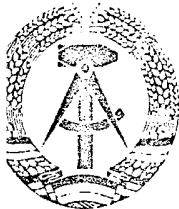


(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Ausschliessungspatent

ISSN 0433-6461

(11)

0151 878

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

Int.Cl.³ 3(51) B 01 J 23/66

C 07 D301/10

C 07 D303/04

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP B 01 J/ 219 762	(22) 19.03.80	(44) 11.11.81
(31) 021727;116292	(32) 20.03.79;13.02.80	(33) US;US

(71) UNION CARBIDE CORPORATION NEW YORK/US;US;
(72) BHASIN, MADAN; ELLGEN, PAUL; HENDRIX, CHARLES;US;
(73) UNION CARBIDE CORPORATION, NEW YORK;US;
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN 1020 BERLIN WALLSTR.23/24

(54) TRAEGERKATALYSATOR AUS SILBER

(57) Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Silbertraegerkatalysator fuer die Herstellung von Ethylenoxid sowie auf ein Verfahren zur Herstellung solcher Katalysatoren und ein Verfahren zur Gewinnung von Ethylenoxid mit solchen Katalysatoren. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens, mit dem ein synergistischer Effekt bezueglich der Ethylenoxidselektivitaet erreicht und der Wirkungsgrad des Verfahrens verbessert wird. Erfindungsgemaess enthaelt der neue Silbertraegerkatalysator eine Kombination aus (a) Zesium und (b)wenigstens einem anderen Alkalimetall unter Auswahl aus der Gruppe, bestehend aus Lithium, Natrium, Kalium und Rubidium. Diese Kombination umfasst (a) und (b) in solchen Mengenanteilen in bezug auf die Menge des Silbers darin, die ausreichen, um den Wirkungsgrad der Herstellung von Ethylenoxid auf einen Wert zu vergroessern, der ueber den Wirkungsgraden liegt, die im Rahmen der allgemeinen Arbeitsbedingungen mit Hilfe der bekannten Katalysatoren erhalten werden, die entweder nur die betreffende Menge von (a) oder nur die betreffende Menge von (b) enthalten. -Figur-

Berlin, 8. 10. 1980
AP B 07 J / 219 762
57 155 18

219762 - 1-

Trägerkatalysator aus Silber

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Silberkatalysatoren, ihre Herstellung und ihre Verwendung bei der Fabrikation von Ethylenoxid.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Ethylenoxid durch die Umsetzung von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen mit Ethylen in Gegenwart eines Silberkatalysators stellt ein altes und sehr gut entwickeltes Verfahren dar. Beispielsweise beschreibt die US-PS 2 040 782 vom 12. Mai 1936 die Herstellung von Ethylenoxid durch die Umsetzung von Sauerstoff mit Ethylen in Gegenwart von Silberkatalysatoren, die eine Klasse der Metallaktivatoren enthalten. Bei der unveränderten Neuausgabe der US-PS 20 370 vom 18. Mai 1937 beschreibt Leforte, daß die Bildung von Olefinoxiden bewirkt werden kann, indem die Olefine dazu gebracht werden, sich direkt mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart eines Silberkatalysators zu vereinigen. Von diesem Zeitpunkt an hat die frühere Technik ihre Bemühungen darauf konzentriert, den Wirkungsgrad des Katalysators bei der Fabrikation von Ethylenoxid zu verbessern.

Bei der Charakterisierung der vorliegenden Erfindung werden die Ausdrücke "Umwandlung", "Selektivität" und "Ausbeute" so benutzt, wie sie in der US-PS 3 420 784 vom 7. Januar 1969 in der Spalte 3 in den Zeilen 24 - 35 einschließlich definiert sind. Diese Definition der "Selektivität" stimmt mit derjenigen überein, wie sie in der

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 2 -

US-PS 2 766 261 in Spalte 6 in den Zeilen 5 - 22 sowie in dem US-PS 3 144 916 in den Zeilen 58 - 61 beschrieben ist. Die Definitionen für "Ausbeute" und "Umwandlung" weisen auf diesem Gebiet der Technik unterschiedliche Bedeutungen auf und sind nicht gemäß der Definition zu benutzen, zum Beispiel in der weiter oben erwähnten US-PS 2 766 261. Die Ausdrücke "Wirkungsgrad" und "Selektivität", wie sie in der vorliegenden Beschreibung und in den Punkten des Erfindungsanspruches verwendet werden, werden als synonym aufgefaßt.

Seit ihrem Anfangsstadium der Entwicklung haben die Silberkatalysatoren, von denen bei der Herstellung von Ethylenoxid Gebrauch gemacht wird, signifikante Änderungen erfahren. Wie auf diesem Gebiet der Technik berichtet wird, wurden die Silberteilchen zunächst auf Trägermaterialien aufgebracht, wobei wenig Aufmerksamkeit den Trägereigenschaften, wie etwa der wirksamen Oberfläche, dem Porenvolumen und der chemischen Reaktionsträgheit, geschenkt wurde. Im Rahmen der weiteren Entwicklungen auf diesem Gebiet der Technik gelangte man zu speziellen Technologien in bezug auf die Trägersubstanzen oder Trägermaterialien, die das Silber enthielten, wobei größere Wirksamkeiten für die Umsetzung des Ethylens mit Sauerstoff zur Herstellung von Ethylenoxid erzielt wurden. Heutzutage entsprechen die meisten Trägersubstanzen für die Silberkatalysatoren homogenen, aus einzelnen Feststoffteilchen bestehenden Materialien, die in das Innere eines Umsetzers eingebracht werden können, wobei die Möglichkeit besteht, daß die Reaktionsgase und die gasförmigen Produkte der Reaktion in diese homogenen Feststoffteilchen eindringen und sich um diese Teilchen herumbewegen können, um durch den Umsetzer hindurchzulaufen und wiedergewonnen zu werden. Die Gestalt der Trägersubstanz stellt einen veränderlichen Faktor dar, und die ausgewählte besondere Gestalt ist für den verwendeten Umsetzer, für die geforderte Gasströmung und

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

2 1 9 7 6 2 - 3 -

für die wirksame Oberfläche charakteristisch. Hierbei handelt es sich um Merkmale für die Optimierung der Reaktion, wobei andere Faktoren ebenfalls berücksichtigt werden.

Die Trägermaterialien, die verwendet worden sind, sind typischerweise aus anorganischen Stoffen gewonnen, im allgemeinen verfügen sie über eine mineralische Beschaffenheit. In den meisten Fällen besteht die bevorzugte Trägersubstanz aus Alpha-Aluminiumoxid, wie es in der Patentliteratur beschrieben worden ist; siehe hierzu beispielsweise die US-PS 2 294 383, 3 172 893, 3 332 887, 3 423 328 und 3 563 914.

Das Silber, das auf diese Trägersubstanzen aufgebracht wird, liegt typischerweise in Form von kleinen Teilchen vor. Die Patentliteratur zeigt, daß die Größe des Silbers einen Faktor im Rahmen der Wirksamkeit des Katalysators darstellt, und in den meisten Fällen wird das aus feinen Teilchen bestehende Silber unter Verwendung der Standardverfahren auf diesem Gebiet der Technik gewonnen; siehe hierzu beispielsweise die US-PS 2 554 459, 2 831 870, 3 423 328, die spezifizieren, daß Silberteilchen mit einer Teilchengröße von 150 bis 400 Å verwendet werden, die US-PS 3 702 259 beschreibt ein Fertigungsverfahren für die Gewinnung von Silberteilchen mit einem Durchmesser kleiner als 1 μ m, und die US-PS 3 758 418 beschreibt Silberteilchen mit einem Durchmesser kleiner als 1000 Å.

Das Aufbringen des Silbers auf die Trägersubstanz kann durch eine Reihe von technischen Verfahren erzielt werden, aber die beiden Techniken, von denen am häufigsten Gebrauch gemacht wird, beinhalten in dem einen Falle das Imprägnieren des Trägers mit einer Silberlösung mit anschließender Wärmebehandlung des imprägnierten Trägers zum Zwecke der Ablagerung des Silbers auf dem Trägermaterial und in dem anderen Falle

219762 - 4 -

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

das Beschichten des Trägers mit dem Silber durch Abscheidung des Silbers oder durch die Vorbildung des Silbers in einer Aufschlämmung derart, daß die Silberteilchen auf dem Träger zur Ablagerung gebracht werden und dabei an der Trägeroberfläche anhaften, wenn die Trägersubstanz oder das Trägermaterial erwärmt wird, um die vorhandenen Flüssigkeiten zu entfernen. Diese unterschiedlichen Verfahren sind in verschiedenen Patentschriften näher erläutert, wie in den US-PS 2 773 844, 3 207 700, 3 501 407 und 3 664 970 (siehe hierzu die GB-PS 754 593) sowie 3 172 893.

Die wirksame Oberfläche, die durch den Träger geliefert wird, ist im Rahmen der Entwicklung der Silberkatalysatoren von erheblichem Interesse gewesen. Beschreibungen der wirksamen Oberfläche der Katalysatoren können in den folgenden Patentschriften angetroffen werden: US-PS 2 766 261 (hier wird beschrieben, daß eine wirksame Oberfläche von 0,002 bis $10 \text{ m}^2/\text{g}$ geeignet ist); US-PS 3 172 893 (hier werden eine Porosität von 35 bis 65 % und ein Porendurchmesser von 80 bis 200 μm geschildert); US-PS 3 725 307 (es handelt sich um eine wirksame Oberfläche kleiner als $1 \text{ m}^2/\text{g}$ und um einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 10 bis 15 μm); US-PS 3 664 970 (hier wird eine Trägersubstanz mit einer Mindestporosität von etwa 30 % benutzt, wobei wenigstens 90 % der Poren Durchmesser im Bereich von 1 bis 30 μm aufweisen und der Durchschnitt dieser Durchmesser im Bereich von 4 bis 10 μm liegt); und US-PS Nr. 3 563 914 (hier handelt es sich um eine Katalysatorträgersubstanz mit einer wirksamen Oberfläche kleiner als $1 \text{ m}^2/\text{g}$, einem Volumen von 0,23 ml/g und einer Teilchengröße zwischen 0,074 und 0,30 mm).

Bei den frühesten Entwicklungen der Silberkatalysatoren für die Herstellung von Ethylenoxid ist bestimmt worden, daß eine Reihe von Metallen, wenn sie in einer Kombination mit

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 5 -

dem Silber vorliegen, als Aktivatoren des Silberkatalysators wirken könnten. Diese Materialien sind für sich allein genommen keine Katalysatoren, sondern tragen dazu bei, den Prozentsatz oder die Menge des gewonnenen Ethylenoxides zu verbessern. Eines der Probleme bei der Bestimmung, ob diese Metalle als Aktivatoren in Erscheinung treten oder nicht, liegt in der Beschaffenheit der Reaktion selbst. Die Reaktion zwischen dem Sauerstoff und dem Ethylen zur Bildung von Ethylenoxid ist eine in hohem Grade exotherme Reaktion. Noch mehr exotherm als jene Reaktion ist jedoch die Verbrennung des Ethylens oder des Ethylenoxides zu Kohlendioxid. Diese Umsetzungen geschehen simultan, und der kritische Faktor bei der Bestimmung der Wirksamkeit des Gesamtprozesses ist das Maß für die Regelung für diese beiden konkurrierenden Reaktionen. Unvermeidlich könnte ein Material, welches die Produktion von Ethylenoxid verstärkt, ebenfalls als ein solches angesehen werden, das die vollständige Verbrennung des Ethylens zu Ethylenoxid zu Kohlendioxid hemmt. Somit besteht ein Problem in der Weise bei der Definition, ob das Material, welches als Aktivator angesehen wird, in der Tat einem Hemmstoff der Verbrennungsreaktion entspricht. Es ist gut bekannt, daß es Materialien gibt, die, wenn sie der Reaktion zugesetzt werden, zur Bildung einer kleineren Kohlendioxidmenge beitragen. Derartige Materialien werden als Hemmstoffe (Inhibitoren) bezeichnet. Es gibt ebenfalls Materialien, die, wenn sie den Katalysatoren zugesetzt werden, zu einer größeren Menge an Ethylenoxid beitragen. Derartige Materialien werden als Aktivatoren (Promotoren) bezeichnet. Ob nun die letzteren Materialien in Wirklichkeit Hemmstoffe oder Aktivatoren sind, scheint eine unerhebliche Fragestellung zu sein. Was dabei signifikant ist, ist die Aussage, daß das Ergebnis der Reaktion für die Gewinnung des Ethylenoxides vorteilhaft ist. Aus diesem Grunde besteht, wenn es sich um die Bestimmung oder Charakterisierung eines katalytischen Verfahrens für die Erzeugung von Ethylenoxid handelt,

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 6 -

ein signifikanter Faktor, der in jenes Verfahren eingeht oder zur Qualifikation jenes Verfahrens beiträgt, in der Selektivität des Verfahrens zur Herstellung von Ethylenoxid. Dabei ist die Selektivität gemäß der weiter oben angegebenen Definition gemeint.

Die Verwendung von Alkalimetallen als Aktivatoren für die mit Silberkatalysatoren betriebene Herstellung von Ethylenoxid ist auf diesem Gebiet der Technik außerordentlich gut bekannt. In der US-PS 2 177 361 vom Oktober 1939 ist ein Hinweis auf die Verwendung von Alkalimetallen in Silberkatalysatoren zu finden. Die US-PS 2 238 471 beschreibt, daß das Lithium als Aktivator sehr gut zu verwenden ist, daß aber Kalium und Zäsimum für unerwünscht angesehen werden. Die Beispiele jener Patentschrift verwenden im wesentlichen 10 Masse-% an Kaliumhydroxid oder Zäsimumhydroxid in bezug auf das Silberoxid, von dem bei der Herstellung des Katalysators Gebrauch gemacht wird. Später wird in der US-PS 2 404 438 festgestellt, daß Natrium und Lithium wirksame Aktivatoren für diese Reaktion sind. Im wesentlichen dieselben Aussagen finden sich in der US-PS 2 424 084. Die US-PS 2 424 086 enthält Verallgemeinerungen über Alkalimetalle als Aktivatoren und spezifiziert das Natrium im besonderen für diese Zwecke. In der US-PS 2 671 764 vertraten die Patentinhaber die Auffassung, daß die Alkalimetalle in der Form ihrer Sulfate als Aktivatoren für solche Silberkatalysatoren wirksam sind. Im besonderen stellten die Patentinhaber fest, daß Natrium-, Kalium-, Lithium-, Rubidium- oder Zäsimusulfate als Aktivatoren verwendet werden können. Die US-PS 2 765 283 beschreibt die Vorbehandlung einer Trägersubstanz mit einer verdünnten Lösung einer chlorhaltigen Verbindung und führte zu dem Ergebnis, daß es sich bei derartigen Chlorverbindungen um anorganische handeln sollte. Besondere Hinweise auf geeignete anorganische Chlorverbindungen beinhalteten Natriumchlorid, Lithiumchlorid und

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 7 -

Kaliumchlorat. Dieses Patent spezifizierte, daß der Mengenanteil an der anorganischen chlorhaltigen Verbindung, die auf den Katalysatorträger aufgebracht wird, 0,0001 bis 0,2 Masse-% auf der Basis der Masse der Trägersubstanz ausmachte. Die US-PS 2 615 900 (Sears) beschreibt die Verwendung von Metallhalogeniden bei der Behandlung des Trägerkatalysators und spezifiziert, daß solche Halogenide Alkalimetalle sein können, wie etwa Lithium, Natrium, Kalium und Zäsium. Das Metallhalogenid liegt dabei im Bereich von 0,01 bis 50 Masse-% auf der Basis der Masse des metallischen Silbers vor. Das Patent spezifiziert ebenfalls, daß Gemische der einzelnen Metallhalogenide, die im allgemeinen in dem Patent klassifiziert sind, in vorteilhafter Weise verwendet werden können, um die Einlaufzeit einer neuen Katalysatorzusammensetzung zu verbessern, während gleichzeitig eine mäßige, aber ständige Wirksamkeit des Katalysators über einen ausgedehnten Zeitraum während des Normalbetriebes aufrechterhalten wird. Somit würde ein besonderer, mit einem Metallhalogenid behandelter Katalysator eine kurzfristige hohe Anfangswirksamkeit entwickeln, wohingegen andere Metallhalogenide eine längerfristige mäßige Wirksamkeit für den Katalysator liefern würden. Dieses Patent nimmt die Position ein, daß die Metallhalogenide, die in dem betreffenden Katalysator vorhanden sind, dazu dienen, um die Verbrennung des Ethylens zu Kohlendioxid zu unterbinden. Daher werden diese Materialien als passivierende Mittel für den Katalysator oder als Antikatalysatoren klassifiziert. Die US-PS 2 709 173 beschreibt die Verwendung eines Silberkatalysators für die Herstellung von Ethylenoxid, wobei simultan mit der Einführung des Silberkatalysators in die feste Trägersubstanz irgendwelche Alkalimetallhalogenide, wie etwa Lithium-, Natrium-, Kalium- und Rubidiumverbindungen des Chlors, des Broms und Jodes, vorgesehen werden, um die Gesamterzeugung von Ethylenoxid zu vergrößern. Das Patent spezifiziert kleine Mengenanteile "kleiner als etwa 0,5 Masse-% für wünschenswert". Im besonderen betont das Patent "Mengenver-

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 8 -

hältnisse des Alkalimetallhalogenides innerhalb des Bereiches von etwa 0,0001 bis etwa 0,1 Masse-%" für am bevorzugtesten. Das Patent stellt fest, daß, "obgleich die bevorzugte Katalysatorzusammensetzung einen besonderen Aktivator enthält, dies nicht immer notwendig ist, denn während der Vorbereitung des Katalysators kann das Alkalimetallhalogenid in einem gewissen Umfang in das entsprechende Alkalimetallocid umgewandelt werden, das als ein Aktivator wirkt". Die US-PS 2 766 261 scheint die Aussagen der US-PS 2 238 474 zu beherzigen, wobei nämlich Zäsiun und Kalium in Silberkatalysatoren als nachteilig und unerwünscht angesehen werden; Natrium und Lithium werden als brauchbare Katalysatorbeschleuniger empfohlen. Die US-PS 2 769 016 sagt jedoch aus, daß Natrium, Kalium und Lithium als Aktivatoren anzusehen sind, wenn sie in Silberkatalysatoren verwendet werden. Dieses letztere Patent empfiehlt ebenfalls die Vorbehandlung der Trägersubstanz mit verdünnten Lösungen von Natriumchlorid, Lithiumchlorid oder Kaliumchlorat. Die US-PS 2 799 687 (Gould u. a.) stellt fest, daß die Zugabe der Metallhalogenide innerhalb des von Sears in der US-PS 2 615 900 beschriebenen Bereiches für optimale Ergebnisse nicht produktiv ist. Dies gilt ganz besonders in dem Falle der Alkalimetallhalogenide, im besonderen bei dem Chlorid und Fluorid des Natriums und Kaliums. Die Patentinhaber empfehlen, daß die anorganische Halogenidkomponente des Katalysators innerhalb des Bereiches von 0,01 bis 5 Masse-%, vorzugsweise innerhalb des Bereiches von 0,01 bis 0,1 Masse-%, auf der Basis der Masse der "oxydatisiven katalytischen Silberkomponente", d. h. dem in elementarem Silber übergeführten Silbersalzes, aufrechterhalten wird. Die US-PS 3 144 416 erwähnt eine Vielzahl von Metallen als Aktivatoren, und eines davon ist das Zäsiun. Die US-PS 3 258 433 gibt an, daß das Natrium einen wirksamen Aktivator darstellt. Die US-PS 3 563 913 empfiehlt die Verwendung von Alkalimetallen, wie etwa von Lithiumverbindungen, als Akti-

