



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 18 656 T2 2006.04.06

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 081 116 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 18 656.3

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 118 295.5

(96) Europäischer Anmeldetag: 06.09.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 07.03.2001

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 16.03.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 06.04.2006

(51) Int Cl.⁸: C04B 35/111 (2006.01)

C04B 35/478 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 21/12 (2006.01)

B01J 23/66 (2006.01)

C07D 301/10 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

25188399 06.09.1999 JP
33258899 24.11.1999 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, NL

(73) Patentinhaber:

Nippon Shokubai Co., Ltd., Osaka, JP

(72) Erfinder:

Shima, Masahide, Kawasaki-shi, Kanagawa
210-0805, JP; Takada, Hitoshi, Yokohama-shi,
Kanagawa 241-0031, JP

(74) Vertreter:

Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189
Wiesbaden

(54) Bezeichnung: Keramischer Körper, Katalysatorträger, Verfahren für seine Herstellung, Katalysator für die Herstellung von Ethylenoxid unter Verwendung derselben und Verfahren für die Herstellung von Ethylenoxid

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG****Erfindungsgebiet:**

[0001] Vorliegende Erfinung betrifft einen neuen Keramikartikel, einen Träger für einen Katalysator, Verfahren zu deren Herstellung, einen Katalysator zur Herstellung von Ethylenoxid unter Verwendung des Trägers sowie ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid. Insbesondere betrifft sie einen Keramikartikel, der bei erhöhten Temperaturen kalziniert und mit sauren Punkten ausgestattet ist, einen Träger zur Verwendung bei einem Katalysator, Verfahren zu dessen Herstellung, einen Katalysator zur Herstellung von Ethylenoxid unter Verwendung des Trägers sowie ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid. Insbesondere betrifft sie einen Keramikartikel mit einem Gehalt an Aluminium, Silizium und Titan, der infolge seiner Kalzinierung bei 1.000°–2.000°C starke saure Punkte aufweist, einen Träger zur Verwendung bei einem Katalysator, Verfahren zu dessen Herstellung sowie ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid.

BESCHREIBUNG DES STANDS DER TECHNIK:

[0002] Die Keramikartikel, welche die Oxide von Aluminium, Silizium, Titan usw. als Grundmaterialien benutzen, besitzen in der Regel außerordentlich hervorragende thermische, mechanische, elektrische und chemische Eigenschaften und finden bei Anwendungen Gebrauch, die zu zahlreich sind, um aufgezählt zu werden. Diejenigen der Keramikartikel, welche sich durch thermische und mechanische Festigkeit auszeichnen, werden intensiv auf dem Gebiet der chemischen Industrie und als Träger für einen Katalysator sowie als Raffinierungsmaterial und auf dem Gebiet von Biokeramiken als künstliche Knochen und künstliche Zähne, welche Affinität für lebende Organismen aufweisen müssen, Verwendung. Diejenigen Keramikartikel, welche chemische Eigenschaften besitzen, werden für die Analyse unter Verwendung der Adsorbierungs-/Desorbierungseigenschaft einer chemischen Substanz benutzt, und insbesondere diejenigen Keramikartikel, welche saure Punkte besitzen, werden als Katalysator für die Oxidation von Olefinen und die Dehydrierung hydratisierter Verbindungen verwendet.

[0003] Beispielsweise offenbart JP-A-54-32.408 einen nicht-sauren Füllstoff mit einem Gehalt an Aluminium-, Silizium- und Titanoxid in einer Gesamtmenge von nicht weniger als 99 Gew.% mit einem Gehalt an Metallen der Gruppen Va, Vla, VIIa, VIII, Ib und IIb im Periodensystem der Elemente in einer Gesamtmenge von weniger als 0,1 Gew.%, zurückgeführt auf Metalloxide, welcher in Methylrot mit einem pKa-Wert von + 4,8 keine Säurefarbe annimmt.

[0004] Ferner offenbart JP-A-55-145.677 ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Silberkatalysators, gebildet unter Verwendung des nicht-sauren, zuvor erwähnten Füllstoffs als Katalysatorträger und Silberablagerung hierauf, und erforderlichenfalls ferner einer Alkalimetallkomponente oder einer Erdalkalimetallkomponente. U.S.-A-4.812.437 offenbart einen hauptsächlich aus α -Aluminiumoxid zusammengesetzten Träger mit einer spezifischen Oberfläche, einem Wasserabsorptionsverhältnis, mittleren Porendurchmesser, Siliziumdioxidgehalt und Natriumgehalt, der in einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 4,8 eine Säurefarbe annimmt.

[0005] JP-A-62-4.444 offenbart, dass ein Träger mit einer geringen Menge an Verunreinigungen erhalten wird, indem man eine Aluminiumverbindung mit einem Salz eines Metalls der Gruppe IA im Periodensystem der Elemente und dessen Kalzinierung erhalten wird, und der den Träger verwendende Katalysator hat eine hervorragende Stabilität. JP-A-4-363.139 offenbart einen Träger, der ein Element von 4–6 Zyklen der Gruppen IIIa–VIIa und IIIb–Vb im Periodensystem der Elemente in α -Aluminiumoxid enthält, und der Katalysator, der einen derartigen Träger verwendet, ergibt eine hohe Selektivität und eine lange Betriebsdauer. Ferner offenbart U.S.-A-5.100.859 einen Träger, umfassend ein α -Aluminiumoxid hoher Reinheit, ein Erdalkalimetalloxid, ein Siliziumoxid und Zirkinoxid, und der einen derartigen Träger verwendende Katalysator ergibt eine hohe Anfangsselektivität und eine lange Betriebsdauer.

[0006] Andererseits wurden ein Träger für einen Katalysator, der an der Oberfläche von α -Aluminiumoxid mit einer Überzugsschicht aus amorpher Kieselsäure versehen ist, und für die Herstellung von Ethylenoxid verwendet wird (US-A-5.077.256) verwendet wird, und ein Träger für einen an der Oberfläche von α -Aluminiumoxid mit einer Überzugsschicht aus amorphem Siliziumaluminimumoxid, und der zur Herstellung von Ethylenoxid verwendet wird (US-A-5.395.812), bekannt. Diese Patentveröffentlichungen legen jedoch weder irgendetwas im Zusammenhang mit einem Aluminium, Silicium und Titan enthaltenden, eine Azidität aufweisenden Kera-

mikartikel nahe, noch schlägt sie irgendetwas im Zusammenhang mit einem Verfahren zur Herstellung des Keramikartikels vor.

[0007] Weitere Dokumente, die sich mit Katalysatorträgern, welche Aluminiumoxid, Siliziumdioxid und Titan-dioxid umfassen, befassen, sind GB 1602777, WO 97/46317, WO 99/39825 und US 4.483.944.

[0008] GB 1602777 befasst sich mit einem Hydrosol und einem hieraus erhaltenen Crackkatalysator. Es wurde gefunden, dass ein Titandioxid-Aluminiumoxid-Siliziumdioxid-Hydrosol, das besonders brauchbar für die Herstellung von gebundenen Ton-/Zeolit-Katalysatorzusammensetzungen brauchbar ist, hergestellt werden kann, indem man gemischte Säuresalzlösungen von Titan und Aluminium mit Alkalimetallsilicatlösungen unter Bildung von Hydrosolen mit einem pH-Wert von 2,5 bis 3,5 herstellen kann. Die Gewichtsbereiche von Titan-dioxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid und Wasser im Hydrosol pro Gewichtsteil SiO_2 sind: $\text{H}_2\text{O} = 6\text{--}25$ Teile pro Teil SiO_2 , $\text{TiO}_2 = 0,01\text{--}0,12$ Teile und $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,01\text{--}0,15$ Teile. Wenn das Hydrosolbindemittel in ein getrocknetes Gelprodukt übergeführt wird, enthält es folgende Menge an SiO_2 , TiO_2 und Al_2O_3 , ausgedrückt als Gew.% auf Trockenbasis: $\text{SiO}_2 = 78\text{--}98$, $\text{TiO}_2 = 1\text{--}10$ und $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1\text{--}12$.

