
Octrooiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 7909066

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het bereiden van een zilverkatalysator.**
- ⑤1 Int.Cl³: B01J23/66, B01J37/16, B01J37/02, C07D301/10.
- ⑦1 Aanvrager: Texaco Development Corporation te White Plains, New York, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. F.X. Noz c.s.
Algemeen Octrooibureau
Boschdijk 155
5612 HB Eindhoven.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 7909066.
- ②2 Ingediend 17 december 1979.
- ③2 Voorrang vanaf 26 februari 1979.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 15509 .
- ②3 - -
- ⑥1 - -
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 28 augustus 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Aanvrager: Texaco Development Corporation, White Plains, New York, Verenigde Staten van Amerika.

Korte aanduiding: Werkwijze voor het bereiden van een zilverkatalysator.

5 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van een geactiveerde zilverkatalysator die toegepast kan worden bij het in dampfase epoxyderen van etheen met een zuurstof bevattend gas, door een poreus, anorganisch katalysator-dragermateriaal in contact te brengen met een impregneeroplossing en het geïmpregneerde dragermateriaal te verwarmen tot een temperatuur van 50-300°C, om de vluchtige bestanddelen te verdampen en de katalysator te activeren. De uitvinding heeft verder betrekking op een werkwijze voor het oxyderen van etheen met de aldus verkregen katalysator.

15 Meer in het bijzonder betreft de uitvinding een gemodificeerde zilverkatalysator die geschikt is voor het epoxyderen van etheen tot ethyleenoxyde, met name een zilverkatalysator die geactiveerd is met ten minste een hoger alkalimetaal die een sterk verbeterde selectiviteit heeft bij een werkwijze voor het bereiden van ethyleenoxyde door het direct oxyderen van etheen met moleculaire zuurstof.

20 Zilverkatalysatoren met een drager worden reeds lange tijd toegepast voor het met lucht oxyderen van etheen en meer recentelijk in een zogenaamd "zuurstofprocédé". Hoewel de eerste verwijzing naar het gebruik van zilver als zodanige katalysator aangegeven is in het Britse octrooischrift 21.941 (1905) zou het nog ongeveer 30 jaren duren voordat de eerste 25 aanwijzingen werden gegeven om zilver als katalysator te gebruiken bij het in dampfase oxyderen van etheen tot ethyleenoxyde. Dit is te vinden in het Amerikaanse octrooischrift 1.998.878 (1935).

Er zijn een aantal technieken ontwikkeld voor het aanbrengen van een relatief kleine, doch zeer active hoeveelheid zilver op oppervlakken van een zilverhoudende drager zoals aluminiumoxyde. Zo is bijvoorbeeld 30 door McKim and Cambron in Canadian Journal of Research, band 27, sectie B (1949) blz. 813-827 een werkwijze beschreven voor het aanbrengen van deeltjesvormig zilver op een drager door het neerslaan van zilveroxalaat in een waterige ethanolamineoplossing bij een temperatuur van 60°C en het vormen van een pasta die aangebracht wordt op het oppervlak van de drager. In 35 het Amerikaanse octrooischrift 3.043.854 (1962) is een zilver houdende deklaag beschreven gevormd door het ontleden van een zilvercarbonaatslurry aangebracht op een oppervlak van een katalytische drager.

Verder is beschreven dat zilverkatalysatoren met een drager bereid 40 kunnen worden door het impregneren van een poreus substraat met bepaalde

zilver houdende oplossingen en het afdampen of ontleden van de oplossingen om het zilver neer te slaan op het substraat. Het Amerikaanse octrooischrift 3.702.259 beschrijft het gebruik van een waterige impregneeroplossing met een zilverzout bestaande uit een zilverzout van een carbonzuur, een organisch amine als oplosmiddel/reductiemiddel, zoals ethyleendiamine, een mengsel van ethyleendiamine of ethanolamine en ammoniak of een mengsel van ethyleendiamine en ethanolamine. In het Belgische octrooischrift 808.278 (1974) is een waterige oplossing aangegeven van hexamethyleentetramine met een ethyleendiaminezilvercomplex om zilver neer te slaan op een drager van aluminiumoxyde door ontleding. Verder is in de Japanse octrooiaanvraag 71/19.606 aangegeven dat organische dragers geïmpregneerd kunnen worden met een waterig zilvernitraat/alkanolaminecomplex met een daaropvolgende thermische ontleding waardoor zilverkatalysatoren op een drager worden verkregen voor het epoxyderen van etheen.

15 In het Britse octrooischrift 1.413.251 is aangegeven dat bepaalde alkalimetalen kunnen worden aangebracht op een vuurvaste drager gelijktijdig met zilver, hetgeen ook vermeld is in het Amerikaanse octrooischrift 4.012.425.

Verrassenderwijs is nu gevonden dat bepaalde zilverkatalysatoren 20 verbeterd kunnen worden door het toepassen van een werkwijze volgens de uitvinding en deze wordt hierdoor gekenmerkt dat de impregneeroplossing is samengesteld uit:

- a) een zilverzout,
- b) een organisch amine als oplosbaar makend middel of reductiemiddel,
- c) een perchloraatzout van cesium, rubidium of mengsels hiervan,
- d) een waterig oplosmiddel en
- e) perchloorzuur, perjoodzuur, perbroomzuur of een mengsel hiervan 30 in een hoeveelheid van 0 tot 20 milligramgewichtsequivalenten per milligramgewichtsequivalent perchloraatzout in de oplossing.

Van belang hierbij is dat bepaalde zilverkatalysatoren verbeterd kunnen worden door het toevoegen van ten minste een hoger alkalimetaal gekozen uit een groep bestaande uit cesium en rubidium welke katalysatoren 35 zeer stabiel zijn, fysisch duurzaam en zeer selectief bij het oxyderen van etheen. Deze verbeterde zilverkatalysator kan makkelijk worden bereid door het impregneren van een poreuze, anorganische drager met de bovenbeschreven oplossing.

Het is gebleken dat de verbeterde katalysatoren een voortreffelijke 40 selectiviteit hebben bij het met lucht oxyderen of het met zuurstof oxy-

7909066

deren onder toepassing van verdunnende stoffen zoals stikstof, kooldioxyde, stoom, argon, methaan of ethaan. Dit is vooral van belang omdat dergelijke procédés geen gesloten systemen omvatten en een bepaalde hoeveelheid van de niet gereageerde etheen verloren gaat via de afgassen. Verder hebben
5 deze katalysatoren een hoge bestendigheid tegen afschuren en een verba-
zend hoge mechanische sterkte.

Volgens de uitvinding werden cesium of rubidium gemodificeerde zilverkatalysatoren bereid door het gelijktijdig aanbrengen van cesium of rubidium en zilver op een poreuze anorganische drager door het impreg-
10 neren van de drager met een vloeistof bestaande uit

- a) een zilververbinding,
- b) een organisch amine als oplosmiddel/reductiemiddel,
- c) een perchloraatzout of ten minste een hoger alkalimetaal vol-
doende om aangebracht te worden op de drager als effectieve hoeveelheid
15 van het hogere alkalimetaal,
- d) een waterig oplosmiddel en
- e) een perhalogeenzuur gekozen uit de groep bestaande uit perchloor-
zuur, perjoodzuur en perbroomzuur in een hoeveelheid van 0 tot 20 milli-
gewichtsequivalenten per milligramgewichtsequivalent perchloraatzout in de op-
20 lossing.

