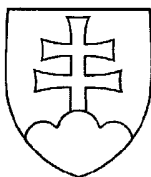


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: 304-96
(22) Dátum podania: 07.09.1994
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/118 486
(32) Dátum priority: 08.09.1993
(33) Krajina priority: US
(40) Dátum zverejnenia: 02.10.1996
(45) Dátum zverejnenia udelenia
vo Vestníku: 09.10.2000
(86) Číslo PCT: PCT/EP94/02996, 07.09.1994

(11) Číslo dokumentu:

280 987

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl⁷:

B 01J 23/66
B 01J 21/04
C 07D 301/10

(73) Majiteľ patentu: SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V., The Hague, NL;

(72) Pôvodca vynálezu: Matusz Marek, Houston, TX, US;
Mesters Carolus Matthias Anna Maria, Amsterdam, NL;
Buffum John Edward, Houston, TX, US;

(74) Zástupca: Žovicová Viera, Mgr., Bratislava, SK;

(54) Názov vynálezu: Epoxidačný katalyzátor a spôsob prípravy katalyzátorového nosiča

(57) Anotácia:
Etylénoxidový katalyzátor, ktorý obsahuje striebro a jeden alebo viac alkalicko kovových promótorov uložených na nosiči s pevnosťou v tlaku najmenej 2,3 kg a hustotou usadzovanej náplne najmenej 0,48 kg/liter, ktorý obsahuje prvú a druhú zložku alfa oxidu hlinitého s prvou zložkou alfa oxidu hlinitého vo forme častíc so strednou veľkosťou kryštálov od 0,4 do 4 μm, tvorené z 95 % do 40 % z celkovej hmotnosti alfa oxidu hlinitého v nosiči a druhú zložku alfa oxidu hlinitého, vytvorenú in situ spôsobom sól-gél a zabezpečujúcu rovnováhu alfa oxid hlinitého v nosiči. Oxid titánu je prípadne pridaný do nosiča.

Oblasť techniky

Vynález opisuje striebro, obsahujúce katalyzátory vhodné na epoxidáciu olefinov bez alylového vodíka, najmä etylénu a použitie katalyzátorov na prípravu etylénoxidu. Katalyzátory sa pripravujú s použitím jedinečného nosiča, tvoreného alfa oxidom hlinitým.

Doterajší stav techniky

Katalyzátory na výrobu etylénoxidu z etylénu a molekulárneho kyslíka sú všeobecne katalyzátory na striebornom nosiči. Tieto katalyzátory sú typicky promotorované alkalickými kovmi. Použitie malých množstiev alkalických kovov draslíka, rubídia a cézia, ako vhodných promotorov katalyzátora na nosiči zo striebra, bolo opísané v amerických patentoch US 3 962 136, vydanom 8. júna 1976 a v US 4 010 115, vydanom 1. marca 1977. Použitie ďalších kopro-motorov, ako je réniom alebo réniom spolu so sírou, molybdénom, volfrámom a chrómom je opísané v patente US 4 766 105, vydanom 23. augusta 1988 v US 4 808 738, vydanom 28. februára 1989. Patent US 4 908 343, vydaný 13. marca 1990, opisuje katalyzátor, nesený strieborným nosičom, obsahujúci zmes soli cézia a soli jedného alebo viac alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín.

Americký patent US 4 897 498, vydaný 30. januára 1990, opisuje použitie katalyzátora na nosiči, tvorenom striebrom, promotorovaný alkalickým kovom, pri epoxidácii olefinov bez alylových vodíkov.

Použitie katalyzátorového nosiča na základe oxidu hlinitého bolo opísané v rade patentov, ako sú napríklad US 5 100 859, vydaný 31. marca 1992, US 5 055 442, vydaný 8. októbra 1991, US 5 037 794, vydaný 6. augusta 1991 a US 4 874 739, vydaný 17. októbra 1989. Tieto oxidu hlinité nosiče majú široké možnosti v ďalšom použití na poli katalyzátorov a najmä sú využiteľné, ak je základom oxidu hlinitého alfa oxid hlinitý a vtedy, keď je požadovaným znakom odolnosť v abrazii.

Patent US 5 063 195, vydaný v novembri 1991, opisuje katalyzátor na výrobu etylénoxidu, založeného na nosiči, ktorý je tvorený z trihydrátu oxidu hlinitého, bóhmitu (tiež hydratovaný oxid hlinitý), fluoridu a expicentov.

Podstata vynálezu

Tento vynález opisuje katalyzátor, vhodný na etylén s kyslíkom v parnej fáze, pričom katalyzátor obsahuje katalyticky účinné množstvo striebra a promótujúce množstvo alkalického kovu umiestneného na nosiči na báze alfa oxidu hlinitého a s pevnosťou v tlaku najmenej 2,3 kg a hustotou usadzovanej náplne najmenej 0,48 kg/liter, ktorý obsahuje prvú a druhú zložku alfa oxidu hlinitého, s prvou zložkou alfa oxidu hlinitého vo forme častíc so strednou veľkosťou kryštálov od 0,4 do 4 μm tvoriacu od 95 % do 40 % z celkovej hmotnosti alfa oxidu hlinitého v nosiči a druhú zložku alfa oxidu hlinitého vytvorenú in situ spôsobom sól-gél a zabezpečujúcu rovnováhu alfa oxidu hlinitého v nosiči.

Bolo zistené, že katalyzátory, majúce tento jedinečný nosič z oxidu hlinitého, majú zlepšenú selektivitu a/alebo aktivitu oproti katalyzátorom s bežným nosičom, oxidom hlinitým. Tieto katalyzátory tiež majú zlepšenú selektívnu stabilitu.

Ďalej nasleduje podrobný opis nosiča, katalyzátora pripraveného s nosičom a použitie katalyzátora.

Nosič

Katalyzátorový nosič je podľa tohto vynálezu nový katalyzátorový nosič na báze alfa oxidu hlinitého s pevnosťou v tlaku (merané na Compton Tensile Tester, model 50-OP) od najmenej 2,3 kg a hustotou usadzovanej náplne (merané ASTM D-4699-87, modifikovanej použitím valca s vnútorným priemerom 9,52 cm a dĺžke 45,7 cm) od najmenej 0,48 kg/liter, výhodnej najmenej 0,56 kg/liter, a ešte výhodnejšie najmenej 0,61 kg/liter, ktorý obsahuje prvú a druhú zložku alfa oxidu hlinitého s prvou zložkou alfa oxidu hlinitého vo forme častíc so strednou veľkosťou kryštálov od 0,4 do 4 μm , tvoriacu od 95 % do 40 %, prednostne od 95 % do 65 % z celkovej hmotnosti alfa oxidu hlinitého v nosiči a druhú zložku alfa oxidu hlinitého, vytvorenú in situ spôsobom sól-gél a zabezpečujúcu rovnováhu alfa oxidu hlinitého v nosiči.

Tu používaný termín „spôsob sól-gél“ znamená spôsob, ktorý obsahuje zahrievanie sólu oxidu hlinitého a/alebo gélu (t. j. hydratovaného oxidu hlinitého) na teplotu, pri ktorej prechádza najmenej časť sólu a/alebo gélu oxidu hlinitého na oxid hlinitý s kryštalickou štruktúrou korundu (t. j. hexagonálnou tesne usporiadanou štruktúrou). Zvyčajne sú používané teploty najmenej 400 °C, výhodne nad 1100 °C a ešte výhodnejšie od 1100 °C do 1500 °C.

Katalyzátorový nosič je pripravený spôsobom, ktorý obsahuje:

- a) vytvorenie zmesi obsahujúcej:
 - i) najmenej jednu zložku alfa oxidu hlinitého so strednou veľkosťou častíc od 3 do 8 μm a so strednou veľkosťou kryštálov od 0,4 do 4 μm ,
 - ii) hydratovaný prekurzor alfa oxidu hlinitého (sól a/alebo gél) v množstve schopnom poskytnúť od 5 % hmotnostných do 60 % hmotnostných celkovej hmotnosti alfa oxidu hlinitého v nosičovom katalyzátorovom produkte,
 - iii) od 5 % do 40 %, vztiahnuté na hmotnosť alfa oxidu hlinitého, vypaľovacej hmoty
 - iv) vodu v dostatočnom množstve na vytlačenie uvedenej zmesi,
- b) vytlačenie zmesi na požadované tvary a
- c) žihanie k premene prekurzora alfa oxidu hlinitého na alfa oxid hlinitý tak, aby vznikol katalyzátorový nosič, v ktorom sú častice alfa oxidu hlinitého so strednou veľkosťou od 3 do 8 μm a strednou veľkosťou kryštálov od 0,4 do 4 μm rozptýlené v matrici alfa oxidu hlinitého odvodené od prekurzora.