[0009] WO 97/463127 betrifft einen Epoxidierungskatalysator, der Silber, einen oder mehrere Alkalimetallpromotoren, gegebenenfalls Rhenium als Co-Promotor, getragen auf einem α -Aluminiumoxidträger, bei dem ein kalzinierter Trägerkörper mit einer Titandioxidquelle in einem flüssigen Medium imprägniert wird, das beim Erhitzen Titandioxid liefert und sodann vorzugsweise bei $400\text{--}700^\circ\text{C}$ 30–60 Minuten kalziniert wird, um im Träger gleichmäßig dispergiertes Titandioxid in einer Menge von bis zu 10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägers, dispergiert ist, zu erzeugen.

[0010] WO 99/39825 befasst sich mit Träger für Fischer-Tropsch-Katalysatoren mit erhöhter Festigkeit und Abriebbeständigkeit, die durch Einarbeitung von sowohl Siliziumdioxid als auch Aluminiumoxid in einen Träger gebildet werden, der in erster Linie Titandioxid umfasst. Der Träger kann mit aktiven Fischer-Tropsch-Metallen vermischt sein. Der Katalysator ist insbesondere bei Aufschlämmsreaktionen brauchbar.

[0011] US 4.483.944 richtet sich auf die Herstellung gesinterter Keramikartikel, wobei Aluminiumtititanat und Mullit die vorherrschenden Kristallphasen bilden und wobei deren Mikrostruktur die Korngrenze und das intrakristalline Mikropalten offensichtlich macht. Die Gegenstände haben Basiszusammensetzungen, denen 0,5–5% Fe_2O_3 und/oder 0,5–5% ein Seltene-Erden-Metallocid zugegeben werden können.

[0012] In der Regel werden Keramikartikel, welche saure Punkte aufweisen, als dynamische und statische Schaufel einer Gasturbine und eine Verbrennungskammer einer Kolbenkraftmaschine als Konstruktionsmaterial zum Sprühen auf eine Turbinenschaufel oder ein Korn als thermisches Isoliermaterial und für ein thermisches Absorptionsmaterial unter Gebrauch machen deren Azidität verwendet, jedoch werden sie in ihrer chemischen Anwendung als Katalysator oder Träger zur Verwendung bei Katalysatoren benutzt, welche für verschiedene Oxidationen, Reduktionen, Additionen und Zersetzung brauchbar sind. Es ist erforderlich, dass sie eine hohe thermische Stabilität bei allen diesen Anwendungen besitzen, und sie leiten große wirtschaftliche Wirkungen aus der hohen thermischen Stabilität ab. Es wird vorhergesagt, dass eine Hochtemperatur-Wärmebehandlung ausreicht, um derartigen Trägern eine hohe thermische Stabilität und mechanische Festigkeit zu verleihen. Tatsache ist ebenfalls, dass die bei einer hohen Temperatur durchgeführte Wärmebehandlung derartige Träger ihrer sauren Punkte beraubt.

[0013] Ein Ziel vorliegender Erfindung ist deshalb die Bereitstellung eines neuen Keramikartikels, eines Trägers für einen Katalysator, Verfahren zu deren Herstellung, eines Katalysators zur Herstellung von Ethylenoxid unter Verwendung des Trägers sowie eines Verfahrens zur Herstellung von Ethylenoxid. Ein anderes Ziel vorliegender Erfindung ist die Bereitstellung eines bei hoher Temperatur kalzinierten Keramikartikels, der mit hoher thermischer Stabilität und sauren Punkten ausgestattet ist, eines Trägers für einen Katalysator, eines Verfahrens zu dessen Herstellung, eines Katalysators zur Herstellung von Ethylenoxid unter Verwendung des Trägers sowie eines Verfahrens zur Herstellung von Ethylenoxid.

[0014] Ein weiteres Ziel vorliegender Erfindung ist die Bereitstellung eines Katalysators zur Herstellung von Ethylenoxid, der sich durch seine Katalysatorleistung, d.h., Aktivität, Selektivität und Betriebsdauer, auszeichnet, sowie eines Verfahrens zur Herstellung von Ethylenoxids unter Verwendung eines derartigen Katalysators.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0015] Diese Ziele werden durch folgende Punkte (1) bis (15) erreicht:

- (1) ein Keramikartikel mit einem Gehalt an Aluminium, Silizium und Titan in einer Gesamtmenge von mindestens 99 Gew.%, zurückgeführt auf die Oxide ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$) und der in Methylrot, einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 4,8, eine Säurefarbe annimmt, wobei der Aluminiumgehalt im Bereich von 70,0 bis 99,5 Gew.%, berechnet als Al_2O_3 , liegt, der Siliziumgehalt im Bereich von 0,06–12 Gew.%, berechnet als SiO_2 liegt, und der Titangehalt im Bereich von 0,08–30 Gew.%, berechnet als TiO_2 , liegt, welcher durch Kalzinieren eines eine Aluminiumverbindung, Siliziumverbindung und Titanverbindung enthaltenden Gemischs bei einer Temperatur im Bereich von 1.000°–2000°C erhältlich ist;
- (2) ein Verfahren zur Herstellung eines Keramikartikels mit einem Gehalt an Aluminium, Silizium und Titan in einer Gesamtmenge von mindestens 99 Gew.%, zurückgeführt auf die Oxide ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$), der in Methylrot, einem Indikator eines pKa-Werts von + 4,8, eine Säurefarbe annimmt, wobei der Aluminiumgehalt im Bereich von 70,0–99,5 Gew.%, berechnet als Al_2O_3 , der Siliziumgehalt im Bereich von 0,06–12 Gew.%, berechnet als SiO_2 , und der Titangehalt im Bereich von 0,08–30 Gew.%, berechnet als TiO_2 liegt, wobei das Verfahren das Kalzinieren eines eine Aluminiumverbindung, eine Siliziumverbindung und eine Titanverbindung enthaltenden Gemischs bei einer Temperatur im Bereich von 1.000°–2.000°C umfasst;
- (3) ein in (2) oben, dargelegtes Verfahren, bei dem die Aluminiumverbindung α -Aluminiumoxid ist;
- (4) ein in (2) oder (3), oben, dargelegtes Verfahren, bei dem die Siliziumverbindung und die Titanverbindung Verbindungen sind, welche einer Bildung einer amorphen Schicht von Siliziumdioxid und Titandioxid durch ein Kalzinieren zusammen fähig sind;
- (5) ein in (3), oben, dargelegtes Verfahren, bei dem das α -Aluminiumoxid einen Aluminiumkristalldurchmesser im Bereich von 0,1 bis 5 μm , einen Teilchendurchmesser im Bereich von 50–100 μm und eine spezifische BET-Oberfläche im Bereich von 0,1–4 m^2/g aufweist;
- (6) ein Träger für einen aus einem Formkörper eines Keramikartikels mit einem Gehalt an Aluminium, Silizium und Titan in einer Gesamtmenge von mindestens 99 Gew.%, zurückgeführt auf die Oxide ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$) gebildeten Katalysators, der eine Säurefarbe in Methylrot, einem Indikator eines pKa-Werts von + 4,8 annimmt, bei dem der Aluminiumgehalt im Bereich von 70,0–99,5 Gew.%, berechnet als Al_2O_3 , der Siliziumgehalt im Bereich von 0,06–12 Gew.%, berechnet als SiO_2 , und der Titangehalt im Bereich von 0,08–30 Gew.%, berechnet als TiO_2 , liegen, erhältlich durch Kalzinieren eines eine Aluminiumverbindung, Siliziumverbindung und Titanverbindung enthaltenden Gemischs bei einer Temperatur im Bereich von 1.000°–2.000°C;
- (7) ein Träger, dargelegt in (6), oben, bei dem der Formkörper in Form von Kugeln, Pellets oder Ringen vorliegt;
- (8) ein Verfahren zur Herstellung eines Trägers für einen Katalysator mit einem Gehalt an Aluminium, Silizium und Titan in einer Gesamtmenge von mindestens 99 Gew.%, zurückgeführt auf die Oxide $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$, der in Methylrot, einem Indikator mit einem kPa-Wert von 4,0, eine Säurefarbe annimmt, bei dem der Aluminiumgehalt im Träger im Bereich von 70,0–99,5 Gew.%, berechnet als Al_2O_3 , der Siliziumgehalt in der Keramik im Bereich von 0,06–12 Gew.%, berechnet als SiO_2 , und der Titangehalt im Bereich von 0,08–30 Gew.%, berechnet als TiO_2 in der Keramik, liegen, wobei das Verfahren die Bildung eines Gemischs mit einem Gehalt an einer Aluminiumverbindung, einer Siliziumverbindung und einer Titanverbindung angegebener Form und das anschließende Kalzinieren des geformten Gemischs bei einer Temperatur im Bereich von 1.000° bis 2.000°C umfasst;
- (9) in (8), oben, dargelegtes Verfahren, bei dem die Aluminiumverbindung ein α -Aluminiumoxid ist;
- (10) in (8) oder (9), oben, dargelegtes Verfahren, bei dem die Siliziumverbindung und die Titanverbindung Verbindungen sind, welche der Bildung einer amorphen Schicht von Siliziumdioxid und Titandioxid fähig sind, wenn man sie zusammen kalziniert;
- (11) in (9), oben, dargelegtes Verfahren, bei dem das α -Aluminiumoxid einen Aluminiumoxidkristalldurchmesser im Bereich von 0,1 bis 5 μm , einen Teilchendurchmesser im Bereich von 50–100 μm und eine spezifische BET-Oberfläche im Bereich von 0,1 bis 4 m^2/g besitzt;
- (12) ein Katalysator zur Herstellung von Etylenoxid, welcher das Ablagern einer Silberkomponente und mindestens eines, aus der Gruppe ausgewählten Elements, die aus einem Alkalimetall und einem Erdalkalimetall besteht, auf einem, in (6) oder (7), oben, dargelegten Träger umfasst;
- (13) ein in (12), oben, dargelegten Katalysator, bei dem das Alkalimetall Cäsium ist;
- (14) ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Herstellung von Etylenoxid, das das Ablagern einer Silberkomponente und eines Reaktionspromotors als Komponente auf dem in (6) oder (7) dargelegten Träger, dessen Kalzinierung in einer oxidativen Atmosphäre bei einer Temperatur von 150–450°C während 0,1 bis 10 Stunden und sein anschließendes Kalzinieren in einer Inertgasatmosphäre bei einer Temperatur von 450° bis 800°C, während 0,1 bis 10 Stunden umfasst;
- (15) ein Verfahren zur Herstellung von Etylenoxid, welches die Oxidation von Ethylen in Dampfphase durch einen molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas in Gegenwart des in (12) oder (13), oben, dargelegten Katalysators, umfasst.