Wanneer een perhalogeenzuur toegevoegd wordt aan de impregneeroplossing dan bij voorkeur in een hoeveelheid van 0,5 tot ongeveer 8 milligramgewichtsequivalenten zuur per milligramgewichtsequivalent perchloorzout in de oplossing. Geschikte hogere alkalimetalen omvatten cesium, rubidium en mengsels hier-
25 van. De geïmpregneerde drager wordt vervolgens verwarmd tot een temperatuur tussen 50°C en 100°C om de vluchtige bestanddelen af te dampen, de zilver-
verbinding te ontleden tot metallisch zilver en de katalysator te active-
ren.

Organische amines die toegepast kunnen worden als oplosmiddel/reduc-
30 tiemiddel en geschikt zijn in de impregneeroplossing volgens de uitvinding omvatten:

- a) alicyclische diamines waarbij ten minste een amino-eenheid pri-
mair of secundair is maar niet meer dan een primaire,
- b) polyamines met ten minste drie amino-eenheden waarbij ten minste
35 een eenheid primair of secundair is, of
- c) aminoethers met ten minste een etherbinding en ten minste een
amino-eenheid die primair of secundair is.

Volgens een bij voorkeur uitgevoerde werkwijze wordt de drager met hierop aangebracht de hogere alkalimetalen en het zilver volgens de uit-
40 vinding bereid in vier stappen. In een eerste stap wordt een oplossing be-

7909066

staande uit:

- a) een zilververbinding,
- b) een organisch amine als oplosmiddel/reductiemiddel,
- c) een perchloraatzout van ten minste een hoger alkalimetaal voldoende om op de drager een effectieve hoeveelheid van het hoger alkalimetaal neer te slaan,
- d) een waterig oplosmiddel, en
- e) een perhalogeenzuur gekozen uit de groep bestaande uit perchloorzuur, perjoodzuur en perbroomzuur in een hoeveelheid tussen 0 en 20 milligramgewichtsequivalenten per milligramgewichtsequivalent van het perchloorzout in de oplossing, bereid door bijvoorbeeld een slurryvorming van de zilververbinding zoals zilveroxalaat in water waarna een hoeveelheid van het organisch amine als oplosmiddel of reductiemiddel wordt toegevoegd in een voldoende hoeveelheid om het zilvercarboxylaat op te lossen. Ten slotte wordt aan de gevormde waterige oplossing toegevoegd een oplossing van cesium- of rubidiumperchloraat samen met een perhalogeenzuur, indien dit gewenst is, opgelost in een waterig oplosmiddel, bij voorkeur water.

In een tweede stap wordt een anorganische poreuze drager zoals hieronder nader beschreven, geïmpregneerd door de drager onder te dompelen in de impregneeroplossing bij ongeveer atmosferische druk en vervolgens de ondergedompelde drager onderworpen aan een verlaagde druk bij temperaturen tussen ongeveer 20°C en ongeveer 40°C. Nadat de verlaagde druk is opgeheven wordt de overmaat aan oplossing verwijderd. Desgewenst kan het impregneren onder verlaagde druk worden herhaald. In de volgende stap wordt de drager waarvan de overtollige vloeistof is verwijderd verwarmd om de vluchtige bestanddelen te verdampen bij temperaturen tussen 50 en 180°C in een verwarmingsinstallatie waardoor lucht gevoerd wordt gedurende een tijd die gelegen is tussen 1 en 12 uren. In de laatste stap wordt de gedroogde, geïmpregneerde drager verwarmd in aanwezigheid van doorgevoerde lucht bij temperaturen tussen ongeveer 180°C en ongeveer 300°C om de zilververbinding te ontleden en om het geactiveerde zilver houdende katalysemateriaal op de drager verder te activeren.

De impregneeroplossing volgens de uitvinding bestaat uit

- a) een zilververbinding,
- b) een organisch amine als oplosmiddel/reductiemiddel,
- c) een perchloraatzout van ten minste een hoger alkalimetaal dat voldoende is om een effectieve hoeveelheid van het hogere alkalimetaal aan te brengen op de drager,
- d) een waterige oplossing, en
- e) een perhalogeenzuur gekozen uit de groep bestaande uit perchloor-

zuur, perjoodzuur en perbroomzuur in een hoeveelheid van 0 tot 20 milligewichtsequivalenten per milligewichtsequivalent perchloraatzout in de oplossing. De impregneeroplossing kan het best worden aangegeven als een homogene vloeistof bij de impregneertemperatuur. De zilver-impregneeroplossing wordt gevormd door het toevoegen aan een slurry van een zilverzout in water bij een temperatuur van ongeveer 0 tot ongeveer 50°C van een oplosbaar makende hoeveelheid van een bepaald organisch amine dat werkt als oplosmiddel/reductiemiddel en het uiteindelijk toevoegen van bijvoorbeeld een waterige oplossing van een perchloraatzout van cesium of rubidium, dat eventueel een perhalogeenzuur kan bevatten. Verrassenderwijs zijn deze zilver-impregneeroplossingen stabiel bij hoge concentraties bij de impregneertemperaturen en bevatten grote hoeveelheden zilver die aangebracht kunnen worden op de drager. Dit is te wijten aan de vorming van een complex tussen de zilververbinding en het amine als oplosmiddel/reductiemiddel. Verder zijn deze zilveroplossingen verdraagzaam met cesium en rubidium evenals met de perhalogeenzuren zouten en zijn van een zodanige viscositeit dat deze geschikt is voor het impregneren van poreuze, anorganische dragers.

Bij voorkeur worden de zilververbindingen gebruikt bij het bereiden van impregneeroplossingen volgens de uitvinding en deze zijn zilvercarboxylaten die makkelijk thermisch ontleden. Dergelijke verbindingen kunnen carboxylaten zijn van monocarbonsuren of polycarbonsuren. Bij voorkeur is het zilverzout afgeleid van een monocarbonsuur of dicarbonsuur, waarbij de organische eenheid minder dan ongeveer 10 koolstofatomen bevat. Deze carboxylaten van minder dan 10 koolstofatomen verdienen de voorkeur ter verkrijging van een geschikte zilverconcentratie in het zout in het organische zout en uiteindelijk in de complexe oplossing terwijl een makkelijke thermische ontleding wordt bewerkstelligd. Hierbij moet worden opgemerkt dat terwijl zilverzouten van organische zuren meer dan ongeveer 10 koolstofatomen bevatten geschikt zijn deze een zilveraminecomplex geven dat steeds moeilijker ontleed wordt daar het molecuulgewicht toeneemt en de hoeveelheid zilver uiteindelijk zal verminderen, welke hoeveelheid beschikbaar is voor de ontleding op de drager.