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 9 -

vatoren. Die bevorzugte Menge an dem Aktivierungsmaterial wird mit etwa 0,03 bis 0,5 Masse-% an Metallocid auf der Basis der Masse der Trägersubstanz angegeben. Die US-PS 3 585 217 sagt aus, daß von den Alkalimetallchloriden bekannt ist, "der Bildung von Kohlendioxid entgegenzuwirken", und diese Chloride "in den Katalysator einbezogen werden können". Die US-PS 3 125 538 beschreibt einen Silberträgerkatalysator mit einem gleichzeitig aufgebrachten Alkalimetall unter Auswahl aus der Gruppe Kalium, Rubidium und Zäsium in einem spezifizierten Grammatomverhältnis relativ zu dem Silber. Die Masse an Silber entspricht vorzugsweise 2 bis 5 Masse-% des Katalysators. Die Patentinhaber charakterisieren diesen Katalysator als besonders geeignet für die Reaktion von Stickstoff-(II)-oxid mit Propylen. Die US-PS 3 962 136 und 4 012 425 beschreiben den identischen Katalysator als geeignet für die Herstellung von Ethylenoxid. Die US-PS 3 962 136 beschreibt die gleichzeitige Aufbringung von Alkalimetallen mit dem Silber auf die Trägersubstanz, wobei die Alkalimetalle in ihrer endgültigen Form auf dem Träger als Oxid vorhanden sind. Die Oxide bestehen dabei aus Zäsium, Rubidium oder deren Gemischen in freigestellter Kombination mit einem kleineren Mengenanteil eines Oxides des Kaliums. Die Mengenanteile solcher Oxide belaufen sich auf etwa $4,0 \times 10^{-5}$ Masse-%/kg bis etwa $8,0 \times 10^{-3}$ Masse-%/kg des Gesamtkatalysators. Die US-PS 4 010 115 vom 1. März 1977 unterscheidet sich jedoch dadurch, daß hier als Oxid des Alkalimetalls das Oxid des Kaliums unter freigestellter Kombination mit einem kleineren Mengenanteil eines Oxides des Rubidiums oder Zäsiums verwendet wird. Die Patentanmeldung mit der lfd. Nr. 317 349 vom 21. Dezember 1972 als Quelle für die US-PS 3 962 136 und 4 010 115 und andere enthält einige interessante Angaben, die es verdienen, erwähnt zu werden.

In dem Beispiel 2, welches einige vergleichende Experimente enthält, wird die Herstellung eines Katalysators beschrieben,

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 10 -

der 310 ppm Mengenanteile an gleichzeitig zugesetztem Kalium enthält. Es wurde in diesem Zusammenhang festgestellt, daß sich dieser Katalysator beim Einsatz als Katalysator zur Ethylenoxydation für die Herstellung von Ethylenoxid inaktiv verhält. Wir haben jedoch festgestellt, daß jener Mengenanteil an Kalium in dem Katalysator innerhalb des Bereiches, wie er in der US-PS 4 010 115 beschrieben ist, für die Herstellung von Ethylenoxid wirksam ist, obgleich keine Angaben in dem betreffenden Patent wiedergegeben sind, um diese Ansicht zu bekräftigen.

Die BE-PS 821 439 auf der Grundlage der GB-PS 1 489 335 beschreibt, daß ein Katalysator hergestellt werden kann, der dem in den US-PS 3 962 136, 4 012 425 und 4 010 115 (Nielsen und andere) äquivalent ist, indem das Verfahren abgeändert wird, durch welches das Alkalimetall der Trägersubstanz zugeleitet wird. In dem belgischen Patent und dem britischen Äquivalent wird zunächst ein poröser Feuerfestträger mit einer spezifizierten wirksamen Oberfläche mit einem Alkalimetall imprägniert, um dieses auf das Trägermaterial in spezifizierten Mengen aufzubringen (sowohl die Mengenanteile als auch die Beschaffenheit des porösen Trägers sind denjenigen Werten äquivalent, die in den weiter oben erwähnten US-PS (Nielsen und andere) erläutert sind). Das Trägermaterial wird anschließend getrocknet, um das Alkalimetall zu binden, und sodann wird das Silber dem Träger zugeführt. Dieses Verfahren entspricht einem aufeinanderfolgenden Aufbringen des Alkalimetallaktivators und des Silberkatalysators, und dennoch wurde im wesentlichen derselbe Katalysatortyp durch die simultane Aufbringung des Alkalimetalls und des Silbers gewonnen. Dies ließ sich durch einen Vergleich der Daten in den Beispielen der belgischen PS mit den Daten in den weiter oben erwähnten US-PS von Nielsen und anderen beweisen. Das kritische Element in der Methode des Aufbringens

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 11 -

des Alkalimetalles auf die Trägersubstanz scheint zweifelhaft angesichts jener Art der Beschreibung und der Beschreibung in den US-PS 4 033 903 und 4 125 480, in denen beschrieben wird, daß ein verwendeter silberhaltiger Katalysator einer nachträglichen Zugabe eines Elementes oder mehrerer Elemente an Kalium, Rubidium oder Zäsium ausgesetzt wird. Es liegt auf der Hand, daß eine derartige Behandlung die Fähigkeit des Katalysators regeneriert, die Selektivität gegenüber dem Ethylenoxid zu verbessern. Ein anderes Patent, welches darauf verweist, daß eine nachträgliche Zugabe von Alkalimetall, wie etwa des Zäsums, zu Ergebnissen führt, die entweder einer vorherigen Zugabe oder einer simultanen Zugabe äquivalent sind, ist die US-PS 4 066 575.

Die US-PS 3 962 136 und die zugehörigen Patente wurden der US-Patentanmeldung mit der lfd. Nr. 216 188 vom 7. Januar 1972 entnommen, jetzt aufgegeben. Die US-PS 3 962 136 beschreibt, daß "die höchste Selektivität mit kaliummodifizierten Katalysatoren unter sonst vergleichbaren Zustandsbedingungen typischerweise geringer ist als die mit rubidium- oder zäsummodifizierten Katalysatoren erzielbare" (siehe die Spalte 2, Zeilen 38 - 42). Die US-Patentanmeldung mit der lfd. Nr. 216 188 enthält eine Zeichnung, die die relative Wirksamkeit von Rubidium, Zäsium und Kalium zur Verbesserung der Selektivität des Ethylenoxides wiedergibt, wenn diese Elemente in einem Silberkatalysator verwendet werden. Die Zeichnung zeigt, daß die Kurve C, die die Zugabe des Zäsums wiedergibt, den größten Grad der Verbesserung der Selektivität ergibt, während die Kurve B, die für die Zugabe des Rubidiums steht, eine Zwischenstufe einnimmt und der durch die Kurve A repräsentierten Kaliumzugabe überlegen ist. In einer Änderung vom 11. April 1975 in der US-Patentanmeldung mit der lfd. Nr. 480 896 vom 19. Juni 1974, die als Quelle für die Anmeldung der US-PS 4 010 115 anzusehen ist, geht der

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 12 -

Antragsteller davon aus, daß die Erfindung und die Punkte des Erfindungsanspruches keine "synergistischen Effekte mit der Verwendung der Gemische" der Alkalimetalle beinhalten. Die-selbe Aussage findet sich in der Änderung vom 11. April 1975 in der US-Patentanmeldung mit der lfd. Nr. 471 398 vom 20. Mai 1974, die als Quelle für die Anmeldung der US-PS 4 012 425 anzusehen ist.

Die DE-OS 2 640 540 beschreibt in ihren Beispielen einen Silberkatalysator für die Herstellung von Ethylenoxid mit einem Gehalt an Natrium und entweder Rubidium, Kalium oder Zäsim. Tabelle 1 dieser Beschreibung enthält den Alkaligehalt sämtlicher Katalysatoren, wie sie in den Beispielen erhalten wurden, von denen viele Natrium, Kalium und Zäsim enthalten. Eine Fußnote zu der Tabelle stellt fest, daß das Vorhandensein des Kaliums in allen untersuchten Katalysatoren (außer einem, der kein Zäsim aufwies) den Verunreinigungen in der Trägersubstanz zuzuschreiben war. Die Konzentration solcher Verunreinigungen lag unter der für die Brauchbarkeit im Rahmen der Erfindung spezifizierten. Die Beschreibung sagt nicht aus, daß das Zäsim mit dem Kalium und/oder Natrium in vorteilhafter Weise kombiniert werden kann, noch veranschau-lichen die in der Tabelle enthaltenen Angaben über den Wirkungsgrad irgendeine synergistische Wechselwirkung des Zäsimus mit dem Natrium oder mit den Kaliumverunreinigungen in den Katalysatoren.

Die Beschreibung der JP-Patentanmeldung mit der lfd. Nr. 95 213/75 betrifft ein Verfahren für die Herstellung von Ethylenoxid unter Verwendung einer Katalysatorzusammensetzung aus Silber, Barium, Kalium und Zäsim in spezifizierten Atom-verhältnissen. Tabelle 1 dieser Beschreibung faßt die Wirkungs-grade zusammen, die mit den verschiedenen Katalysatorzusammen-setzungen der Beispiele erzielt werden. Kein Synergismus mit

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 13 -

Zäsim und Kalium wurde durch irgendeines der Zäsim-Kalium-Barium-Gemische der Beispiele demonstriert. In der Tat scheint ein Vergleich von einigen Beispielen aus Tabelle 1 das Fehlen eines Zäsim-Kalium-Synergismus zu veranschaulichen, es wird nämlich gezeigt, daß der mit einem Zäsim-Kalium-Gemisch erzielte Wirkungsgrad kleiner als der Wirkungsgrad ist, der mit derselben Menge an Zäsim bei Fehlen von Kalium erreicht wird.

Beispielsweise beziehen sich die beiden Beispiele 3 und 7 auf Katalysatoren mit einem identischen Atomverhältnis zwischen Zäsim und Silber (0,05 Atome/100 Atome Ag), aber mit unterschiedlichen Kaliumgehalten. Das Atomverhältnis des Kaliums in Beispiel 3 ist gleich 0,001 Atome K/100 Atome Ag, und das entsprechende Verhältnis in Beispiel 7 entspricht 0,05. Der in Beispiel 3 erreichte Wirkungsgrad entsprach 76,4 %, und der in Beispiel 7 war gleich 75,9 %. Somit führte der größere Kaliumgehalt in Beispiel 7 zu einer Abnahme des Wirkungsgrades des Katalysators. In ähnlicher Weise beziehen sich die Beispiele 1 und 4 auf Katalysatoren mit einem identischen Atomverhältnis zwischen dem Zäsim und dem Silber, wobei der Katalysator in Beispiel 1 einen Mengenanteil an Kalium eine Größenordnung größer als bei dem Katalysator in Beispiel 4 aufweist. Dennoch sind die berichteten Wirkungsgrade für beide Katalysatoren im wesentlichen dieselben, 76,7 % und 76,6 % für die Beispiele 1 bzw. 4.

Die US-PS 4 039 561 beschreibt einen Katalysator für die Herstellung von Ethylenoxid. Dieser Katalysator enthält Silber, Zinn, Antimon, Thalium, Kalium, Zäsim und Sauerstoff in spezifizierten Atomverhältnissen. Gemische aus Zäsim und Kalium sind nicht als wünschenswerte Kombinationen beschrieben. In der Tat beschreibt die Tabelle 1 des Patentes eine Silber-Zäsim-Kalium-Kombination, die im Sinne eines

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 14 -

"Kontroll"-Beispiels angesehen wird, nicht in Übereinstimmung mit der beschriebenen Erfindung, und wobei eine Selektivität von 73,0 % erreicht wird. Es ist ein Wert, der in merklicher Weise kleiner als die Selektivitäten ist, die in den 45 Beispielen in den Tabellen 2 und 3 zu finden sind. Darüber hinaus können die Wirkungsgrade in den Tabellen 2 und 3 für die verschiedenen Katalysatoren nicht dazu herangezogen werden, um die Existenz irgendeiner synergetischen Kombination zwischen dem Zäsium und dem Kalium unter den zahlreichen Kombinationen der Elemente zu demonstrieren, die in den Katalysatoren benutzt wurden. Es ist ebenfalls bemerkenswert, daß die weiter oben erwähnte US-PS 4 039 561 die Priorität gegenüber einer japanischen Patentanmeldung aus dem Jahre 1973 beansprucht und im Anschluß an diese Anmeldung derselbe Antragsteller die JP-Patentanmeldung mit der Nr. 25 703/77 anmeldete, in der ein Katalysator für die Herstellung von Ethylenoxid aus denselben metallischen Elementen gemäß der Beschreibung in dem US-Patent mit Ausnahme von Zäsium und Kalium beschrieben wird. Die in den Beispielen der letzteren japanischen Patentanmeldung beschriebenen Wirkungsgrade sind ähnlich denjenigen in dem US-Patent. Der Einfluß von Zäsium und Kalium in der Katalysatorzusammensetzung gemäß der Beschreibung in dem US-Patent ist daher wahrscheinlich unbedeutend.

Die BE-PS 854 904 beschreibt Silberkatalysatoren mit verschiedenen Gemischen von Natrium und Zäsium. Die GB-Patentanmeldung GB 2 002 252 A beschreibt in Tabelle 2 Trägersilberkatalysatoren mit verschiedenen Gemischen von Zäsium und Thallium, von denen einige zusätzlich Kalium oder Antimon enthalten. Die US-PS 4 007 135 beschreibt allgemein (in Spalte 2, Zeilen 25 - 30) Silberkatalysatoren für die Herstellung von Alkylenoxid mit einem Gehalt an Silber "Zusammen mit einer beschleunigenden Menge wenigstens eines Aktivators, ausgewählt aus der Gruppe Lithium, Kalium, Natrium, Rubidium, Zäsium, Kupfer,

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 15 -

Gold, Magnesium, Zink, Kadmium, Strontium, Kalzium, Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram, Chrom, Vanadin und Barium ...". Die Europäische Patentveröffentlichung Nr. 0003 642 beschreibt in Tabelle 3 silberhaltige Katalysatoren, die Gemische von Kalium und Zäsium beinhalten, sowie einen Katalysator mit einem Natrium- und Zäsiumgehalt. Die obigen Veröffentlichungen enthalten keine Hinweise auf eine synergistische Wechselwirkung des Zäsiums mit anderen Alkalimetallen.

Die BE-PS 867 045 beschreibt Trägersilberkatalysatoren mit einem Gehalt an Lithium, den man als wirksamen Mengenanteil auffaßt, und einem im wesentlichen geringeren Mengenanteil eines Alkalimetalls, ausgewählt aus der Gruppe Zäsium, Rubidium und/oder Kalium. Tabelle 1 des Patentes beschreibt drei Katalysatoren, die alle Zäsium, Natrium, Kalium und Lithium enthalten, wobei die Lithiumkonzentration wenigstens eine Größenordnung größer ist als die Konzentration des Zäsiums oder Kaliums. Unter Bezugnahme auf die Tabelle 1 weisen die Katalysatoren L1, L2 und L3 merklich unterschiedliche Konzentrationen an Zäsium, Kalium und Natrium auf, in der Tabelle 2 wird aber gezeigt, daß diese Katalysatoren im wesentlichen ähnliche Selektivitäten aufweisen. Es gibt keine Hinweise auf eine synergistische Wechselwirkung des Zäsiums entweder mit dem Kalium oder mit dem Natrium in den beschriebenen Silberkatalysatoren.

Die BE-PS 867 185 beschreibt Trägersilberkatalysatoren für die Herstellung von Ethylenoxid mit einem spezifizierten Mengenanteil an Kalium und wenigstens einem anderen Alkalimetall, ausgewählt aus der Gruppe Rubidium und Zäsium. Tabelle 1 beschreibt die Zusammensetzung von 14 kaliumhaltigen Katalysatoren, von denen zwei Kalium in einer Kombination mit Zäsium enthalten (Katalysator G und H). Es ist

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 16 -

zu entnehmen, daß die Selektivitäten der Katalysatoren G und H bei einem Druck von 1,03 bar identisch sind, sich aber bei dem höheren Druck von 16,55 bar geringfügig unterscheiden. Aus den Daten kann kein Silber-Kalium-Zäsim-Synergismus gefolgert werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Katalysators für die Herstellung von Ethylenoxid, welcher einen synergistischen Effekt als Ethylenoxidselektivität und eine Selektivität aufweist, die größer ist als die gemäß dem früheren Stand der Technik vorausgesehene oder beschriebene.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für bei der Herstellung von Ethylenoxid verwendete Silberkatalysatoren wenigstens zwei Alkalimetalle (unter Ausschluß von Frankium) zu verwenden, von denen das eine Alkalimettal dem Zäsim entspricht und jedes der Alkalimetalle in einem solchen Mengenanteil anzuwenden ist, daß die Kombination davon in bezug auf den Mengenanteil an Silber in dem Katalysator einen synergistischen Effekt bezüglich der Ethylenausbeute ergibt.

Der Katalysator gemäß der vorliegenden Erfindung besteht aus einem Silberträgerkatalysator. Der Katalysator enthält eine Kombination aus (a) Zäsim und (b) wenigstens einem anderen Alkalimettal unter Auswahl aus der Gruppe, bestehend aus Lithium, Natrium, Kalium und Rubidium, wobei (a) und (b) in solchen Mengenanteilen in bezug auf die Menge des Silbers darin vorhanden sind, die ausreichen, um den Wirkungsgrad der Herstellung von Ethylenoxid auf einen Wert zu vergrößern, der über den Wirkungsgraden liegt, die im Rahmen der allgemeinen

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 17 -

Arbeitsbedingungen mit Hilfe der betreffenden Katalysatoren erhalten werden, die dem erfindungsgemäßen Katalysator entsprechen, ausgenommen allerdings, daß ein Katalysator die betreffende Menge von (a) und der andere Katalysator die betreffende Menge von (b) enthält, statt sowohl (a) als auch (b) zu enthalten. Somit enthält der Katalysator während des Einsatzes bei der Herstellung von Ethylenoxid eine Kombination von Zäsium und einem oder mehreren anderen Alkalimetallen (unter Ausschluß von Frankium) in einem Mengenanteil, wodurch eine synergistische Wirkung gemäß der weiter unten angegebenen Definition erreicht wird. Außerdem definiert das Verfahren der vorliegenden Erfindung einen derartigen Synergismus als Funktion des Silbergehaltes des Katalysators. So mit liefert für irgendeinen gegebenen Mengenanteil an Silber in dem Katalysator die vorliegende Erfindung die entsprechende Korrelation zwischen dem Alkalimetal und dem Silber, wodurch spezielle Kombinationen von Zäsium und einem oder mehreren anderen Alkalimetallen ausgewählt werden können, die es gestatten, daß Wirkungsgrade bei der Herstellung von Ethylenoxid erreicht werden, die den höheren Wirkungsgrad übertreffen, der mit einem derartigen Mengenanteil an Silber zu erreichen ist, wenn eine Kombination mit der betreffenden Menge entweder an Zäsium oder den anderen Alkalimetallen in einem derartigen Gemisch vorliegt.