[0016] Da der Keramikartikel gemäß vorliegender Erfindung eine hohe thermische Stabilität und starke saure Punkte besitzt, ist der aus ihm bestehende Formkörper als Katalysator oder Träger für einen Katalysator, wie bei Oxidationen, Reduktionen, Additionen und Zersetzung brauchbar und besitzt eine hervorragende Betriebsdauer sowie Leistung bei Hochtemperatur-Reaktionen. Ferner ist der Katalysator zur Herstellung von Ethylenoxid, erhalten unter Verwendung des erfindungsgemäßen Trägers hinsichtlich seiner Katalysatorleistung, insbesondere seiner Selektivität, hervorragend.

ERKLÄRUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORM

[0017] Der erfindungsgemäße Keramikartikel wird, wie zuvor beschrieben, erhalten, indem man ein Gemisch mit einem Gehalt an einer Aluminium-, Silizium Titanverbindung bei einer Temperatur im Bereich von 1.000° bis 2.000°C erhalten.

[0018] Als typische Beispiele für die bei vorliegender Erfindung zu verwendende Aluminiumverbindung können α -Aluminiumoxid, β -Aluminiumoxid und γ -Aluminiumoxid genannt werden. Unter anderen, zuvor erwähnten Aluminiumverbindungen erweist sich α -Aluminiumoxid als besonders vorteilhaft. Das α -Aluminiumoxid selbst braucht nicht besonders beschränkt zu werden. Es kann irgendeine von derartigen Verbindungen sein, wie sie allgemein als α -Aluminiumoxid verwendet werden. Besonders bevorzugt wird, dass es einen Alkalimetallgehalt im Bereich von 1 bis 70 mMol, insbesondere im Bereich von 2–3 mMol, pro kg besitzt (in vorliegender Erfindung ausgedrückt als 1–70 mMol/kg (α -Aluminiumoxidpulver)). Wenn das Endprodukt darunter leidet, dass Aluminiumoxid hierin in einer Menge von nicht weniger als 99,5 Gew.%, vorliegt, zeigt es saure Punkte nur mit Schwierigkeit. Zweckmäßigerweise liegt der Aluminiumgehalt im Endprodukt im Bereich von 70,0–99,5 Gew.%, vorzugsweise 80,0–99,0 Gew.%, bevorzugter im Bereich von 90,0–98,5 Gew.%.

[0019] Damit es bei vorliegender Erfindung wirksam verwendet wird, besitzt das α -Aluminiumoxid einen Aluminiumoxidkristalldurchmesser (mittlerer Primärteilchendurchmesser) im Bereich von 0,1 bis 5 µm, vorzugsweise 0,5 bis 4 µm, einen Teilchendurchmesser (mittlerer sekundärer Teilchendurchmesser) im Bereich von 30–100 µm, vorzugsweise 50–80 µm, ferner eine spezifische BET-Oberfläche im Bereich von 0,1–4 m²/g, vorzugsweise 0,5–3,0 m²/g, und überdies einen Koeffizienten der linearen Kontraktion durch zweistündige Kalzinierung bei 1.700°C im Bereich von 12–20%. Der Ausdruck „Koeffizient“ der linearen Kontraktion durch zweistündige Kalzinierung bei 1.700°C“, der im vorliegenden benutzt wird, bedeutet den Koeffizienten der linearen Kontraktion, der erhalten wird, wenn eine Probe, die aus dem Pulverisieren von α -Aluminiumoxid auf eine Größe von α -Kristallen (Primärteilchen), Formgebung der Probe unter einem Druck von 1 Tonne/cm² und Kalzinieren des Formkörpers bei 1.700°C während 2 Stunden erhalten wird.

[0020] Der erfindungsgemäße Keramikartikel enthält Aluminium, Silizium und Titan in einer Gesamtmenge von mindestens 99 Gew.%, zurückgeführt auf die Oxide ($Al_2O_3 + SiO_2 + TiO_2$), vorzugsweise mindestens 99,5 Gew.%. Er wird beispielsweise erhalten, indem man α -Aluminiumoxid mit zuvor erwähntem geringen Alkalimetallgehalt mit einer Titanverbindung und einer Siliziumverbindung zusammen mit einem organischen Bindemittel und einem Porenbildungsmittel, die normalerweise benutzt werden, vermischt, und das erhaltene Gemisch bei einer Temperatur im Bereich von 1.000° bis 2.000°C kalziniert. Es wird angenommen, dass dieser Kalzinierungsarbeitsgang auf der äußeren Oberfläche von α -Aluminiumoxid und der inneren Oberfläche von dessen Poren eine amorphe Siliziumdioxid-Titandioxid-Überzugsschicht bildet.

[0021] Eine der Eigenschaften vorliegender Erfindung beruht auf der Bildung einer derartigen amorphen Siliziumdioxid-Titandioxid-Überzugsschicht auf der Oberfläche des α -Aluminiumoxids und das anschließende Äußern von starken Säurepunkten, die offensichtlich in der Überzugsschicht ihren Ursprung haben. Die Säurestärke kann leicht nach einem Verfahren bestimmt werden, das auf Seite 161 ff. in der Monographie „Acid-Base Catalysts“ von Koho Tanabe und Tsuneichi Takeshita, veröffentlicht von Sangyo Tosho K.K. am 26. April 1966 beschrieben ist. Der erfindungsgemäße Keramikartikel enthält Aluminium, Silizium und Titan und besitzt ein Gesamtgehalt an Aluminiumoxid (Al_2O_3), Siliziumdioxid (SiO_2) und Titandioxid (TiO_2) von mindestens 99 Gew.% und nimmt eine Säurefarbe in Methylrot als Indikator mit einem pKa-Wert von + 4,8 an. Ferner wird es durch Regulieren der Zusammensetzung und Herstellungsbedingungen des Keramikartikels möglich gemacht, einen Keramikartikel vom Typ Aluminiumoxid-Siliziumdioxid-Titandioxid herzustellen, der eine Farbe in Phenylazonaphthylamin, einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 4,0, p-Dimethylaminoazobenzol, einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 3,3, 2-Amino-5-azotoluol, einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 2,0 oder sogar Dicinnamalacetone, einem Indikator mit einem kPa-Wert von – 3,0, annimmt. Es ist zu erwarten, dass dieser Keramikartikel vom Typ Aluminiumoxid-Siliziumdioxid-Titandioxid bei verschiedenen Anwendungen Brauchbarkeit findet, je nach der Säurestärke und der Säuremenge. Insbesondere ist es möglich, einen Träger herzustellen, der starke Säurepunkte besitzt und eine Farbe bei einem pKa-Wert von + 2,0 oder – 3,0 annimmt,

und der Träger, welcher diese Eigenschaften besitzt, ist für einen Katalysator geeignet, welcher zur Herstellung von Ethylenoxid beabsichtigt ist.