Voorbeelden van geschikte zilvercarboxylaten zijn zilvercarbonaat, zilveracetaat, zilvermalonaat, zilverglycolaat, zilveroxalaat, zilverformaat, zilvercitraat, zilverlactaat, zilverpyruvaat en dergelijke. De meest bij voorkeur toegepaste zilvercarboxylaten zijn zilveroxalaat en zilveracetaat omdat deze stoffen makkelijk verkrijgbaar zijn en een goede oplosbaarheid hebben.

De geschikte amines bevatten complexvormende middelen volgens de

7909066

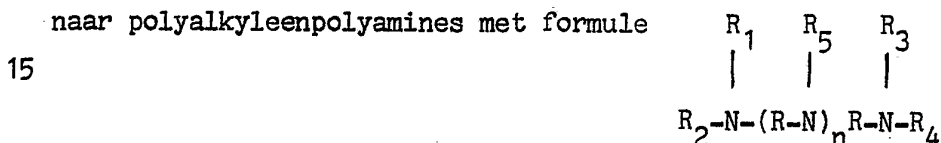
uitvinding en deze kunnen in het algemeen worden aangegeven als

a) alicyclische diamines waarbij ten minste een amino-eenheid primair of secundair is mits niet meer dan een amino-eenheid primair is,

b) polyamines met ten minste drie amino-eenheden waarbij ten minste 5 een eenheid primair of secundair is, en

c) amino-ethers met ten minste een ether (oxy)binding waarbij ten minste een amino-eenheid primair of secundair is.

Hoewel alle alicyclische diamines die aan de bovengestelde eisen voldoen geschikt zijn als complex vormend middel gaat de voorkeur uit naar 10 de amines die behoren tot piperazine, de N-alkylgesubstitueerde piperazine en de C-alkylgesubstitueerde piperazines. Hoewel alle alifatische polyamines met ten minste drie amino-eenheden waarbij ten minste een eenheid primair is geschikt zijn als complexvormend middel gaat de voorkeur uit naar polyalkyleenpolyamines met formule



waarbij R een rechte of vertakte alkyleenradicaalketen is met 2-4 koolstofatomen, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 en R_5 onafhankelijk van elkaar waterstof zijn of een alkylgroep met 1-5 koolstofatomen, mits ten minste een van de 20 groepen R_1 , R_2 , R_3 , R_4 of R_5 waterstof is, of R_1 en R_2 of R_3 en R_4 met de waterstof waaraan ze gebonden zijn een piperazineringsvormen en n een integer is met de waarde van 1-4.

Voorbeelden hiervan zijn N(aminoethyl)-piperazine, N,N'-bis(2-aminoethyl)-piperazine, diethyleentriamine, N-methyldiethyleentriamine, 25 triethyleentetramine en dergelijke. De meest bij voorkeur toegepaste polyalkyleen-polyamineverbindingen zijn diethyleentriamine en triethyleentetramine.

De aminoethers die toegepast kunnen worden binnen het kader van de uitvinding zijn de verzadigde en onverzadigde, gesubstitueerde en 30 niet gesubstitueerde alifatische aminoethers. Deze verbindingen kunnen rechte of vertakte ketens zijn zoals acyclisch, alicyclisch, heterocyclisch of cyclisch. Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn morfoline, de C-gesubstitueerde morfolineverbindingen en dergelijke, de bis(aminoalkyl)ethers, de N-alkylbis(aminoalkyl)ethers en dergelijke, de polyoxyalkyleen-35 amines, de polyoxyalkyleenpolyamines en dergelijke, de alkoxyalkylamines, aminohoudende ethers afgeleid van furan en dergelijke.

Een bij voorkeur toegepaste groep aminoethers is morfoline en de C-alkylgesubstitueerde morfolines. Een andere bij voorkeur toegepaste groep is de groep van polyoxyalkyleenamines met een molecuulgewicht min- 40 der dan 1000 en bij voorkeur minder dan 5000. Voorbeelden hiervan zijn

7909066

de polyoxypropyleendiamines met een molecuulgewicht minder dan ongeveer 400 en polyoxypropyleentriamine met een molecuulgewicht van ongeveer 400. Beide bovenvermelde polyoxypropyleenamineverbindingen hebben eindstandige primaire aminogroepen.

5 De hoeveelheid van een bepaald amine dat toegepast wordt bij de bereiding van de zilver-impregneeroplossing wordt empirisch bepaald. In het algemeen is de hoeveelheid van het amine-oplos/reductiemiddel voldoende voor het volledig oplossen van de zilverzouten, zodat voldaan wordt aan de hoeveelheid om de oplossing te bewerkstelligen. Deze hoeveelheid
10 kan makkelijk worden bepaald door een deskundige omdat de hoeveelheid die gewoonlijk gebruikt wordt voldoende is om de vereiste hoeveelheid zout op te lossen, hetgeen makkelijk bepaald kan worden uit visuele waarneming. Een overmaat van het amine ten opzichte van de hoeveelheid die vereist is om een volledige oplossing te bewerkstelligen van het zilverzout kan des-
15 gewenst worden toegepast. De hoeveelheid vereist zilverzout kan empirisch worden bepaald en in het algemeen wordt de hoeveelheid zilverion die vereist is in oplossing bepaald en dit is ook afhankelijk van de porositeit van de drager.

Zoals hierboven aangegeven is het gewenst om een complex te verkrij-
20 gen dat zoveel mogelijk zilver bevat. In het algemeen moet de impregneeroplossing een hoeveelheid bevatten van ongeveer 2 keren de hoeveelheid die gewenst is in de uiteindelijke katalysator op gewichtshoeveelheid bij een drager met een porositeit van 50%. Het verdient de voorkeur om hiertoe een impregneeroplossing te gebruiken die meer dan ongeveer 10 gew.% zilver
25 bevat en bij voorkeur ongeveer 12 tot ongeveer 25 gew.% zilver.

Wanneer de bij voorkeur toegepaste polyalkyleenpolyamines worden gebruikt is het gewenst om ongeveer 1 tot ongeveer 6 amine-equivalenten polyalkyleenpolyamine te gebruiken voor elke equivalent zilver in de impregneeroplossing.

30 Het zilverzout wordt bij voorkeur opgelost in het amine houdende middel bij temperaturen van ongeveer 20 tot 40°C. Temperaturen boven 50°C verdienen niet de voorkeur omdat hoge temperaturen de neiging hebben om de ontleding van het complex te versnellen.

Waterige oplosmiddelen die geschikt zijn voor het bereiden van de
35 impregneeroplossing volgens de uitvinding omvatten water, waterige ammonia en dergelijke. Volgens een bij voorkeur toegepaste werkwijze wordt water als oplosmiddel gebruikt. Water verlaagt niet alleen de viscositeit van de impregneeroplossing, verlaagt de hoeveelheid amine die vereist is om het zilverzout op te lossen en verlaagt de potentiële problemen met
40 het verwerken van de oplossing, maar werkt ook als voortreffelijk oplos-

7909066

middel voor het zilverzout/aminecomplex dat gevormd wordt door de reactie van het zilverzout en het amine evenals het cesium of rubidiumzout, waardoor vroegtijdige neerslagvorming wordt voorkomen.