Die weiter unten näher beschriebene Erfindung definiert die binären Alkalimetallkombinationen Zäsium-Lithium, Zäsium-Natrium, Zäsium-Kalium und Zäsium-Rubidium, die in einer Kombination mit Silber bei einem besonderen Katalysatorträger und bei einer entsprechenden Katalysatorherstellung zu einem synergistischen Ergebnis beitragen. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind jedoch nicht auf binäre Kombinationen des Alkalimetalls beschränkt. Andere Alkalimetalle können in vorteilhafter Weise jeder der vorerwähnten synergistischen binä-

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 18 -

ren Kombinationen zu dem Zweck hinzugefügt werden, die Arbeitstemperatur des Katalysators zu erhöhen oder zu erniedrigen, die Anfangskatalysatorwirksamkeit während der Inbetriebnahme zu verbessern und/oder die Alterungseigenschaften des Katalysators über längere Arbeitszeiten zu überbieten. In einigen Fällen wird die Zugabe eines dritten oder sogar eines vierten Alkalimetalls zu einer sonst synergistischen binären Kombination eine weitere Zunahme des Wirkungsgrades des Katalysators bewirken.

Die mathematischen Beziehungen, aus denen die synergistischen binären Alkalimetallkombinationen der vorliegenden Erfindung abgeleitet sind, werden weiter unten erläutert und zu Veranschaulichungszwecken durch eine Zäsiump-Kalium-Kombination beschrieben. Binäre Kombinationen des Zäsiums mit irgendwelchen anderen Alkalimetallen gemäß der vorliegenden Erfindung werden ohne weiteres durch ein analoges Verfahren bestimmt, wobei das spezielle Alkalimettal von Interesse für Kalium in dem weiter unten beschriebenen Verfahren substituiert wird.

Die Beziehung zwischen Zäsiump, Kalium und Silber zur Erzielung eines synergistischen Resultates gemäß der hier wiedergegebenen Definition wird mit Hilfe einer mathematischen Gleichung oder eines mathematischen Modells charakterisiert, wobei der Wirkungsgrad als eine Funktion des Silbers in Masse-%, des Zäsiums in Masse-% und des Kaliums in Masse-% aufeinander bezogen wird. Dabei sind diese Elemente auf der Trägersubstanz des Katalysators abgeschieden. Somit kann ein Synergismus mit Gemischen aus Zäsiump und Kalium bei jeder Konzentration an Silber in dem fertigen Katalysator erhalten werden.

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 19 -

Die allgemeine Form der mathematischen Gleichung unter Bezugnahme als "Wirkungsgradmodell" definiert den Wirkungsgrad (oder die Selektivität) als Funktion der Masse-% an Silber, Zäsium und Kalium unter Abscheidung dieser Elemente auf der Trägersubstanz des Katalysators wie folgt:

$$\begin{aligned}\text{Wirkungsgrad in \%} = & b_0 + b_1(\text{BG}) + b_2(\text{BCs}) + b_3(\text{BK}) \\ & + b_4(\text{BG})^2 + b_5(\text{BCs})^2 + b_6(\text{BK})^2 \\ & + b_7(\text{BG} \times \text{BCs}) + b_8(\text{BG} \times \text{BK}) \\ & + b_9(\text{BCs} \times \text{BK})\end{aligned}$$

wobei $b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6, b_7, b_8$ und b_9 die betreffenden Koeffizienten für jedes Glied des Wirkungsgradmodells sind und sich aus einer Reihe von Konstanten zusammensetzen, die für eine besondere Katalysatorträgersubstanz und ein spezielles Verfahren der Katalysatorherstellung unter Einhaltung einer vorgesehenen Reihe von Experimenten gemäß der Beschreibung weiter unten bestimmt wurden. Der Wert einiger dieser Koeffizienten kann dabei gleich Null sein.

$$\text{BG} = (\text{Masse-\% Ag} - \text{Masse-\% } \bar{\text{Ag}});$$

wobei Masse-% $\bar{\text{Ag}}$ = Durchschnittswert der Masse-% Ag unter Verwendung in der vorgesehenen Reihe von Experimenten.

$$\text{BCs} = (\text{Masse-\% Cs} - \text{Masse-\% } \bar{\text{Cs}});$$

wobei Masse-% $\bar{\text{Cs}}$ = Durchschnittswert der Masse-% Cs unter Verwendung in der vorgesehenen Reihe von Experimenten.

$$\text{BK} = (\text{Masse-\% K} - \text{Masse-\% } \bar{\text{K}});$$

wobei Masse-% $\bar{\text{K}}$ = Durchschnittswert der Masse-% K unter Verwendung in der vorgesehenen Reihe von Experimenten.

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 20 -

Die vorgesehene Reihe von Experimenten wird in der bequemsten Weise in der Anordnung eines zusammengesetzten Aufbaus mit drei unabhängigen Veränderlichen gemäß der Beschreibung durch O. L. Davies in der Arbeit "Die Ausführung und Analyse von Industrieexperimenten", Hafner Publishing Company, 1960, Seiten 532 - 535, geplant. Zu diesem Zweck entsprechen die drei unabhängigen Veränderlichen den Masse-% des Silbers, Zäsums bzw. Kaliums. Die Bereiche der jeweiligen Veränderlichen werden in der Weise ausgewählt, daß die Selektivität und Aktivität aller Katalysatoren in der vorgesehenen Reihe von Experimenten unter den gewünschten Versuchsbedingungen gemessen werden können. Es ist daher wünschenswert, zunächst einige vorläufige Experimente zum Herausfinden des jeweiligen Bereiches durchzuführen, um die zweckmäßigen Bereiche des Zäsums und des Kaliums für diesen Zweck zu bestimmen. Null Masse-% an Zäsum und/oder Kalium entspricht einer bequemen unteren Grenze für die Verwendung im Rahmen des zusammengesetzten Aufbaues. Die obere Konzentrationsgrenze an Zäsum und Kalium kann ohne weiteres durch eine Reihe von Experimenten mit Katalysatoren bestimmt werden, die sukzessiv größere Mengen entweder an Zäsum oder an Kalium aufweisen. Dies geschieht wie folgt: Ein Ausgangskatalysator wird hergestellt (unter Verwendung eines Herstellungsverfahrens, falls gewünscht, wie es weiter unten in den Beispielen beschrieben wird), der eine kleine Menge (in der Größenordnung von etwa 0,001 Masse-%) entweder an Zäsum oder an Kalium mit einer konstanten Menge von, sagen wir, 7 Masse-% Silber enthält. Die Selektivität dieses Katalysators wird dann für die Gewinnung von Ethylenoxid unter den gewünschten Versuchsbedingungen bestimmt. Dieses Experiment wird dann mit einem Katalysator wiederholt, der die doppelte Menge (0,002 Masse-%) des Alkalimetallies enthält. Es werden somit Experimente in einer Reihe von Experimenten wiederholt, wobei jedes folgende Experiment einen Katalysator benutzt, der den dop-

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762

- 21 -

pelten Alkalimetallgehalt des Katalysators des vorhergehenden Experimentes aufweist, bis die gemessene Selektivität des letzten geprüften Katalysators kleiner als die des Ausgangskatalysators ist. Die obere Grenze der Zäsimum- oder Kaliumkonzentration wird auf diese Weise für den zusammengesetzten Aufbau definiert.

Das weiter oben beschriebene iterative Verfahren kann in vorteilhafter Weise geändert werden, um die obere Grenze der Konzentration für den Fall rascher zu bestimmen, wo beobachtet wird, daß eine doppelte Zunahme des Alkalimetallgehaltes des Katalysators keine signifikante Änderung der Selektivität des Katalysators hervorruft. Ein solcher Fall tritt im besonderen sehr wahrscheinlich beispielsweise dann auf, wenn es sich um Katalysatoren mit Lithium oder Natrium handelt (in Abhängigkeit von dem besonderen Trägermittel und dem verwendeten Herstellungsverfahren), und zwar im Gegensatz zu Katalysatoren mit anderen Alkalimetallen, bei denen im Sinne einer allgemeinen Regel der Wirkungsgrad empfindlicher auf eine zunehmende Alkalimetallkonzentration reagiert. Demzufolge ist in dem Falle, daß der Wirkungsgrad des Katalysators im wesentlichen unverändert bleibt, wenn der Alkalimetallgehalt des Katalysators verdoppelt worden ist, eine 10-fache Zunahme des Alkalimetallgehaltes bei der weiter oben beschriebenen Iteration zu benutzen, bis der gemessene Wirkungsgrad des letzten Katalysators kleiner als der des Ausgangskatalysators ist. Im Anschluß daran kann es erwünscht sein, den letzten Iterationsschritt unter Verwendung einer geringeren Alkalimetallkonzentration zu wiederholen, wie etwa unter Verwendung einer 3- oder 5fachen Zunahme des Alkalimetallgehaltes, um genauer die obere Grenze der Alkalimetallkonzentration für den zusammengesetzten Aufbau zu bestimmen.

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 22 -

Der Bereich der Silberkonzentration in der zusammengesetzten Ausführung kann typischerweise 6 bis 16 Masse-% ausmachen, wobei ein Durchschnittswert an Silber (Masse-% Ag) von 11 Masse-% zu nehmen ist. In ähnlicher Weise entsprechen die Bereiche der Zäsimum- und Kaliumkonzentrationen in typischer Weise 0,0 bis 0,02 Masse-%. Für Rubidium ist der Konzentrationsbereich ebenfalls typischerweise gleich 0,0 bis 0,02 Masse-%, während für Lithium und Natrium die Bereiche in charakteristischer Weise 0,0 bis 0,1 Masse-% entsprechen. Bei einigen Trägersubstanzen kann die obere Konzentrationsgrenze an Zäsimum und/oder Kalium um das 5- bis 10fache größer sein. Dies trifft im besonderen wahrscheinlich zu für Trägersubstanzen, die austauschbare Kationen enthalten.

Tabelle 11.5 auf Seite 533 der weiter oben erwähnten Veröffentlichung von Davies beschreibt einen zusammengesetzten Aufbau mit drei Variablen unter Zugrundlegung der Einheiten von $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$ und $+\alpha$, wobei -1 ein "niedriges Niveau" der betreffenden Variablen repräsentiert; $+1$ ein "hohes Niveau" einer solchen Variablen ausdrückt; 0 den Durchschnittswert der Veränderlichen repräsentiert; $-\alpha$ einen Wert bezeichnet, der etwas niedriger ist als der durch -1 repräsentierte Wert; und wobei $+\alpha$ ein Niveau bezeichnet, das etwas höher ausfällt als der Wert $+1$. Die spezielle Wahl von $-\alpha$ und $+\alpha$ ist nicht kritisch. Tabelle 11.6 auf Seite 534 der Daviesschen Veröffentlichung schlägt jedoch Werte für $-\alpha$ und $+\alpha$ vor, die besonders brauchbar sind für einen zusammengesetzten Aufbau gemäß der vorliegenden Erfindung.

Die vorgesehene Reihe von Experimenten setzt sich somit typischerweise aus 16 bis 20 Experimenten zusammen, wobei Katalysatoren mit unterschiedlichen Konzentrationen an Silber, Zäsimum und Kalium geprüft werden. So ergibt sich beispielsweise ein bevorzugter zusammengesetzter Aufbau, bei welchem

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 23 -

die Masse-% an Silber 7,0 bis 15,0, die Masse-% an Zäsimum 0,0 bis 0,02 und die Masse-% an Kalium 0,0 bis 0,01 ausma-chen, wie folgt:

	Masse-% Silber	Masse-% Zäsimum	Masse-% Kalium
9	0,005	0,002	
13	0,005	0,002	
9	0,015	0,002	
13	0,015	0,002	
9	0,005	0,008	
13	0,005	0,008	
9	0,015	0,008	
13	0,015	0,008	
11	0,010	0,005	
11	0,010	0,005	
7	0,010	0,005	
15	0,010	0,005	
11	0,0	0,005	
11	0,020	0,005	
11	0,010	0,0	
11	0,010	0,010	

Die Katalysatoren der vorgesehenen Reihe von Experimenten werden durch Mittel geprüft, die auf diesem Gebiet der Tech-nik zur Messung ihrer Selektivität und Aktivität gut bekannt sind. Ein bequemes Maß für die Aktivität, d. h. für den Grad der Umwandlung des Reaktionsteilnehmers in ein Produkt je Zeiteinheit, ist die Temperatur, die erforderlich ist, um ent-weder eine feststehende Ethylenoxidproduktion zu erhalten oder einen ausgewählten Wert der Ethylenumwandlung (oder der Sauer-stoffumwandlung) in Mol.-% zu erzielen. So kann eine mathema-tische Gleichung für die Katalysatortemperatur (Temperatur-

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 24 -

modell) in einer Art und Weise entwickelt werden, die dem Wirkungsgradmodell ähnlich ist, d. h. für jeden Katalysator werden zwei Verhaltensweisen (Selektivität und Temperatur) erhalten, die zu den drei kontrollierten Veränderlichen (Masse-% an Silber, Zäsim und Kalium) in Beziehung stehen. Die Beziehung zwischen der jeweiligen Verhaltensweise und den kontrollierten Variablen wird in der Weise erhalten, indem diese Daten den Gleichungen oder mathematischen Modellen nach der Methode der kleinsten Quadrate gemäß der Beschreibung in Kapitel 8 des Buches "Statistische Verfahren in Forschung und Produktion" von O. L. Davies und P. L. Goldsmith, Longman Group, Ltd., London, 4. Auflage, 1976, angepaßt werden. In der Praxis erfolgt das Anpassen der mathematischen Modelle an solche Daten routinemäßig mit Hilfe eines Digitalrechners gemäß der Beschreibung in dem Buch "Angewandte Regressionsanalyse" von N. R. Draper und H. Smith, John Wiley and Sons, Inc., 1966. Die sich dabei ergebenden Modelle (das Wirkungsgradmodell und das Temperaturmodell) beschreiben die Beziehung zwischen den Verhaltensweisen und den kontrollierten Variablen.

Es ist auf diesem Gebiet der Technik gut bekannt, daß die Anzahl der Experimente, die erforderlich sind, um mathematische Beziehungen unter zahlreichen Veränderlichen festzulegen, von der Reproduzierbarkeit der Daten abhängt. So kann es bei einem zusammengesetzten Aufbau mit ungefähr 16 Experimenten eigentlich notwendig sein, die gesamte Reihe der vorgesehenen Experimente oder einen Teil dieser Experimente zu wiederholen, um die Beziehung zwischen dem Wirkungsgrad und den Masse-% an Silber, Zäsim und Kalium exakt festzulegen, damit ein akzeptables Niveau des statistischen Vertrauens erreicht wird. In der Praxis ist festgestellt worden, daß bei einer vorgesehenen Reihe von etwa 16 Experimenten, wobei die Masse-% an Silber zwischen etwa 7 und etwa 15 variiert wer-

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 25 -

den, eine vollständige Wiederholung der vorgesehenen Experimente in der Regel ausreicht, um diese Beziehung aufzustellen, wobei vorauszusetzen ist, daß die Standardabweichung eines einzelnen experimentellen Versuchsergebnisses nicht größer ist als etwa 0,7 % Wirkungsgradeinheiten. Während des Verlaufes des Experimentierens können Daten, die nicht der vorgesehenen Reihe von Experimenten entsprechen, übernommen werden, die für die Entwicklung des weiter oben beschriebenen Modells von Nutzen sind. Beispielsweise werden Daten sowohl aus den weiter oben erwähnten vorläufigen Experimenten zum Auffinden der entsprechenden Bereiche als auch alle zusätzlichen experimentellen Daten, die in bezug auf den besonderen Katalysatorträger und das Herstellungsverfahren von Interesse sind, zur Verfügung stehen, in wünschenswerter Weise zusammen mit denjenigen Daten berücksichtigt, die auf Grund des zusammengesetzten Aufbaues abgeleitet wurden. Die Gleichungen werden auf diese Weise den Daten angepaßt. Infolgedessen können unter praktischen Einsatzbedingungen Daten von etwa 30 bis 60 Experimenten für die Entwicklung der Wirkungsgrad- und Temperaturmodelle zur Verfügung stehen.

Die allgemeine Form der mathematischen Gleichung unter Bezugnahme weiter unten als "Temperaturmodell" definiert die Temperatur als Funktion der Masse-% von Silber, Zäsim und Kalium unter Abscheidung auf der Trägersubstanz des Katalysators. Die Schreibweise lautet wie folgt:

$$\begin{aligned}\text{Temperatur in } ^\circ\text{C} = & a_0 + a_1(\text{BG}) + a_2(\text{BCs}) + a_3(\text{BK}) \\ & + a_4(\text{BG})^2 + a_5(\text{BCs})^2 + a_6(\text{BK}) \\ & + a_7(\text{BCs} \times \text{BG}) + a_8(\text{BG} \times \text{BK}) \\ & + a_9(\text{BCs} \times \text{BK})\end{aligned}$$

wobei $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, a_7, a_8$ und a_9 den betreffenden Koeffizienten für jedes Glied in dem Temperaturmodell ent-

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

2 1 9 7 6 2 - 26 -

sprechen und sich aus einer Reihe von Konstanten zusammensetzen, die für eine besondere Katalysatorträgersubstanz und ein spezielles Verfahren der Katalysatorherstellung unter Einhaltung einer vorgesehenen Reihe von Experimenten gemäß der Beschreibung weiter oben bestimmt wurden. Der Wert einiger dieser Koeffizienten kann gleich Null sein, BG, BCs und BK entsprechen den weiter oben angegebenen Definitionen.