[0022] Als die zuvor erwähnte Titanverbindung kann irgendeine der Titanverbindungen verwendet werden, solange sie der Bildung einer amorphen Siliziumdioxid-Titandioxid-Schicht durch Kalzinierung zusammen mit einer Siliziumverbindung fähig ist, welche nachfolgend genauer beschrieben wird. Als typische Beispiele für die Titanverbindung können Titanhydrat und Titanoxide (Anatas, Rutil und eine amorphe Form) genannt werden. Diese Titanverbindungen können entweder allein oder in Form von zwei oder mehreren Verbindungen verwendet werden. Sie können in Form von Syntheseprodukten oder natürlichen Produkten benutzt werden. Die Titanverbindung braucht nicht besonders in Anbetracht des Aggregatzustands unterschieden werden. Sie kann in das Gemisch in irgendeinem beliebigen Zustand, wie z. B. einem Pulver, Sol oder einer wässerigen Lösung eingearbeitet werden. Wenn die Titanverbindung im Zustand eines Pulvers vorliegt, hat sie zweckmäßigerweise einen Teilchendurchmesser im Bereich von 1–300 nm, vorzugsweise im Bereich von 1–20 nm. Unter anderen Titanverbindungen wird besonders vorteilhaft kolloidales Titandioxid mit einem Teilchendurchmesser im Bereich von 1–300 nm, vorzugsweise 1–20 nm, verwendet. Unter dem Gesichtspunkt einer Leichtigkeit der Dispersion wird bevorzugt, dass dieses kolloidale Titandioxid in Form von einem Titandioxidsol verwendet wird. Dieses Titandioxidsol kann beispielsweise nach einem Verfahren erhalten werden, welches das Hydrolysieren eines Titansalzes oder einem Verfahren erhalten werden, welches das Neutralisieren einer wässerigen Titansalzlösung mit einem Alkali umfasst, wodurch sich vorläufig ein Gel bildet und sodann das Gel peptisiert wird.

[0023] Damit die zuvor erwähnte Siliziumverbindung im vorliegenden wirksam verwendet wird, ist es lediglich erforderlich, dass sie der Bildung eines amorphen Siliziumdioxid-Titandioxids beim Kalzinieren zusammen mit einer Aluminiumverbindung und einer Titanverbindung fähig ist. Als typische Beispiele für die Siliziumverbindung können Kieselsäure, Feldspat, Ton, Siliziumnitrit, Siliziumcarbid, Silan und Silicate genannt werden. Daneben sind auch solche Aluminosilicate als Siliziumdioxid-Aluminiumoxid sowie Mullit brauchbar. Diese Siliziumverbindungen können entweder allein oder in Form von zwei oder mehreren Verbindungen verwendet werden. Sie können in Form von synthetischen oder natürlichen Produkten benutzt werden. Die Siliziumverbindung braucht nicht in Anbetracht des Aggregatzustands besonders unterschieden werden. Sie kann in das Gemisch in einem beliebigen Zustand eingearbeitet werden, beispielsweise als Pulver, Sol oder wässrige Lösung. Wenn die Siliziumverbindung im Zustand eines Pulvers vorliegt, hat sie zweckmäßigerweise einen Teilchendurchmesser im Bereich von 1–300 nm, vorzugsweise im Bereich von 1–20 nm. Unter anderen Siliziumverbindungen wird besonders vorteilhaft kolloidale Kieselsäure mit einem Teilchendurchmesser im Bereich von 1–300 nm, vorzugsweise 1–20 nm verwendet. Infolge hoher Dispergierbarkeit wird bevorzugt, dass diese kolloidale Kieselsäure in Form einer wässerigen Lösung verwendet wird. Diese kolloidale Kieselsäure kann z. B. nach einem Verfahren erhalten werden, welches das Neutralisieren einer wässerigen Natriumsilikatlösung mit einer Säure umfasst, wodurch sich ein Gel vorläufig bildet, wonach sodann das Gel peptisiert wird, oder nach einem Verfahren, welches einer wässerigen Natriumsilikatlösung mittels Ionenaustausch Natrium entzieht.

[0024] Als zuvor erwähntes organisches Bindemittel können irgendwelche organische Bindemittel verwendet werden, welche allgemein bei der Herstellung von irgendwelchen üblichen Keramikartikeln, insbesondere Träger, benutzt werden können. Als typische Beispiele für das organische Bindemittel können Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose und Maisstärke angegeben werden. Unter anderen organischen Bindemitteln, die zuvor erwähnt wurden, können besonders vorteilhaft im Hinblick auf die Tatsache Methylcellulose und Maisstärke verwendet werden, dass sie zu Aschen lediglich in einer geringen Menge nach der Kalzinierungsstufe führen. Der Siliziumgehalt in dem neuen Keramikartikel oder Träger gemäß vorliegender Erfindung liegt im Bereich von 0,06–12 Gew.%, berechnet als SiO₂ des Keramikartikels oder Trägers. Der Siliziumgehalt in dem Keramikartikel oder dem Träger liegt vorzugsweise im Bereich von 0,6–6 Gew.%, bevorzugter im Bereich von 1,2–3 Gew.%.

[0025] Die Gesamtmenge des Aluminiums, Siliziums und Titans, berechnet als Al₂O₃, SiO₂ und TiO₂ beträgt mindestens 99 Gew.%.

[0026] Der Titangehalt liegt im Bereich von 0,08–30 Gew.%, berechnet als TiO₂ des Keramikartikels oder Trägers. Der Titangehalt in dem Keramikartikel oder Träger liegt vorzugsweise im Bereich von 0,8–25 Gew.%, bevorzugter im Bereich von 1,6–16 Gew.%. Der Silizium- und Titangehalt in dem Keramikartikel oder Träger kann aus den Ergebnissen der Fluoreszenz-Röntgenstrahlenbeugungsanalyse des Keramikartikels für die Zusammensetzung berechnet werden.

[0027] Die Mengen der Aluminiumverbindung, Siliziumverbindung und Titanverbindung, die bei der Herstel-

lung des neuen Keramikartikels gemäß vorliegender Erfindung zu verwenden sind, können zweckmäßigerweise so entschieden werden, dass die Gehalte an Aluminium, Silizium und Titan im hergestellten Keramikartikel in die jeweiligen, zuvor genannten Bereiche fallen. Zweckmäßigerweise liegt das Verhältnis Ti/Si im Bereich von 0,005–20, vorzugsweise 0,5–10, bevorzugter 3–6. Die zu verwendende Menge des organischen Bindemittels braucht nicht besonders beschränkt werden, sie kann aber zweckmäßigerweise ausgewählt werden, um dem Verwendungszweck optimal zu entsprechen.

[0028] Das Verfahren zur Herstellung des neuen Keramikartikels gemäß vorliegender Erfindung braucht nicht besonders unterschieden werden. Beispielsweise kann die Herstellung erreicht werden, indem man eine Aluminiumverbindung, eine Siliziumverbindung, eine Titanverbindung und ein organisches Bindemittel vermischt, das erhaltene Gemisch formt, und sodann das geformte Gemisch bei einer Temperatur im Bereich von 1.000°–2.000°C kalziniert. Um genauer zu sein: Das Verfahren umfasst die Zugabe einer Siliziumverbindung, einer Titanverbindung und eines organischen Bindemittels zu α -Aluminiumoxid, gegebenenfalls die Zugabe von Wasser und sorgfältiges Vermischen derselben unter Anwendung einer Mischvorrichtung, wie einem Kneter, die anschließende Extrusionsformung des erhaltenen Gemischs, das Granulieren des geformten Gemischs, das Trocknen der Granalien und das Kalzinieren der trockenen Granalien bei einer Temperatur im Bereich von 1.000°–2.000°C, vorzugsweise 1.200°–1.700°C, bevorzugter 1.300°–1.600°C. Obgleich die Extrusionsformung in einer trockenen oder einer feuchten Form bewirkt werden kann, wird sie in der Regel in einer feuchten Form durchgeführt. Der Arbeitsgang des zuvor genannten Trocknens wird in der Regel bei einer Temperatur im Bereich von 80°–900°C durchgeführt. Gelegentlich kann er weggelassen werden.