Voorbeelden van geschikte oplosmiddelen zijn waterig methyamine, ethylamine, diethylamine, triethylamine en pyridine. Het is echter onderkend dat de marginale voordelen van dergelijke oplosmiddelen afgewogen moeten worden ten opzichte van het feit dat bepaalde laag moleculaire amines of ammoniak explosieve vaste stoffen kunnen vormen met zilver. Verder kan men, hoewel dit niet noodzakelijk is, kleine hoeveelheden waterstofperoxyde of andere geschikte oxydatiemiddelen toevoegen om een vroegtijdige reductie van zilver in de impregneeroplossing te minimaliseren.

De impregneeroplossing kan op verschillende wijzen worden bereid. Zo kan bijvoorbeeld de vereiste hoeveelheid perchloraatzout direct worden toegevoegd aan een oplossing die het zilverzout, het amine-oplosmiddel/reductiemiddel en het waterige oplosmiddel bevat.

Desgewenst kan een perhalogeenzuur gekozen uit de groep bestaande uit perchloorzuur, perjoodzuur, perbroomzuur en mengsels hiervan in een gewichtshoeveelheid die bij voorkeur gelegen is tussen ongeveer 0,5 en ongeveer 8 milligramgewichtsequivalent per milligramgewichtsequivalent perchloraatzout worden toegevoegd aan de impregneeroplossing. Wanneer een vrij perhalogeenzuur wordt gebruikt in de impregneeroplossing is het bij voorkeur toegepaste zuur perchloorzuur.

Anderzijds kan het cesium- of rubidiumperchloraat worden bereid door het samenmengen van bijvoorbeeld water, een oplosbaar cesium of rubidiumzout zoals cesium of rubidiumhydroxyde, oxyde of carbonaat, samen met de stoichiometrisch vereiste hoeveelheid perchloorzuur die noodzakelijk is om hiermee te reageren en het hogere alkalimetaalzout om te zetten tot het corresponderende cesium of rubidiumperchloraat. Bij voorkeur wordt een overmaat van het perchloorzuur toegevoegd in een hoeveelheid van 0,5 tot ongeveer 8 milligramgewichtsequivalenten zodat nadat het cesium of rubidiumperchloraat gevormd is de verkregen oplossing vrij perchloorzuur zal bevatten.

De waterige oplossing van het perchloraatzout samen met de overmaat perchloorzuur, wanneer dit wordt toegepast, wordt vervolgens toegevoegd aan de oplossing van het zilverzout, het amine-oplosmiddel/reductiemiddel en het oplosmiddel.

De hoeveelheid van het cesium of rubidiumperchloraat dat aanwezig is in de impregneeroplossing zal afhankelijk zijn van de hoeveelheid die vereist is in de geactiveerde katalysator, de oplosbaarheid van het perchloraatzout, de porositeit van de drager en dergelijke. In het algemeen

7909066

is de hoeveelheid cesiumzout die voldoende is om een neerslag te bewerkstelligen van ongeveer 4×10^{-5} gew. delen tot ongeveer 3×10^{-3} gew. delen cesium of rubidium per kg uiteindelijke katalysator effectief. Geschikte impregneeroplossingen bevatten ongeveer 10 dpm tot 800 dpm cesium of
5 rubidiumkation. De hoeveelheid cesium of rubidiumkation die vereist is in de oplossing kan door conventionele analyses worden bepaald uit de hoeveelheid materiaal die in feite wordt neergeslagen. In het algemeen moet de impregneeroplossing een hoeveelheid bevatten die ongeveer 2 keren zo groot is als de gewenste hoeveelheid in de uiteindelijke katalysator op een
10 dpm-basis bij een drager met ongeveer 50% porositeit.

De drager die gebruikt wordt om de nieuwe verbeterde zilverkatalysator volgens de uitvinding te vormen kan in het algemeen beschreven worden als een poreus, anorganisch substraat met eigenschappen die voor een deskundige bekend zijn, met name bekend zijn bij de epoxydering van etheen.
15 Geschikte dragers die hierbij toegepast kunnen worden zijn glas, aluminiumoxyde, siliciumoxyde, siliciumoxyde-aluminiumoxyde, inerte metalen, siliciumcarbide en zirkoniumoxyde. Het is van belang dat de drager zodanig gekozen wordt dat deze een hoge porositeit heeft (een hoog absorptievermogen voor het oplosmiddel), een laag oppervlak en een bepaalde poriëngrootte. Bij voorkeur heeft 70 tot 100% van de poriën een diameter tussen
20 ongeveer 1 en $30 \mu\text{m}$ en bij voorkeur tussen ongeveer 1 en $10 \mu\text{m}$. De voor- delen van de beschreven katalysator zijn met name duidelijk wanneer α -aluminiumoxydedragers worden toegepast.

Een bij voorkeur toegepaste drager heeft een gemiddelde poriëndiameter van ongeveer $4 \mu\text{m}$ tot ongeveer $6 \mu\text{m}$ met een poriënvolume van ongeveer 0,3 tot ongeveer 0,6 cc/g en heeft een poriënopervlak minder dan ongeveer $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Een bij voorkeur toegepaste drager is zeer zuiver α -aluminiumoxyde met de bovenvermelde eigenschappen.

De bereiding van de zilverkatalysator op een drager wordt als volgt
30 uitgevoerd.

Bij het bereiden van de stabiele, verbeterde zilverkatalysator volgens de uitvinding wordt een geschikte drager eerst in contact gebracht met de impregneeroplossing en vervolgens verwarmd bij verhoogde temperatuur om de vluchtige bestanddelen eerst te verdampen en daarna het zilvercarboxylaat/aminecomplex te ontleden en het katalysatormateriaal te activeren.
35 Hoewel de bereiding van de katalysator op de drager kan worden bewerkstelligd in twee stappen namelijk de onderdompeling en een verdamping, activering en ontleding bij steeds hogere temperaturen, verdient het de voorkeur om de katalysator volgens de uitvinding te bereiden volgens de volgende stappen.

40 gende stappen.
7909066

Nadat de impregneeroplossing is bereid zoals boven vermeld wordt het substraat dat geïmpregneerd moet worden in contact gebracht met de oplossing in een eerste stap. Dit wordt bij voorkeur uitgevoerd door het onderdompelen van het substraat in een geschikte, grote hoeveelheid im-
5 pregneeroplossing om het substraat volledig te kunnen bedekken. Het ondergedompelde substraat wordt vervolgens onderworpen aan een verlaagde druk gedurende een voldoende lange tijd om de ingesloten lucht te verwijderen uit de poriën van de drager bij temperaturen van ongeveer 0°C tot ongeveer 50°C en bij voorkeur tussen ongeveer 20°C en ongeveer 40°C.