Die bequemste Verwendung der Wirkungsgrad- und Temperaturmodelle für die Definition des Bereiches des Synergismus für irgendeinen ausgewählten Masse-%-Wert des Silbers in dem Katalysator besteht darin, die Wirkungsgrad- und Temperaturverhaltensweisen in graphischer Form darzustellen, worunter im allgemeinen Niveaulinienbilder zu verstehen sind, wie der Beschreibung in Kapitel 11 des weiter oben erwähnten Buches "Die Ausführung und Analyse von Industrieexperimenten" zu entnehmen ist. So enthalten die Abbildungen 1 und 2 die Niveaulinienbilder des Wirkungsgrades und der Temperatur für eine ausgewählte Trägersubstanz und ein Katalysatorherstellungsverfahren mit 7 bzw. 13 Masse-% Silber. Die Niveaulinienbilder wurden aus einer vorgesehenen Reihe von Experimenten abgeleitet, bei denen die Masse-% an Silber 5,88 bis 16,05, die Masse-% an Zäsim 0,00 bis 0,019 und die Masse-% an Kalium 0,00 bis 0,021 entsprachen. Tabelle 1 weiter unten enthält eine Zusammenfassung der experimentellen Daten, die für die ausgewählte Katalysatorträgersubstanz und das Katalysatorherstellungsverfahren verfügbar waren und aus denen die Niveaulinienbilder abgeleitet wurden. Die Experimente wurden in zwei verschiedenen Versuchsumsetzern entsprechend dem Standardprüfverfahren durchgeführt, beschrieben weiter unten unter der Überschrift "Katalysatorvergleiche". Bei den Experimenten wurden zwei ähnliche, aber geringfügig verschiedene Trägersubstanzen verwendet. Tabelle 1 repräsentiert die

8. 10. 1980

AP B 01 J/219 762

57 155 18

219762 - 27 -

experimentellen Daten auf einer gemeinsamen Basis, d. h. die Daten wurden in der Weise eingestellt, um die beobachteten Differenzen zwischen den Umsetzern und den verwendeten Katalysatorträgersubstanzen zu kompensieren.

Tabelle 1: Experimentelle Daten

Masse-% Silber	Masse-% Zäsiun	Masse-% Kalium	Temperatur (°C)	Wirkungsgrad (%)
11,14	0,00477	0,00158	256,0	73,9
10,53	0,00897	0,0	256,4	77,5
11,14	0,00479	0,0	256,0	72,9
11,01	0,00941	0,00312	256,0	77,4
11,21	0,00240	0,00080	258,0	70,7
10,92	0,01865	0,0	282,2	74,3
11,04	0,00941	0,0	257,2	76,3
11,04	0,00941	0,0	255,0	76,3
11,09	0,01421	0,00412	270,7	75,7
10,41	0,0	0,0	263,0	68,5
10,41	0,0	0,0	265,0	68,4
11,16	0,01909	0,00633	292,6	72,0
10,94	0,01403	0,0	267,0	76,7
10,70	0,01128	0,00379	262,0	77,5
9,08	0,01900	0,00315	293,0	71,8
9,31	0,00968	0,00645	269,9	76,6
13,17	0,00617	0,00102	254,9	74,2
9,10	0,00323	0,00214	260,0	72,7
13,14	0,00915	0,00613	259,1	77,5
11,11	0,00950	0,00315	259,6	77,6
11,31	0,01206	0,0	260,3	77,4
11,05	0,00236	0,00078	260,4	70,1
12,72	0,00311	0,00207	255,8	71,6
16,05	0,00941	0,00313	263,0	77,7
5,88	0,00924	0,00306	269,1	76,8

219762

- 28 -

8. 10. 1980
 AP B 01 J/219 762
 57 155 18

Masse-% Silber	Masse-% Zäsiun	Masse-% Kalium	Tempera- tur (°C)	Wirkungs- grad (%)
11,04	0,01421	0,00157	268,9	76,7
10,89	0,00462	0,00450	256,4	75,4
10,80	0,0	0,00613	260,5	69,9
8,93	0,00630	0,00105	260,4	74,4
15,51	0,01288	0,0	266,4	77,2
6,03	0,01341	0,0	280,3	73,7
13,11	0,00897	0,00810	266,2	77,1
16,00	0,00888	0,00800	264,3	77,8
10,93	0,0	0,01230	263,4	73,3
12,95	0,01562	0,00469	277,1	76,0
13,12	0,01313	0,00386	268,1	77,0
12,85	0,00150	0,0	264,4	68,2
13,12	0,01047	0,00297	257,3	78,3
13,26	0,01784	0,00540	282,3	74,5
12,91	0,01384	0,00407	269,4	77,0
12,91	0,01384	0,00407	269,8	77,2
12,91	0,01038	0,00295	257,0	78,3
12,91	0,01038	0,00295	257,2	78,6
13,00	0,00150	0,02100	299,0	67,0
13,00	0,01038	0,01500	290,7	72,2
6,88	0,00150	0,01470	288,6	73,7
7,14	0,01056	0,01220	289,2	72,3
7,06	0,00594	0,01010	280,4	75,2
8,00	0,00727	0,00192	263,3	75,7
8,00	0,01153	0,00330	274,4	76,9
8,15	0,01171	0,00339	272,7	77,6
8,30	0,00749	0,00199	262,2	76,5
8,03	0,00150	0,0	268,0	69,0
7,00	0,01056	0,0	264,0	75,5
7,00	0,01056	0,00400	271,0	76,2

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 29 -

Die spezifischen Wirkungsgrad- und Temperaturmodelle unter Ableitung aus den obigen Daten gemäß dem weiter oben erwähnten Verfahren der kleinsten Quadrate lassen sich wie folgt angeben:

$$\begin{aligned}\text{Wirkungsgrad in \%} &= 77,19 + 0,196(\text{BG}) + 133,4(\text{BCs}) \\ &\quad + 120,5(\text{BK}) - 63787,0(\text{BCs})^2 \\ &\quad - 47229,0(\text{BK})^2 + 52,1(\text{BC} \times \text{BCs}) \\ &\quad - 60823,0(\text{BCs} \times \text{BK}) \text{ und}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Temperatur in } ^\circ\text{C} &= 259,44 - 1279(\text{BG}) + 1555,8(\text{BCs}) \\ &\quad + 794,1 (\text{BK}) + 0,3466(\text{BG})^2 + 168544,0(\text{BCs})^2 \\ &\quad + 146856,0(\text{BK})^2 + 132807,0(\text{BCs} \times \text{BK})\end{aligned}$$

wobei:
 $\text{BG} = (\text{Masse-\% Ag} - 11,0)$
 $\text{BCs} = (\text{Masse-\% Cs} - 0,01)$
 $\text{BK} = (\text{Masse-\% K} - 0,003)$

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen Niveaulinienbilder mit konstantem Wirkungsgrad und bei einer konstanten Temperatur im Kalium/Zäsimum-Konzentrationsraum. Die dunkleren Linien repräsentieren Selektivitätsniveaulinien mit Selektivitätswerten unter Angabe für die jeweilige Linie. Die helleren, unterbrochenen Linien repräsentieren Temperaturniveaulinien mit Temperaturen unter Angabe in $^\circ\text{C}$. Der Wirkungsgrad und die Temperatur für Punkte zwischen den bezeichneten Niveaulinien können interpoliert werden. Die maximal für jede Kombination von Zäsimum und Kalium erreichbare Selektivität ist als Funktion der Zäsimumkonzentration durch die Kurve mit der Bezeichnung Sel_{Max} wiedergegeben. Diese Kurve repräsentiert den maximalen Synergismus, der für jeden gegebenen Zäsimumwert zu erzielen ist. Die Synergismuskurve (in den Abbildungen 1 und 2 mit "A" bezeichnet) trennt den Bereich des

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 30 -

Synergismus gemäß der hier erfolgten Definition und die Bereiche der additiven und antagonistischen Effekte. Additive Effekte treten in Erscheinung, wenn der mit einer Kombination von Zäsim und Kalium erhaltene Wirkungsgrad einem gewogenen Mittelwert der Wirkungsgrade entspricht, zu erzielen unter allgemeinen Bedingungen mit den betreffenden Katalysatoren, die dieselben sind wie der Katalysator, der die besagte Kombination enthält, außer daß sie statt sowohl Kalium als auch Zäsim enthalten, der eine Katalysator die betreffende Menge an Zäsim und der andere Katalysator die betreffende Menge an Kalium enthält. Antagonistische Effekte treten auf, wenn der Wirkungsgrad, der mit einem Gemisch aus Zäsim und Kalium erhalten wird, kleiner als die Wirkungsgrade ist, die erzielt werden mit entsprechenden Katalysatoren, die die betreffende Menge an Zäsim und die betreffende Menge an Kalium individuell gemäß der obigen Beschreibung enthalten. Die Fläche zwischen der Ordinate, der Abszisse und der Synergismuskurve (Kurve "A") definiert den Bereich des Synergismus in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung. Die Fläche auf der rechten Seite der Synergismuskurve "A" repräsentiert den Bereich der additiven und antagonistischen Effekte gemäß der obigen Beschreibung und definiert somit Gemische, die sich nicht in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung befinden. Für irgendein gegebenes Niveauliniensbild sind die bevorzugten Kombinationen zwischen dem Zäsim und dem Kalium diejenigen, die Selektivitäten gemäß der Sel_{Max}-Kurve oder in der Nähe derselben hervorrufen. Im allgemeinen sind jedoch bevorzugte Gemische diejenigen, bei denen Zäsim und Kalium in einem Masseverhältnis von etwa 100:1 bis 1:100 in Abhängigkeit von der besonderen Katalysatorträgersubstanz und dem ausgewählten Herstellungsverfahren vorhanden sind. Bei Gemischen von Zäsim und Lithium oder Zäsim und Natrium entsprechen die bevorzugten Gemische meistens denjenigen, bei denen die Alkalimetalle in einem Masseverhältnis von etwa 1000:1 bis

8. 10. 1980

AP B 01 J/219 762

57 155 18

219762 - 31 -

1:1000 vorhanden sind.

Unter Bezugnahme auf die Abbildung 1 weist ein Katalysator mit beispielsweise 0,003 Masse-% Cs. und 0 Masse-% K einen Wirkungsgrad von etwa 73 % auf. Die Zugabe von ungefähr 0,008 Masse-% K zu diesem Katalysator führt zu einer Zunahme des Wirkungsgrades auf etwa 76,0 %, wobei die maximale Selektivität bei dieser Zäsimumkonzentration zu verzeichnen ist (d. h. gemeint ist der Wert auf der Sel_{Max} -Kurve). Weitere Zugaben von Kalium bis etwa 0,016 Masse-% K (d. h. gemeint ist der Wert auf der Kurve "A") würden Wirkungsgrade gleich denjenigen oder größer als diejenigen ergeben, die mit der gegebenen Menge an Zäsimum allein (0,003 Masse-%) zu erhalten sind (d. h. kein Alkalimetall außer dem Zäsimum ist vorhanden); Kaliumzugaben über die 0,016 Masse-% K hinaus führen zu Wirkungsgraden kleiner als diejenigen, die mit 0,003 Masse-% Zäsimum allein zu erhalten sind, d. h. wir befinden uns in dem Bereich entweder der additiven Effekte oder der antagonistischen Effekte. Trotzdem kann eine derartige Menge an Kalium, die derartige antagonistische Effekte hervorruft, noch einen Katalysator mit einer ziemlich wünschenswerten Selektivität und Aktivität für eine gegebene Betriebsart liefern.

Der Synergismusbereich variiert mit dem Silbergehalt des Katalysators gemäß der Beschreibung durch das Wirkungsgradmodell. Abbildung 2 veranschaulicht den Bereich des Synergismus bei einem Silbergehalt von 13 Masse-%. Die Sel_{Max} -Kurve und die Synergismuskurve (Kurve "A") der Abbildung 2 entsprechen der vorhergehenden Definition unter Bezugnahme auf Abbildung 1. Ein Vergleich der Abbildungen 1 und 2 zeigt, daß die Wirkungsgradniveaulinien ähnlich verlaufen, aber mit Bezug auf die Zäsimum- und Kaliumachsen verschoben sind. Beispielsweise umhüllt die Wirkungsgradniveaulinie für den Wirkungsgrad gleich 76 % in Abbildung 1 eine Fläche, die

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 32 -

kleiner ist als die Fläche, die durch die entsprechende Niveaulinie in Abbildung 2 eingegrenzt wird. Des weiteren befindet sich der Maximalwert der Selektivität, der bei 7 Masse-% Silber erhalten wird, d. h. das Maximum längs der Sel_{Max}-Linie, geringfügig oberhalb 76 % (Abbildung 1), während das entsprechende Maximum für 13 Masse-% Silber geringfügig oberhalb von 77,8 % (Abbildung 2) liegt.

Das Wirkungsgradmodell und das Temperaturmodell, die zur Entwicklung gelangten, sind für eine spezielle Methode der Katalysatorherstellung, für eine spezielle Katalysatorträgersubstanz sowie für eine besondere binäre Alkalimetallkombination spezifisch. Veränderungen entweder im Rahmen des Verfahrens zur Katalysatorherstellung oder bei der Trägersubstanz oder in bezug auf die spezielle binäre Kombination können die Koeffizienten der Modelle verändern und daher die Form der Niveaulinienbilder, die daraus abgeleitet wurden. So können die Kurven "A" und Sel_{Max} aus Geraden oder aus Kurven bestehen und ein oder beide Achsen schneiden (nämlich die Zäsimumachse und die des anderen Alkalimetalls in der binären Kombination). Beispielsweise schneiden in den Abbildungen 1 und 2 die Kurven "A" und Sel_{Max} beide Achsen und die Zäsimumachse unter einem Winkel größer als 90 °. Bei einem unterschiedlichen Trägermittel, einem unterschiedlichen Verfahren der Katalysatorherstellung oder einer verschiedenen binären Alkalimetallkombination mit Zäsimum können jedoch die sich ergebenden Kurven "A" und Sel_{Max} die Zäsimumachse unter einem Winkel kleiner als 90 ° schneiden oder parallel zu einer der Achsen verlaufen. Die Koeffizienten für das Modell und sich ergebenden Niveaulinienbilder können ohne weiteres für jede der weiter oben erwähnten Änderungen unter Verwendung der vorgesehenen Reihe von Experimenten gemäß der weiter oben angegebenen Beschreibung bestimmt werden.

8. 10. 1980

AP B 01 J/219 762

57 155 18

219762 - 33 -

Die Konzentration an Silber in dem fertigen Katalysator kann zwischen 2 Masse-% und 20 Masse-% variieren, der bevorzugte Bereich entspricht dabei etwa 6 Masse-% bis etwa 16 Masse-% Silber.

Vom wirtschaftlichen Standpunkt sind geringere Silberkonzentrationen zu bevorzugen. Die optimale Silberkonzentration für irgendeinen besonderen Katalysator wird jedoch sowohl von den wirtschaftlichen Faktoren als auch von den Leistungscharakteristika abhängig sein, wie etwa von dem Wirkungsgrad des Katalysators, von der Alterungsgeschwindigkeit des Katalysators und der Reaktionstemperatur.

Katalysatorherstellung

Eine Vielzahl von Verfahren kann Verwendung finden, um Katalysatoren herzustellen, die Kombinationen des Zäsiums mit einem anderen Alkalimetall oder mit mehreren anderen Alkalimetallen (außer dem Frankium) gemäß der vorliegenden Erfahrung enthalten. Das bevorzugte Verfahren setzt sich wie folgt zusammen:

(1) Eine poröse Katalysatorträgersubstanz wird mit einer Lösung imprägniert, die aus einem Lösungsmittel oder einem löslichmachenden Mittel, aus einem Silbersalz in einer Menge, die ausreicht, um die gewünschte Silbermasse auf der Trägersubstanz zum Abscheiden zu bringen, und aus Salzen (a) des Zäsiums und (b) wenigstens eines anderen Alkalimetallels besteht, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Lithium, Natrium, Kalium und Rubidium, in einer ausreichenden Menge, um die betreffenden Anteile an (a) und (b) auf der Trägersubstanz zum Abscheiden zu bringen derart, daß der Wirkungsgrad des fertigen Katalysators zur Herstellung des Ethylenoxides auf einen Wert vergrößert wird, der über den Wirkungsgraden liegt, die unter allgemeinen Bedingungen mit den betreffenden Katalysatoren erhalten werden, die dieselben sind wie

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 34 -

der besagte Katalysator, außer daß sie statt sowohl (a) als auch (b) enthalten, der eine Katalysator die betreffende Menge an (a) und der andere Katalysator die betreffende Menge an (b) enthält; und anschließend wird (2) die imprägnierte Trägersubstanz in der Weise behandelt, daß wenigstens eine Fraktion des Silbersalzes in Silbermetall umgewandelt wird und die Abscheidung von Silber, (a) bzw. (b) auf der Oberfläche der Trägersubstanz zustande kommt. Die Abscheidung des Silbers und des Alkalimetalls geschieht im allgemeinen durch Erwärmung der Trägersubstanz bei erhöhten Temperaturen zum Zwecke des Verdampfens der Flüssigkeit innerhalb der Trägersubstanz und des Abscheidens des Silbers und des Alkalimetalls auf den inneren und äußeren Oberflächen der Trägersubstanz. Alternativ dazu kann ein Überzug aus Silber und Alkalimetallen auf der Trägersubstanz aus einer Emulsion oder Aufschlämmung gebildet werden, in der sich die abzuscheidenen Elemente befinden, gefolgt von einer Erwärmung der Trägersubstanz gemäß der weiter oben angegebenen Beschreibung. Die Imprägnierung der Trägersubstanz ist im allgemeinen die bevorzugte Technik für die Silberabscheidung, weil hierbei das Silber wirkungsvoller ausgenutzt wird als bei den Überzugs- bzw. Beschichtungsverfahren. Die letzteren sind im allgemeinen nicht in der Lage, eine wesentliche Silberabscheidung auf den inneren Oberflächen der Trägersubstanz zu bewirken. Außerdem sind beschichtete Katalysatoren gegenüber Silberverlusten durch mechanischen Verschleiß empfindlicher.

Die Reihenfolge des Imprägnierens oder Abscheidens im Hinblick auf die Oberflächen der Trägersubstanz mit Silber und Alkalimetallen ist freigestellt. So können Imprägnierung und Abscheidung von Silber und Alkalimetallen gleichzeitig oder aufeinanderfolgend vorgenommen werden, d. h. die Alkalimetalte können vor, während oder nach der Silberzugabe zu der Trägersubstanz zur Abscheidung gelangen. Die Alkalimetalte

8. 10. 1980

AP B 01 J/219 762

57 155 18

219762 - 35 -

können zusammen oder aufeinanderfolgend abgeschieden werden. Beispielsweise kann Zäsium zuerst abgeschieden werden, gefolgt von dem gleichzeitigen oder aufeinanderfolgenden Abscheiden des Silbers und der anderen Alkalimetalle (des anderen Alkalimetalls), oder ein solches anderes Alkalimetall (solche anderen Alkalimetalle) kann (können) zuerst abgeschieden werden, gefolgt von dem gleichzeitigen oder aufeinanderfolgenden Abscheiden des Silbers und Zäsiums.