Katalyzátorový nosič môže byť zostavený z viacerých vybraných zložiek alfa oxidu hlinitého, ktoré prispievajú k požadovaným fyzikálnym vlastnostiam, zahrňujúcich poréznosť, objem pórov, pevnosť v tlaku a podobne. Bežne je preferovaná kombinácia dvoch odlišných alfa oxidov hlinitých s prvým komponentom s väčšími časticami, zmiešanou s druhým komponentom s menšími časticami, v hmotnostnom pomere od 10 : 90 do 90 : 10. Prvá zložka zvyčajne obsahuje od 10 % do 90 %, prednostne od 40 % do 80 % hmotnostných prvej zložky alfa oxidu hlinitého a druhý komponent zvyčajne obsahuje od 10 % do 90 %, prednostne od 20 % do 60 % hmotnosti prvej alfa oxid hlinitý zložky. Cieľom je získať konečný kalcinovaný nosič so špecifickým povrchom od 0,4 do 5 m^2/g . Tu používaný výraz „špecifický povrch“ znamená BET špecifický povrch meraný s použitím dusíka alebo kryptónu ako adsorpčného plynu. Špecifický povrch konečného nosiča je trochu nižší ako voľné častice oxidu hlinitého. Zvyčajná zmes teda môže obsahovať napríklad dva druhy častíc alfa oxidu hlinitého. Prvé, ktoré majú špecifický povrch od 0,9 do 1,4, a

prednostne 1 m²/g, strednú veľkosť častíc od 2 do 4 μm, prednostne 3 až 3,4 μm a strednú veľkosť kryštálov od 1,6 do 2,2 μm a druhý typ častíc, ktoré majú špecifický povrch od 3 do 5 m²/g, strednú veľkosť častíc od 4 μm do 8 μm a strednú veľkosť kryštálov od 0,4 do 0,8 μm.

Hydratovaný prekursor alfa oxidu hlinitého je prednostne zložený na monohydrátoch, ako je böhmit, ale dobré výsledky sú tiež získavané, ak prekursor obsahuje zmes böhmit s trihydrátom hliníka, ako sú gibbsid alebo bayerit. Pri použití takejto zmesi je preferovaný hmotnostný pomer monohydrátu (böhmitu) k trihydrátu od 1 : 10 do 1 : 3, výhodnejšie od 1 : 8 do 1 : 4. Ak prekursor alfa oxidu hlinitého obsahuje trihydrát oxidu hlinitého, potom typicky obsahuje od 10 % do 35 % hmotnostných trihydrátov oxidu hlinitého, vzťahnuté na celkovú hmotnosť alfa oxidu hlinitého v nosiči. I keď môžu byť spracované i ďalšie trihydráty oxidu hliníka, najčastejšie používaným trihydrátom je gibbsid so strednou veľkosťou častíc od 4 do 20 μm.

Vo výhodnom uskutočnení je hydratovaný prekursor alfa oxidu hlinitého očkovaný. Ako zárodočný kryštál môže byť použitý akýkoľvek materiál, ktorý je účinný pri tvorení miest kryštalizačných zárodkov v prekursore tak, ako sa znižuje prechodová teplota premeny, pri ktorej prechádza oxid hliníka na alfa oxid hliníka. Zárodočné kryštály, splňajúce tento účel, majú všeobecne rovnaký typ kryštalickej mriežky, ako má alfa oxid hlinitý a rozmery mriežky nie sú príliš odlišné od mriežky alfa oxidu hlinitého. Je jasné, že najbežnejším zárodočným kryštálom je samotný alfa oxid hlinitý a preferované sú častice sub-μm veľkosti. Vo výhodnom uskutočnení majú zárodočné kryštály alfa oxidu hlinitého strednú veľkosť častíc menšiu ako 0,1 mikrometrov a obsahujú od 0,2 % do 5 % hmotnostných, vzťahnuté na celkovú hmotnosť oxidu hlinitého, mienené ako alfa oxidu hlinitého, v katalyzátorovom nosiči. Je však možné použiť i ďalšie nukleačné zárodky, ako sú alfa oxid železitý a oxid chrómu a určitý komplex oxidov titánu.

Alfa oxid hlinitý tvorený z nukleačného prekursora, keď je extrudovaná zmes vypaľovaná, má všeobecne oveľa jemnejšiu veľkosť kryštálov ako častice alfa oxidu hlinitého, s ktorými je nukleačný prekursor zmiešaný, pokiaľ počas žihania je udržiavaný pri vysokej teplote na predĺženie periódy. Vyrobený nukleačný sól-gél materiál má sub-μm kryštalickú štruktúru, ale ak je udržiavaný pri teplote nad 1400 °C na predĺženie času, začínajú rásť kryštály a rozdiely vo veľkosti môžu byť menej zreteľné.

Výsledný kalcinovaný nosič má prednostne porozitu najmenej 50 %, výhodnejšie od 60 % do 75 %, pevnosť v tlaku od najmenej 2,3 kg a hustotou usadeného uloženia od najmenej 0,5 kg na liter. Špecifický povrch výsledného kalcinovaného nosiča je prednostne od 0,4 do 5 m²/g, ešte výhodnejšie od 0,6 do 1,2 m²/g.

Často sú zisťované výhody prídavku oxidu titánu do zmesi, ktorá je extrudovaná, v množstve od 0,05 % do 1 %, prednostne od 0,05 % do 0,5 %, výhodnejšie od 0,08 % do 0,40 % a najvýhodnejšia od 0,08 % do 0,25 % z hmotnosti vypaľovaného nosiča. Určité formy oxidu hlinitého a väzobnej látky môžu tiež obsahovať oxid titánu ako nečistoty alebo zložky. Príspevok takýchto foriem oxidu titánu nie je zahrnutý v špecifikovanom množstve. Oxid titánu môže byť pridaný ako dioxid, ako je titaničitán alebo ako je prekursor oxidu titánu. V nasledujúcom opise sa všetky uvedené možnosti rozumejú ako zahrnuté v termíne „titania“ (oxid titánu). Je zrejmé, že oxid titánu môže pôsobiť ako forma kryštalického rastového inhibítora v alfa oxide hliníto, vzniknutom ako výsledok konverzie nukleačného prekursora. Dá sa predpokladať, že ďalšie takéto látky, ako sú napr. oxidy zirkónu alebo horčíka, ktoré môžu pôsobiť v

tejto kapacite, by mohli byť použiteľné ako náhrada za oxid titánu. Je zrejmé, že pevný komplex daný reakciou medzi oxidom hlinitým/spojivo, nečistotami a oxidom titánu, pridaný do nosiča, poskytuje a zakladá zvýšenie pevnosti a hustoty nosiča.

Oxid titánu je prednostne vo forme prášku s relatívne veľkou plochou povrchu, t. j. najmenej 8 a prednostne od 8 do 300 m²/g. V praxi majú preferované oxidy titánu amorfnú alebo anatázovú štruktúru. Zatiaľ čo v teórii nie sú žiadne obmedzenia, je zrejmé, že rutilová štruktúra oxidu titánu nedáva všeobecne výhody, ktoré môžu byť získané s amorfnou a anatázovou štruktúrou oxidu titánu, pretože typicky má oveľa menšiu plochu povrchu. Bežné veľkosti pigmentu oxidu titánu môžu tiež poskytovať dobré výsledky.

Zložky nosiča oxidu hlinitého sú potom typicky miešané s vypaľovacím činidlom a/alebo spojivom a vodou, tvarované do častíc a kalcinované.

Vypaľovacie činidlo je látka, ktorá je dodaná do zmesi tak, že pri kalcinácii je úplne odstránená z nosiča a umožňuje kontrolovanú porozitu nosiča. Tieto materiály sú uhlíkaté látky ako je koks, uhofný prach, grafit, práškové plasty ako je polyetylén, polystyrén a polykarbonát, kalafúna, celulóza a hmoty založené na celulóze, piliny a ďalšie rastlinné materiály ako sú skupiny zemných orechov, t. j. pekan, kešu, škrupiny vlašských orechov a lieskových orieškov. Vypaľovacie činidlá môžu tiež slúžiť ako spojivá. Vypaľovacie činidlá sú poskytované v množstve a distribúcii častíc, zabezpečujúcich vo výslednom nosiči vodný objem pórov (absorpciu vody) v rozsahu od 0,2 do 0,6 ml/g., prednostne 0,3 až 0,5 ml/g. Vypaľovacie činidlá typicky obsahujú od 5 % do 40 % hmotnostných, vzťahnuté na hmotnosť alfa oxidu hlinitého v nosiči. Preferované vypaľovacie činidlá sú materiály na báze derivátov celulózy, ako sú skupiny zemných orechov.

Termín „spojivo“, ako je tu používaný, znamená činidlo, ktoré spája spolu rôzne zložky nosiča, ktoré sú potom formované do konečného tvaru extrúziou alebo peletovaním. Tieto spojivové činidlá umožňujú sušenie a kalcináciu časticových hmôt bez drobenia sa. Spojivá sú zvyčajne „lepkavé“ organické hmoty, ako sú polyvinylalkoholy alebo celulózoové materiály. Spojivové činidlo môže tiež slúžiť ako prídavok na extrúziu. V niektorých prípadoch môžu byť použité namiesto spojív peptizujúce kyseliny.