10 De tijd van het impregneren zal afhankelijk zijn van de eigenschappen van het substraat en de viscositeit van de impregneeroplossing en kan makkelijk worden bepaald door een deskundige. Hoewel enigszins empirisch is het in het algemeen voldoende om het poreuze substraat in contact te brengen met de impregneeroplossing gedurende een tijd van ongeveer 5
15 minuten tot ongeveer enkele uren. Wanneer impregneeroplossingen worden gebruikt met zilverzouten van polyalkyleenpolyamines is een tijd van ongeveer 10 minuten tot 2 uren voldoende. Nadat het substraat in contact is gebracht met de oplossing gedurende een voldoende lange tijd onder verlaagde druk wordt de verlaagde druk opgeheven zodat weer een atmosferische
20 druk ontstaat en vervolgens wordt de overmatige hoeveelheid oplossing fysisch verwijderd van het substraat.

Bij een tweede stap wordt het substraat waarvan de overtollige vloeistof is verwijderd, gedroogd in aanwezigheid van een verwarmde gasstroom. De stroom kan bestaan uit lucht of lucht verdund met een inert gas om het
25 mengsel nagenoeg inert te maken. De gasstroom wordt verwarmd tot een temperatuur boven ongeveer 50°C tot 180°C gedurende een periode die voldoende lang is om de vluchtige bestanddelen te verdampen. In het algemeen is de tijd die vereist is om het geïmpregneerde substraat te drogen enigszins empirisch vaststelbaar en kan makkelijk worden bepaald door een deskundige
30 voor een bepaald substraat en een bepaalde impregneeroplossing. De tijdsduur zal variëren van 1 uur tot ongeveer 12 uren en deze tijd is in het algemeen voldoende. Hierbij moet worden opgemerkt dat bij het drogen een temperatuur boven 180°C moet worden vermeden omdat het complex de neiging kan hebben om te snel te ontleden en/of vluchtige bestanddelen zo snel kunnen verdam-
35 pen dat de gelijkmatige verdeling van het katalysatormateriaal wordt verstoord. Hoewel dit niet vereist is, is gebleken dat het eerst zorgvuldig drogen van de geïmpregneerde drager voordat de thermische ontleding plaats heeft leidt tot een meer uniforme katalysator.

Bij de derde stap wordt het gedroogde substraat verwarmd in aanwezigheid van stromende lucht of een stromende inerte atmosfeer tot tempera-

turen boven ongeveer 180°C en bij voorkeur tussen 180°C en ongeveer 300°C om het zilverzout te ontleden en de katalysator te activeren. Hoewel enigszins empirisch ligt de tijd in het algemeen tussen ongeveer 1 uur en 12 uren en deze tijd is voldoende gebleken.

5 Het zal voor een deskundige duidelijk zijn dat afhankelijk van het bepaalde toegepaste oplosmiddel bij het bereiden van de impregneeroplossing deze tijd die nodig is voor het drogen variabel zal zijn. De specifieke perioden die in het algemeen vereist zijn binnen de bovenvermelde ruime grenzen kan door een deskundige worden bepaald. Verder geldt dat wanneer
10 hoog moleculaire amines worden toegepast het wassen van het gedroogde substraat voordelen kan hebben om de overmaat organisch materiaal te verwijderen voordat de activering plaats heeft. De wasbewerking kan op conventionele wijze worden uitgevoerd met lagere alcoholen.

Het is verrassenderwijs gebleken dat de selectiviteit van de zilver-
15 katalysatoren volgens de uitvinding verder kan worden verbeterd door het verwijderen van het buitenste oppervlak van de huid van de katalysator nadat de geïmpregneerde katalysatordrager verwarmd is tot een temperatuur van ongeveer 180°C tot ongeveer 300°C om de vluchtige bestanddelen te verdampen, de zilververbinding om te zetten tot zilver in metaalvorm en
20 de katalysator te activeren. De reden voor deze verhoogde activiteit na het verwijderen van het buitenste oppervlak na het verhitten of de reductiestap voor het zilverzout wordt niet volledig begrepen. Het verwijderen van het buitenste oppervlak van de katalysator kan worden uitgevoerd volgens een aantal bewerkingen die voor een deskundige bekend zijn zoals het
25 malen in een buis, in een kogelmolen, zandstralen en dergelijke of volgens een hiertoe geschikte wijze waarbij een afslijting plaats heeft van het buitenste oppervlak van de katalysator. De gewichtshoeveelheid katalysator die verwijderd wordt tijdens deze laatste activeringsbewerking is klein en zal in het algemeen ongeveer 1 tot 10 gew.% bedragen en bij voorkeur
30 2 tot 6 gew.% berekend op het begingewicht van de katalysator.

De oxydatiereactie wordt als volgt bewerkstelligd.

De met cesium of rubidium verbeterde zilverkatalysatoren volgens de uitvinding zijn met name selectieve katalysatoren bij de directe oxydatie van etheen met moleculaire zuurstof tot ethyleenoxyde. De epoxyde-
35 ring van etheen tot ethyleenoxyde kan het best worden beschreven als een gecontroleerde oxydatie. Het is van belang om de volledige oxydatie volgens het epoxyderingsprocédé te minimaliseren, terwijl de selectiviteit en de conversie tot de gewenste geëpoxydeerde produkten wordt gemaximaliseerd.

40 De omstandigheden voor het uitvoeren van een dergelijke oxydatie-

7909066

reactie in aanwezigheid van een zilverkatalysator is in het algemeen en meer in het bijzonder met betrekking tot de nieuwe, verbeterde katalysator volgens de uitvinding in het algemeen bekend. Dergelijke werkwijzen en bewerkingen zijn bijvoorbeeld beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 5 3.119.837 en de Britse octrooischriften 1.314.613 en 1.132.095. Deze octrooischriften hebben betrekking op een aantal omstandigheden zoals een geschikte temperatuur, druk, verblijftijd, verdunningsmiddelen, vertragende middelen en dergelijke. Verder kan de gewenstheid voor het terugvoeren van niet gereageerde uitgangsmaterialen of het gebruik van daaropvolgende 10 conversieprocédés zoals het toepassen van reactoren in serie makkelijk door een deskundige worden bepaald.

Het is gebleken dat de verbeterde zilverkatalysator volgens de uitvinding verrassenderwijs stabiel is bij een groot aantal reactie-omstandigheden terwijl een hoge mate van selectiviteit en produktiviteit wordt ge- 15 handhaafd.

Onafhankelijk van de aard van de toegepaste drager wordt de katalysator bij voorkeur in deeltjesvorm gebruikt te weten als pellets, bolletjes of dergelijke van een geschikte grootte om toegepast te worden in een vast bed. Het zal duidelijk zijn dat conventionele reactoren kunnen worden ge- 20 bruikt met een vast bed voor de oxydatie van etheen. Dergelijke reactoren hebben bij voorkeur de vorm van een aantal evenwijdige, lange buizen gepakt met katalysatormateriaal.

In het algemeen is gebleken dat de verbeterde katalysator volgens de uitvinding zeer geschikt is bij zowel de zogenaamde oxydatie met lucht 25 of zuurstofprocédé waarbij de ballastgassen in hoofdzaak bestaan uit stikstof, kooldioxyde, stoom, argon, helium, methaan, ethaan of andere verzadigde koolwaterstoffen.