Die Imprägnierung der Katalysatorträgersubstanz wird unter Verwendung einer Lösung oder von mehreren Lösungen mit Silber- und Alkalimetallverbindungen in Übereinstimmung mit den gut bekannten Verfahren für gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Abscheidungen vorgenommen. Im Falle der gleichzeitigen Abscheidung wird im Anschluß an die Imprägnierung die imprägnierte Trägersubstanz erwärmt oder chemisch behandelt, um die Silberverbindung zu Silbermetall zu reduzieren und die Alkalimetalle auf die Katalysatoroberflächen zum Abscheiden zu bringen. Im Falle der aufeinanderfolgenden Abscheidung wird die Trägersubstanz anfänglich mit Silber oder Alkalimetall imprägniert (in Abhängigkeit von der benutzten Reihenfolge) und dann erwärmt oder chemisch behandelt, wie weiter oben beschrieben wurde. Es schließt sich hierauf ein zweiter Imprägnierungsabschnitt an und eine entsprechende Erwärmungs- oder chemische Behandlung, um zu dem fertigen Katalysator mit dem Gehalt an Silber und Alkalimetallen zu gelangen.

Die zum Imprägnieren der Trägersubstanz verwendete Silberlösung weist ein Silbersalz oder eine Silberverbindung in einem Lösungsmittel oder in einem komplexbildenden/löslichmachenden Mittel auf, wie dies etwa bei den Silberlösungen der Fall ist, die auf diesem Gebiet der Technik bekannt sind. Das verwendete besondere Silbersalz ist nicht kritisch und kann zum Beispiel aus Silbernitrat, Silber-(I)-oxid oder

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 36 -

Silberkarboxylaten, wie etwa Silberazetat, Silberoxalat, Silberzitrat, Silberphthalat, Silberlaktat, Silberpropionat und Silberbutyrat, sowie aus Salzen der höheren Fettsäuren ausgewählt werden.

Eine große Vielzahl von Lösungsmitteln oder komplexbildenden/löslichmachenden Mitteln kann Verwendung finden, um das Silber in dem Imprägnierungsmedium auf die gewünschte Konzentration löslich zu machen. Unter den Lösungsmitteln, die auf diesem Gebiet der Technik bekannt sind und sich für diesen Zweck eignen, sind zu erwähnen: Milchsäure (US-PS 2 477 435 (Aries) und 3 501 417 (DeMaio)); Ammoniak (US-PS 2 463 228 (West und andere)); Alkohole wie beispielsweise Ethylenglykol (US-PS 2 825 701 (Endler und andere) und 3 563 914 (Wattima)); sowie Amine und wäßrige Gemische von Aminen (US-PS 2 459 896 (Schwarz), 3 563 914 (Wattimena), 3 702 259 (Nielsen) und 4 097 114 (Cavitt)).

Geeignete Alkalimetallsalze umfassen alle diejenigen Salze, die in dem verwendeten besonderen Lösungsmittel oder löslichmachenden Mittel löslich sind. Demzufolge können anorganische und organische Salze der Alkalimetalle verwendet werden, wie zum Beispiel Nitrate, Halogenide, Hydroxide, Sulfate und Karboxylate. Beim gleichzeitigen Abscheiden zusammen mit dem Silber ist das verwendete Alkalimetallsalz vorzugsweise ein solches Salz, das in der Lösung nicht mit dem Silbersalz reagiert, um eine vorzeitige Silberpräzipitation aus dem Salz zu vermeiden. So werden beispielsweise Alkalimetallhalogenide vorzugsweise in Milchsäurelösung nicht verwendet, weil sie mit den darin enthaltenen Silberionen reagieren.

Im Anschluß an die Imprägnierung der Katalysatorträgersubstanz mit Silber- und Alkalimetallsalzen werden die imprägnierten Trägerteilchen von irgendwelchen Resten an nichtabsorbierter

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 37 -

Lösung oder Aufschlammung befreit. Dies wird in geeigneter Weise durch Entfernen des überschüssigen Imprägnierungsmediums bewirkt oder alternativ durch die Benutzung von Trenntechniken, wie etwa durch Filtration oder Zentrifugieren. Die imprägnierte Trägersubstanz wird dann im allgemeinen wärmebehandelt (zum Beispiel durch Rösten), um das Silbermetallsalz in metallisches Silber zu zersetzen und zu reduzieren und das Abscheiden des Alkalimetallions zu erreichen. Ein derartiges Rösten kann bei einer Temperatur von etwa 100 °C bis 900 °C, vorzugsweise von 200 °C bis 700 °C, während einer Zeitspanne ausgeführt werden, die ausreicht, um im wesentlichen das gesamte Silbersalz in Silbermetall umzuwandeln. Im allgemeinen gilt, daß, je höher die Temperatur, desto kürzer die erforderliche Reduktionszeit. Beispielsweise kann bei einer Temperatur von 400 °C bis 900 °C die Reduktion in etwa 1 bis 5 Minuten durchgeführt werden. Obgleich ein umfangreicher Bereich von Zeitspannen für das Erwärmten auf diesem Gebiet der Technik vorgeschlagen worden ist, um die imprägnierte Trägersubstanz thermisch zu behandeln (zum Beispiel schlägt die US-PS 3 563 914 eine Erwärmung unter 300 Sekunden vor, wobei ein Trocknen, aber kein Rösten bewirkt wird, um den Katalysator zu reduzieren; die US-PS 3 702 259 beschreibt eine Erwärmung 2 bis 8 Stunden lang bei einer Temperatur von 100 °C bis 375 °C, um das Silbersalz in dem Katalysator zu reduzieren; und die US-PS 3 962 136 bringt 1/2 bis 8 Stunden für denselben Temperaturbereich in Vorschlag), ist es nur von Wichtigkeit, daß die Zeitspanne für die Reduktion mit der Temperatur in einer solchen Korrelation steht, daß im wesentlichen eine komplette Reduktion des Silbersalzes zu dem metallischen Silber bewirkt wird. Für diesen Zweck kann ein kontinuierliches oder stufenweises Erwärmungsprogramm verwendet werden.

Die Wärmebehandlung wird vorzugsweise an der Luft ausgeführt,

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 38 -

aber eine Stickstoff- oder Kohlendioxidatmosphäre kann ebenfalls benutzt werden. Die für eine derartige Wärmebehandlung benutzte technische Anlage kann von einer statischen oder strömenden Atmosphäre solcher Gase Gebrauch machen, um zu der Reduktion zu gelangen.

Die Teilchengröße des auf der Trägersubstanz abgeschiedenen Silbermetalles stellt eine Funktion des benutzten Verfahrens zur Herstellung des Katalysators dar. So kann die spezielle Auswahl des Lösungsmittels und/oder komplexbildenden Mittels, des Silbersalzes, der Wärmebehandlungsbedingungen und des Katalysatorträgers in unterschiedlichen Graden die Größe der sich ergebenden Silberteilchen affizieren. Bei Trägersubstanzen von allgemeinem Interesse für die Herstellung von Ethylenoxid wird eine Verteilung der Silber teilchengrößen in dem Bereich von 0,05 bis 2,0 μm typischerweise erhalten. Die Rolle der Teilchengröße des Silberkatalysators auf die Wirksamkeit des Katalysators bei der Herstellung von Ethylenoxid ist jedoch nicht eindeutig verständlich. In Anbetracht der Tatsache, daß von den Silber teilchen bekannt ist, auf der Oberfläche des Katalysators zu wandern, wenn dieser bei einer katalytischen Reaktion eingesetzt wird, wobei sich merkliche Änderungen der Größe und der Form der Silber teilchen ergeben, kann die Silber teilchengröße nicht als ein signifikanter Faktor bei der Einwirkung auf eine katalytische Umsetzung angesehen werden.

Auswahl der Trägersubstanz

Die Katalysatorträgersubstanz, von der bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung Gebrauch gemacht wird, kann aus bekannten, porösen, feuerfesten Materialien ausgewählt werden, die sich im wesentlichen gegenüber Ethylen, Ethylenoxid und anderen Reaktionsteilnehmern und Pro-

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 39 -

dukten unter Reaktionsbedingungen inert verhalten. Diese Materialien werden im allgemeinen als "makroporös" bezeichnet und bestehen aus porösen Materialien mit wirksamen Oberflächen kleiner als $10 \text{ m}^2/\text{g}$ (Quadratmeter je Gramm der Trägersubstanz) und vorzugsweise kleiner als $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Die wirksame Oberfläche wird nach der bekannten B.-E.-T.-Methode gemessen, wie sie von Brunauer, S., Emmet, P. und Teller E. in J. Am. Chem. Soc., Band 60, Seiten 309 bis 316 (1938) beschrieben wurde. Die Materialien werden des weiteren gekennzeichnet durch Porenvolumina im Bereich von etwa 0,15 bis $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, vorzugsweise im Bereich von etwa 0,2 bis $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$. Die Porenvolumina können durch die bekannte Quecksilber-Porosimetrie oder durch Wasserabsorptionstechniken gemessen werden. Mittlere Poredurchmesser für die weiter oben beschriebenen Trägersubstanzen liegen im Bereich von etwa 0,01 bis $100 \mu\text{m}$, ein bevorzugter Bereich entspricht etwa 0,5 bis $50 \mu\text{m}$.

Die Trägersubstanz darf vorzugsweise keine Ionen enthalten, die mit den Alkalimetallen austauschbar sind, die in den Katalysator eingebracht wurden, und zwar entweder bei der Herstellung oder bei der Verwendung des Katalysators, damit es zu keiner Störung der Alkalimetallmenge kommt, durch die der gewünschte Synergismus bedingt wird. Wenn die Trägersubstanz derartige Ionen enthält, müssen diese durch chemische Standardverfahren entfernt werden, wie etwa durch Herauslösen. Darüber hinaus ist, falls die Trägersubstanz einen Mengenanteil an Alkalimetall enthält, der auf das Silber übertragbar ist, wodurch die synergistische Kombination gestört wird, die Trägersubstanz anschließend in der Weise zu behandeln, um ein derartiges überschüssiges Alkalimetall zu entfernen, oder der Mengenanteil an dem Alkalimetall, der in den Katalysator eingebracht wurde, muß kleiner sein als die synergistische Menge, wodurch die Möglichkeit besteht, daß

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 40 -

das übertragene Alkalimetall die gewünschten synergistischen Mengen bewirkt.

Die chemische Zusammensetzung der Trägersubstanz ist nicht genau kritisch. Die Trägersubstanzen können beispielsweise aus alpha-Aluminiumoxid, Siliziumkarbid, Siliziumdioxid, Zirkonerde, Magnesia und verschiedenen Tonen bestehen. Im allgemeinen werden Materialien auf der Basis des alpha-Aluminiumoxides bevorzugt. Diese Materialien auf der Basis des alpha-Aluminiumoxides können eine sehr hohe Reinheit aufweisen, d. h. 98 Masse-% alpha-Aluminiumoxid, wobei die restlichen Bestandteile Silizium-(IV)-oxid, Alkalimetall-oxiden (zum Beispiel dem Natriummonoxid) und Spurenmengen von anderen Metall- und Nichtmetallverunreinigungen entsprechen. Oder die Materialien können eine geringe Reinheit aufweisen, d. h. etwa 80 Masse-% alpha-Aluminiumoxid, wobei der Ausgleich durch ein Gemisch von Siliziumdioxid, verschiedenen Alkalioxiden, Erdalkalioxiden, Eisenoxid und anderen Metall- und Nichtmetalloxiden erfolgt. Die Trägersubstanzen mit der geringeren Reinheit werden in der Weise hergestellt, im Rahmen der Herstellung des Katalysators und unter Reaktionsbedingungen inert zu sein. Eine große Vielzahl solcher Trägersubstanzen steht kommerziell zur Verfügung. Die Trägersubstanzen können in der Form von Pellets, stranggepreßten Teilchen, Kugeln, Ringen und dgl. vorliegen. Die Größe der Trägersubstanzen kann von etwa 1/16 Zoll bis 1/2 Zoll variieren. Die Größe der Trägersubstanz wird so ausgewählt, mit der Art des verwendeten Umsetzers verträglich zu sein. Im allgemeinen ist festgestellt worden, daß bei Festbettumsetzeranwendungen Größen im Bereich von 1/8 Zoll bis 3/8 Zoll in dem typischen Röhrenumsetzer am geeignetsten sind, von dem unter kommerziellen Arbeitsbedingungen Gebrauch gemacht wird.

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 41 -

Herstellung von Ethylenoxid

Die Silberkatalysatoren gemäß der vorliegenden Erfindung eignen sich ganz besonders bei der Herstellung von Ethylenoxid durch die Dampfphasenoxydation des Ethylenes mit molekularem Sauerstoff. Die Reaktionsbedingungen für die Ausführung der Oxydationsreaktion sind gut bekannt und im Rahmen der früheren Verfahren umfassend beschrieben worden. Dies bezieht sich auf die Reaktionsbedingungen, wie etwa auf die Temperatur, den Druck, die Verweilzeit, die Konzentration der Reaktionsteilnehmer, die Verdünnungsmittel (zum Beispiel Stickstoff, Methan und CO₂), die Verzögerer (zum Beispiel Ethylendichlorid) und dgl. Außerdem kann die Erwünschtheit des Zurückführens von unverbrauchtem Einsatzgut in den Kreislauf oder die Benutzung eines Durchlaufsystems oder die Verwendung von sukzessiven Reaktionen zur Verstärkung der Ethylenumwandlung durch die Benutzung von Stoffumsetzern in Reihenanordnung ohne weiteres durch die Personen festgestellt werden, die auf diesem Gebiet der Technik versiert sind. Die besondere Auswahl der Art und Weise des Arbeitsablaufes wird meistens durch die Wirtschaftlichkeit des technischen Verfahrens bestimmt.

Im allgemeinen wird das Verfahren in der Weise ausgeführt, daß ein Einsatzgut, welches sich aus Ethylen und Sauerstoff zusammensetzt, kontinuierlich einem den Katalysator enthaltenden Stoffumsetzer bei einer Temperatur von etwa 200 °C bis 300 °C und einem Druck zugeführt wird, der von 1 Atmosphäre bis zu etwa 30 Atmosphären in Abhängigkeit von der Massengeschwindigkeit und der gewünschten Produktivität variieren kann. Die Verweilzeiten in großtechnischen Stoffumsetzern weisen im allgemeinen Größenordnungen von etwa 1 bis 5 Sekunden auf. Der Sauerstoff kann der Reaktion in einem sauerstoffhaltigen Strom zugeleitet werden, so etwa

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 42 -

als Luftstrom oder als Strom aus kommerziellem Sauerstoff. Das sich ergebende Ethylenoxid wird abgetrennt und aus den Reaktionsprodukten unter Verwendung von bekannten Methoden wiedergewonnen.

Katalysatorvergleiche

Die in den Tabellen weiter unten angegebenen Katalysatoren wurden allesamt zu Vergleichszwecken unter Standardprüfbedingungen ausgewertet. Hierzu wurden Autoklaven der Bauart "Magnedrive" mit Rückvermischung und Bodenumrührung verwendet, wie sie in Abbildung 2 der Abhandlung von J. M. Berty "Stoffumsetzer für katalytische Dampfphasenuntersuchungen" in Chemical Engineering Progress, Band 70, Nr. 5, Seiten 78 - 84, beschrieben wurden. Der Stoffumsetzer wurde bei 1,0 Mol-% Ethylenoxid in dem Austrittsgas unter den folgenden Standardeintrittsbedingungen betrieben:

Bestandteil	Mol-%
Sauerstoff	6,0
Ethylen	8,0
Ethan	0,50
Kohlendioxid	6,5
Stickstoff	zur Herstellung des Gleichgewichtes der Gase
Ethylenchlorid in ppm	7,5

Der Druck wurde auf 19,3 at (275 psig) konstant gehalten und die Gesamtaustrittsmenge auf 0,640 m³/h (22,6 SCFH, dabei bedeutet SCFH Kubikfuß pro Stunde bei der Standardtemperatur und dem Standarddruck, nämlich bei 0 °C und 1 Atmosphäre). Die Konzentration des austretenden Ethylenoxides wurde auf 1,0 % aufrechterhalten, indem die Reaktionstemperatur ent-

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 43 -

sprechend einreguliert wurde. So werden die Temperatur (in °C) und der Katalysatorwirkungsgrad als die Verhaltensweisen erhalten, die die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren beschreiben.

Ein typisches Prüfverfahren zur Prüfung eines Katalysators setzt sich dabei aus den folgenden Stufen zusammen:

1. 80 cm³ des Katalysators werden in einem Autoklaven mit Rückvermischung eingegeben. Das Volumen des Katalysators wird in einem Meßzylinder mit einem Innendurchmesser von 25,4 mm (1 Zoll) gemessen, nachdem der Zylinder mehrere Male abgeklopft wurde, um den Katalysator völlig in den Meßzylinder hineinzubekommen. Die Masse des Katalysators wird ermittelt und protokolliert.
2. Der rückvermischt Autoklav wird in einem Stickstoffstrom von 0,566 m³/h (20 SCFH), wobei das Gebläse mit 1500 U/min arbeitet, fast bis zur Reaktionstemperatur erwärmt. Der Stickstoffstrom wird dann unterbunden und das weiter oben beschriebene Einsatzgut in den Stoffumsetzer eingeleitet. Die Gesamtaustrittsmenge des Gases wird auf 0,640 m³/h (22,6 SCFH) einreguliert. Die Temperatur wird in den nächsten Stunden so eingestellt, daß die Konzentration des Ethylenoxides in dem austretenden Gas auf ungefähr 1,0 % kommt.
3. Die Konzentration des austretenden Oxides wird in den nächsten 4 bis 6 Tagen überwacht, um sich davon zu vergewissern, daß der Katalysator seine maximale stationäre Leistungsfähigkeit erreicht hat. Die Temperatur wird periodisch eingestellt, um ein austretendes Oxid in einem Mengenanteil von 1 % zu erhalten. Die Selektivität des Katalysators gegenüber dem Ethylenoxid und der Temperatur wird somit erhalten.

8. 10. 1980

AP B 01 J/219 762

57 155 18

219762

- 44 -

Die Standardabweichung eines einzelnen Versuchsergebnisses unter Protokollierung des Katalysatorwirkungsgrades entsprechend dem weiter oben beschriebenen Verfahren ist gleich 0,7 % Wirkungsgradeinheiten.

Die Tabellen 2 bis 6 weiter unten geben Prüfergebnisse in einer Zusammenfassung wieder, die mit Silberkatalysatoren ohne Zugabe von Zusatzstoffen und mit Silberkatalysatoren mit Zäsimum in Verbindung mit einem Alkalimetall oder mit mehreren Alkalimetallen, ausgewählt unter Lithium, Natrium, Kalium und Rubidium, erhalten wurden. Die Prüfungen wurden ausgeführt unter Verwendung einer Vielzahl von Katalysatorträgersubstanzen und unterschiedlicher Herstellungsverfahren. Katalysatoren, die nach demselben Herstellungsverfahren auf einer ähnlichen Trägersubstanz hergestellt wurden, werden in den Tabellen durch eine gemeinsame Ziffer identifiziert.