Zatiaľ čo by sa mohlo zdať, že alfa oxid hlinitý tvorený z nukleačného prekursora pôsobí v niektorých prípadoch ako spojivová matrica, držiaca zvyšok častíc alfa oxidu hlinitého spolu, je zvyčajne preferovaný prídavok keramického spojivového materiálu do zmesi, aby bola dodaná pevnosť vypaľovanému nosiču. Keramický spojivový materiál je typicky prítomný v množstve od 1 % do 3 % hmotnostných, vzťahnuté na celkovú hmotnosť hliníkových zložiek, vyjadrené ako alfa oxid hlinitý. Môžu byť použité bežné keramické vypaľovacie materiály a po vypálení obsahujú zložky (vyjadrené ako oxidy), ako sú oxidy kremíka, hliníka, oxidy alkalických kovov, oxidy kovov alkylických zemín, oxidy železa a titánu, pričom prvé dve sú dominantné zložky. Vo výhodnom uskutočnení obsahuje keramické spojivo nasledujúce zložky, vyjadrené ako oxidy, v nasledujúcich priemerných hodnotách: 60 % hmotn. siliky, 29 % hmotn. oxidu hlinitého, 3 % hmotn. oxidu vápenatého, 2 % hmotn. oxidu horečnatého, 4 % hmotn. oxidov alkalických kovov a menej ako 1 % každého z oxidov, t. j. oxidu železitého a oxidu titánu.

Po zmiešaní zložiek spolu, po zmienenom rozmletí, je zmiešaná hmota extrudovaná do tvarovaných peliet, napr. na valce, krúžky, trojhrany, štvorhrany a podobne.

Na uľahčenie extrúzie môžu byť použité extrúzne príslušnosti, ako je „Vaseline Petroleum Jelly“ a ďalšie organické mazacie látky.

Extrudovaný materiál je sušený na odstránenie vody, ktorá by mohla prechádzať na paru počas kalcinácie, a tým narúšať extrudované častice. Po usušení na nízky obsah vody, t. j. menej ako 2 % hmotn. je extrudovaný materiál kalcinovaný za podmienok, schopných odstrániť vypaľovacie činidlá, extrúzne prímеси, spojivové činidlá a tavením spojiť častice alfa oxidu hlinitého do poréznej tvrdej hmoty. Kalcinácia je typicky uskutočňovaná v oxidačnej atmosfére, okysličujúcim plynom je prednostne vzduch, pri maximálnej teplote vyššej ako 1300 °C, prednostne v rozsahu od 1350 °C do 1500 °C. Čas pre túto maximálnu teplotu je zvyčajne v rozsahu od 0,1 do 10 hodín, prednostne od 0,5 do 5 hodín.

Kalcinované nosiče a katalyzátory takto vyrobené majú typický objem pórov (vodný) v rozsahu od 0,2 do 0,6, prednostne od 0,3 do 0,5 ml/g a špecifický povrch v rozsahu od 0,15 do 3, prednostne od 0,3 do 2 m²/g.

Zloženie nosiča má prednostne nízky obsah vody, ktorý je nižší ako 0,06 % hmotnostných. V praxi je veľmi ťažké získať zloženie neobsahujúce sódu, obsah sódy v rozsahu od 0,02 do 0,06 % hmotnostných je zvyčajne stanovený ako prijateľný.

Opísané nosiče sú najmä vhodné na prípravu etylénoxidových katalyzátorov s vysokou iniciačnou selektivitou.

Katalyzátory

Katalyzátory podľa tohto vynálezu obsahujú katalyticky účinné množstvo striebra a promótujúce množstvo alkalického kovu/kovov umiestnených na nosiči opísanom. Výhodne môžu byť prítomné ďalšie promótory v promótujúcom množstve, ako sú vzácne zeminy, horčík, rénium a kopromotor rénia vybraný zo síry, chrómu, molybdénu, volfrámu a ich zmesí.

Vcelku sú katalyzátory podľa predloženého vynálezu pripravované impregnáciou porézneho žiaruvzdorného nosiča, obsahujúceho alfa oxid hlinitý so striebornými iónmi alebo zlúčeninou/zlúčeninami, komplexom/komplexmi a/alebo soľou/solami, rozpustenými vo vhodnom rozpúšťadle schopnom zabezpečiť umiestnenie striebra na nosič v rozsahu od 1 do 40, prednostne od 1 do 30 % hmotnostných, vzťahnuté na celkovú hmotnosť katalyzátora. Impregnovaný nosič je potom separovaný z roztoku a uložená zlúčenina striebra je redukovaná na kovové striebro. Na nosič sú umiestnené skôr, súčasne alebo následne po uložení striebra vhodné ióny, alebo zlúčenina/zlúčeniny a/alebo soľ/soli alkalického kovu rozpustené vo vhodnom rozpúšťadle. Súčasne s umiestnením striebra a/alebo alkalického kovu sú tiež umiestnené na nosič vhodné voliteľné promótujúce zlúčenina/zlúčeniny, komplex/komplexy a/alebo soľ/soli rozpustené vo vhodnom rozpúšťadle.

Katalyzátory v predloženej vynáleze sú pripravené technikou, v ktorej je alkalický kov rovnako ako prídavné promótory vo forme rozpustných solí a/alebo zlúčenín umiestnených na katalyzátor a/alebo nosič skôr, súčasne alebo následne po uložení striebra a jedného s druhým. Preferovaným spôsobom je umiestniť striebro a alkalický kov súčasne na nosič, teda v jednom impregnačnom kroku, i keď je zrejme, že samostatné alebo súbežné umiestnenie alkalického kovu skôr ako a/alebo následne po uložení striebra môže tiež poskytovať vhodné katalyzátory.

Promótujúce množstvo alkalického kovu alebo zmesi alkalických kovov sú umiestnené na poréznom nosiči použitím vhodného roztoku. I keď alkalické kovy existujú v čistom kovovom stave, nie sú na použitie v tejto forme vhodné. Sú používané ako ióny alebo zlúčeniny alkalických kovov, rozpustených v rozpúšťadle vhodnom na impregnačné účely.

Nosič je promótovaný roztokom iónov promótora alkalického kovu, soli/solí a/alebo zlúčeniny/zlúčenín pred, v priebehu alebo po impregnácii strieborných iónov alebo soli/solí, komplexu/komplexov a/alebo zlúčeniny/zlúčenín. Alkalicko kovové promótory môžu byť dokonca umiestnené na nosič, po prebehnutí redukcie na kovové striebro. Promótujúce množstvo spracovaného alkalického kovu bude závisieť od mnohých okolností, ako je špecifický povrch a štruktúra pórov a povrchové chemické vlastnosti použitého nosiča, obsah striebra v katalyzátore a zvlášť ióny použité v konjunkcii s kationom alkalického kovu, prípadne kopromótory. Množstvo alkalicko kovových promótorov umiestnených na nosiči alebo prítomných v katalyzátore všeobecne leží v rozsahu od 10 do 3000, prednostne od 15 do 2000 a ešte výhodnejšie v rozsahu od 20 do 1500 parts per milion hmotnosti celkového katalyzátora. Ešte výhodnejší rozsah je od 50 do 1000 parts per milion celkovej hmotnosti katalyzátora.

Z dôvodov výhodnosti je množstvo alkalického kovu umiestneného na nosiči alebo prítomné v katalyzátore vyjadrené ako kov. Bez úmyslu obmedziť rozsah vynálezu sa dá predpokladať, že zlúčeniny alkalického kovu sú oxidické zlúčeniny. Ešte presnejšie je pravdepodobné, že zlúčeniny alkalického kovu sú pravdepodobne vo forme zmiešaných povrchových oxidov alebo dvojítych povrchových oxidov alebo komplexu povrchových oxidov s hliníkom na nosiči a/alebo striebrom v katalyzátore, prípadne v kombinácii s obsiahnutými časťami alebo vytvorenými z reakčnej zmesi, ako sú napríklad, chloridy alebo uhličitany alebo zvyškové časti z impregnačného roztoku/roztokov.

Vo vhodnom uskutočnení je najmenej majoritný podiel (väčší ako 50 % hmotnostných) alkalických kovov, vybraný zo skupiny pozostávajúcej z draslíka, rubídia, cézia a ich zmesí.

Výhodným alkalicko kovovým promátorom je cézium. Zvlášť výhodným alkalicko kovovým promátorom je cézium a najmenej jeden pridaný alkalický kov. Pridaný alkalický kov je prednostne vybraný zo sodíka, lítia a ich zmesi, preferované je lítium.