In het algemeen wordt het procédé uitgevoerd in dampfase terwijl een enkelvoudige gas-toevoerstroom continu toegevoerd wordt aan een ge- 30 schikte katalysator aanwezig in de reactor. De reactie wordt uitgevoerd bij temperaturen tussen ongeveer 200°C en ongeveer 300°C en bij voorkeur bij ongeveer 220°C tot ongeveer 260°C . De druk is niet kritisch en kan variëren van ongeveer atmosferische druk tot ongeveer 35 atmosfeer waar- bij het de voorkeur verdient om een druk toe te passen tussen 13 atmos- 35 feer en 20 atmosfeer bij de bij voorkeur toegepaste temperatuur. Het uitgangsmateriaal dat toegevoerd wordt, wordt bij voorkeur als een enkelevoudige stroom in de reactor geleid ten einde de bestanddelen goed te kunnen mengen.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de volgende 40 voorbeelden, die niet als beperkend moeten worden opgevat.

7909066

Voorbeeld I

Hierbij wordt de stabiele zilverkatalysator op een drager volgens de uitvinding bereid. In een eerste stap wordt het zilveroxalaat bereid. Aan een beker van 4000 ml die voorzien is van een magnetische roerder
5 werd 199 g ammoniumoxalaat en 1000 ml gedeïoniseerd water toegevoegd, waarna de inhoud van de beker werd verwarmd tot ongeveer 60°C onder roeren. Een oplossing van 454 g zilvernitraat in 1000 ml gedeïoniseerd water werd bereid onder mengen bij 60°C in een bekersglas van 2000 ml. De oplossing van het zilvernitraat werd vervolgens langzaam toegevoegd aan de oplossing
10 van ammoniumoxalaat onder roeren en de verkregen slurry werd verder geroerd gedurende nogmaals 15 minuten onder afkoeling in lucht. Bij de volgende stap werd de slurry afgefiltreerd over een Buchner-trechter waarna het neerslag, te weten het zilveroxalaat eerst werd gewassen met 500 ml heet, gedeïoniseerd water in kleine hoeveelheden en vervolgens met 500 ml koude,
15 watervrije methanol in kleine hoeveelheden. Na verwijderen van de meeste vloeistof uit het precipitaat onder verlaagde druk werd de vochtige koek geroerd en langzaam toegevoegd aan 534 g gedeïoniseerd water onder roeren. De crème-kleurige homogene slurry die aldus was verkregen werd afgekoeld tot beneden kamertemperatuur met een ijsbad terwijl 400 g diethyleentri-
20 aamine werd toegevoegd onder roeren terwijl de temperatuur van de oplossing bij 40°C of lager werd gehouden.

Nadat alle vaste stof was opgelost werd de oplossing die de promotor bevatte te weten cesiumperchloraat en vrij perchloorzuur langzaam toegevoegd onder roeren ter verkrijging van de impregneeroplossing. De bereiding van
25 de promotor-oplossing werd bewerkstelligd door het toevoegen van 1) 4,81 g perchloorzuuroplossing gevormd uit 5 g 71% perchloorzuur in 23,4 g water, 2) 0,881 g 50% waterige cesiumhydroxyde-oplossing en 3) voldoende water ter verkrijging van 40 g en in een laatste stap werd waswater uit een fles die in het begin 40 g water bevatte toegevoegd om 53 g promotor-
30 oplossing te vormen. De promotor-oplossing bevatte 0,68 g cesiumperchloraat (2,93 milliequivalenten) en 0,30 g vrij perchloorzuur (2,98 milliequivalenten).

De bovenbeschreven impregneeroplossing werd gebruikt om een totaal van 2.223 g aluminiumoxydedrager, zoals in de handel verkrijgbaar is,
35 bestaande uit bolvormige pellets van 6 mm, met een poriënvolume van 0,406 cc/g, een oppervlak van minder dan 1 m²/g en een gemiddeld poriënvolume van ongeveer 5 µm, in de handel gebracht onder de merknaam "Alundum", type LSA-05588 van Norton Company te impregneren. De hoeveelheid van de impregneeroplossing die achterbleef na het impregneren was 202 g. Tijdens
40 het impregneren werd de drager en de oplossing waarin de drager werd ge-

7909066

dompeld gebracht onder verlaagde druk en vervolgens werd de verlaagde druk opgeheven. Deze cyclus met betrekking tot de verlaagde druk werd herhaald waarna de natte katalysator vrijgemaakt werd van overtollige vloeistof, verspreid over twee schotels van 35,6 x 40,7 cm en in een oven geplaatst 5 waardoor lucht werd geblazen bij een temperatuur van 150°C. Bij een volledige open beluchting werd de katalysator gedurende twee uren verwarmd bij 125-130°C. Vervolgens werd de temperatuur verhoogd tot 250°C en op deze temperaturen gedurende 1 uur gehouden onder maximale luchttoevoer waarbij de afvoer voor 75% werd gesloten. De aldus behandelde katalysator werd 10 afgekoeld tot 50°C en vervolgens werd de katalysator in flessen gedaan en gewogen. Zodoende werd in totaal 2462 g zilvergrijze katalysator (Batch A) verkregen.

Een tweede hoeveelheid katalysator had een gewicht van 2572 g. (Batch B) en werd bereid door dezelfde werkwijze te volgen als aangegeven 15 is voor Batch A. De hierbij toegepaste drager was dezelfde als hierboven is beschreven. De hoeveelheid impregneeroplossing die achterbleef na het impregneren van de katalysator was 208 g.

De katalysatoren in Batch A en Batch B werden samengesteld en in een emmer gedaan van 22,5 l die aan de zijkant, op de bodem en aan de bo- 20 venkant voorzien was van schuurpapier no. 100. De emmer en de inhoud werd vervolgens geroteerd op een rollenmolen gedurende 5 minuten ten einde het buitenste oppervlak van de katalysatorkorrels te verwijderen. Nadat de afschuurbewerking beëindigd was werden de katalysatorkorrels uit de emmer verwijderd en het aanwezige stof verwijderd door af te blazen met schone 25 lucht. Tijdens de afschuurbewerking werd ongeveer 1,8% van het oorspronkelijke katalysatorgewicht verwijderd. Een monster van deze katalysator (katalysator I) werd gebruikt voor de zilver- en cesiumanalyse door atomaire absorptie.

Katalysator I werd getest in een kleinschalige ethyleenoxydereactor 30 onder toepassing van 3,5 g katalysator met een diameter van 425-600 μm in een reactorzone van 5 mm x 125 mm. De test werd uitgevoerd bij een reactortemperatuur van 245°C, een materiaaldoorvoer van ongeveer 1,5 g / g katalysator/uur en bij een reactordruk van 14 kg/cm² gauge. De toevoer van de gassamenstelling was 30 mol% etheen (99,8 mol% minimale zuiverheid), 35 8 mol% zuurstof, 30 mol% methaan en de rest stikstof. De verkregen resultaten bij de etheen-conversie van 13,2% zijn samengevat in tabel A. Ethyleendichloride-inhibitor werd toegevoegd in hoeveelheden die noodzakelijk zijn om de selectiviteit te optimaliseren.

Voorbeeld II

40 Een andere met cesium gemodificeerde zilverkatalysator (katalysator

7909066

II) werd bereid en geactiveerd op dezelfde wijze als aangegeven is in voorbeeld I. Deze katalysator werd getest met dezelfde gassamenstelling op dezelfde wijze en onder toepassing van dezelfde drager als aangegeven is in voorbeeld I. Nadere bijzonderheden met betrekking tot deze katalysator 5 zijn samengevat in tabel A.

Tabel A

perchloraatconcentratie
in impregneeroplossing

	kataly- sator	Ag (gew.%)	Cs (dpm)	CsClO ₄ (meq)* ¹⁾	HClO ₄ (meq)* ¹⁾	reactor- temperatuur (°C)
10	I	9,3	131	0,22	0,22	245
	II	9,5	94	0,22	0,22	248
	III	9,1	99	* ⁴⁾	--	254

Tabel A (vervolg)

	kataly- sator	Δ EO (mol%)* ²⁾	selectiviteit tot ethyleenoxys (mol%)* ³⁾	ethyleen- conversie (%)
	I	3,26	82,5	13,2
	II	3,36	82,1	13,4
20	III	3,30	79,9	13,6

Opmerkingen: *¹⁾ meq = milliequivalent

*²⁾ ethyleenoxys in reactorafvoerstroam

*³⁾ gebaseerd op omgezette zuurstof

25 *⁴⁾ cesium werd aan de katalysator toegevoegd als CsOH in plaats van CsClO₄ (vergelijkend voorbeeld).

Voorbeeld III

In dit vergelijkend voorbeeld werd een katalysator bereid (kataly-
30 sator III) en getest op dezelfde wijze als aangegeven is in voorbeeld I met uitzondering hiervan dat de impregneeroplossing cesium bevatte als cesiumhydroxyde. De hierbij verkregen resultaten zijn eveneens vermeld in tabel A.

Voorbeelden IV en V

35 Twee andere cesium gemodificeerde zilverkatalysatoren (katalysato-
ren IV en V) werden bereid en geactiveerd op dezelfde wijze als aangegeven is in voorbeeld I. Bij nader onderzoek werden deze katalysatoren gebruikt met dezelfde hoeveelheid overgeleid gas dat aan de reactor werd toegevoerd in een hoeveelheid van 5 g toevoer/g katalysator per uur en de reactordruk
40 was 14 kg/cm² en het toegevoerde gas bevatte 7 mol% etheen (99,8 mol% mini-

7909066

male zuiverheid), 6 mol% zuurstof en de rest stikstof. De hierbij verkregen resultaten zijn aangegeven in tabel B.

Voorbeeld VI

In dit vergelijkend voorbeeld werd katalysator VI bereid en getest op dezelfde wijze als aangegeven is voor de voorbeelden IV en V met uitzondering hiervan dat de katalysatordrager geïmpregneerd werd met een oplossing die cesium bevatte als cesiumhydroxyde. De verkregen resultaten met katalysator VI zijn eveneens vermeld in tabel B.

Tabel B

10	perchloraatconcentratie in impregneeroplossing					
	kataly- sator	Ag (gew.%)	Cs (dpm)	CsClO ₄ (meq) * 1)	HClO ₄ (meq) * 1)	reactor- temperatuur (°C)
	II	9,5	94	0,22	0,22	241
15	IV	9,3	95	0,22	0	243
	V	9,3	244	0,44	0	280 * 3)
	VI	9,4	104	* 4)	--	241

Tabel B (vervolg)

	katalysator	selectiviteit tot ethyleenoxyde (mol%)* 2)	etheen- conversie (%)
	II	79,6	21,2
	IV	79	21,6
	V	72,5	16,3
25	VI	78,6	21,6

Opmerkingen: * 1) meq = milliequivalent

* 2) gebaseerd op omgezet etheen

* 3) hoogst bereikbare temperatuur in de reactor

30 * 4) cesium werd toegevoegd aan de katalysator als CsOH in plaats van als CsClO₄ (vergelijkend voorbeeld).

Een aantal rubidium houdende zilverkatalysatoren werden bereid en getest op dezelfde wijze als aangegeven is in verband met de cesium-
35 bevattende zilverkatalysatoren.

Voorbeelden VII-X

Een slurry van zilveroxalaat werd bereid door het toevoegen van een etheroplossing van 135 g zilvernitraat in 500 cc gedeïoniseerd water onder roeren tot een hete oplossing van 60g ammoniumoxalaat in 500 cc
40 gedeïoniseerd water. Na roeren gedurende een verdere periode van onge-

7909066

veer 20 minuten werd de slurry afgefiltreerd over een Buchner-trechter waarna zilveroxalaat werd gewassen met 200 ml gedeïoniseerd water en ten slotte met 200 cc koude watervrije methanol. Terwijl het zilveroxalaat nog vochtig was werd het geroerd en toegevoegd aan 160 cc gedeïoniseerd water dat 0,163 g rubidiumperchloraat bevat. De aanwezige vaste stof werd in het water geroerd totdat een crèmekleurige homogene slurry werd verkregen. Aan de slurry die afgekoeld was in ijswater werd langzaam onder roeren toegevoegd 120 g diethyleentriamine terwijl de oplossing gehouden werd op een temperatuur beneden 40°C. Nadat alle vaste stof was opgelost werd de oplossing verdeeld in vier gelijke delen van 103 g elk en aan elk deel werd respectievelijk toegevoegd 0,180 g, 0,360 g, 0,540 g en 1,08 g perchloorzure oplossing bereid uit 15 g 71% perchloorzuur en 70 g gedeïoniseerd water. De vier impregneeroplossingen werden gebruikt om vier monsters van 80 g in de handel verkrijgbaar aluminiumoxyde als drager, door Norton Company in de handel gebracht onder het merk "Alundum" type LSA-05588. Van de natte katalysator werd de overtollige vloeistof verwijderd nadat twee keren een verlaagde druk was aangelegd en aangebracht op twee roestvrijstalen roosters om een verdere droging en activering in een oven te bewerkstelligen. Vervolgens werd de katalysator gedroogd bij een temperatuur van 125°C gedurende 1 uur door lucht hierover te leiden en vervolgens verwarmd tot 250°C gedurende 1 uur met een gasafvoer aan de oven die voor 75% was gesloten.

Monsters van deze vier katalysatoren (katalysator VII, VIII, IX en X) werden geanalyseerd met betrekking tot het zilver en rubidiumgehalte door atomaire absorptiemethoden.

Onder toepassing van een kleine ethyleenoxydereactor met 3,5 g katalysator met afmetingen van 425-600 μ m in een reactiezone van 5 mm x 25 mm werden de drie bovenvermelde katalysatoren, te weten de katalysatoren VII, VIII en IX, onderzocht met betrekking tot de selectiviteit. De massadoorstroming van de gastoevoer bedroeg ongeveer 2,5 g toevoer/g katalysator per uur en de reactordruk werd gehouden op 14 kg/cm². De samenstelling van het toegevoerde gas bedroeg 30 mol% methaan, 30 mol% etheen en 8 mol% zuurstof terwijl de rest stikstof was. Meer bijzonderheden met betrekking tot deze testen zijn aangegeven in tabel C.

35 Voorbeeld XI

In dit voorbeeld werd een katalysator (katalysator XI) bereid en getest op dezelfde wijze als aangegeven is in voorbeelden VII-IX, met uitzondering hiervan dat de impregneeroplossing die cesium bevatte cesiumperchloraat was en de oplossing vrij perchloorzuur bevatte. De hierbij verkregen resultaten met deze katalysator zijn aangegeven in tabel C.

7909066

Uit de gegevens van tabel A blijkt dat katalysator I volgens de uitvinding een selectiviteit heeft ten opzichte van ethyleenoxyde van 2,6 mol% meer dan verkregen met katalysator III, waarbij de katalysatordrager geïmpregneerd werd met een oplossing die cesium bevatte als cesiumhydroxyde.

Op dezelfde wijze is aangegeven met de gegevens in tabel B dat de hogere mate van selectiviteit verkregen was met de katalysatoren volgens de uitvinding dan met de bekende katalysator bijvoorbeeld katalysator VI, waarbij de drager geïmpregneerd werd met cesiumhydroxyde in plaats van met cesiumperchloraat. In tabel C zijn gegevens vermeld waaruit blijkt dat de meest gewenste katalysator kan worden bereid onder toepassing van rubidium als alkalimetaalpromotor.

Tabel C

perchloraatconcentratie
in impregneeroplossing

15 kataly- sator	Ag (gew.%)	Cs (dpm)	RbClO ₄ (meq)* ¹⁾	HClO ₄ (meq)* ¹⁾	reactor- temperatuur (°C)
VII	8,93	107	0,22	0,22	235
VIII	9,20	109	0,22	0,45	235
IX	9,56	114	0,22	0,67	235
20 X	9,27	111	0,22	1,35	
XI	9,25	131	0,22 * ⁵⁾	0,22	235

Tabel C (vervolg)

25 kataly- sator	Δ EO (mol%)* ²⁾	selectiviteit tot ethyleenoxyde (mol%)* ³⁾
VII	2,20	82,4
VIII	2,28	81,7
IX	2,20	82,3
X	* ⁴⁾	* ⁴⁾
30 XI	2,55	83,1

Opmerkingen: *¹⁾ meq = milliequivalent

*²⁾ ethyleenoxyde in afvoerstroam uit reactor

*³⁾ gebaseerd op omgezette zuurstof

35 *⁴⁾ katalysator X werd niet getest

*⁵⁾ milliequivalenten CsClO₄

-CONCLUSIES-

-CONCLUSIES-

1. Werkwijze voor het bereiden van een geactiveerde zilverkatalysator, die toegepast kan worden bij het in dampfase epoxyderen van etheen met een zuurstof bevattend gas, door een poreus, anorganisch katalysator-
5 drager materiaal in contact te brengen met een impregneeroplossing en het geïmpregneerde dragermateriaal te verwarmen tot een temperatuur van 50-300°C om de vluchtige bestanddelen te verdampen en de katalysator te activeren, met het kenmerk, dat de impregneeroplossing is samengesteld uit:

- 10 a) een zilverzout,
- b) een organisch amine als oplosbaarmakend middel of reductiemiddel,
- c) een perchloraatzout van cesium, rubidium of een mengsel daarvan,
- d) een waterig oplosmiddel en
- 15 e) perchloorzuur, perjoodzuur, perbroomzuur of een mengsel hiervan in een hoeveelheid van 0-20 milligramgewichtsequivalenten per milligramgewichtsequivalent perchloraatzout in de oplossing.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het organisch amine als oplosbaarmakend middel, reductiemiddel gekozen wordt uit:

- 20 a) een alicyclisch diamine waarbij ten minste een amine-eenheid primair of secundair is en niet meer dan één amino-eenheid primair,
- b) een alifatisch polyamine met ten minste drie amino-eenheden waarbij ten minste een eenheid primair of secundair is, of
- c) een alifatische amino-ether met ten minste een etherbinding en
- 25 ten minste een primaire of secundaire amino-eenheid.

3. Werkwijze volgens conclusie 1-2, met het kenmerk, dat de impregneeroplossing ongeveer 0,5 tot ongeveer 8 milligramgewichtsequivalenten per halogeenzuur bevat per milligramgewichtsequivalent perchloraatzout.

4. Werkwijze volgens conclusie 1-3, met het kenmerk, dat de impreg-
30 neeroplossing 10-800 dpm cesium of rubidium als kation bevat.

5. Werkwijze volgens conclusie 1-4, met het kenmerk, dat het contact tussen drager en vloeistof wordt bewerkstelligd door de drager onder te dompelen in de impregneeroplossing bij een temperatuur van 0-50°C en atmosferische druk, door het ondergedompelde dragermateriaal onder ver-
35 laagde druk te brengen bij een druk van 1-2 mm kwik en bij een temperatuur van 20-40°C om de ingesloten lucht te verwijderen.

6. Impregneeroplossing voor het impregneren van een poreuze anorganische drager, met het kenmerk, dat de oplossing bestaat uit:

- a) een zilverzout in een voldoende hoeveelheid om een concentratie
40 zilver in de oplossing te bewerkstelligen van ongeveer 12 tot ongeveer

7909066

25 gew.%,

- b) een organisch amine als oplosbaarmakend middel/reductiemiddel,
- c) een perchloraatzout van een hoger alkalimetaal gekozen uit cesium, rubidium en mengsels hiervan in een voldoende hoeveelheid om een 5 concentratie te bewerkstelligen aan hoger alkalimetaal in de oplossing van 10-800 dpm,
- d) een waterhoudend oplosmiddel, en
- e) een perhalogeenzuur gekozen uit perchloorzuur, perjoodzuur, perbroomzuur, en mengsels hiervan in een hoeveelheid van 0 tot 20 milligram-equivalenten per milligram-equivalent van het perchloraatzout in de oplossing.

7. Oplossing volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat het organisch amine als oplosbaarmakend middel/reductiemiddel gekozen wordt uit

- a) een alicyclisch diamine waarbij ten minste een aminoeenheid primair of secundair is en niet meer dan een amino-eenheid primair is,
- b) een alifatisch polyamine met ten minste 3 amino-eenheden waarbij ten minste een eenheid primair of secundair is, of
- c) een alifatische amino-ether met ten minste een etherbinding en ten minste één primaire of secundaire amino-eenheid.

20 8. Oplossing volgens conclusie 6-7, met het kenmerk, dat het organisch amine diethyleentriamine of triethyleentetramine is.

9. Oplossing volgens conclusie 6-8, met het kenmerk, dat het zilverzout in de impregneeroplossing zilvercarbonaat of een zilverzout is van een organisch monocarbonzuur, dicarbonzuur of mengsel hiervan en waar- 25 bij de organische eenheid minder dan 10 koolstofatomen bevat.

10. Werkwijze voor het epoxyderen van etheen onder toepassing van een zilverhoudende katalysator, met het kenmerk, dat een katalysator hierbij wordt toegepast zoals beschreven in conclusies 1-5.

30

7909066