Tabelle 2: Ergebnisse

Experi- ment	Masse-% Ag	Masse-% Cs	Masse-% K	EFF in % ++)	Temperatur in °C
1A	11,14	0,00379	0,0000	71,7	256
1B	11,14	0,00477	0,00158	73,9	256
1C	10,89	0,00461	0,00450	75,4	256
1D	10,41	0,0000	0,0000	68,4	265
1E	10,80	0,0000	0,00613	69,9	261
1F	10,93	0,0000	0,0123	73,3	264
1G	10,90	0,0000	0,0210	66,6	299
1H	11,04	0,00941	0,0000	75,6	256
1I	11,06	0,00941	0,00313	76,9	258
1J	10,92	0,0186	0,0000	73,1	283
1K	11,16	0,0191	0,00633	72,0	293
1L	8,04	0,004	0,008	76,0	269,3
1M	7,84	-	0,0078	75,0	263,8

8. 10. 1980
 AP B 01 J/219 762
 57 155 18

219762 - 45 -

Experi- ment	Masse-% AG	Masse-% Cs	Masse-% K	EFF in % ++)	Temperatur in °C
1N	8,28	0,0041	-	73,8	258,3
10	8,07	-	-	67,3	260,0
1P	14,97	-	-	66,7	252,9
1Q	15,19	0,00405	-	72,6	252,0
1R	14,80	-	0,0079	75,5	255,5
1S	15,10	0,004	0,0081	77,9	256,6
2A	17,4	0,000	0,093	73,5	278
2B	16,6	0,0044	0,088	74,7	279
2C	16,5	0,0085	0,089	74,2	278
2D	17,3	0,000	0,000	68-67 +)	284-299
2E	17,0	0,0044	0,0016	70,8	276
2F	15,7	0,0044	0,069	74,1	280
2G	16,5	0,0092	0,0028	72,2	275
2H	16,5	0,0092	0,088	73,2	287

+) Auf Grund der raschen Inaktivierung dieses Katalysators werden die Anfangs- bzw. die Endleistungen angegeben.

++) "EFF" entspricht der Abkürzung für den Wirkungsgrad gemäß der vorhergehenden Definition.

Die Experimente 1B und 1C demonstrieren den Synergismus, der mit Silberkatalysatoren mit einem Gehalt an Gemischen von Zäsim und Kalium gemäß der vorliegenden Erfindung relativ zu dem Katalysator 1A "nur mit Zäsim" erzielt wurde, der im wesentlichen dieselbe Konzentration an Silber und Zäsim enthielt, aber kein Kalium. Gemäß der Benutzung hier bezicht sich die Bezeichnung "nur mit Zäsim" auf einen Katalysator, bei dem das Zäsim das einzige Alkalimetall ist, welches auf der Trägersubstanz zur Abscheidung gelangte. Die Bezeichnungen "nur mit Kalium", "nur mit Lithium" und "nur mit Natrium" sind entsprechend für die betreffenden Katalysatoren defi-

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 46 -

niert. So war der Wirkungsgrad mit dem Kombination der Alkalimetalle in dem Experiment 1B etwa 2 % höher als der mit dem entsprechenden Katalysator "nur mit Zäsimum" erzielte Wirkungsgrad des Experimentes 1A. Die weitere Zugabe von Kalium in einer Menge von 0,00158 Masse-% (Beispiel 1B) bis zu einem Mengenanteil von 0,0045 Masse-% (Experiment 1C), wobei Ag und Cs im wesentlichen konstant gehalten wurden, ergab eine sogar noch größere Verbesserung des Wirkungsgrades relativ zu 1A, es handelte sich dabei um etwa 3,7 %. Der Katalysator gemäß dem Experiment 1D enthält kein Zäsimum oder Kalium und ergab einen relativ niedrigen Wirkungsgrad von 68,4 %. Die Experimente 1E, 1F und 1G demonstrieren, daß Katalysatoren "nur mit Kalium", die im wesentlichen denselben Mengenanteil an Silber aufwiesen, wie die Katalysatoren 1B und 1C, eine Selektivität ergaben, die nicht höher als 73,3 % lag, wesentlich unter derjenigen, die mit den Katalysatoren 1B und 1C mit den Gemischen aus Zäsimum und Kalium erzielt wurde. Es ist ebenfalls darauf hinzuweisen, daß zusätzlich zu einem höheren Wirkungsgrad die Katalysatoren (1B und 1C) gemäß der vorliegenden Erfindung bei niedrigeren Temperaturen arbeiteten als die Katalysatoren (1E, 1F und 1G) "nur mit Kalium", woraus sich eine höhere Aktivität der Katalysatoren (1B und 1C) ergibt. Obwohl der Katalysator "nur mit Zäsimum" (1A) bei derselben niedrigen Temperatur arbeitete, wie die Katalysatoren 1B und 1C, lieferte er einen im wesentlichen geringeren Wirkungsgrad.

Der Katalysator des Experimentes 1H war ein Katalysator "nur mit Zäsimum" mit einem Zäsimumgehalt, der fast doppelt so hoch war, wie der der Katalysatoren 1A, 1B und 1C. Die Zugabe von 0,0031 Masse-% Kalium zu einem Katalysator solcher Zusammensetzung verursachte eine Verbesserung des Wirkungsgrades größer als 1 %, wie dem Beispiel 1 entnommen werden kann.

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 47 -

Die Experimente 1J und 1K veranschaulichen eine nichtsynergistische Kombination von Zäsium und Kalium. So ergab die Zusage von Kalium zu dem Katalysator "nur mit Zäsium" 1J mit einem Gehalt an Silber von etwa 11 Masse-% und einer relativ hohen Zäsiumkonzentration von 0,0186 Masse-% einen Katalysator (1K) mit einem geringeren Wirkungsgrad und einer höheren Arbeitstemperatur. Es kann also festgestellt werden, daß die Kombination von Kalium und Zäsium bei dem Experiment 1K zu keinem synergistischen Ergebnis führte. Folglich befindet sich ein derartiges Zäsium/Kalium-Gemisch mit der vorliegenden Erfindung nicht in Übereinstimmung.

Die Experimente 1L bis 10 demonstrieren den Synergismus der vorliegenden Erfindung für Katalysatoren mit einem Silbergehalt von ungefähr 8 Masse-%. Der Wirkungsgrad des Katalysators 1L mit einer synergistischen Kombination von Zäsium und Kalium war um 1 % höher als bei dem Katalysator 1M nur mit Kalium und um mehr als 2 % höher als bei dem Katalysator 1N nur mit Zäsium. Der Silberkatalysator 10, der kein Zäsium oder Kalium enthielt, erreichte einen Wirkungsgrad von fast 9 % unter dem des Katalysators 1L.

Die Experimente 1P bis 1S demonstrieren den Synergismus der vorliegenden Erfindung für Katalysatoren mit einem Silbergehalt von fast 15 Masse-%. Der Wirkungsgrad des Katalysators 1S, der ein synergistisches Gemisch von Zäsium und Kalium enthielt, war um mehr als 5 % höher als der Wirkungsgrad des Katalysators 1Q nur mit Zäsium, der die betreffende Menge an Zäsium in einem solchen Gemisch enthielt, und um etwa 2,5 % höher als der Wirkungsgrad des Katalysators 1R nur mit Kalium, der die betreffende Menge an Kalium in einem solchen Gemisch enthielt. Der Katalysator 1P, der keine Zusatzstoffe enthielt, erreichte einen Wirkungsgrad von etwa 11 % unter dem Wirkungsgrad des Katalysators 1S.

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 48 -

Die Experimente 2B und 2C demonstrieren die Wirkungsgrade, die mit Kalium/Zäsim-Gemischen bei einem Katalysator mit einem Silbergehalt von etwa 17 Masse-% erreicht wurden, verglichen mit dem Katalysator nur mit Kalium des Experimentes 2A. Die Zugabe von 0,0044 Masse-% Zäsim bei dem Experiment 2B führte zu einem verbesserten Wirkungsgrad von 74,7 %, verglichen mit dem 73,5 %-Wirkungsgrad, der bei dem Experiment 2A erreicht wurde. Der Silberkatalysator 2D, der keine Alkalimetallabscheidung auf der Trägersubstanz aufwies, ist in der Tabelle zu Vergleichszwecken angegeben.

Ein Vergleich der Experimente 2E und 2F zeigt, daß bei einer Vergrößerung der Kaliumkonzentration von 0,0016 Masse-% auf 0,069 Masse-% und bei Konstanthaltung der Zäsimkonzentration eine Verbesserung des Wirkungsgrades von über 3 % erreicht wurde. Desgleichen veranschaulicht ein Vergleich der Experimente 2G und 2H, daß sich bei einer Vergrößerung der Kaliumkonzentration unter Konstanthaltung der Silber- und Zäsimkonzentrationen eine 1%ige Verbesserung des Wirkungsgrades ergab.

Drei Katalysatoren mit einem Silbergehalt von 7 Masse-% wurden mit der optimalen Zäsimkonzentration gemäß der Bestimmung auf Grund des Wirkungsgradmodells, wie weiter oben beschrieben, hergestellt, erhalten aus einer vorgesehenen Reihe von Experimenten. Die Katalysatoren (Experimente 3A, 3B und 3C) enthielten alle etwa 7 Masse-% Silber und 0,00906 Masse-% Zäsim ohne Kalium. Um die Wirkungsweise des Wirkungsgradmodells zu demonstrieren, wurden drei weitere Katalysatoren hergestellt (Experimente 3D, 3E und 3F), jeweils mit etwa 7,0 Masse-% Silber; 0,00906 Masse-% Zäsim und 0,004 Masse-% Kalium. Die Differenz in der Leistungsfähigkeit der Zäsim/Kalium-Katalysatoren relativ zu den Katalysatoren nur mit Zäsim wurde auf Grund des Wirkungsgradmodells mit etwa 0,6 % Wirkungsgradeinheiten vorausgesagt. Wie der

2 1 9 7 6 2 - 49 -

8. 10. 1980

AP B 01 J/219 762

57 155 18

Tabelle 3 weiter unten zu entnehmen ist, wurde die tatsächlich beobachtete Differenz in der Leistungsfähigkeit mit 0,7 % ermittelt, was als Widerspiegelung der Übereinstimmung mit der Vorhersage aus dem Wirkungsgradmodell anzusehen ist. Das Experiment 3G liefert den Wirkungsgrad eines Katalysators "nur mit Kalium" mit einem Silber- und Kaliumgehalt derselben Konzentration wie bei den Katalysatoren der Experimente 3D, 3E und 3F. So wird der mit der Zäsimum/Kalium-Kombination erreichte Synergismus demonstriert.

Tabelle 3: Ergebnisse

Experiment	Wirkungsgrad in %	Temperatur in °C
Katalysatoren nur mit Zäsimum: 7,0 Masse-% Silber 0,00906 Masse-% Zäsimum		
3A	75,4	263,9
3B	75,7	261,4
3C	75,4	266,1
	Durchschnitt $75,5 \pm 0,17 +)$	
Katalysatoren Zäsimum plus Kalium: 7,0 Masse-% Silber 0,00906 Masse-% Zäsimum 0,004 Masse-% Kalium		
3D	76,0	271,4
3E	76,1	271,5
3F	76,4	270,9
	Durchschnitt $76,2 \pm 0,21 +)$	
Katalysator nur mit Kalium: 7,0 Masse-% Silber 0,0040 Masse-% Kalium		
3G	72,8	265,3

+) Diese Werte entsprechen den Standardabweichungen

8. 10. 1980
AP B01 J/219 762
57 155 18

219762 - 50 -

Tabelle 4 weiter unten veranschaulicht den mit einer Kombination von Zäsim und Lithium (Experiment 4C) erreichten Synergismus relativ zu dem entsprechenden Katalysator nur mit Zäsim des Experimentes 4A und zu dem entsprechenden Katalysator nur mit Lithium des Experimentes 4B. So wies der Katalysator des Experimentes 4C einen Wirkungsgrad auf, der etwa 10 % über dem des Katalysators 4B nur mit Lithium lag und etwa 3,5 % über dem des Katalysators 4A nur mit Zäsim.

Das Experiment 4D demonstriert, daß bei einer Vergrößerung der Lithiumkonzentration des Katalysators 4C um etwa das 10fache der sich ergebende Wirkungsgrad um mehr als 3 % reduziert wurde. Ein Vergleich der Katalysatoren 4D und 4E zeigt jedoch, daß der mit dem Katalysator 4D erzielte Wirkungsgrad durch die Erhöhung der Zäsimkonzentration von 0,0053 Masse-% auf 0,0300 Masse-% vergrößert wurde. Es ist an dieser Stelle anzumerken, daß der Katalysator des Experimentes 4G nur mit Zäsim (entsprechend der Zäsimkonzentration des Experimentes 4E) inaktiv war; d. h. bei jener Zäsimkonzentration wurde kein Ethylenoxid gewonnen. Die Kombination dieser Konzentration an Zäsim mit 0,0300 Masse-% Lithium ergab jedoch einen sehr aktiven Katalysator (4E). In ähnlicher Weise war bei dem Katalysator 4F nur mit Lithium (entsprechend der Lithiumkonzentration des Experimentes 4E) ein relativ niedriger Wirkungsgrad von 65,4 % zu verzeichnen. So wird der bei dem Katalysator 4E erzielte Synergismus durch den scharfen Gegensatz seines Wirkungsgrades relativ zu den schlechten Ergebnissen, die mit den Katalysatoren 4F und 4G erreicht wurden, unterstrichen.

219762 - 51 -

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

Tabelle 4: Ergebnisse

Katalysatoren mit synergistischen Kombinationen von Silber, Zäsim und Lithium

Experi- ment	Masse-% Silber	Masse-% Zäsim	Masse-% Lithium	Wirkungs- grad in %	Temperatur in °C
4A	12,8	0,0052	0,0000	72,6	257
4B	13,1	0,000	0,0030	65,9	267
4C	12,8	0,0052	0,0030	76,0	257
4D	13,1	0,0053	0,0302	72,8	258
4E	13,0	0,0300	0,0300	78,6	258
4F	13	0,000	0,0300	65,4	268
4G	13,0	0,0300	0,000	inaktiv +)	-

+) Es wurde kein meßbares Ethylenoxid gewonnen.

Tabelle 5 weiter unten demonstriert den mit dem Katalysator des Experimentes 5C relativ zu dem entsprechenden Katalysator des Experimentes 5A nur mit Zäsim und zu dem entsprechenden Katalysator des Experimentes 5B nur mit Natrium erzielten Synergismus. So weist der Katalysator 5C einen um 6 % größeren Wirkungsgrad auf als bei dem Katalysator 5A nur mit Zäsim und einen um 7,2 % größeren Wirkungsgrad als bei dem Katalysator 5B nur mit Natrium. Das Experiment 5D zeigt, daß die Vergrößerung der Natriumkonzentration um das 10fache relativ zu der Konzentration in dem Katalysator 5C den Einfluß einer Erniedrigung des Katalysatorwirkungsgrades aufweist.

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 52 -

Tabelle 5: Ergebnisse

Katalysatoren mit synergistischen Kombinationen von Silber, Zäsiun und Natrium

Experi- ment	Masse-% Silber	Masse-% Zäsiun	Masse-% Natrium	Wirkungs- grad in %	Temperatur in °C
5A	12,8	0,005	0,000	72,6	257
5B	13,0	0,000	0,010	71,4	259
5C	13,0	0,005	0,010	78,6	251
5D	12,4	0,005	0,100	77,6	263

Tabelle 6 weiter unten demonstriert den mit einem Katalysator mit Silber und Zäsiun in Kombination mit Kalium, Natrium und Lithium gemäß dem Experiment 6A erzielten Synergismus.

Das Vorhandensein von Chloridionen in den Katalysatorkonzentrationen der Experimente 6A, 6B und 6C gibt an, daß wenigstens ein Teil der Alkalimetallsalze, von denen bei den Verfahren zur Herstellung des Katalysators Gebrauch gemacht wurde, in der Form der Chloride vorlag. Der mit der synergistischen Kombination des Experimentes 6A erzielte Wirkungsgrad lag um etwa 1,2 % über dem Wirkungsgrad des entsprechenden Katalysators 6C nur mit Zäsiun und um etwa 9 % über dem Wirkungsgrad des entsprechenden Katalysators des Experimentes 6B mit der Kombination aus Kalium, Natrium und Lithium.

8. 10. 1980

AP B 01 J/219 762

57 155 18

219762 - 53 -

Tabelle 6: Ergebnisse

Katalysatoren mit synergistischen Kombinationen von Silber, Zäsum, Kalium, Natrium und Lithium

Ex- pe- ri- ment	Masse- % Silber	Masse- % Zäsum	Masse- % Kalium	Masse- % Na- trium	Masse- % Li- thium	Masse- % Chlo- rid	Wirkungs- grad in %	Tempe- ratur in °C
6A	13,1	0,0132	0,001	0,002	0,006	0,0137	78,4	+) 262
6B	13,0	0,000	0,001	0,002	0,006	0,0137	69,4	267
6C	13,1	0,0132	0,000	0,000	0,000	0,0035	77,2	265

+) Die Werte für den Wirkungsgrad repräsentieren den Durchschnittswert zweier Experimente.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können unter Verwendung einer Vielzahl von Trägersubstanzen und Herstellungsverfahren hergestellt werden. Der definierte Synergismus, der mit Kombinationen des Zäsums mit den anderen Alkalimetallen erhalten werden kann, ist beispielsweise nicht auf eine besondere Art oder eine spezielle chemische Zusammensetzung der Katalysatorträgersubstanz, auf eine besondere Reihenfolge der Abscheidung des Silbers und des Alkalimetalls oder auf eine spezielle Klasse von Lösungsmitteln oder löslichmachenden Mitteln, von denen bei dem Herstellungsverfahren Gebrauch gemacht wird, beschränkt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert. In den weiter unten folgenden Beispielen handelt es sich um detaillierte Verfahren zur Veranschaulichung der Methoden und der Trägersubstanzen, von denen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren Gebrauch gemacht werden kann. Diese Beispiele dienen nur zur Veranschaulichung und

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762

- 54 -

dürfen nicht in der Weise ausgelegt werden, den Anwendungsbereich der hier beschriebenen Erfindung einzuschränken.