Malo by byť zrejmé, že množstvá alkalicko kovových promótorov nie sú nevyhnutne celkovými množstvami týchto kovov prítomných v katalyzátore. Skôr sa jedná o množstvo alkalicko kovových promótorov, ktoré boli pridané do katalyzátora pri impregnácii vhodným roztokom iónov, solí a/alebo zlúčenín a/alebo komplexov alkalických kovov. Tieto množstvá nezahŕňajú množstvá alkalických kovov viazaných v nosiči napr. kalcináciou, alebo ktoré nie sú extrahovateľné vo vhodnom rozpúšťadle, ako je voda alebo nižší alkohol alebo amín alebo ich zmes a nezabezpečujú promočny účinok. Je tiež zrejmé, že zdrojom alkalicko kovových promótujúcich iónov, solí a/alebo zlúčenín použitých na promótovanie katalyzátorov môže byť nosič. To znamená, že nosič môže obsahovať extrahovateľné množstvo alkalického kovu, ktoré môže byť extrahované vhodným rozpúšťadlom, ako je voda alebo nižší alkohol, tým sa pripraví impregnačný roztok, z ktorého sú alkalicko kovové ióny, soli a/alebo zlúčeniny nanosené alebo znovu nanosené na nosič.

Katalyzátor môže tiež obsahovať spomaľujúce množstvo chloridu na zlepšenie zahajujúceho priebehu katalyzátora. Pokiaľ je do katalyzátora pridaný chlorid, môže byť nosič impregnovaný roztokom chloridových moderátorových iónov, soli/solí a/alebo zlúčeniny/zlúčenín pred, v priebehu alebo po impregnácii strieborných iónov alebo soli/solí, komplexu/komplexov a/alebo zlúčeniny/zlúčenín a pred, počas alebo po impregnácii promótujúcich iónov alebo soli/solí, komplexu/komplexov a/alebo zlúčenín. Chloridový

moderátor môže byť dokonca uložený v nosiči po redukcii na kovové striebro. Vhodné soli, obsahujúce chlorid a použiteľné pri príprave impregnačných roztokov, zahŕňajú promótor chloridu ako chlorid litný, chlorid sodný, chlorid draselný, chlorid rubídiu, chlorid cézny, rovnako ako chlorid amónny. Chlorid amónny je preferovanou soľou pri príprave impregnačných roztokov, obsahujúcich chlorid. Ďalšie zlúčeniny, ktoré sa rozkladajú na chloridový ión pri príprave katalyzátora, sú tiež prijateľné. Impregnačné roztoky, obsahujúce chloridy, bežne obsahujú najmenej malé množstvo vody na zlepšenie rozpustnosti soli alebo zlúčeniny, obsahujúcej chlorid. Ďalšie promótor a kopromótor môžu byť použité v spojení so striebrom a alkalicko kovovými promótorami.

Neobmedzujúce príklady ďalších promótorov zahŕňajú rénium, síran, molybdénan, volframan a chróman (pozri patent US 4 766 105), síranový anión, fluoridový anión, oxyanióny zo skupín 3b až 6b (pozri patent US 5 102 848), (i) oxyanióny prvkov vybraných zo skupín 3 až 7 a (ii) alkalicko kovové soli s halogenidovými aniónmi a oxyaniónmi vybrané zo skupín 3a až 7a a 3b až 7b (pozri patent US 4 908 343).

Takto získaný impregnovaný nosič je zahrievaný, aby sa redukovalo striebro na kovové striebro. Bežne je zahrievaný na teplotu v rozsahu od 50 °C do 600 °C na čas potrebný na redukcii striebornej soli, zlúčeniny alebo komplexu na kovové striebro a na vytvorenie vrstvy jemne vylúčeného striebra, ktoré je viazané na povrch nosiča, na vonkajší i porézny povrch. Pri tomto tepelnom kroku môže byť vzduch alebo iný oxidačný plyn, redukujúci plyn, inertný plyn alebo ich zmes vedený cez nosič.

Jeden zo spôsobov prípravy katalyzátorov, obsahujúcich striebro, môže byť nájdený v patente US 3 702 259. Ďalšie spôsoby prípravy striebro obsahujúcich katalyzátorov, ktoré obsahujú prídavok promótorov vyšších alkalických kovov, môžu byť nájdené v patentoch US 4 010 115, US 4 356 312, US 3 962 136, US 4 012 425. Spôsoby prípravy katalyzátorov, obsahujúcich striebro a s obsahom vyšších alkalicko kovových promótorov a promótoru rénia, môžu byť nájdené v patente US 4 761 394 a spôsoby pre katalyzátory, obsahujúce striebro a obsahujúce vyššie alkalicko kovové promótor a promótor rénia a kopromótor rénia, môžu byť nájdené v patente US 4 766 105. Spôsoby prípravy katalyzátorov, obsahujúcich striebro a rôzne odlišné promótor, sú uvedené v patente US 4 908 343 a 5 057 481.

Koncentrácie striebra (vyjadrené ako kovu) v roztoku, obsahujúcom striebro, leží v rozsahu od 1 g/l až do hranice rozpustnosti, keď je jednotlivá impregnácia vykonaná. Koncentrácia alkalického kovu (vyjadrené ako prvku) leží v rozsahu od 1×10^{-3} g/l do 12 g/l a výhodne od 10×10^{-3} g/l do 12 g/l, keď je uskutočnený jednotlivý impregnačný krok. Uvedené vybrané hodnoty koncentrácií sú závislé na objeme pórov katalyzátora, na konečnom obsahu požadovanom vo finálnom katalyzátore a či je impregnácia jednoduchá alebo násobná.

Bolo vypozerované, že nezávisle od formy, v ktorej je striebro prítomné pred vylúčením na nosiči, je používaný termín „redukcia na kovové striebro“, i keď často príde v strednej dobe k rozkladu zahrievaním. My preferujeme používanie termínu „redukcia“, pretože Ag^+ ión je premenený na atóm kovového Ag. Redukčné doby sa všeobecne líšia, od približne 0,5 minúty do približne 8 hodín v závislosti od okolností.

Postup

Pri bežných postupoch konvertujú etylén a kyslík a etylénoxid v etylénoxidovom reaktore, ktorý tvorí veľký

pevný rúrkový ohrievací výmenník obsahujúci niekoľko tisíc rúrok plnených katalyzátormi. Na odoberanie reakčného tepla je používané chladivo na strane plášte reaktora. Chladiaca teplota je často využívaná ako indikácia katalyzátrovej aktivity, keď vyššia chladiaca teplota zodpovedá nižšej aktivite katalyzátora.

Pri reakcii etylénu s kyslíkom za vzniku etylénoxidu je etylén typicky prítomný v najmenej dvojnásobnom množstve (mienené molárne) oproti kyslíku, ale všeobecne je množstvo použitého etylénu oveľa vyššie. Premena je všeobecne vypočítaná podľa molárnych percent kyslíka, ktorý je spracovaný v reaktore za vzniku etylénoxidu a oksylicečných vedľajších produktov. Konverzia kyslíka závisí od reakčnej teploty a reakčná teplota je stanovená z aktivity použitého katalyzátora a hodnota T_{40} je vyjadrená v °C. Táto teplota je pre ktorýkoľvek daný katalyzátor vyššia, ak je vyššia konverzia kyslíka. Avšak táto teplota prísne závisí od spracovaného katalyzátora a od reakčných podmienok.

Selektivita (k etylénoxidu) označuje molárne množstvo etylénoxidu v reakčnom produkte v porovnaní s celkovým molárnym množstvom premeneného etylénu. V tomto opise je selektivita označovaná ako S_{40} , čo znamená selektivitu pri 40 % kyslíkovej konverzii.

Podmienky na uskutočnenie takej oxidačnej reakcie za prítomnosti strieborných katalyzátorov, podľa vynálezu, sú už široko opísané v stave techniky. Ten opisuje napríklad vhodné teploty, tlaky, čas zdržania, zriedovacie látky ako je dusík, oxid uhličitý, para, argón, metán alebo iné nasýtené uhľovodíky, ďalej prítomnosť moderátorov na kontrolu katalytického účinku, ktorými sú napr. 1,2-dichlóretán, vinylchlorid, etylénchlorid alebo chlórované polyfenylové zlúčeniny, požiadavky na zavedenie recyklácií alebo použitie postupných konverzií v odlišných reaktoroch, aby sa zvýšil výťažok etylénoxidu a iné ďalšie zvláštne podmienky, ktoré môžu byť vybrané z postupov prípravy etylénoxidu. Všeobecne sú používané tlaky v rozsahu od atmosférického tlaku do asi 3500 kPa. Vyššie tlaky však nie sú vylúčené. Molekulárny kyslík, používaný ako reaktant, môže byť získaný z bežného zdroja. Potrebnú vsádzku kyslíka môže tvoriť v podstate alebo relatívne čistý kyslík, koncentrovaný prúd kyslíka, obsahujúci v prevažujúcom množstve kyslík s menším množstvom jedného či viacerých riedidiel, ako je dusík a argón alebo iného prúdu obsahujúceho kyslík, ako je vzduch. Je úplne zjavné, že použitie uvedených strieborných katalyzátorov pri etylénoxidových reakciách nie je žiadnym spôsobom obmedzené v dodržiavaní špecifických podmienok, ktoré sú známe ako efektívne. Iba na ilustráciu uvádza nasledujúca tabuľka podmienky, ktoré sú často v bežných komerčných reaktorových jednotkách pre etylénoxid a ktoré sú vhodné na súčasný spôsob.