[0029] Das organische Bindemittel kann zusammen mit einem Porenbildungsmittel, wie z. B. einem Pulver, erhalten durch Pulverisieren von Schalen und Samen von Pfirsichen, Aprikosen und Walnüssen auf einen gleichmäßigen Teilchendurchmesser oder einer Substanz erhalten werden, welche einen gleichmäßigen Teilchendurchmesser hat, und die Fähigkeit besitzt, beim Kalzinieren zu verschwinden.

[0030] Der erfindungsgemäße Keramikartikel wird in Anbetracht seiner ihm eigenen chemischen Eigenschaft vorteilhafterweise als Katalysator oder Träger für einen Katalysator verwendet. Wenn er als Katalysator oder Träger für einen Katalysator verwendet wird, braucht er nicht besonders hinsichtlich seiner Form begrenzt werden.

[0031] In der Regel wird er in solch einer granularen Form, wie Kugeln, Pellets und Ringen benutzt. Hinsichtlich seiner Größe hat er einen mittleren Äquivalentdurchmesser in der Regel im Bereich von 3–20 nm, vorzugsweise 5–10 nm.

[0032] Im Speziellen wird aus dem zuvor erwähnten Keramikartikel ein Träger für einen Katalysator durch Formung des Keramikartikels in die zuvor genannte Form vor der Stufe der Kalzinierung und Kalzinierung des hergestellten geformten Gegenstands unter den zuvor genannten Bedingungen erhalten. Der derart erhaltene Träger wird vorteilhafterweise besonders für einen Silberkatalysator benutzt, auf dem Silber und ein Alkalimetallocid abgelagert sind, und zur Herstellung von Ethylenoxid durch Oxidation von Ethylen mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas verwendet.

[0033] Die spezifische Oberfläche des Trägers, welche bei vorliegender Erfindung in Betracht gezogen wird, liegt in der Regel im Bereich von 0,03–10 m²/g, vorzugsweise 0,1–5 m²/g, bevorzugter 0,3–2 m²/g. Wenn die spezifische Oberfläche übermäßig gering ist, zeigt die Verringerung den Nachteil, dass sie darunter leidet, dass die Sinterung übermäßig fortschreitet und dass ein Verleihen eines befriedigenden Koeffizienten der Wasserabsorption dem Träger verhindert wird, und eine Ablagerung einer Katalysatorkomponente auf dem Träger schwierig gemacht wird.

[0034] Umgekehrt bringt, wenn die spezifische Oberfläche übermäßig groß ist, der Überschuss den Nachteil einer Verringerung des Porendurchmessers und eine Beschleunigung der nachfolgenden Oxidation des hergestellten Ethylenoxids. Der Koeffizient der Wasserabsorption liegt in der Regel im Bereich von 10–70%, vorzugsweise 20–60%, bevorzugter 30–50%. Wenn der Koeffizient der Wasserabsorption übermäßig gering ist, bringt der Unterschuss den Nachteil mit sich, dass die Ablagerung einer Katalysatorkomponente schwierig wird. Umgekehrt bringt, wenn er übermäßig hoch ist, der Überschuss den Nachteil mit sich, dass ein Erreichen einer ausreichenden Druckfestigkeit unmöglich wird. Der mittlere Porendurchmesser liegt in der Regel im Bereich von 0,1 bis 5 µm, vorzugsweise 0,2 bis 3 µm, bevorzugter 0,3 bis 0,9 µm. Wenn der mittlere Porendurchmesser übermäßig groß ist, bringt der Überschuss den Nachteil einer Verringerung der Aktivität mit sich. Umgekehrt bringt, wenn er übermäßig gering ist, der Unterschuss den Nachteil mit sich, dass ein Gasstillstand bewirkt und eine nachfolgende Oxidation des hergestellten Ethylenoxids gefördert wird. Die Porosität liegt in

der Regel im Bereich von 40–80%, vorzugsweise 50–70%. Wenn die Porosität übermäßig gering ist, bringt der Unterschuss den Nachteil mit sich, dass das spezifische Gewicht des Trägers übermäßig groß wird. Wenn er übermäßig hoch ist, bringt der Überschuss den Nachteil mit sich, dass der Träger daran gehindert wird, eine befriedigende Druckfestigkeit zu erreichen.

[0035] Der Katalysator zur Herstellung von Ethylenoxid gemäß vorliegender Erfindung kann nach einem allgemeinen Verfahren gebildet werden, welches beim Katalysator zur Herstellung von Ethylenoxid mit Ausnahme des zuvor genannten Trägers angewandt wird. Die auf dem Träger niedergeschlagene Katalysatorkomponente kann Silber allein oder in Kombination von Silber mit einem Reaktionspromotor wie Cäsium sein.

[0036] Die „Ablagerungen einer Silberkomponente“ vorliegender Erfindung sind Ablagerungen von Silber, zusätzlich zur Ausführungsform der Ablagerung von Silber und eines Reaktionspromotors.

[0037] Typischerweise wird beispielsweise eine Silberverbindung allein zur Bildung von Silber, die Silberverbindung, ein Komplexierungsmittel für die Bildung eines Silberkomplexes oder ferner eine wässrige Lösung mit einem Gehalt an dem Reaktionspromotor erforderlichenfalls hergestellt, und nach Imprägnieren des Trägers damit, getrocknet und kalziniert. Das Trocknen wird vorzugsweise in Luft, Sauerstoffgas oder einer Inertgasatmosphäre wie Stickstoffgas bei einer Temperatur von 80° bis 120°C durchgeführt. Das Kalzinieren wird vorzugsweise in Luft, Sauerstoffgas oder einer Inertgasatmosphäre bei einer Temperatur von 150°C bis 800°C vorgenommen. Ferner können die Kalzinierungen in einer Stufe oder in zwei oder mehreren Stufen durchgeführt werden. Unter diesen wird es bevorzugt, dass die erste Stufe in einer oxidierenden Atmosphäre wie Luft bei einer Temperatur von 150° bis 250°C während 0,1 bis 10 Stunden, und die zweite Stufe in einer oxidierenden Atmosphäre wie Luft bei einer Temperatur von 250° bis 450°C während 0,1 bis 10 Stunden durchgeführt werden. Ferner wird die dritte Stufe vorzugsweise in einer aus der Gruppe ausgewählten Inertgasatmosphäre vorgenommen, welche aus Stickstoff, Helium und Argon besteht, und zwar bei einer Temperatur von 450° bis 800°C während 0,1 bis 10 Stunden. Typische Beispiele für die zuvor erwähnte Silberverbindung sind Silbernitrat, Silbercarbonat, Silberoxalat, Silberacetat, Silberpropionat, Silberlactat, Silbercitrat, Silberneodecanat usw.. Als typisches Beispiel für das Komplexierungsmittel können genannt werden: Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, usw.. Als typischer Reaktionspromotor können Alkalimetalle wie Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium, ferner Thallium, Schwefel, Chrom, Molybdän, Wolfram usw. angegeben werden. Diese können allein oder als Kombination von zwei oder mehreren Verbindungen benutzt werden.

[0038] Als Katalysator zur Herstellung von Ethylenoxid gemäß vorliegender Erfindung wird der Katalysator bevorzugt, auf dem Silber und ein Reaktionspromotor als Katalysatorkomponente abgelagert sind. Als Reaktionspromotor können ein Oxid eines Alkalimetalls wie Natrium, Kalium, Cäsium usw. und ein Oxid eines Erdalkalimetalls wie Barium, Kalzium, Magnesium usw. genannt werden, und unter diesen wird das Alkalimetall, insbesondere Cäsium, bevorzugt. Die aufzubringende Silbermenge beträgt in der Regel 1–30 Gew.% des Katalysators, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.% des Katalysators. Die aufzutragende Menge des Reaktionspromotors liegt in der Regel von 0,001 bis 1 Gew.% des Katalysators, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.% des Katalysators, bevorzugter 0,4 bis 0,3 Gew.% des Katalysators.