Beispiel 1

Ein Katalysator mit 11,14 Masse-% Silber, 0,00477 Masse-% Zäsim und 0,00158 Masse-% Kalium wurde gemäß der nachfolgenden Beschreibung auf einer Trägersubstanz "A" aus alpha-Aluminiumoxid mit der folgenden chemischen Zusammensetzung und den folgenden physikalischen Eigenschaften hergestellt:

Chemische Zusammensetzung der Trägersubstanz "A":

alpha-Aluminiumoxid	98,5 Masse-%
Siliziumdioxid	0,74 Masse-%
Kalziumoxid	0,22 Masse-%
Natriummonoxid	0,16 Masse-%
Eisen-(III)-oxid	0,14 Masse-%
Kaliummonoxid	0,04 Masse-%
Magnesiumoxid	0,03 Masse-%

Physikalische Eigenschaften der Trägersubstanz "A":

Wirksame Oberfläche (1)	0,3 m ² /g
Porenvolumen (2) (oder Wasserabsorption)	0,50 cm ³ /g
Packungsdichte (3)	0,70 g/ml
Mittlerer Porendurchmesser (4)	21 /µm

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 55 -

Verteilung der Porengröße und Gesamtporenvolumen in % (4):

Porengröße in μm	Gesamtporenvolumen in %
0,1 bis 1,0	1,5
2,0 bis 10,0	38,5
10,0 bis 30,0	20,0
30 bis 100	32,0
100	8,0

-
- (1) Das Meßverfahren ist beschrieben in dem Buch "Adsorption, wirksame Oberfläche und Porosität" von S. J. Gregg und K. S. W. Sing, Academic Press (1967), Seiten 316 - 321.
 - (2) Das Meßverfahren ist beschrieben in dem ASTM-Standard C 20 - 46.
 - (3) Der berechnete Wert beruht auf der bekannten Messung der Masse der Trägersubstanz in einem Meßzylinder mit bekanntem Volumen.
 - (4) Das Meßverfahren ist beschrieben in dem Aufsatz "Anwendung der Quecksilbereindringung im Rahmen der Analyse von Materialien" von C. Orr, Jr., Powder Technology, Band 3, Seiten 117 - 123 (1970).

Die Trägersubstanz "A" wurde unter Vakuumbedingungen gemäß der weiter unten folgenden Beschreibung mit einer Lösung von Silbersalzen und Alkalimetallen imprägniert. Die Imprägnierlösung wurde mit einer solchen Konzentration angesetzt, daß der fertige Katalysator die gewünschten Mengenanteile an Silber, Zäsim und Kalium enthielt. Die erforderliche Konzentration an Silber, Zäsim und Kalium in der Lösung für die gegebene Trägersubstanz wird aus der Packungsdichte (g/cm^3) und dem Porenvolumen der Trägersubstanz berechnet, die entweder bekannt sind oder ohne weiteres bestimmt werden können. Wenn wir von der Annahme ausgehen, daß das gesamte Silber in

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 56 -

der Imprägnierlösung, das sich in den Poren der Trägersubstanz befand, auf dem Trägermittel abgeschieden wird, sind ungefähr 21 Masse-% Silber in der Lösung notwendig, um einen Katalysator mit etwa 11 Masse-% Silber auf dem Katalysator herzustellen. Die erforderliche Konzentration des Alkalimetalls in Lösung wird in der Weise erhalten, daß die Silberkonzentration in der Lösung durch das Verhältnis des Silbers zu dem Zäsimum oder zu dem Kalium dividiert wird, das in dem fertigen Katalysator gewünscht wird. So ist, um 11,0 Masse-% Silber und 0,0047 Masse-% Zäsimum zu erhalten, das Verhältnis ungefähr gleich 2330 und die erforderliche Zäsimukonzentration in der Lösung gleich 0,009 Masse-%. In der gleichen Art und Weise wurde die Konzentration an Kalium in der Lösung mit 0,003 Masse-% berechnet. Die Lösung mit den gewünschten Konzentrationen an Silber und Alkalimetallen wurde gemäß der weiter unten angegebenen Beschreibung hergestellt.

Herstellung der Imprägnierlösung

80,16 mg Ethyldiamin (von hoher Reinheit) wurden mit 176 g destilliertem Wasser gemischt. 60,06 g wasserfreie Oxalsäure (analysenrein) wurden anschließend langsam der Lösung bei Umgebungstemperatur (23°C) zugegeben, wobei ständig umgerührt wurde. Während dieser Zugabe der Oxalsäure stieg die Temperatur der Lösung auf etwa 40°C an, was durch die exotherme Reaktion bedingt war. 147,25 g Silber-(I)-Oxid-Pulver wurde sodann der Diamin-Oxalsäure-Wasser-Lösung zugegeben. Schließlich wurden 293,0 g Monoethanolamin, 13,26 g wäßrige Zäsimulösung als Hydroxid (0,00444 g Cs/ml Lösung oder 0,0589 g Cs), 34,28 g wäßrige Kaliumlösung als Karbonat (0,0005669 g K/ml Lösung oder 0,0194 g K) sowie 120,6 g destilliertes Wasser zur Vervollständigung der Lösung zugegeben. Die Lösung wurde filtriert und 0,9 g unaufgelöstes Silber wiedergewonnen. Das spezifische Gewicht der sich er-

8. 10. 1980

AP B 01 J/219 762

57 155 18

219762 - 57 -

gebenden Lösung entsprach etwa 1,328 g/ml.

Herstellung des Katalysators

125 g der Trägersubstanz "A" wurden in einem Meßzylinder aus Glas mit einer Länge von 12 Zoll und einem Innendurchmesser von 50,8 mm (2 Zoll) imprägniert, ausgestattet mit einem Seitenarm und geeigneten Absperrhähnen für das Imprägnieren der Trägersubstanz unter Vakuumbedingungen. Ein 500-ml-Scheidetrichter, in dem sich die Imprägnierlösung befand, wurde durch einen Gummistopfen in den oberen Teil des Imprägniergefäßes eingesetzt. Das Imprägniergefäß mit der Trägersubstanz wurde etwa 20 Minuten lang auf ungefähr 50,8 mm (2 Zoll) Quecksilberdruck evakuiert, wonach die Imprägnierlösung langsam der Trägersubstanz zugegeben wurde, indem der Absperrhahn zwischen dem Scheidetrichter und dem Imprägniergefäß geöffnet wurde, bis die Trägersubstanz völlig von der Lösung bedeckt wurde. Der Druck innerhalb des Gefäßes wurde dabei auf ungefähr 50,8 mm (2 Zoll) Quecksilbersäule aufrechterhalten. Im Anschluß an die Zugabe der Lösung wurde das Gefäß gegenüber der Atmosphäre geöffnet, um einen atmosphärischen Druck zu erlangen. Die Trägersubstanz blieb dann in der Imprägnierlösung bei Umgebungsbedingungen etwa 1 Stunde lang. Im Anschluß daran wurde die überschüssige Lösung etwa 30 Minuten lang entfernt. Die imprägnierte Trägersubstanz wurde dann wie folgt wärmebehandelt, um die Reduktion des Silbersalzes und die Abscheidung der Zäsimum- und Kaliumionen auf der Katalysatoroberfläche zu bewirken. Die imprägnierte Trägersubstanz wurde sodann in einer einzelnen Schicht auf einem endlosen Gurt aus nichtrostendem Stahl (Spiralbindung) mit einer Breite von 66,7 mm (2 bis 5/8 Zoll) ausgebreitet und durch eine Heizzone mit den quadratischen Abmessungen (50,8 mm x 50,8 mm (2 Zoll x 2 Zoll) 2,5 Minuten lang transportiert, wobei die Heizzone auf 500 °C gehalten wurde, indem Heißluft von unten nach oben durch den Gurt hindurch und über die Katalysatorteilchen mit einer Strömungsgeschwindig-

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 58 -

keit von 7,528 m³/h (266 SCFH) hinweggeleitet wurde. Die Heißluft wurde in der Weise erzeugt, daß sie durch eine Röhre aus nichtrostendem Stahl mit einer Länge von 152,4 cm (5 ft) und einem Innendurchmesser von 50,8 mm (2 Zoll) hindurchgeleitet wurde, die von außen durch einen elektrischen Ofen erwärmt wurde (Röhrenofen mit einem Innendurchmesser von 63,5 mm (2 bis 1/2 Zoll) und einer Heizzone von 91,44 cm (3 ft) Länge). Dieser elektrische Ofen war in der Lage, 5400 W zu liefern. Die erhitzte Luft in der Röhre wurde aus einer Öffnung mit den Abmessungen 50,8 mm x 50,8 mm (2 Zoll x 2 Zoll) unmittelbar unter dem sich bewegenden Gurt, auf dem sich die Katalysatorträgersubstanz befand, zum Austrag gebracht. Nach dem erfolgten Rösten in der Heizzone wurde der fertige Katalysator gewogen und auf der Basis der Massezunahme der Trägersubstanz und der bekannten Verhältnisse des Silbers zu dem Zäsim und zu dem Kalium in der Imprägnierlösung berechnet, daß der Katalysator 11,14 Masse-% Silber, 0,00477 Masse-% Zäsim und 0,00158 Masse-% Kalium enthielt. Durch chemische Analyse wurde gemäß der Beschreibung weiter unten ermittelt, daß dieser Katalysator 10,88 Masse-% Silber in enger Übereinstimmung mit dem berechneten Wert aufwies.

Die Analyse des Silbers wurde nach dem folgenden Verfahren ausgeführt: Ungefähr 50 g des Katalysators wurden in einer Mühle zu Pulver gemahlen und davon 10 g auf 0,1 mg genau abgewogen. Das Silber (und das Zäsim usw.) in der Katalysatorprobe wurde in einer warmen (80 °C) 50%igen (Vol-%) Salpetersäurelösung aufgelöst. Die unlöslichen Aliminiumoxidteilchen wurden filtriert und mit destilliertem Wasser gewaschen, um alle anhaftenden Nitratsalze von Silber, Zäsim usw. zu entfernen. Diese Lösung wurde unter Verwendung von destilliertem Wasser in einem Meßkolben auf 250 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil von 25 ml dieser Lösung wurden gemäß den Standardverfahren unter Verwendung einer 0,1-N-Lösung von Ammoniumthiozyanat

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 59 -

und Eisen-(III)-Nitrat als Indikator titriert. Der Mengenanteil an Silber, der auf diese Weise in 250 ml Lösung bestimmt wurde, diente dann dazu, die Masse-% an Silber in der Katalysatorprobe zu berechnen.

Die Silber- und Alkalimetallkonzentrationen für alle hier beschriebenen Katalysatoren sind berechnete Werte gemäß der weiter oben erfolgten Beschreibung.

Beispiel 2

Ein Katalysator wurde mit 16,6 Masse-% Silber, 0,0044 Masse-% Zäsim und 0,088 Masse-% Kalium gemäß der weiter unten folgenden Beschreibung auf einer Trägersubstanz "B" mit den folgenden Charakteristika hergestellt:

Chemische Zusammensetzung der Trägersubstanz "B":

alpha-Aluminium	86,0 Masse-%
Siliziumdioxid	11,8 Masse-%
Kalziumoxid	0,24 Masse-%
Natriummonoxid	0,69 Masse-%
Eisen-(III)-Oxid	0,30 Masse-%
Kaliummonoxid	0,54 Masse-%
Titan-(IV)-Oxid	0,34 Masse-%

Physikalische Eigenschaften der Trägersubstanz "B":

Wirksame Oberfläche (1)	0,10 m ² /g
Porenvolumen (2) (oder Wasserabsorption)	0,40 cm ³ /g
Packungsdichte	0,72 g/ml
Mittlerer Porendurchmesser (4)	22 / um

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 60 -

Verteilung der Porengröße (4):

Porengröße in μm	Gesamtporenvolumen in %
0,1 bis 1,0	0,0
1,0 bis 10,0	12
10,0 bis 30	55
30 bis 100	33
>100	0,0

-
- (1) Das Meßverfahren ist beschrieben in dem Buch "Adsorption, wirksame Oberfläche und Porosität", von S. J. Gregg und K. S. W. Sing, Academic Press (1967), Seiten 316 - 321.
 - (2) Das Meßverfahren ist beschrieben in dem ASTM-Standard C 20 - 46.
 - (3) Der berechnete Wert beruht auf der bekannten Messung der Masse der Trägersubstanz in einem Meßzylinder mit bekanntem Volumen.
 - (4) Das Meßverfahren ist beschrieben in dem Aufsatz "Anwendung der Quecksilbereindringung im Rahmen der Analyse von Materialien" von C. Orr, Jr., Powder Technology, Band 3, Seiten 117 - 123 (1970).

Das Herstellungsverfahren setzte sich wie folgt zusammen:

a) 333,5 g Milchsäure (88 % in Wasser) wurden auf etwa 75 °C erwärmt, und 1,44 g K_2CO_3 und 4,86 g wäßrige CsOH-Lösung (mit einem Gehalt an Cs von 0,008 g/ml oder 0,039 g) wurden der erwärmten Milchsäure zugegeben, wobei die Lösung umgerührt wurde.

8. 10. 1980

AP B 01 J/219 762

57 155 18

219762

- 61 -

b) 163,75 g Ag_2O wurden der erwärmten Milchsäure unter Umrühren in kleinen Portionen zugegeben, so daß die auf Grund der exothermen Reaktion des Ag_2O mit der Milchsäure erzeugte Wärme etwa 85 °C nicht überstieg. Das meiste Ag_2O und/oder Silber blieb in der Lösung suspendiert. Diese Suspension war dunkelbräunlichgrau in der Farbe.

b) Wasserstoffperoxid (3,3 ml) wurde in kleinen Portionen der obigen Ag_2O -Milchsäure-Lösung zugegeben, wobei rasch umgerührt wurde, um zu einer vollständigen Auflösung der suspendierten Substanzen zu gelangen. Erhalten wurde eine klare gelbe Lösung, wobei die Temperatur der Lösung etwa 80 °C betrug. (Kleine Mengen an Milchsäure oder Wasser wurden zugesetzt, um irgendwelche Verdampfungsverluste auszugleichen.) Diese Lösung enthielt etwa 30,4 % Silber, 0,12 % Kalium und 0,0078 % Zäsimum.

d) 189 g der Trägersubstanz "B" wurden evakuiert und mit der in c) erhaltenen Lösung imprägniert, wobei die Temperatur der Lösung etwa 80 °C entsprach. Das Imprägnierverfahren zum Imprägnieren der Trägersubstanz war gleich dem in Beispiel 1 beschrieben mit einer zusätzlichen Maßnahme, daß nämlich das zum Imprägnieren dienende Rundgefäß mit der Trägersubstanz von einem Heizmantel umgeben wurde, der die Temperatur der Trägersubstanz während des Imprägnierens auf etwa 80 °C hielte, um zu gewährleisten, daß das Silberlaktat in Lösung blieb.

e) Die imprägnierte Trägersubstanz gemäß d) wurde bei 400 °C 4 Minuten lang unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen apparativen Einrichtung und allgemeinen Methode wärmebehandelt.

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 62 -

Beispiel 3

Ein Katalysator mit 13,4 Masse-% Silber, 0,0091 Masse-% Zäsi um und 0,0027 Masse-% Kalium wurde nach dem folgenden Verfahren auf der Trägersubstanz "A" (gemäß der Beschreibung in Beispiel 1) hergestellt.

Ansetzen der Imprägnierlösung

78,6 g Triethylentetramin (von hoher Reinheit) wurden mit 80 g destilliertem Wasser vermischt. 51,57 g Oxalsäuredihydrat (analysenrein) wurden anschließend langsam der kontinuierlich umgerührten Aminlösung zugegeben. Während dieser Zugabe stieg die Temperatur der Lösung auf Grund der exothermen Reaktion auf 60 °C an, 5,83 g wäßrige Zäsi umhydroxidlösung (0,009728 g Cs/g Lösung) und 4,46 g wäßrige Kaliumkarbonatlösung (0,00369 g K/g Lösung) wurden sodann der Lösung zugesetzt, gefolgt von der Zugabe von 89,26 g Silber-(I)-Oxid. Schließlich wurden 15,28 g Monoethanolamin der Lösung zusammen mit zusätzlichem destilliertem Wasser zugegeben, um zu einem Gesamtvolumen der Lösung von 250 ml zu gelangen. Die Lösung wurde filtriert und etwa 5 g unaufgelöstes Silber wiedergewonnen.

Herstellung des Katalysators

150 g der Trägersubstanz "A" wurden bei Raumtemperatur evakuiert und mit der weiter oben beschriebenen Imprägnierlösung gemäß dem Verfahren in Beispiel 1 imprägniert. Im Anschluß an die Imprägnierung wurde eine Wärmebehandlung der Trägersubstanz bei 500 °C 2,5 Minuten lang unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen apparativen Einrichtung und allgemeinen Methode durchgeführt.

Die Zusammensetzung des fertigen Katalysators unter Berechnung auf Grund der Massezunahme der Trägersubstanz entsprach

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 63 -

den obigen Angaben.

Beispiel 4

Ein Katalysator mit 13,04 Masse-% Silber, 0,0089 Masse-% Zäsim und 0,0026 Masse-% Kalium wurde nach dem folgenden Verfahren auf der Trägersubstanz "A" (gemäß der Beschreibung in Beispiel 1) hergestellt.

Ansetzen der Imprägnierlösung

114,25 g Aminoethylethanolamin (von hoher Reinheit) wurden mit 80 g destilliertem Wasser vermischt. 50,42 g Oxalsäure-dihydrat (analysenrein) wurden anschließend langsam der kontinuierlich umgerührten Aminlösung zugegeben, wobei die Temperatur der Lösung auf Grund der exothermen Reaktion auf etwa 60 °C anstieg. 5,84 g wäßrige Zäsimhydroxidlösung (0,009723 g Cs/g Lösung) und 4,52 g wäßrige Kaliumkarbonatlösung (0,00369 g K/g Lösung) wurden sodann der Lösung zugesetzt, gefolgt von der Zugabe von 89 g Silber-(I)-Oxid. Im Anschluß daran wurde zusätzliches destilliertes Wasser der Lösung zugegeben, um ein Gesamtvolume von 250 ml zu erhalten.

Herstellung des Katalysators

150 g der Trägersubstanz "A" wurden evakuiert und mit der weiter oben beschriebenen Lösung gemäß dem Verfahren in Beispiel 1 imprägniert. Anschließend erfolgte die Wärmebehandlung der imprägnierten Trägersubstanz bei 500 °C 2,5 Minuten lang unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen apparativen Einrichtung und allgemeinen Methode.

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 64 -

Beispiel 5

Ein Katalysator mit nominell derselben Zusammensetzung wie bei dem Katalysator von Beispiel 1 (im besonderen mit 11,1 Masse-% Silber, 0,0048 Masse-% Zäsim und 0,0016 Masse-% Kalium) wurde gemäß der Beschreibung in Beispiel 1 hergestellt, wobei die Ausnahme gemacht wurde, daß die Herstellung der Imprägnierlösung unter Verwendung von wäßrigen Lösungen des Zäsimchlorides und des Kaliumchlorides statt des Zäsimhydroxides bzw. des Kaliumhydroxides ausgeführt wurde. Nach der Zugabe solcher Chloridsalze zu der silberhaltigen Imprägnierlösung blieb die Lösung klar, d. h. es wurde keine Präzipitation des Silberchlorides beobachtet.