Tabuľka 1

* GHSV	1 500 - 10 000
vstupný tlak	1 000 - 3 800 kPa
prívod	
etylén	1 - 40 %
O ₂	3 - 12 %
etán	0 - 3 %
chlórouhľovodíkový moderátor	0,3 - 50 ppmv celkove
argón a/alebo metán a/alebo	
dusík - v rozsahu	
riedidlo	
chladiaca teplota	180 - 315 °C
teplota katalyzátora	180 - 325 °C
hladina konverzie O ₂	10 - 60 %
EO výroby (pracovný stupeň)	32 - 400 kg EO/m ³

* Objemové jednotky plynu pri štandardnej teplote a tlaku prechádzajú cez jednu objemovú jednotku plneného katalyzátora za hodinu.

Vo výhodnom uskutočnení strieborných katalyzátorov podľa tohto vynálezu je etylénoxid vyrábaný tak, že plyn, obsahujúci kyslík, je uvedený do kontaktu s etylénom za prítomnosti uvedených katalyzátorov pri teplote v rozsahu od 180 °C do 330 °C, prednostne od 200 °C do 325 °C.

I keď sú katalyzátory podľa tohto vynálezu prednostne používané pri premene etylénu na etylénoxid, môžu byť tiež použité pri epoxidácii iných olefinov bez alylového vodíka, takých, ako sú široko definované v americkom patente US 4 987 498. Takýmito olefinmi sú napríklad butadién, terciálny butyletylén, vinylfurán, metylvinylketón, N-vinylpyrrolidón a podobne. Tu preferovaným olefinom na využitie tohto spôsobu v praxi je butadién pre svoju ľahkú dostupnosť, relatívne nízku cenu a rozsiahle možnosti použitia epoxidovateľných reakčných produktov. Americký patent US 5 081 096, vydaný 14. januára 1992, opisuje nosičový katalyzátor na báze striebra, promóvaný alkalickým kovom, ktorý je usporiadaný na epoxidáciu butadiénu spracovaním pro-katalyzátora, po jeho impregnácii zlúčeninou striebra, s plynom obsahujúcim vodík, pri teplote neprevyšujúcej 350 °C. To isté je možné uskutočniť s katalyzátorom podľa tohto vynálezu.

Vynález bude doložený nasledujúcimi ilustratívnymi uskutočneniami.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príprava nosiča

Nosič A:

Keramické zložky sú miešané s vypaľovacou hmotou (škrupiny vlašských orechov) a kyselinou boritou asi minútu. Potom sa pridá voda a nukleačná zložka, voda sa pridáva v množstve nevyhnutnom, aby bola zmes extrudovateľná. Všeobecne je to približne 30 % hmotnostných z celkových prítomných pevných látok. Zmes sa mieša dve až štyri minúty a potom sa pridá ako extrúzný prípravok 5 % hmotnostných „petroleum gelly“ (Vazelína (vaseline je ochranná známka)), vzťahnuté na hmotnosť keramických komponentov. Zmes sa potom mieša ďalšie dve až štyri minúty, potom sa extruduje do tvaru dutých valcov a suší sa na obsah nižší ako 2 % nezlúčenej vody. Tie sa potom žijajú v tunelovej peci s maximálnou teplotou asi 1500 °C asi 4 hodiny. Nosič je opísaný zložením v tabuľke II a fyzikálnymi vlastnosťami v tabuľke III.

Nosič B:

Nosič B je pripravený podobným spôsobom ako nosič A s tou výnimkou, že je pridaný do zloženia oxid titánu. Nosič je opísaný svojim zložením v tabuľke II a fyzikálnymi vlastnosťami v tabuľke III.

Nosič C:

Nosič C je pripravený podobným spôsobom ako nosič A s tou výnimkou, že nosič neobsahuje zložku alfa oxidu hlinitého vytvorenú spôsobom sól-gél, neobsahuje nukleačnú zložku, t. j. Alfa Alumina #5 pridanú do obsahu nosiča. Nosič je opísaný svojim zložením v tabuľke II a svojimi fyzikálnymi vlastnosťami v tabuľke III.

Nosič D

Nosič D je pripravený podobným spôsobom ako nosič A s tou výnimkou, že nosič neobsahuje zložku alfa oxidu hliníka vytvorenú spôsobom sól-gél, neobsahuje nukleačnú

činidlo, t. j. Alfa Alumina #5 pridané do obsahu nosiča. Nosič je opísaný svojim zložením v tabuľke II a svojimi fyzikálnymi vlastnosťami v tabuľke III.

Tabuľka II

	Nosič A %hmotn.	Nosič B %hmotn.	Nosič C %hmotn.	Nosič D %hmotn.
Alfa Alumina # 1 ^{1,2}	46,6	46,6	nie je	98,8
Alfa Alumina # 2 ^{1,3}	28,0	28,0	nie je	nie je
Alfa Alumina # 3 ^{1,4}	nie je	nie je	74	-
Alfa Alumina # 4 ^{1,5}	nie je	nie je	25	-
Alfa Alumina # 5 (nukleačné čin. ^{1,6})	0,9	0,9	nie je	nie je
TiO ₂ ¹	nie je	0,2	nie je	nie je
ZrO ₂ ¹	nie je	nie je	nie je	1
Gibbsit ^{1,7}	18,7	18,7	nie je	nie je
Bohmit ^{1,8}	4,5	4,5	nie je	nie je
Keramické spojivo ^{1,9,11,12}	1,3	1,3	1,0	0,2
Organ. vypaľov. činidlo ¹⁰	11,0	11,0	30	28
Vazelína ¹⁰	5,0	5,0	5	5
Kyselina boritá ¹⁰	0,15	0,15	0,1	0,1
Voda (na extrudovateľnosť) ¹³	asi 30	asi 30	asi 30	

¹ Označujú „keramické zložky“ a udané percentá sú vzťahnuté na 100 % keramických zložiek

² „Alfa Alumina # 1“ je alfa oxid hlinitý so strednou veľkosťou častíc od 3 do 3,4 μm, BET špecifický povrch od 0,9 do 1,4 m²/g, veľkosť kryštálov od 1,6 do 2,2 μm a obsah sódy od 0,02 % do 0,06 %.

³ „Alfa Alumina # 2“ je alfa oxid hlinitý so strednou veľkosťou častíc od 4,0 do 8,0 μm, špecifický povrch od 3,0 do 5,0 m²/g, veľkosť kryštálov od 0,4 do 0,8 μm a obsah vody od 0,1 % do 0,3 %.

⁴ „Alfa Alumina # 3“ je alfa oxid hlinitý so strednou veľkosťou častíc od 3,6 do 4,2 μm, BET špecifický povrch od 0,8 do 1,0 m²/g, veľkosť kryštálov od 3 do 4 μm a obsah sódy od 0,05 %.

⁵ „Alfa Alumina # 4“ je alfa oxid hlinitý so strednou veľkosťou častíc od 2,5 do 3,5 μm, BET špecifický povrch od 3 do 4 m²/g, veľkosť kryštálov od 3 do 4 μm a obsah sódy od 0,1 %.

⁶ „Alfa Alumina # 5“ je alfa oxid hlinitý, ktorý bol použitý ako nukleačný zárodek pre gibbsit a bohmit, prekurzory alfa oxidu hlinitého. Ich stredná veľkosť častíc je menšia ako 0,1 μm.

⁷ Stredná veľkosť častíc gibbsitu je od 4,0 do 20 μm.

⁸ Bohmit je dispergovaný ako sól.

⁹ Keramické spojivo nosičov A a B obsahuje zložky, vyjadrené ako oxidy, v nasledujúcich priemerných hodnotách: 60 % hmotn. oxidu kremičitého, 29 % hmotn. oxidu hlinitého, 3 % hmotn. oxidu vápenatého, 2 % oxidu horečnatého, 4 % hmotn. oxidov alkalických kovov a menej ako 1 % z oxidov železitých a titánu.

¹⁰ Percentá sú vzťahnuté na celkovú hmotnosť keramických zložiek.

¹¹ Keramické spojivo pre nosič C obsahuje zložky, vyjadrené ako oxidy, v nasledujúcich priemerných hodnotách¹⁰: 67 % hmotn. oxidu kremičitého, 30 % hmotn. oxidu hlinitého, asi 1 % z oxidu železitého a titánu a stopy alkalického kovu a kovov alkalických zemin.