[0039] Ethylenoxid kann durch Oxidation von Ethylen durch ein molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas in Gegenwart des so erhaltenen Katalysators in Dampfphase erhalten werden.

[0040] Die Standardbedingungen, welche bei der Herstellung in kommerziellem Maßstab vorherrschen, sind eine Reaktionstemperatur im Bereich von 180° bis 300°C, vorzugsweise 200° bis 260°C, ein Reaktionsdruck im Bereich von 0,2 bis 4 MPa, vorzugsweise 1,5 bis 4 MPa, sowie eine Raumgeschwindigkeit im Bereich von 1.000 bis 30.000 Stdn.⁻¹ (STP), vorzugsweise 3.000 bis 8.000 Stdn.⁻¹ (STP). Hinsichtlich der Zusammensetzung des Beschickungsgases, welches durch den Katalysator geleitet wird, kann in geeigneter Weise das Verfahren übernommen werden, welches 0,5 bis 40 Vol.% Ethylen, 3–10 Vol.% Sauerstoff, 5–30 Vol.% Kohlendioxidgas, Rest eines solchen Inertgases wie z. B. Stickstoff oder Argon, und ferner Wasserdampf und ein niedriger Kohlenwasserstoff wie Methan oder Ethan sowie als Reaktionsinhibitor 0,1 bis 10 ppm (bezogen auf das Volumen) einer organischen Chloridverbindung wie Ethylendichlorid, Ethylchlorid oder Vinylchlorid benutzt werden.

[0041] Als typische Beispiele für das den molekularen Sauerstoff enthaltende Gas, das bei vorliegender Erfindung zu verwenden ist, können Luft, Sauerstoff und angereicherte Luft angegeben werden.

[0042] Im Folgenden wird nun vorliegende Erfindung spezieller unter Bezugnahme auf Arbeitsbeispiele be-

schrieben.

BEISPIEL 1

[0043] In einem Kneter wurden 89,5 Gewichtsteile α -Aluminiumoxidpulver (A) (mittlerer Aluminiumoxidkristalldurchmesser: 1 μm , mittlerer Teilchendurchmesser: 65 μm , spezifische BET-Oberfläche: 2,2 m^2/g , Koeffizient der linearen Kontraktion durch Kalzinieren bei 1.700°C während 2 Stunden: 15%, und Natriumgehalt: 16 mMol/kg) 0,5 Gewichtsteile Kieselsäuresol mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 20 nm (zurückgeführt auf SiO_2) (hergestellt von Nissan Chemicals Industries Ltd. und unter dem Warenzeichen „Snowtex-O“ verkauft), 10 Gewichtsteile Titandioxidpulver (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 6 Gewichtsteile Methylcellulose, 6 Gewichtsteile Maisstärke und 30 Gewichtsteile Walnusssschalen (100 bis 170 μm) sorgfältig vermischt, und das erhaltene Gemisch wurde weiter mit 40 Gewichtsteilen zugegebenem Wasser vermischt. Das hergestellte Gemisch wurde zu einer Ringform extrudiert, getrocknet und bei 1.500°C 2 Stunden kalziniert, um einen Keramikartikel (A) zu ergeben.

[0044] Es wurde gefunden, dass dieser Keramikartikel (A) einen Siliziumgehalt von 0,5 Gew.%, berechnet als SiO_2 , und einen Titangehalt von 10 Gew.%, berechnet als TiO_2 hatte. Die Gesamtzusammensetzung des Keramikartikels war nachgewiesenemäß 99,9 Gew.%, zurückgeführt auf $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$. Es wurde gefunden, dass er einen mittleren äquivalenten Durchmesser von 8 mm, eine spezifische BET-Oberfläche von 1,1 m^2/g , einen Koeffizienten der Wasserabsorption von 41 %, einen mittleren Porendurchmesser von 0,7 μm und eine Porosität von 61 % hatte. Durch Messung der Säurestärke zeigte er in einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 4,8, einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 4,0 und einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 3,3 sowie einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 2,0 Säurefarbe. Dieser wird im folgenden als Träger (A) bezeichnet.

[0045] Der derart erhaltene Träger (A) wurde mit siedendem Wasser dreimal gewaschen und getrocknet. 210 g des gewaschenen Trägers wurden mit einer Komplexlösung mit einem Gehalt an 57,3 g Silberoxalat, 38,6 ml Monoethanolamin, 41,4 ml Wasser und 0,22 g Cäsiumnitrat imprägniert und sodann erwärmt, konzentriert, abermals bei einer Temperatur von 120°C 40 Minuten getrocknet und in einem Luftstrom bei einer Temperatur von 170°C 30 Minuten und einer Temperatur von 270°C 30 Minuten erhitzt, wobei ein Katalysator (a) zur Herstellung von Ethylenoxid erhalten wurde.

BEISPIEL 2

[0046] In einem Kneter wurden 93 Gewichtsteile des gleichen α -Aluminiumoxidpulvers (A), wie im Beispiel 1 verwendet, 1,1 Gewichtsteile (zurückgeführt auf SiO_2) des gleichen Kieselsäuresols wie im Beispiel 1 benutzt, 6 Gewichtsteile Titandioxidpulver, 6 Gewichtsteile Methylcellulose und 6 Gewichtsteile Maisstärke sorgfältig vermischt, und das erhaltene Gemisch wurde ferner mit 40 Gewichtsteilen Wasser vermischt. Das gebildete Gemisch wurde extrudiert, granuliert, getrocknet und bei 1.400°C 2 Stunden kalziniert, um zu einem Keramikartikel (B) zu führen. Es wurde gefunden, dass dieser Keramikartikel (B) einen Siliziumgehalt von 1 Gew.%, berechnet als SiO_2 , einen Titangehalt von 6 Gew.%, berechnet als TiO_2 und eine Gesamtzusammensetzung von 99,9 Gew.%, zurückgeführt auf $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ hatte. Ferner wurde gefunden, dass er einen mittleren äquivalenten Durchmesser von 8 mm, eine spezifische BET-Oberfläche von 1,6 m^2/g , einen Koeffizienten der Wasserabsorption von 45%, einen mittleren Porendurchmesser von 0,8 μm und eine Porosität von 64% hatte.

[0047] Durch Messung der Säurestärke wurde nachgewiesen, dass er eine Säurefarbe in einem Indikator eines pKa-Werts von + 4,8, einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 4,0, einem Indikator eines pKa-Werts von + 3,3 und einem Indikator eines pKa-Werts von + 2,0 Säurefarbe zeigte. Im folgenden wird dies auf einen Träger (B) bezogen.

[0048] Ein Katalysator (b) zur Herstellung von Ethylenoxid wurde nach dem gleichen Verfahren wie im Beispiel 1 mit der Ausnahme erhalten, dass der Träger (B) verwendet wurde.

BEISPIEL 3

[0049] In einem Kneter wurden 95 Gewichtsteile des gleichen α -Aluminiumoxidpulvers A, wie im Beispiel 1 verwendet, 4 Gewichtsteile (zurückgeführt auf SiO_2) des gleichen Kieselsäuresols, wie im Beispiel 1 verwendet, [sic!] Gewichtsteile Titandioxidpulver, 6 Gewichtsteile Methylcellulose und 6 Gewichtsteile Maisstärke sorgfältig vermischt, und das erhaltene Gemisch wurde ferner mit 40 Gewichtsteilen Wasser vermischt. Das erhaltene Gemisch wurde extrudiert, granuliert, getrocknet und bei 1.550°C 2 Stunden kalziniert, wobei ein Ke-

ramikartikel (C) anfiel. Es wurde gefunden, dass dieser Keramikartikel (C) ein Siliziumgehalt von 4 Gew.%, berechnet als SiO_2 , ein Titangehalt von 1 Gew.%, berechnet als TiO_2 , und eine Gesamtzusammensetzung von 99,9 Gew.%, zurückgeführt auf $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ hatte. Ferner wurde gefunden, dass er einen mittleren äquivalenten Durchmesser von 8 mm, eine spezifische BET-Oberfläche von 0,7 m^2/g , einen Koeffizienten der Wasserabsorption von 38%, einen mittleren Porendurchmesser von 0,6 μm und eine Porosität von 58% besaß. Durch Messung der Säurestärke wurde nachgewiesen, dass er in einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 4,8, einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 4,0, einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 3,3 und einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 2,0 Säurefarbe zeigte. Dies ist im folgenden auf einen Träger (C) bezogen.