Beispiel 6

Ein Katalysator mit nominell derselben Zusammensetzung wie bei dem Katalysator von Beispiel 1, wobei die Ausnahme gemacht wurde, daß das Kalium durch Lithium ersetzt wurde (im besonderen mit 11,0 Masse-% Silber, 0,0047 Masse-% Zäsim und 0,003 Masse-% Lithium), wurde gemäß der Beschreibung in Beispiel 1 hergestellt. Die Konzentration der Lösung an Lithium wurde dabei mit 0,00573 Masse-% berechnet. Folglich wurde das Herstellungsverfahren in Beispiel 1 eingehalten, außer daß statt der Zugabe der Kaliumkarbonatlösung zu der Imprägnierlösung 34 g einer wäßrigen Lithiumlösung als Karbonat (0,001094 g Lithium/ml oder 0,0372 g Lithium) zugegeben wurden.

Beispiel 7

Ein Katalysator mit nominell derselben Zusammensetzung wie bei dem Katalysator von Beispiel 1, wobei die Ausnahme gemacht wurde, daß das Kalium durch Natrium ersetzt wurde (im besonderen 11,0 Masse-% Silber, 0,0047 Masse-% Zäsim und

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 65 -

0,01 Masse-% Natrium), wurde gemäß dem Verfahren in Beispiel 1 hergestellt. Die Konzentration der Lösung an Natrium wurde dabei mit 0,0191 Masse-% berechnet. So wurde das Verfahren in Beispiel 1 eingehalten, außer daß statt der Zugabe des Kaliumkarbonates zu der Imprägnierlösung 34 g einer wäßrigen Natriumlösung als Karbonat (0,00365 g Natrium/ml oder 0,12415 g Natrium) zugegeben wurden.

Beispiel 8

Ein Katalysator mit 12,59 Masse-% Silber, 0,0088 Masse-% Zäsium und 0,0025 Masse-% Kalium wurde auf einer Trägersubstanz "A" (gemäß der Beschreibung in Beispiel 1) durch ein aufeinanderfolgendes Imprägnierverfahren hergestellt, wobei Kalium und Zäsium auf der Trägersubstanz vor der Abscheidung des Silbers wie folgt zur Abscheidung gebracht wurden:

146,1 g der Trägersubstanz "A" wurden mit 250 ml einer wäßrigen Lösung mit 0,05696 g Zäsium als Hydroxid und 0,1674 g Kalium als Karbonat unter Einhaltung der in Beispiel 1 beschriebenen allgemeinen Imprägniermethode imprägniert. Die imprägnierte Trägersubstanz wurde anschließend bei 400 °C 2,5 Minuten lang gemäß dem Verfahren in Beispiel 1 wärmebehandelt, um die Zäsium- und Kaliumionen auf der Oberfläche der Trägersubstanz zur Abscheidung zu bringen. Im Anschluß an diese Wärmebehandlung wurde die Trägersubstanz mit der silberhaltigen Imprägnierlösung gemäß der Beschreibung weiter unten imprägniert.

Ansetzen der silberhaltigen Imprägnierlösung

48,9 g Ethyldiamin (von hoher Reinheit) wurden mit 80 cm³ destilliertem Wasser vermischt. 50,6 g Oxalsäuredihydrat (analysenrein) wurden anschließend langsam der Lösung innerhalb 1 Stunde zugegeben, wobei kontinuierlich umgerührt wurde. Während dieser Zugabe der Oxalsäure stieg die Tempe-

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 66 -

ratur der Lösung auf etwa 40 °C infolge der exothermen Reaktion an. 89,34 g Silber-(I)-Oxid-Pulver wurden sodann der Diamin-Oxalsäure-Wasser-Lösung zugesetzt. Schließlich wurden 17,84 g Monoethanolamin der Lösung zusammen mit zusätzlichem destilliertem Wasser zugegeben, um zu einem Gesamtvolumen der Lösung von 250 ml zu gelangen.

Herstellung des Katalysators

Die weiter oben erwähnte Trägersubstanz "A" wurde mit der oben beschriebenen Imprägnierlösung imprägniert und anschließend bei 400 °C 2,5 Minuten lang entsprechend der in Beispiel 1 beschriebenen Methode wärmebehandelt.

Beispiel 9

Ein Katalysator mit 13,09 Masse-% Silber, 0,0089 Masse-% Zäsiun und 0,0026 Masse-% Kalium wurde auf einer Trägersubstanz "A" (gemäß der Beschreibung in Beispiel 1) durch eine aufeinanderfolgende Imprägnierungsmethode hergestellt, wobei das Silber auf der Trägersubstanz vor dem Abscheiden des Kaliums und des Zäsiuns wie folgt aufgebracht wurde:

Ansetzen der silberhaltigen Imprägnierlösung

48,43 g Ethyldiamin (von hoher Reinheit) wurden mit 100 g destilliertem Wasser vermischt. 50,75 g Oxalsäuredihydrat (analysenrein) wurden anschließend langsam der Lösung bei Umgebungstemperatur zugesetzt, wobei kontinuierlich umgerührt wurde. Die Temperatur der Lösung stieg auf Grund der exothermen Reaktion auf etwa 60 °C an. 88,97 g Silber-(I)-Oxid-Pulver wurden sodann der Diamin-Oxalsäure-Wasser-Lösung zugegeben. Schließlich wurden 17,7 g Monoethanolamin und 44,0 g destilliertes Wasser zugegeben, um die Lösung zu

8. 10. 1980

AP B 01 J/219 762

57 155 18

219762

- 67 -

komplettieren. Das spezifische Gewicht der Lösung lag bei 1,3957.

Herstellung des Katalysators

150 g der Trägersubstanz "A" wurden mit der weiter oben beschriebenen Lösung imprägniert und sodann bei 500 °C 2,5 Minuten lang entsprechend dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wärmebehandelt. Im Anschluß an diese Wärmebehandlung wurde die Trägersubstanz mit der Imprägnierlösung imprägniert, wie weiter unten näher beschrieben wird.

Ansetzen der Imprägnierlösung mit dem Zäsim und Kalium

5,791 g wäßrige Zäsimhydroxidlösung (0,009723 g Cs/g Lösung) und 4,415 g wäßrige Kaliumkarbonatlösung (0,00369 g K/g Lösung) wurden in einen 250-ml-Meßkolben eingegeben und sodann n-Butanol zugesetzt, um den Inhalt des Meßkolbens auf die 250-ml-Marke zu bringen. Der Meßkolben wurde auf 40 °C erwärmt, verschlossen und kräftig geschüttelt, bis eine klare Lösung erhalten wurde.

Herstellung des Katalysators

Die weiter oben beschriebene silberhaltige Trägersubstanz "A" wurde unter Vakuumbedingungen mit der Imprägnierlösung mit dem Zäsim und dem Kalium 15 Minuten lang imprägniert und sodann die überschüssige Lösung unter Verwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens entfernt. Die Wärmebehandlung der Trägersubstanz wurde dann bei 500 °C 2,5 Minuten lang entsprechend dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren durchgeführt.

8. 10. 1980
AP B 01 J/219 762
57 155 18

219762 - 68 -

Erfindungsanspruch

1. Trägerkatalysator aus Silber zur Herstellung von Ethylenoxid, welcher aus einer Kombination aus (a) Zäsium und (b) mindestens einem anderen Alkalimetall besteht, das aus der aus Lithium, Natrium, Kalium und Rubidium bestehenden Gruppe ausgesucht wird, gekennzeichnet dadurch, daß in der Kombination (a) und (b) Mengen auftreten, die der darin enthaltenen Silbermenge entspricht und die ausreichend ist, die Effektivität der Ethylenoxidherstellung auf einen Wert zu steigern, der größer ist als die Effektivität, die unter allgemeinen Bedingungen mit entsprechenden Katalysatoren erreicht wird, die die gleichen wie die oben erwähnten Katalysatoren sind, ausgenommen, daß sie nicht sowohl (a) als auch (b) enthalten, sondern eines davon enthalten, entweder den entsprechenden Betrag von (a) oder den entsprechenden Betrag von (b).
2. Katalysator nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Silber zu ungefähr 2 bis 20 Gewichtsprozenten vertreten ist.
3. Katalysator nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß Silber zu ungefähr 6 bis 15 Gewichtsprozenten vertreten ist.
4. Katalysator nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Alkalimetall Natrium ist.
5. Katalysator nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Alkalimetall Lithium ist.
6. Katalysator nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Alkalimetall Kalium ist.
7. Katalysator nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Alkalimetall Rubidium ist.

219762 - 69 -

8. Katalysator nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß Zäsim und Kalium in einem Gewichtsverhältnis von ungefähr 100 zu 1 bis 1 zu 100 vertreten sind.
9. Katalysator nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Trägerkatalysator alpha-Aluminium beinhaltet.
10. Katalysator nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Oberfläche des Trägerkatalysators weniger als $1 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt.
11. Katalysator nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Porenvolumen des Trägerkatalysators im Bereich von 0,2 bis $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ liegt.
12. Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators aus Silber zur Herstellung von Ethylenoxid mittels der Dampfphasenoxydation des Ethylens mit einem sauerstoffhaltigen Gas, gekennzeichnet durch
 - (1) das Imprägnieren eines porösen Trägerkatalysators mit einer ein Lösungsmittel oder ein löslichmachendes Agens enthaltenden Lösung, mit Silbersalz, welches ausreichend ist, um den gewünschten Silberbetrag auf dem Träger zu deponieren, und Salzen aus (a) Zäsim und (b) mindestens einem anderen Alkalimetall, das aus der aus Lithium, Natrium, Kalium und Rubidium bestehenden Gruppe ausgesucht wird, und ausreichend ist, die entsprechenden Mengen von (a) und (b) auf dem Träger zu deponieren, so daß die Effektivität der Ethylenherstellung mittels des fertiggestellten Katalysators auf einen Wert gesteigert wird, der größer ist als die unter normalen Bedingungen erhaltene Effektivität mit den entsprechenden Katalysatoren, die die gleichen wie die oben erwähnten sind, ausgenommen, daß sie nicht sowohl (a) und (b) zusammen, sondern

219762 - 70 -

nur den entsprechenden Betrag von (a) oder nur den entsprechenden Betrag von (b) enthalten, und

(2) die Behandlung des imprägnierten Trägers dahingehend, daß mindestens ein Bruchteil des Silbersalzes in Silbermetall umgewandelt wird und die Ablagerung von Silber bewirkt wird und von (a) bzw (b) auf der Oberfläche des Trägers.

13. Verfahren nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß das Lösungsmittel oder löslichmachende Agens Milchsäure ist.

14. Verfahren nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß das Lösungsmittel oder löslichmachende Agens ein Amin oder eine wäßrige Mischung von Aminen ist.

15. Verfahren nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß der imprägnierte Träger bei einer Temperatur von ungefähr 200° C bis 700° C erhitzt wird.

16. Verfahren nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß das Alkalimetall Natrium ist.

17. Verfahren nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß das Alkalimetall Lithium ist.

18. Verfahren nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß das Alkalimetall Kalium ist.

19. Verfahren nach Punkt 18, gekennzeichnet dadurch, daß in der Lösung Zäsium- und Kaliumsalze vorhanden sind in einer Konzentration, die ausreichend ist, um Zsäum bzw.

AP B 01 J /219 762

57 155 18

219762 - 71 -

20. Verfahren nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß die Menge des Silbersalzes in der Lösung ausreicht, um ungefähr 2 bis 20 Gewichtsprozente Silber auf dem Träger abzulagern.
21. Verfahren nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß die Menge des Silbersalzes in der Lösung ausreicht, um ungefähr 6 bis 16 Gewichtsprozente Silber auf dem Träger abzulagern.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

219762 -72-

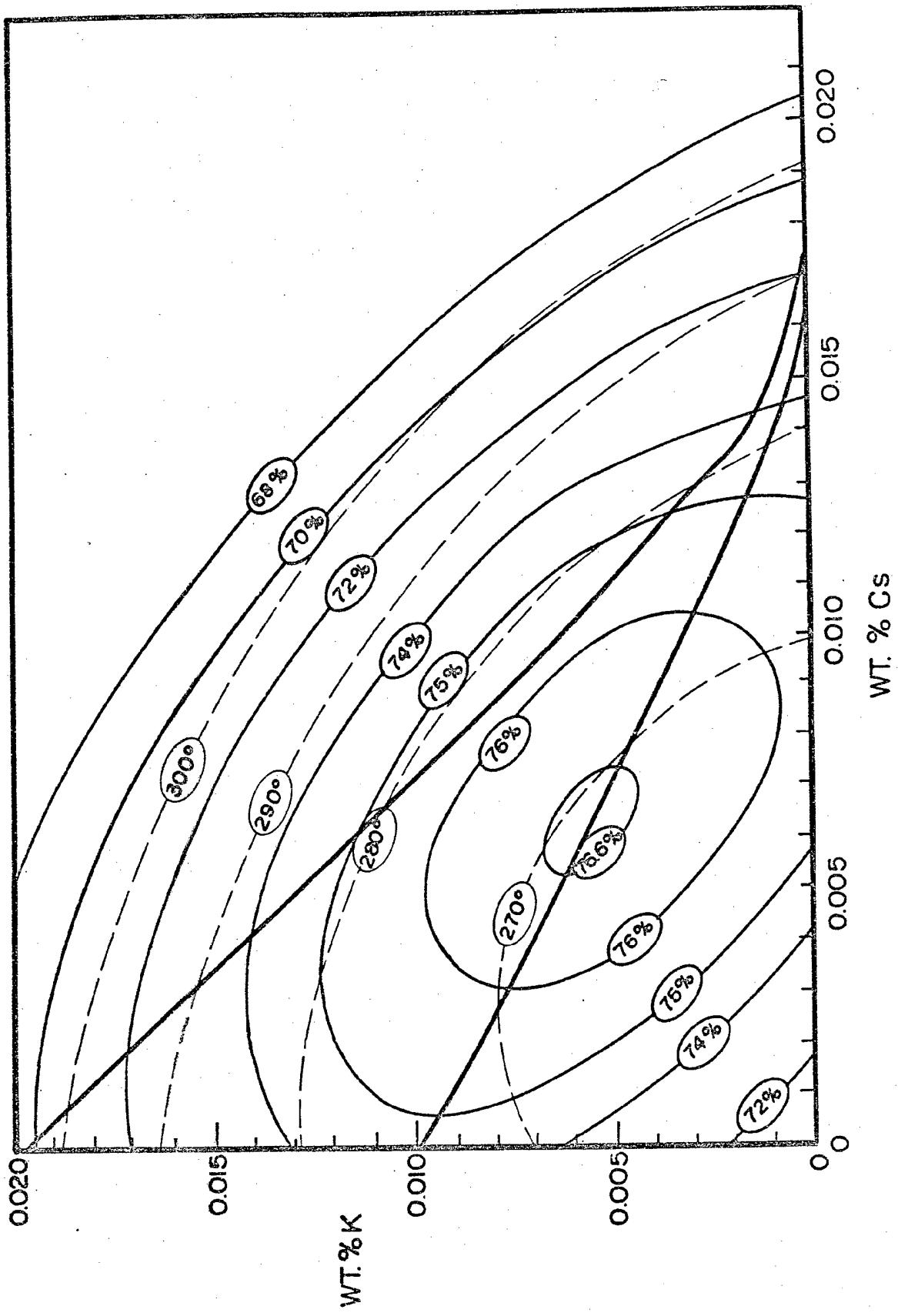


FIG. I

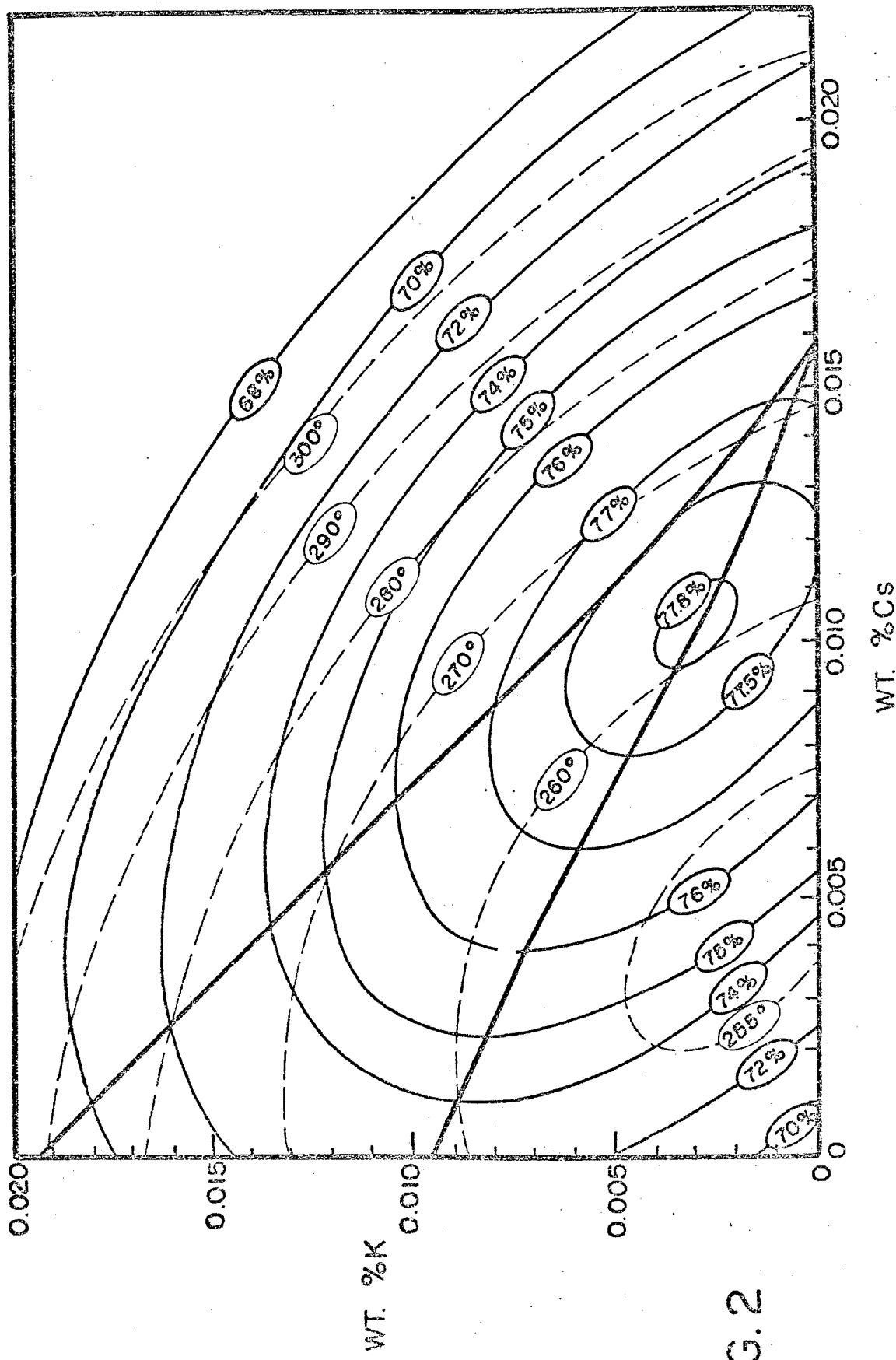


FIG. 2