¹² Keramické spojivo použité pre nosič D je kremičitan vápenatý.

¹³ Percentá sú vzťahnuté na celkovú hmotnosť pevných látok.

Tabuľka III
Vlastnosti nosiča

	Nosič A	Nosič B	Nosič C	Nosič D
Absorpcia vody, % ¹	44,5	38,3	46,4	41,5
Hustota uloženia, kg/liter	0,737	0,815	0,720	0,774
Pevnosť tlaku, kg ³	6,350	6,758	7,711	9,979
Špecifický povrch, m ² /g ⁴	0,97	1,01	0,51	0,50
Vyluhovateľná kyselina, ppm				
Na	217	350	42	50,5
K	80	76	30	41
Ca	189	149	n. a.	850
Al	520	579	n. a.	534
TiO ₂ , %	nie je	0,2	nie je	nie je
Vypaľovacia teplota, °C	1480	1450	1420	1390

¹ „Absorpcia vody“ je hodnota vzrastu hmotnosti nosiča po jeho ponorení do vody a odvážení

² „Hustota uloženia“ je hustota usadeného uloženia stanovenej ASTM D-4699-87, modifikovaná použitím valca s vnútorným priemerom 88 mm a s dĺžkou 45,7, alebo ekvivalentom.

³ „Pevnosť v tlaku“ sa meria modelom 50-OP „Compton Tensile Tester“.

⁴ „Špecifický povrch“ je BET špecifický povrch zmeraný použitím dusíka alebo kryptónu ako adsorbátu.

Príprava katalyzátora

Nasledujúce ilustratívne príklady opisujú charakteristické techniky prípravy pri výrobe katalyzátorov v predloženej výnáleze (katalyzátory A, B, C, D a F) a v porovnávacích katalyzátoroch (Porovnávacie katalyzátory E a G) a typické spôsoby merania vlastností týchto katalyzátorov.

Časť A: Príprava zásobného roztoku oxalát strieborný/etyléndiamín na použitie pri príprave katalyzátora:

1. Rozpustí sa 415 g činidla typu hydroxid sodný v 2340 ml deionizovanej vody. Teplota je nastavená na 50 °C.
2. 1699 g dusičnanu strieborného vysokej čistoty sa rozpustí v 2100 ml deionizovanej vody. Teplota sa udržiava na 50 °C.
3. Pomaly sa pridáva roztok hydroxidu sodného do roztoku dusičnanu strieborného za miešania a udržiavania teploty 50 °C. Mieša sa 15 minút po ukončení prídavku, potom sa znižuje teplota na 40 °C.
4. Vložia sa čisté filtračné tyčinky a odoberie sa toľko vody, koľko je možné zo zrazeniny vzniknutej v kroku (3), aby sa odstránili sodné a dusičnanové ióny. Zmeria sa vo-

divosť odobranej vody a späť sa dodá toľko čistej deionizovanej vody, koľko bolo odobrané filtračnými tyčinkami. Mieša sa 15 minút pri 40 °C. Tento postup sa opakuje, kým je vodivosť odobranej vody menšia ako 90 μmho/cm. Potom sa pridá späť 1500 ml deionizovanej vody.

5. Pridá sa 630 g dihydrátu kyseliny šťaveľovej vysokej čistoty v približne 100 gramových dieloch. Teplota sa udržiava na 40 °C a zmes sa dôkladne mieša. Pomaly sa pridá posledná časť dihydrátu kyseliny šťaveľovej a zaznamenáva sa pH, či neklesá pod pH 7,8.

6. Zo zmesi sa odstráni toľko vody, koľko je možné s použitím čistých filtračných tyčiniek, aby vznikla vysoko koncentrovaná suspenzia obsahujúca striebro. Kaša šťaveľanu strieborného sa ochladí na 30 °C.

7. Pridá sa 699 g 92 % hmotnostných etyléndiamínu (8 % deionizovanej vody). Pri pridávaní nesmie teplota prekročiť 30 °C.

Uvedeným spôsobom sa získa roztok obsahujúci približne 27 až 33 % hmotnostných striebra, ktorý je „zásobným roztokom“ použitým pri príprave katalyzátorov A, B, C, D a F a porovnávacích katalyzátorov E a G.

Časť B: Príprava impregnačných roztokov

Pre katalyzátor A:

161,3 G zásobného strieborného roztoku s relatívnou hustotou 1,543 sa rozpustí so 4,2 g vody a 13,5 g monoetanolamínu. 0,0350 g NH₄F sa rozpustí v 2 ml vody a pridá sa do roztoku striebra. CsOH (50 % roztok vo vode) v množstve 0,1367 g sa pridá do 60 g rozpusteného strieborného roztoku a získaná zmes sa použije na impregnáciu nosiča.

Pre katalyzátor B:

175,4 G zásobného strieborného roztoku s relatívnou hustotou 1,53 sa rozpustí s 3,6 g vody. 0,0387 g NH₄F sa rozpustí v 2 cc vody a pridá sa do roztoku striebra. CsOH (50 % roztok vo vode) v množstve 0,1536 g sa pridá do 60 g rozpusteného strieborného roztoku a získaná zmes sa použije na impregnáciu nosiča.

Pre katalyzátor C:

165,3 G zásobného strieborného roztoku s relatívnou hustotou 1,55 sa rozpustí so 13,9 g monoetanolamínu. 0,0426 g NH₄F sa rozpustí v 2,5 g vody a pridá sa do roztoku striebra. CsOH (50 % roztok vo vode) v množstve 0,1406 g sa pridá do 60 g rozpusteného strieborného roztoku a získaná zmes sa použije na impregnáciu nosiča.

Pre katalyzátor D:

161,2 G zásobného strieborného roztoku s relatívnou hustotou 1,555 sa rozpustí v 17,8 g vody. 0,0868 g (NH₄)ReO₄ sa rozpustí v 2 cc zmesi vody/EDA (50/50 hmotn.) a pridá sa do roztoku striebra. CsOH (50 % roztok vo vode) v množstve 0,1743 g sa pridá do 60 g rozpusteného strieborného roztoku a získaná zmes sa použije na impregnáciu nosiča.

Pre porovnávacie katalyzátor E:

129,7 G zásobného strieborného roztoku obsahujúceho 29,7 % Ag sa rozpustí so 14 g vody a 6,3 g monoetanolamínu. 0,0285 g NH₄F sa rozpustí v 2 ml vody a pridá sa do roztoku striebra. CsOH (50 % roztok vo vode) v množstve 0,0582 g sa pridá do 50 g rozpusteného strieborného roztoku a získaná zmes sa použije na impregnáciu nosiča.

Pre katalyzátor F:

168,1 g zásobného strieborného roztoku s relatívnou hustotou 1,546 sa rozpustí s 10,9 g vody. 0,1442 g

(NH_4) ReO_4 , 0,0704 g $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,303 g LiNO_3 sa rozpustí v približne 2,0 ml zmesi etyléndiamín/voda (50/50 hmotn.) a pridá sa do roztoku striebra. CsOH (50 % roztok vo vode) v množstve 0,1985 g sa pridá do 50 g rozpusteného strieborného roztoku a získaná zmes sa použije na impregnáciu nosiča.

Pre porovnávací katalyzátor G:

101 g zásobného strieborného roztoku s relatívnou hustotou 1,558 sa rozpustí s 12,9 g vody. 0,0766 g (NH_4) ReO_4 , 0,0374 g $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,1616 g LiNO_3 sa rozpustí približne v 2 ml zmesi etyléndiamín/voda (50/50 hmotn.) a pridá sa do roztoku striebra. CsOH (50 % roztok vo vode) v množstve 0,111 g sa pridá do 50 g rozpusteného strieborného roztoku a získaná zmes sa použije na impregnáciu nosiča.

Časť C: Impregnácia katalyzátora a vytvrdzovanie
Katalyzátor A:

Približne 30 g nosiča (opísaného v tabuľkách II a III) je uložený počas 3 minút pri izbovej teplote pri vakuu 25 mm. Potom sa zavedie približne 50 až 60 g aditívneho impregnačného roztoku (ako je opísaný v časti B v „Katalyzátore A“) na ponorenie nosiča a vakuom je udržiavané na 25 mm počas ďalších 3 minút. Na konci tohto času sa vakuom zruší a prebytok impregnačného roztoku sa odstráni z nosiča na centrifúge počas 2 minút pri 500 otáčkach za minútu. Ak je impregnačný roztok pripravený bez monoetanolamínu, potom je impregnovaný nosič vytvrdený nepretržitým trepaním v prúde 850 litrov/hod vzduchu prúdiaceho prierezom o ploche približne 19,4 - 32,3 cm^2 pri teplote 240 - 270 °C v rozsahu od 3 do 6 minút. Ak je uvedený monoetanolamín prítomný v impregnačnom roztoku, potom je impregnovaný nosič vytvrdený nepretržitým trepaním v prúde 850 litrov/hod vzduchu pri teplote 250 - 270 °C počas 4 - 8 minút. Vytvrdený katalyzátor je potom pripravený na testovanie.

Vlastnosti katalyzátora A sú uvedené v nasledujúcej tabuľke IV.

Katalyzátor B:

Katalyzátor B sa pripraví rovnakým spôsobom ako katalyzátor A, s tým rozdielom, že ako nosič je použitý nosič pre katalyzátor B a použitý impregnačný roztok je opísaný v časti B pod označením „Pre katalyzátor B“. Vlastnosti katalyzátora B sú uvedené v nasledujúcej tabuľke IV.

Katalyzátor C:

Katalyzátor C sa pripraví technikou dvojitej impregnácie. V tomto spôsobe sa impregnuje 120 g katalyzátorového nosiča s 240 g strieborného zásobného roztoku s relatívnou hustotou 1,555. Impregnovaný nosič sa suší/praží, aby sa rozložili strieborné soli na kovové striebro. Vodný objem pórov sa stanoví po prvej impregnácii a použije sa pri výpočte koncentrácií dopantu. Druhá impregnácia sa uskutočňuje impregnačným roztokom opísaným v časti B pod označením „Pre katalyzátor C“. Katalyzátor je vytvrdený za podobných podmienok už opísaných. Vlastnosti katalyzátora C sú opísané v nasledujúcej tabuľke IV.

Katalyzátor D:

Približne 30 g nosiča (opísaného v tabuľkách II a III) je uložený na 3 minúty pri izbovej teplote pri vakuu 25 mm. Potom sa zavedie približne 50 až 60 g aditívneho impregnačného roztoku (ako je opísaný v časti B pod označením „Pre katalyzátor D“) na ponorenie nosiča a vakuom je udržiavané na 25 mm počas ďalších 3 minút. Na konci tohto času sa vakuom zruší a prebytok impregnačného

roztoku sa odstráni z nosiča na centrifúge počas 2 minút pri 500 otáčkach za minútu. Ak je impregnačný roztok pripravený bez monoetanolamínu, potom je impregnovaný nosič vytvrdený nepretržitým trepaním v prúde 850 litrov/hod vzduchu prúdiaceho prierezom s plochou približne 19,4 až 32,3 cm^2 za teploty 240 - 270 °C počas 3 - 6 minút. Ak je uvedený monoetanolamín prítomný v impregnačnom roztoku, potom je impregnovaný nosič vytvrdený nepretržitým trepaním v prúde 850 litrov/hod vzduchu pri teplote 250 až 270 °C počas 4 - 8 minút. Vytvrdený katalyzátor je potom pripravený na testovanie. Vlastnosti katalyzátora D sú uvedené v nasledujúcej tabuľke IV.

Porovnávací katalyzátor E:

Porovnávací katalyzátor sa pripraví rovnakým spôsobom ako katalyzátor A s tou výnimkou, že namiesto nosičového katalyzátora A sa použije nosičový katalyzátor C a použije sa impregnačný roztok opísaný v časti B ako „Pre porovnávací katalyzátor E“. Vlastnosti porovnávacieho katalyzátora E sú opísané v nasledujúcej tabuľke IV.

Katalyzátor F:

Katalyzátor F sa pripraví rovnakým spôsobom ako katalyzátor D s tým rozdielom, že sa použije katalyzátorový nosič B namiesto katalyzátorového nosiča A a impregnačný roztok opísaný v časti B ako „Pre katalyzátor F“. Vlastnosti katalyzátora F sú opísané v nasledujúcej tabuľke IV.

Porovnávací katalyzátor G:

Porovnávací katalyzátor G sa pripraví rovnakým spôsobom ako katalyzátor D s tým rozdielom, že katalyzátorový nosič D sa použije namiesto katalyzátorového nosiča A a použitý impregnačný roztok je opísaný v časti B ako „Pre porovnávací katalyzátor G“. Vlastnosti porovnávacieho katalyzátora G sú opísané v nasledujúcej tabuľke IV.

Tabuľka IV

Zloženie katalyzátora

	Ag, hmotn. %	Cs, ppm	Re, ppm
Katalyzátor A	14,5	596	nie je
Katalyzátor B	14,5	601	nie je
Katalyzátor C	26,6	500	nie je
Katalyzátor D	14,5	752	186
Porovnávací katalyzátor E	14,5	285	nie je
Katalyzátor F	13,5	699	279
Porovnávací katalyzátor G	13,2	493	279

Okamžitý obsah striebra v katalyzátore môže byť stanovený akýmkoľvek štandardným známym spôsobom. Okamžitá hladina cézia v katalyzátore môže byť stanovená použitím zásobného roztoku hydroxidu cézneho, ktorý bol označený rádioaktívnym izotopom cézia pri príprave katalyzátora. Obsah cézia v katalyzátore môže byť stanovený zmeraním rádioaktivity katalyzátora. Alternatívne môže byť stanovený obsah cézia v katalyzátore vylúhovaním katalyzátora vriacou deionizovanou vodou. Pri tejto extrakcii je cézium, rovnako ako ďalšie alkalické kovy, stanovené extrakciou z katalyzátora varom 10 gramov celého katalyzátora v 20 mililitroch vody počas 5 minút, čo sa dvakrát opakuje a spojením uvedenej extrakcie so stanovením množstva prítomného alkalického kovu porovnaním so štandardným roztokom referenčného alkalického kovu pomocou atómovej absorpčnej spektroskopie (použitý „Varian Techtron Model 1200 alebo podobný“).

Časť D: Štandardný mikroreaktorový test katalyzátora

Podmienky/Spôsob

A. Pre katalyzátory A, B, C a porovnávací katalyzátor E:

1 až 3 gramy drveného katalyzátora na 0,841 až 0,595 mm (20 - 30 mesh) sa umiestni do rúrky tvaru U z nehrdzavejúcej ocele. U rúrka je umiestnená do taveninového kúpeľa kovu (tepelné médium) a konce sú spojené s plynovou prietokovou sústavou. Hmotnosť použitého katalyzátora a vstupná rýchlosť prietokového plynu sú nastavené na dosiahnutie hodinovej priestorovej rýchlosti plynu 6 800. Výstupný tlak plynu je 1 550 kPa.

Zmes plynu prechádzajúca cez katalyzátorové lôžko (pri jednotlivom priechode) počas vstupného testovacieho behu (zahŕňajúceho štart) pozostáva z 25 % etylénu, 7 % kyslíka, 5 % oxidu uhličitého, 1,25 až 5 ppmv etylchloridu s rovnováhou dusík/argón.

Otvárací postup tvorí postupný vzrast teploty od 180 °C do 230 °C v nasledujúcich fázach: 1 hodina pri 180 °C, 1 hodina pri 190 °C, 1 hodina pri 200 °C, 1 hodina pri 210 °C, 1 hodina pri 220 °C, 2 hodiny pri 220 °C, 2 hodiny pri 225 °C, 2 hodiny pri 230 °C a potom je teplota udržiavaná na zabezpečenie 1,5 % etylénoxidu na výstupe z reaktora. Selektivita katalyzátora (S_{1,5}) a aktivita katalyzátora (T_{1,5}) boli merané za týchto podmienok.

Na zabezpečenie dôležitých porovnaní uskutočnení katalyzátorov, testovaných v rozdielnom čase boli katalyzátory A, B, C a porovnávací katalyzátor E testované súčasne so štandardným referenčným katalyzátorom, ktorý mal S_{1,5} = 81,7 % a T_{1,5} = 235 °C.

Katalyzátory A, B, C a porovnávací katalyzátor E boli testované uvedenými postupmi a získané výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke V.

B. Pre katalyzátor D:

Katalyzátor D bol testovaný za podobných podmienok, ako sú opísané pre katalyzátory A, B, C a porovnávací katalyzátor E, vynímajúc podmienky otváracieho postupu. Tie sú nasledovné: Teplota iniciačného reaktora (tepelné médium) je 225 °C. Po 3 hodinách pod dusíkom pri tejto iniciačnej teplote sa zvýši teplota na 235 °C na 1 hodinu, nasleduje 245 °C na 1 hodinu. Potom je teplota udržiavaná k 1,5 % etylénoxidu na výstupe z reaktora. Výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke V.

Tabuľka V

Uskutočnenie katalyzátora

	S _{1,5} , %	T _{1,5} , °C
Katalyzátor A	82,0	226
Katalyzátor B	82,9	217
Katalyzátor C	82,0	220
Katalyzátor D	84,0	233
Porovnávací katalyzátor E	81,2	230

Ako je vidieť z tabuľky V, je iniciačná selektivita katalyzátorov A, B, C a D lepšia ako iniciačná selektivita porovnávacieho katalyzátora E. Ďalej je tiež zrejmé, že iniciačná aktivita katalyzátorov A, B a C je lepšia ako iniciačná aktivita porovnávacieho katalyzátora E.

C. Pre katalyzátor F a porovnávací katalyzátor G:

3 až 5 gramov drveného katalyzátora (14 - 20 mesh) sa umiestni do rúrky tvaru U z nehrdzavejúcej ocele s priemerom 1/4 inch (palec = 2,54 cm). U rúrka je umiestnená do taveninového kúpeľa kovu (tepelné médium) a konce sú spojené s plynovou prietokovou sústavou. Hmotnosť pou-

žitého katalyzátora a vstupná rýchlosť prietokového plynu sú nastavené na dosiahnutie hodinovej priestorovej rýchlosti plynu 3 300. Výstupný tlak plynu je 210 psig.

Zmes plynu prechádzajúca cez katalyzátorové lôžko (pri jednotlivom priechode) počas vstupného testovacieho behu (zahŕňajúceho štart) pozostáva z 30 % etylénu, 8,5 % kyslíka, 5 % oxidu uhličitého, 1,5 až 5 ppmv etylchloridu s rovnováhou dusík/argón.

Skôr ako sú katalyzátory kontaktované s plynmi reaktantu, sú úplne čerstvé katalyzátory typicky predbežne spracované s dusíkovým plynom pri 225 °C v priebehu 3 hodín, katalyzátory staršie, ale nevyčerpané, v priebehu 24 hodín a dlhšie.

Iniciačná teplota reaktora (tepelné médium) je 225 °C. Po 1 hodine pri tejto iniciačnej teplote sa teplota zvýši na 235 °C, po jednej hodine nasleduje 245 °C. Teplota je potom udržiavaná na dosiahnutie konštantnej konverzie kyslíka 40 % (T₄₀). Koncentrácia moderátora je menená po 4 až 24 hodinách pre každú hladinu, aby sa stanovila optimálna koncentrácia moderátora, zvyčajne sú získané pri T₄₀ a S₄₀, zaznamenané v tabuľke V, pričom katalyzátor bol v prúde po celých 24 hodín. Malé rozdiely, spôsobené zložením vstupného plynu, rýchlosťou prúdu plynu a kalibráciou analytických prístrojov použitých na stanovenie zloženia plynu na vstupe i výstupe, môžu nepatrne meniť nameranú selektivitu a aktivitu daných katalyzátorov medzi jednotlivými testami.

Na zabezpečenie dôležitých porovnaní uskutočnení katalyzátorov, testovaných v rozdielnom čase, boli všetky katalyzátory, uvedené v príkladoch uskutočnenia, testované súčasne so štandardným referenčným katalyzátorom, ktorý mal S₄₀ = 81,0 % a T₄₀ = 230 °C.

Katalyzátor F a porovnávací katalyzátor G boli testované uvedenými spôsobmi. Výsledky sú zaznamenané v nasledujúcej tabuľke VI.

Tabuľka VI

Uskutočnenie katalyzátora

	S ₄₀ , %	T ₄₀ , °C
Katalyzátor F	87,2	249
Porovnávací katalyzátor G	86,5	262

Ako je zrejmé z tabuľky VI, je iniciačná selektivita a iniciačná aktivita katalyzátora F lepšia ako iniciačná selektivita a iniciačná aktivita porovnávacieho katalyzátora G.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Katalyzátor vhodný na epoxidáciu v parnej fáze olefinov bez alylového vodíka, najmä etylénu s kyslíkom, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že katalyzátor obsahuje katalyticky účinné množstvo striebra a promótujúce množstvo alkalického kovu, umiestneného na nosiči s pevnosťou v tlaku najmenej 2,3 kg a hustotou usadzovanej náplne najmenej 0,48 kg/liter, ktorý obsahuje prvú a druhú zložku alfa oxidu hlinitého, s prvou zložkou alfa oxidu hlinitého vo forme častíc so strednou veľkosťou kryštálov od 0,4 do 4 μm, tvoriacu od 95 % do 40 % z celkovej hmotnosti alfa oxidu hlinitého v nosiči a druhú zložku alfa oxidu hlinitého, vytvorenú *in situ* spôsobom sól-gél a zabezpečujúcu rovnováhu alfa oxidu hlinitého v nosiči.

2. Katalyzátor podľa nároku 1, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že v nosiči prvá zložka alfa oxidu hlinitého obsahuje prvý komponent a druhý komponent, pričom prvý komponent tvorí od 10 % do 90 % hmotnosti prvej zložky

vo forme častíc so strednou veľkosťou častíc od 2,5 do 4 μm a s priemernou veľkosťou kryštálov od 1,5 do 2,5 μm a druhý komponent poskytuje od 90 % do 10 % hmotnosti prvej zložky vo forme častíc so strednou veľkosťou častíc od 4 do 10 μm a s priemernou veľkosťou kryštálov od 0,4 do 0,8 μm .

3. Katalyzátor podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že druhá zložka alfa oxidu hlinitého v nosiči je vytvorená naočkovaným sôl-gél spôsobom.

4. Katalyzátor podľa nároku 3, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že je sôl-gél oxid hlinitý v nosiči naočkovaný účinným množstvom častíc sub- μm , veľkosti zárodočného kryštálu alfa oxidu hlinitého.

5. Katalyzátor podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že nosič ďalej obsahuje od 0,05 % do 1 % hmotnostného oxidu titánu, vzťahnuté na hmotnosť oxidu hlinitého v nosiči.

6. Katalyzátor podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že nosič má objem pórov od 0,3 do 0,6 ml/g.

7. Katalyzátor podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že nosič ďalej obsahuje keramický spojivový materiál v množstve od 1 % do 3 % hmotnosti zložiek oxidu hlinitého, vyjadrených ako alfa oxid hlinitý.

8. Katalyzátor podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že je obsah striebra od 1 do 40 %, alkalického kovu v rozsahu od 10 do 3000 častí na milión, vyjadrené ako kov, z hmotnosti celkového katalyzátora.

9. Katalyzátor podľa nároku 8, vyznačujúci sa tým, že je promótor uvedeného alkalického kovu vybraný zo skupiny zloženej z draslíka, rubídia, cézia, lítia a ich zmesí.

10. Katalyzátor podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že katalyzátor prídavne obsahuje promótujuce množstvo rénia.

11. Katalyzátor podľa nároku 10, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že katalyzátor prídavne obsahuje ko-promótor rénia, vybraný zo skupiny zloženej zo síry, molybdénu, volfrámu, chrómu a ich zmesí.

12. Spôsob prípravy katalyzátorového nosiča podľa nároku 11, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že zahŕňa kroky

a) vytvorenie zmesi obsahujúcej:

- i) najmenej jednu zložku alfa oxidu hlinitého so strednou veľkosťou častíc od 3 do 8 μm a strednej veľkosti kryštálov od 0,4 do 4 μm ,
- ii) hydratovaný prekurzor alfa oxidu hlinitého (sôl a/alebo gél) v množstve dostatočnom zabezpečiť od 5 % do 60 % hmotnostných celkovej hmotnosti alfa oxidu hlinitého v katalyzátorovom nosiči,
- iii) od 5 % do 40 %, vzťahnuté na hmotnosť alfa oxidu hlinitého, vypaľovacej hmoty a
- iv) vodu v dostatočnom množstve na extrudovanie uvedenej zmesi,

b) vytlačanie zmesi na požadované tvary a

c) žiňanie k premene prekurzora alfa oxidu hlinitého na alfa oxid hlinitý tak, aby vznikol katalyzátorový nosič, v ktorom sú častice alfa oxidu hlinitého so strednou veľkosťou od 3 do 8 μm a veľkosti kryštálov od 0,4 do 4 μm rozptýlené v matrici alfa oxidu hlinitého odvodené od prekurzora.

13. Spôsob podľa nároku 12, vyznačujúci sa tým, že prekurzor alfa oxidu hlinitého v nosiči obsahuje bôhmit.

14. Spôsob podľa nároku 12, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že prekurzor alfa oxidu hlinitého v nosiči ďalej obsahuje trihydrát oxidu hlinitého.

15. Spôsob podľa nároku 12, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že je prekurzor alfa oxidu hlinitého v nosiči naočkovaný časticami alfa oxidu hlinitého o sub- μm veľ-

kosti v množstve od 0,2 % do 5 % hmotnostných, vzťahnuté na celkovú hmotnosť oxidu hlinitého a merané ako alfa oxid hlinitý.

16. Spôsob podľa nároku 12, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa pridá do extrudovanej zmesi od 0,5 % do 1 % hmotnostného oxidu titánu, vzťahnuté na celkovú hmotnosť oxidu hlinitého v zložení vyjadreného ako alfa oxid hlinitý.

17. Spôsob podľa nároku 12, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa keramický spojivový materiál pridá do extrudovateľnej zmesi v množstve od 1 % do 3 % z hmotnosti zložiek oxidu hlinitého, vyjadreného ako alfa oxid hlinitý v zmesi.

Koniec dokumentu