[0050] Ein Katalysator (c) zur Herstellung von Ethylenoxid wurde nach dem gleichen Verfahren des Beispiels 1 mit der Ausnahme erhalten, dass der Träger (C) verwendet wurde.

BEISPIEL 4

[0051] In einem Kneter wurden 93 Gewichtsteile α -Aluminiumoxidpulver (B) (mittlerer Aluminiumoxid-Kristalldurchmesser: 1 μm , mittlerer Teilchendurchmesser: 65 μm , spezifische BET-Oberfläche: 0,9 m^2/g , Koeffizient der linearen Kontraktion durch Kalzinieren bei 1.700°C während 2 Stunden: 15%, und Natriumgehalt: 16 mMol/kg), 1 Gewichtsteil Kieselsäuresol (zurückgeführt auf SiO_2), 4 Gewichtsteile Titandioxidpulver, 6 Gewichtsteile Methylcellulose und 6 Gewichtsteile Maisstärke sorgfältig vermischt und das erhaltene Gemisch wurde weiter mit 40 Gewichtsteilen zugegebenem Wasser vermischt. Das erhaltene Gemisch wurde extrudiert, granuliert, getrocknet und bei 1.600°C 2 Stunden kalziniert, wobei ein Keramikartikel (D) anfiel.

[0052] Es wurde gefunden, dass dieser Keramikartikel (D) ein Siliziumgehalt von 1 Gew.%, berechnet als SiO_2 , und einen Titangehalt von 4 Gew.%, berechnet als TiO_2 hatte. Die Gesamtzusammensetzung des Keramikartikels war nachgewiesenermaßen 99,9 Gew.%, zurückgeführt auf $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$. Es wurde gefunden, dass er einen mittleren äquivalenten Durchmesser von 8 mm, eine spezifische BET-Oberfläche von 0,6 m^2/g , einen Koeffizienten der Wasserabsorption von 34%, einen mittleren Porendurchmesser von 0,5 μm und eine Porosität von 56% hatte. Durch Messung der Säurestärke wurde nachgewiesen, dass er in einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 4,8, einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 4,0, einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 3,3 und einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 2,0 Säurefarbe zeigte. Dies ist im folgenden auf einen Träger (D) bezogen.

[0053] Der so erhaltene Träger (D) wurde mit siedendem Wasser dreimal gewaschen und getrocknet. 210 g des gewaschenen Trägers wurden mit einer Komplexlösung mit einem Gehalt von 57,3 g Silberoxalat, 38,8 ml Monoethanolamin, 41,4 ml Wasser und 0,81 g Cäsiumnitrat imprägniert und sodann erwärmt, eingeengt, abermals bei einer Temperatur von 120°C 40 Minuten getrocknet und in einem Luftstrom bei einer Temperatur von 170°C 30 Minuten und bei einer Temperatur von 270°C 30 Minuten erwärmt, weiter in einem Stickstoffstrom bei einer Temperatur von 650°C 2 Stunden kalziniert, wobei ein Katalysator (d) zur Herstellung von Ethylenoxid erhalten wurde.

Kontrolle 1

[0054] In einem Kneter wurden 99,6 Gewichtsteile des gleichen α -Aluminiumoxidpulvers A, wie im Beispiel 1 benutzt, 0,4 Gewichtsteile (berechnet als TiO_2) des gleichen Titandioxidpulvers, wie im Beispiel 1 benutzt, 6 Gewichtsteile Methylcellulose und 6 Gewichtsteilen Maisstärke sorgfältig vermischt, und das erhaltene Gemisch wurde weiter mit 40 Gewichtsteilen zugegebenem Wassers vermischt. Das erhaltene Gemisch wurde extrudiert, granuliert, getrocknet und bei 1.200°C 2 Stunden kalziniert, wobei ein Keramikartikel (E) erhalten wurde. Durch Messung der Säurestärke wurde nachgewiesen, dass er in einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 4,8, einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 4,0, einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 3,3 und einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 2,0 keine Säurefarbe zeigte. Dies wird im folgenden auf einen Träger (E) bezogen.

[0055] Ein Katalysator (e) zur Herstellung von Ethylenoxid wurde nach dem gleichen Verfahren des Beispiels 1 mit der Ausnahme erhalten, dass der Träger (E) verwendet wurde.

Kontrolle 2

[0056] In einem Kneter wurden 97,5 Gewichtsteile des gleichen α -Aluminiumoxidpulvers A, wie im Beispiel 1 benutzt, 1 Gewichtsteil (berechnet als TiO_2) des gleichen Titandioxidpulvers, wie im Beispiel 1 verwendet, und 12 Gewichtsteile Carboxymethylcellulose (8 Gew.% berechnet als Na_2O) sorgfältig gemischt, und das erhalte-

ne Gemisch wurde weiter mit 40 Gewichtsteilen zugegebenem Wasser vermischt. Das erhaltene Gemisch wurde extrudiert, granuliert, getrocknet und bei 1.100°C 2 Stunden kalziniert, wobei ein Keramikartikel (F) erhalten wurde.

[0057] Durch Messung der Säurestärke wurde nachgewiesen, dass er in einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 4,8, einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 4,0 und einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 3,3 sowie einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 2,0 keine Säurefarbe zeigte. Dies wird im folgenden auf einen Träger (F) bezogen.

[0058] Ein Katalysator (f) zur Herstellung von Ethylenoxid wurde nach dem gleichen Verfahren des Beispiels 1 mit der Ausnahme erhalten, dass der Träger (F) verwendet wurde.

Kontrolle 3

[0059] In einem Kneter wurden 99,9 Gewichtsteile eines α -Aluminiumoxidpulvers (C) (mittleres Aluminiumkristallteilchen: 3,0 μm , mittlerer Teilchendurchmesser: 100 μm , spezifische BET-Oberfläche: 0,7 m^2/g , Koeffizient der linearen Kontraktion durch Kalzinieren bei 1.700°C während 2 Stunden: 13%, und Natriumgehalt: 90 mMol/kg), 0,1 Gewichtsteil (zurückgeführt auf SiO_2) des gleichen Kiesel säuresols, wie im Beispiel 1 benutzt, 6 Gewichtsteile Methylcellulose und 6 Gewichtsteile Maisstärke sorgfältig vermischt, und das erhaltene Gemisch wurde ferner mit 40 Gewichtsteilen zugegebenem Wasser vermischt. Das erhaltene Gemisch wurde extrudiert, granuliert, getrocknet und bei 1.700°C 2 Stunden kalziniert, wobei ein Keramikartikel (G) anfiel. Es wurde gefunden, dass dieser Keramikartikel (G) einen mittleren äquivalenten Durchmesser von 8 mm, eine spezifische BET-Oberfläche von 1,0 m^2/g , einen Koeffizienten der Wasserabsorption von 32%, einen mittleren Poren-durchmesser von 0,6 μm und eine Porosität von 55% hatte.

[0060] Durch Messung der Säurestärke wurde nachgewiesen, dass er in einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 4,8, einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 4,0, einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 3,3 und einem Indikator mit einem pKa-Wert von + 2,0 keine Säurefarbe zeigte. Dies wird im folgenden auf einen Träger (G) bezogen.

[0061] Ein Katalysator (g) zur Herstellung von Ethylenoxid wurde nach dem gleichen Verfahren des Beispiels 1 mit der Ausnahme erhalten, dass der Träger (G) verwendet wurde.

BEISPIEL 5

[0062] Die Träger (A) bis (G) wurden auf ihre Säurestärke in Übereinstimmung mit dem Verfahren getestet, welches in der Monographie „Acid-Base Catalysts“ von Kozo Tanabe und Tsuneichi Takeshita gemeinsam geschrieben und veröffentlicht von Sangyo Toshio K.K. am 26. April 1966 ab Seite 161 beschrieben ist. Die in dem Test verwendeten Proben waren jeweils durch Sieden zur Reinigung eines gegebenen kalzinierten Keramikartikels im 10fachen ihres Eigengewichts gereinigt Wassers während 30 Minuten, zweimalige Wiederholung dieser Siedebehandlung, anschließendes Trocknen des gereinigten Keramikartikels bei 120°C während 18 Stunden, Abkühlenlassen des getrockneten Artikels auf normale Raumtemperatur, Klassieren des abgekühlten Keramikartikels in Größen von 100–200 meshes, Abwiegen eines Teils von 0,1 g des abgetrennten Pulvers in einer Probeampulle und Trocknen des Anteils in der Ampulle bei 120°C während 5 Stunden hergestellt. Die Ergebnisse des Tests sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Träger	Säurestärke (pKa)						
	+ 7,2	+ 4,8	+ 4,0	+ 3,3	+ 2,0	- 3,0	- 5,6
(A)	++	++	++	++	+	+	-
(B)	++	++	++	++	+	+	-
(C)	++	++	++	++	+	+	-
(D)	++	++	++	++	+	+	-
(E)	++	-	-	-	-	-	-
(F)	++	-	-	-	-	-	-
(G)	++	-	-	-	-	-	-

BEISPIEL 6

[0063] Die Katalysatoren (a) bis (g) wurden jeweils pulverisiert und in Größen von 600 bis 850 µm klassiert. Die Reaktionsrohre aus rostfreiem Stahl mit einem Innendurchmesser von 3 mm und einer Länge von 600 mm wurden jeweils mit den demgemäß hergestellten Pulver eines Gewichts von 1,2 g gepackt und für die Gasphasenoxidation von Ethylen unter folgenden Bedingungen verwendet. Wenn der Umwandlungsgrad von Ethylen 10% erreichte, wurden die Selektivität für Ethylenoxid und die Reaktionstemperatur des Katalysatorbetts gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Reaktionsbedingungen:

Raumgeschwindigkeit: 6.150 Stdn.⁻¹
 Reaktionsdruck: 2,1 Mpa

[0064] Zusammensetzung des Ausgangsmaterialgases: Ethylen 20%, Sauerstoff 7,6%, Kohlendioxid 5,7%, Ethyldichlorid 2,2 ppm (Methan, Stickstoff, Argon und Ethan Rest).

Tabelle 2

Benutzter Katalysator	Selektivität (%)	Reaktionstemperatur (°C)
A	81,2	234
B	81,4	233
C	81,2	234
D	81,4	234
E	79,5	246
F	79,3	248
G	79,5p	250

Patentansprüche

1. Keramikartikel, enthaltend Aluminium, Silizium und Titan in einer Gesamtmenge von zumindest 99 Gewichtsprozent, zurückgeführt auf die Oxide ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$), der eine saure Farbe in Methylrot, einen Indikator mit einem pKa-Wert von + 4,8, annimmt, wobei der Aluminiumgehalt im Bereich von 70,0 bis 99,5 Gewichtsprozent, bestimmt als Al_2O_3 , liegt, der Siliziumgehalt im Bereich von 0,06 bis 12 Gewichtsprozent, be-

stimmt als SiO_2 , liegt und der Titangehalt im Bereich von 0,08 bis 30 Gewichtsprozent, bestimmt als TiO_2 , liegt, der erhältlich ist, indem man einer Mischung, die eine Aluminiumverbindung, eine Siliziumverbindung und eine Titanverbindung enthält, bei einer Temperatur im Bereich von 1000 bis 2000 °C calciniert.

2. Verfahren zur Herstellung eines Keramikartikels, enthaltend Aluminium, Silizium und Titan in einer Gesamtmenge von zumindest 99 Gewichtsprozent, zurückgeführt auf die Oxide ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$), der eine saure Farbe in Methylrot, einen Indikator mit einem pKa -Wert von + 4,8, annimmt, wobei der Aluminiumgehalt im Bereich von 70,0 bis 99,5 Gewichtsprozent, bestimmt als Al_2O_3 , liegt, der Siliziumgehalt im Bereich von 0,06 bis 12 Gewichtsprozent, bestimmt als SiO_2 , liegt und der Titangehalt im Bereich von 0,08 bis 30 Gewichtsprozent, bestimmt als TiO_2 , liegt, wobei das Verfahren beinhaltet, dass man eine Mischung, die eine Aluminiumverbindung, eine Siliziumverbindung und eine Titanverbindung enthält, bei einer Temperatur im Bereich von 1000 bis 2000 °C calciniert.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminium α -Aluminium ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Siliziumverbindung und die Titanverbindung Verbindungen sind, die in der Lage sind, eine amorphe Schicht aus Siliziumdioxid und Titanoxid zu bilden, indem man diese zusammencalciniert.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das α -Aluminium einen Aluminiumoxid-Kristaldurchmesser im Bereich von 0,1 bis 5 μm , einen Teilchendurchmesser im Bereich von 50 bis 100 μm und eine spezifische BET-Oberfläche im Bereich von 0,1 bis 4 m^2/g aufweist.

6. Träger für einen Katalysator, gebildet aus einem geformten Artikel eines keramischen Artikels, enthaltend Aluminium, Silizium und Titan in einer Gesamtmenge von zumindest 99 Gewichtsprozent, zurückgeführt auf die Oxide ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$), der eine saure Farbe in Methylrot, einen Indikator mit einem pKa -Wert von + 4,8, annimmt, wobei der Aluminiumgehalt im Bereich von 70,0 bis 99,5 Gewichtsprozent, bestimmt als Al_2O_3 , liegt, der Siliziumgehalt im Bereich von 0,06 bis 12 Gewichtsprozent, bestimmt als SiO_2 , liegt und der Titangehalt im Bereich von 0,08 bis 30 Gewichtsprozent, bestimmt als TiO_2 , liegt, der erhältlich ist, indem man einer Mischung, die eine Aluminiumverbindung, eine Siliziumverbindung und eine Titanverbindung enthält, bei einer Temperatur im Bereich von 1000 bis 2000 °C calciniert.

7. Träger nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der geformte Artikel in Form von Kugeln, Granulat oder Ringen ist.

8. Verfahren zur Herstellung eines Trägers für einen Katalysator, enthaltend Aluminium, Silizium und Titan in einer Gesamtmenge von zumindest 99 Gewichtsprozent, zurückgeführt auf die Oxide ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$), der eine saure Farbe in Methylrot, einen Indikator mit einem pKa -Wert von + 4,8, annimmt, wobei der Aluminiumgehalt in der Keramik im Bereich von 70,0 bis 99,5 Gewichtsprozent, bestimmt als Al_2O_3 , liegt, der Siliziumgehalt in der Keramik im Bereich von 0,06 bis 12 Gewichtsprozent, bestimmt als SiO_2 , liegt und der Titangehalt in der Keramik im Bereich von 0,08 bis 30 Gewichtsprozent, bestimmt als TiO_2 , liegt, wobei das Verfahren beinhaltet, dass man eine Mischung, die eine Aluminiumverbindung, eine Siliziumverbindung und eine Titanverbindung enthält, in einer angegebenen Form herstellt und bei einer Temperatur im Bereich von 1000 bis 2000 °C calciniert.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminium α -Aluminium ist.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Siliziumverbindung und die Titanverbindung Verbindungen sind, die in der Lage sind, eine amorphe Schicht aus Siliziumdioxid und Titanoxid zu bilden, indem man diese zusammencalciniert.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das α -Aluminium einen Aluminiumoxid-Kristaldurchmesser im Bereich von 0,1 bis 5 μm , einen Teilchendurchmesser im Bereich von 50 bis 100 μm und eine spezifische BET-Oberfläche im Bereich von 0,1 bis 4 m^2/g aufweist.

12. Katalysator zur Herstellung von Ethylenoxid, der das Ablagern einer Silberkomponente und einem Element, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Alkalimetall und einem Erdalkalimetall, in einem Träger nach Anspruch 6 oder Anspruch 7 aufweist.

13. Katalysator nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall Caesium ist.

14. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Herstellung von Ethylenoxid, bei dem man eine Silberkomponente und eine Reaktionsbeschleunigungskomponente auf dem Träger nach Anspruch 6 oder Anspruch 7 ablagert, diesen in einer oxidativen Atmosphäre bei einer Temperatur von 150 bis 450 °C 0,1 bis 10 Stunden calciniert und diesen dann in einer Atmosphäre aus inertem Gas bei einer Temperatur von 450 bis 800 °C 0,1 bis 10 Stunden calciniert.

15. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Herstellung von Ethylenoxid, bei dem man Ethylen mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in Gegenwart des Katalysators nach Anspruch 12 oder 13 in der Dampfphase oxidiert.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen