



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

240968

(11) (18)

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 23/50,
C 07 D 301/10

/22/ Přihlášeno 10 05 83
/21/ PV 3262-83
/32/ /31//33/ Právo přednosti od 24 03 83
/P 33 10 685.1/ Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 14 08 87

(72) Autor vynálezu

REBSDAT SIEGFRIED dr., BURG, NEUÖTTING; MAYER SIGMUND, BURGKIRCHEN/ALZ;
ALFRANSEDER JOSEF, HOFSCHALLEEN, POST MARKTL /NSR/

(73) Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT am MAIN /NSR/

(54) Stříbrný katalyzátor a způsob jeho přípravy

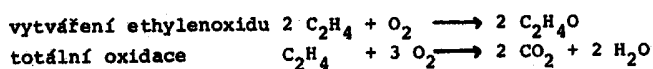
Nové stříbrné katalyzátory obsahují hmotnostně 3 až 20 % stříbra a 0,003 až 0,05 % draslíku, rubidia, cesia nebo jejich směsí jakožto promotoru na porézním nosičovém materiálu stálém za horka, přičemž hmotnostní procenta se vztahují vždy na hmotnost katalyzátoru. Tyto nové katalyzátory se připravují tak, že se stříbro ve formě komplexu stříbrná sůl - amin se speciálním aminem nanáší na nosičový materiál a komplexní sloučenina se redukuje na kovové stříbro, přičemž aminem je směs terciárního alkylaminu a sekundárního alkylaminu.

Vynález se týká stříbrného katalyzátoru, který sestává ze stříbra a z promotoru, které jsou nanášeny na porézním nosičovém materiálu stálém za horka. Týká se způsobu výroby tohoto katalyzátoru a jeho použití pro výrobu ethylenoxidu oxidací ethylenu kyslíkem.

Ethylenoxid se velkoprovazně vyrábí přímou oxidací ethylenu kyslíkem na stříbrném katalyzátoru. Obecně je tento způsob popsán v publikaci Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology /Encyklopedie chemické technologie/ svazek 9, str. 432 až 471, John Wiley, London - NY, 1980.

Plyn obsahující ethylen a kyslík se zavádí nahoru do reaktoru. Reaktor sestává ze svazku několika tisíc trubek o délce 6 až 10 m. Plyn proudí přes katalyzátor, který je v trubkách, zpravidla při teplotě 150 až 400 °C a za tlaku 0,15 až 3 MPa, přičemž zreaguje 5 až 20 % použitého ethylenu.

Kromě vytváření ethylenoxidu se velký podíl ethylenu, totiž přibližně 25 %, oxiduje na oxid uhličitý a na vodu /totální oxidace/, jak je zřejmé z následujících reakčních rovnic:



K řízení teploty a k odvádění tepla je kolem trubek prostředí k přestupu tepla, které odvádí uvolněné teplo z reaktoru. Reakční plyn obsahující ethylenoxid a oxid uhličitý opouští reaktor a zavádí se do zpracovatelské části, kde se odděluje ethylenoxid a oxid uhličitý.

Plyn, zbaavený ethylenoxidu a oxidu uhličitého se znova obohacuje ethylenem a kyslíkem a znovu se zavádí do reaktoru. Jde o kontinuální uzavřený cyklus s heterogenní katalyzou.

Jakožto katalyzátoru se používá stříbrného katalyzátoru na nosiči. Kvalita takového katalyzátoru je v podstatě charakterizována jeho selektivitou, jeho aktivitou a jeho životností.

Selektivitou se rozumí molární procentový podíl nezreagovaného ethylenu, který zreagoval na ethylenoxid.

Aktivita je charakterizována koncentrací ethylenoxidu v produktu z reaktoru za jinak konstantních podmínek /jako je například teplota, tlak, množství plynu, množství katalyzátoru/. Čím je vyšší koncentrace ethylenoxidu, tím je větší aktivita. Nebo vyjádřeno jinak: čím je nižší teplota potřebná k dosažení určité koncentrace ethylenoxidu, tím je vyšší aktivita.

Výroba stříbrného katalyzátoru na nosiči je o sobě již dlouho známa. Tyto katalyzátory se s výhodou vyrábějí tímto způsobem:

Nosičový materiál se napustí roztokem stříbrné soli.

Nosičový materiál se po napuštění suší, přičemž se stříbrná sůl na nosičovém materiálu vysráží.

Takto stříbrnou solí napuštěný nosičový materiál se podrobí podmínkám, za kterých dochází k rozkladu stříbrné soli, přičemž se vytváří elementární stříbro, které je na nosiči v jemně rozptýlené formě. Tento postup se provádí například čistě tepelně zahřátím na přibližně 170 až 400 °C nebo pomocí redukčního prostředku, jako je formaldehyd. Tepelná redukce se může provádět vedením inertního plynu, jako vzduchu, dusíku, oxidu uhličitého nebo jejich směsí.

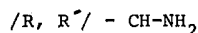
Zpravidla se nanáší vedle stříbra také takzvané promotory, jako je draslík, rubidium a/nebo cesium na nosičový materiál, protože přispívají k podstatnému zlepšení účinnosti tohoto katalyzátoru.

Nyní se zjistilo, že se získají stříbrné katalyzátory o vysoké účinnosti tehdy, jestliže se nosičový materiál k nanesení stříbra impregnuje určitými komplexními sloučeninami stříbrná sůl - amin. V této souvislosti byly četné návrhy.

Podle německé vyložené přihlášky vynálezu DAS číslo 21 59 346, která odpovídá americkému patentovému spisu číslo 3 702 259, se nosičový materiál impregnuje vodným roztokem, který obsahuje alespoň jeden karboxylát stříbra a k vytvoření komplexu karboxylát stříbra - amin alespoň jeden organický amin, přičemž je solubilizačně/redukčním organickým aminem s výhodou ethylendiamin, směs ethylendiaminu a ethanolaminu, směs amoniaku a ethylendiaminu nebo směs amoniaku a ethanolaminu.

Při výrobě stříbrného katalyzátoru, známého z německé zveřejněné přihlášky vynálezu DOS číslo 23 00 512, sestávajícího ze stříbra v hmotnostním množství 3 až 20 % a z draslíku, rubidia a/nebo cesia v hmotnostním množství 0,003 až 0,05 % na porézním nosičovém materiálu stálém za horka, přičemž se procenta vztahují vždy na hmotnost katalyzátoru, se pro nanášení stříbra na nosičový materiál rovněž používá komplexu karboxylát stříbra-ethylendiamin a/nebo ethanolamin.

V německé zveřejněné přihlášce vynálezu DOS číslo 26 22 228 a v německé vyložené přihlášce DAS číslo 26 40 540 se uvádějí jako komplexotvorné aminy pro stříbrnou sůl, která může být organická nebo anorganická, primární aminy s alkylovými podíly s 1 až 8 atomy uhlíku, polyaminy alkanů až asi k hexanu, alicyklické aminy, jako cyklohexylamin, heterocyklické aminy, jako pyrrolidon, piperidin a morfolin a zvláště aminy obecného vzorce

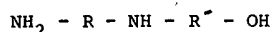


kde R a R' znamenají alifatické zbytky.

Z obou německých zveřejněných přihlášek vynálezu DOS číslo 26 55 738 a DOS číslo 27 34 912 je známo používat k vyloučení stříbra a promotoru cesium na nosičovém materiálu impregnačního roztoku, který obsahuje alespoň jeden karboxylát stříbra, alespoň jeden amin a alespoň jednu cesiovou sloučeninu rozpustnou v komplexu karboxylát stříbra - amin.

Jakožto aminů se používá určitých alifatických diaminů, alifatických polyamidů a určitých alifatických aminoetherů. Impregnační roztok může obsahovat také vodu.

V americkém patentovém spise číslo 4 235 757 se konečně popisují aminy obecného vzorce



kde R a R' znamenají alkylové skupiny s 2 až 4 atomy uhlíku jakožto obzvláště výhodné komplexotvorné látky pro nanášení stříbra na nosičový materiál.

Se zřetelem na nanášení stříbra a promotoru na nosičový materiál se popisují v uvedených publikacích různé postupy. Tak se při způsobu podle německého zveřejněného spisu DOS 23 00 512 a 27 34 912 stříbro /aminový komplex soli stříbra/ a promotor /promotorová sloučenina/ nanáší současně a impregnací na nosičový materiál.

Při výrobě stříbrného katalyzátoru podle německé vyložené přihlášky číslo 26 40 540 nemá způsob nanášení stříbra a promotoru na nosič rozhodujícího významu. Stříbro a promotor se mohou nanášet současně a v jednom impregnačním stupni nebo postupně, přičemž se promotor vysráží v prvním impregnačním stupni a stříbro ve druhém impregnačním stupni nebo se stříbro vysráží v prvním impregnačním stupni a promotor ve druhém impregnačním stupni.

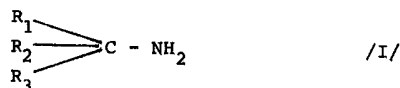
Známy stav techniky o přípravě stříbrných katalyzátorů se zlepšenými vlastnostmi za použití komplexů stříbrná sůl - amin tedy ukazuje, že již byly doporučeny četné komplexotvorné aminy.

Je však přesto zapotřebí ještě dalších takových návrhů, jelikož známé komplexotvorné aminy jsou jednak často poměrně těžko dostupné a jednak jsou ještě žádoucí další zlepšení aktivity, selektivity a životnosti katalyzátoru.

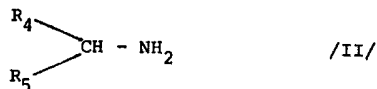
Nyní se s překvapením zjistilo, že je jakožto komplexotvorný /solubilizačně/redukčně působící/ amin obzvláště výhodná směs alespoň jednoho terciárního /terciární = terc./ alkylaminu a alespoň jednoho sekundárního /sekundární = sek./ alkylaminu.

Tak se totiž získají stříbrné katalyzátory, které mají nejen neočekávaně vysokou aktivitu, selektivitu a životnost, ale s překvapením také tak nepatrnou závislost selektivity na reakce ethyleny, jaké nebylo dosud dosaženo s aminy známými ze stavu techniky. Působení navrženého aminu /směsi aminů/ je nezávislé na druhu a způsobu nanášení stříbra a promotoru na nosič.

Stříbrný katalyzátor podle vynálezu sestávající hmotnostně z 3 až 20 % stříbra a 0,003 až 0,05 % draslíku, rubidia a/nebo cesia jakožto promotoru na porézním nosičovém materiálu stálém za horka, přičemž se hmotnostní procenta vztahují vždy na hmotnost katalyzátoru /hmotnost hotového katalyzátoru nebo celková hmotnost katalyzátoru/, přičemž se stříbro a promotor nanáší impregnací nosičového materiálu komplexu stříbrná sůl - amin a sloučeninami promotoru a sušením a zahříváním impregnovaného nosičového materiálu na teploty 170 až 180 °C k rozkladu komplexu stříbrná sůl - amin na kovové stříbro, je vyznačený tím, že se jakožto aminu k vytvoření komplexu stříbrná sůl - amin používá směs a/ hmotnostně 10 až 40 % alespoň jednoho terciárního alkylaminu obecného vzorce I



a b/ hmotnostně 60 až 90 % alespoň jednoho sekundárního alkylaminu obecného vzorce II



kde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 a R_5 znamenají alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

Způsob podle vynálezu, při kterém se na porézní nosičový materiál, stálý za horka nanáší hmotnostně 3 až 20 % stříbra a 0,003 až 0,05 % draslíku, rubidia a/nebo cesia, přičemž hmotnostní procenta jsou vztažena vždy na hmotnost katalyzátoru /hmotnost hotového katalyzátoru nebo celková hmotnost katalyzátoru/, přičemž se k nanášení stříbra a promotoru nosičový materiál impregnuje komplexem stříbrná sůl - amin a impregnovaný nosičový materiál se k rozložení komplexu stříbrná sůl - amin na kovové stříbro zahřívá na teplotu 170 až 400 °C, je vyznačený tím, že se používá jakožto aminu k vytvoření komplexu stříbrná sůl - amin směs a/ hmotnostně 10 až 40 % alespoň jednoho terciárního alkylaminu obecného vzorce I



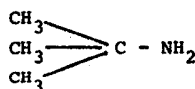
a b/ hmotnostně 60 až 90 % hmotnostních alespoň jednoho sekundárního alkylaminu obecného vzorce II



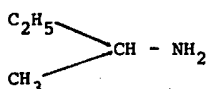
kde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 a R_5 znamenají vždy alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

Solubilizačně/redukčně působící aminová směs podle vynálezu sestává s výhodou hmotnostně z 20 až 30 % alespoň jednoho terciárního alkylaminu obecného vzorce I a ze 70 až 80 % alespoň jednoho sekundárního alkylaminu obecného vzorce II.

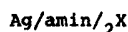
Z terciárních alkylaminů a ze sekundárních alkylaminů používaných podle vynálezu jsou výhodnými aminy, které jakožto alkylovou skupinu ve významu R_1 až R_3 mají methylovou nebo ethylovou skupinu popřípadě mají methylovou skupinu a ethylovou skupinu jakožto alkylovou skupinu symbolu R_4 a R_5 . Jakožto terciární amin je obzvláště výhodný terciární butylamin vzorce



a jakožto sekundární alkylamin sekundární butylamin vzorce



Komplexotvorného aminu se podle vynálezu používá alespoň v takovém množství, kterého je zapotřebí pro vytvoření komplexu stříbrná sůl - amin, kterým je tedy použitá stříbrná sůl dokonale rozpustná. Jelikož stříbrný kationt podle reakční rovnice



/X znamená aniont použité stříbrné soli/ váže stechiometricky dvě aminoskupiny, je zapotřebí alespoň dvou aminoskupin na mol kationtu stříbra. K dosažení dokonalé rozpustnosti se proto používá zpravidla nepatrného molárního nadbytku solubilizačního aminu.

Množství aminu podle vynálezu je obecně 2,05 až 5 molů, s výhodou 2,1 až 3 moly aminu na mol stříbra v použité sloučenině stříbra.

Nový stříbrný katalyzátor obsahuje hmotnostně s výhodou 7 až 14 % stříbra a s výhodou 0,008 až 0,035 % promotoru /draslíku, rubidia a/nebo cesia/, přičemž se hmotnostní procenta vztahují na hmotnost katalyzátoru. Promotorem je s výhodou cesium.

Druh soli stříbra a sloučenina promotoru pro impregnaci nosiče nemá o sobě rozhodujícího významu.

Jakožto soli stříbra se může používat anorganických a/nebo organických solí stříbra. Účelnými organickými solemi jsou karboxyláty stříbra, jako mravenčan, octan, malonát, šťavelan, laktát a/nebo citrát stříbra.

Účelnými anorganickými solemi stříbra jsou uhličitán, dusičnan a/nebo dusitan stříbra. Z uvedených solí stříbra jsou výhodnými octan, laktát, šťavelan, uhličitán a/nebo dusičnan stříbra, jsou to soli snadno přístupné a poměrně levné.

Jakožto promotorových sloučenin se může používat anorganických a/nebo organických sloučenin, přičemž jsou výhodnými soli a hydroxidy. Aniont promotorové sloučeniny nemá rozhodujícího významu, jelikož nemá významu pro katalytické působení; promotor působí ve formě kationtu v nanesené promotorové sloučenině.

Účelnými promotorovými solemi jsou karboxyláty, jako mravenčan, octan, malonát, šťavelan, laktát, vinan a/nebo citrát. Účelnými anorganickými solemi jsou uhličitán, hydrogenuhličitán, fosforečnan, dusičnan a/nebo dusitan. Z uvedených promotorových sloučenin jsou snadno dostupné a poměrně levné octan a/nebo dusičnan.

Jakožto nosičový materiál stříbrných katalyzátorů podle vynálezu přicházejí v úvahu běžné, obchodně dostupné, za horka stálé a porézní materiály. Tyto materiály jsou inertní také v přítomnosti při oxidaci ethyleny převládajících reakčních podmínek a chemických sloučenin.

Nosičový materiál pro přípravu stříbrného katalyzátoru podle vynálezu nemá rozhodujícího významu, vhodnými nosiči jsou například uhlí, korund, karbid křemíku, oxid křemičitý, oxid hlinitý a směsi oxidu hlinitého a oxidu křemičitého.

Výhodný je alfa oxid hlinitý, jelikož má ve velké míře rovnoměrný průměr pórů. Má specifický povrch 0,1 až 1 m²/g, s výhodou 0,2 až 0,6 m²/g /měřeno známým způsobem B.E.T./, specifický objem pórů 0,1 až 1 cm³/g, s výhodou 0,2 až 0,6 cm³/g /měřeno známým způsobem adsorpce rtuti nebo vody/ zdánlivou porozitu objemově 20 až 70 %, s výhodou objemově 40 až 60 % /měřeno známým způsobem adsorpce rtuti nebo vody/, střední průměr pórů 0,3 až 15 μm, s výhodou 1 až 10 μm a procentuální podíl pórů o průměru 0,03 až 10 μm alespoň hmotnostně 50 % /průměr pórů a rozdělení průměru pórů se, jak známo, stanovuje ze specifického povrchu a ze zdánlivé porozity/.

Nosičový materiál je s výhodou ve formě granulátu, kuliček, kroužků, pelet a podobných tvarů. Jakožto příklady výhodných nosičových materiálů na bázi alfa oxidu hlinitého nebo obsahujících alfa oxid hlinitý se uvádějí nosiče společnosti Norton Company, Sp. st. a., uváděné na trh pod označením SA 5551 a SA 5552 nebo typy SAHM společnosti United Catalyst, Sp. st. a.

Nanášení stříbra a promotoru na nosičový materiál se provádí o sobě známými způsoby impregnace. Přitom se nosičový materiál uvádí do styku s impregnačním roztokem, s výhodou se napouští /máčením nebo poléváním/, přičemž se roztok absorpcí a/nebo kapilárním působením vtlačuje do pórů nosičového materiálu.

Nadbytek impregnačního roztoku se pak oddělí /například odlitím, odkapáním, odfiltrováním nebo odstředěním/, načež se dokonale nasycený nosičový materiál usuší a přičemž se vyloučí sloučenina stříbra a/nebo promotorová sloučenina.

Množství impregnačního roztoku se obecně volí tak, aby byl objemově úměrný nadbytek se zřetelem na objem impregnovaného nosičového materiálu. Obecně se používá objemově 0,5 až 3 násobku, s výhodou 1 až 2 násobku impregnační kapaliny, vztaženo na objem nosičového materiálu.

Impregnační doba, to je doba, po kterou zůstává nosičový materiál ve styku s impregnační kapalinou, se jasně volí tak, aby požadované množství sloučeniny stříbra a sloučeniny promotoru se nanoslo na nosič.

Obecně je 3 až 60 minut a závisí zvláště na koncentraci impregnačního roztoku sloučeniny stříbra a sloučeniny promotoru, na použitém nosičovém materiálu a na jeho vlastní absorpční schopnosti.

Při impregnaci používaná teplota může kolísat v širokých hranicích. Obecně se impregnace provádí při teplotě místnosti. Může se však používat také vyšších teplot. Impregnační teplota je tedy zpravidla 15 až 80 °C, s výhodou 20 až 50 °C. Impregnace se zpravidla provádí za tlaku atmosferického. K urychlení impregnace se impregnace může provádět ve vakuu.

Vhodnými rozpouštědly pro přípravu impregnačního roztoku jsou voda, organické kapaliny a směsi vody a organických kapalin. Výhodnými rozpouštědly jsou voda, methanol, ethanol, propanol, isopropanol a aceton a jejich směsi.

Sušení impregnovaného nosičového materiálu odděleného od nadbytku impregnační kapaliny se provádí obecně při teplotě 20 až 150 °C, s výhodou při teplotě 50 až 120 °C. Odpaření rozpouštědla je možné například pomocí etážových sušiček, trubkových otočných pecí nebo vedením horkého inertního plynu, jako dusíku, vzduchu a/nebo oxidu uhličitého sušeným materiálem.

Teplota se obecně řídí teplotou varu rozpouštědla impregnační kapaliny. Při výhodném provedení se sušení provádí v přítomnosti inertního plynu a při teplotě 50 až 120 °C.

Usušený, impregnovaný nosičový materiál se k převedení /k redukci, k tepelnému rozkladu/ vyloučeného komplexu stříbrná sůl - amin na kovové stříbro zahřívá na teplotu 170 až 400 °C, s výhodou na teplotu 200 až 350 °C.

Zahřívání na tyto teploty se může například provádět v etážové sušárně, v trubkové otočné peci, v elektricky vytápěné troubě nebo vedením na odpovídající teplotu zahřátého inertního plynu, jako je vzduch, dusík, oxid uhličitý nebo jejich směs.

Převádění komplexu stříbrná sůl - amin na kovové stříbro je také možno provádět pomocí přehřáté vodní páry. Podle výhodného způsobu se provádí tepelný rozklad nanášené sloučeniny stříbra vedením vzduchu, dusíku a/nebo oxidu uhličitého přes na teplotu 200 až 350 °C zahřátý, hotový, impregnovaný nosičový materiál /předkatalyzátor/.

Při uvedených teplotách potřebná doba zahřívání je obecně 0,05 až 5 hodin, s výhodou 0,1 až 1 hodina. Rozkladem sloučeniny stříbra se vytváří pevně přilnavá sraženina kovových částic stříbra na nosičovém materiálu /sloučeniny promotoru se neredukují na odpovídající kov, alkalické kovy draslík, rubidium a cesium jsou proto v podstatě ve formě svých kationtů a nikoliv ve formě volného alkalického kovu.

Stříbro /částičky stříbra/ jsou zpravidla ve formě pevně přilnutých, v podstatě rovnoměrně rozptýlených, nespojujících oddělených částic.

Druh a způsob nanášení množství stříbra /ve formě použitého komplexu stříbrná sůl - amin/ a množství promotoru /ve formě použité sloučeniny promotoru/ nemá při impregnaci rozhodujícího významu. Tak je možno na nosičový materiál nanášet stříbro a promotor současně nebo časově odděleně, to znamená po sobě v libovolném sledu.

Při současném vylučování stříbra a promotoru se může celkové množství stříbra a promotoru nanášet jedinou impregnací. Může se však použít také několika impregnačních postupů, s výhodou dvou, přičemž se při impregnaci nanáší jen díl celkového množství stříbra a promotoru.

V tomto případě se ukázalo jako výhodné nanášet při prvním impregnačním stupni hmotnostně 55 až 85 % celkového množství stříbra a hmotnostně 15 až 45 % celkového množství promotoru současně na nosič a po usušení ve druhém impregnačním stupni vždy zbylé množství.

Při následném vylučování stříbra a promotoru se může nanášet nejdříve stříbro a pak promotor nebo nejdříve promotor a pak stříbro, a to vždy jedním nebo několika impregnačními stupni. Jestliže se nanáší nejdříve sloučenina stříbra a pak sloučenina promotoru, může se před nanášením promotorové sloučeniny redukovat sloučenina stříbra na kovové stříbro, může se však také provádět jen mezisušení.

Podle dalšího způsobu se může v jednom impregnačním pochodu nanášet celkové množství stříbra a jen podíl celkového množství promotoru a ve druhém impregnačním stupni se nanáší zbylé množství promotoru.

V tomto případě se ukázalo jako výhodné v prvním impregnačním stupni vylučovat celkové množství stříbra a hmotnostně 15 až 45 % celkového množství promotoru a po redukci na kovové stříbro se ve druhém impregnačním stupni vylučuje zbytek celkového množství promotoru.

Obdobně k tomu se může v prvním impregnačním stupni nanášet celkové množství promotoru a jen část celkového množství stříbra a ve druhém impregnačním stupni se nanáší zbylé množství stříbra. Například se může také tak postupovat, že se stříbro a promotor nanášejí postupně v měnícím se sledu v několika impregnačních stupních na nosičový materiál.

Tak se může například nejdříve vysrážet díl celkového množství stříbra, pak v jednom nebo v několika impregnačních stupních celkové množství promotoru a pak zbylé množství stříbra. Podobně se může začít s promotorem.

Impregnační roztoky pro zvolený impregnační způsob mohou mít koncentraci sloučenin stříbra a sloučenin promotoru v širokých hranicích. Tato koncentrace je, jak známo, dána zvláště žádaným obsahem stříbra a promotoru na nosiči. Koncentrace stříbra a promotoru v impregnačních roztocích se má pouze volit tak, aby se impregnací vyloučilo hmotnostně 3 až 20 %, s výhodou 7 až 14 % stříbra a 0,003 až 0,05 %, s výhodou 0,008 až 0,035 % promotoru.

Předběžnými zkouškami a analytickým stanovením na nosiči vysráženého množství sloučeniny stříbra a sloučeniny promotoru se může snadno a rychle zjistit vhodná koncentrace impregnačního roztoku.

Tak sestává například vhodný impregnační roztok pro současné nanášení stříbra a promotoru na nosič jednou nebo několika impregnacemi v podstatě z /a/ vody a /b/ z hmotnostně 30 až 40 % sloučeniny stříbra a /c/ z 2,1 až 3 molů aminu nové aminové směsi na mol stříbra v použité sloučenině stříbra a /d/ z hmotnostně 0,03 až 0,1 % promotorové sloučeniny, přičemž se hmotnostní procenta vztahují vždy na hmotnost roztoku.

Pro nanášení stříbra a pro nanášení promotoru vždy jednou nebo několika impregnacemi jsou vhodné například tyto roztoky: /a/ voda, /b/ hmotnostně 30 až 40 % sloučeniny stříbra a /c/ 2,1 až 3 moly aminu nové aminové směsi na 1 mol stříbra v použité sloučenině stříbra, popřípadě /a/ voda nebo směs vody a organického rozpouštědla, s výhodou methanolu, ethanolu, propanolu, isopropanolu a acetonu a /b/ hmotnostně 0,03 až 0,1 % promotorové sloučeniny, přičemž hmotnostní procenta se vztahují vždy na hmotnost roztoku /v těchto impregnačních roztocích je tedy rozpouštědlo obsaženo v takovém množství, že uvedené množství ostatních složek doplňuje na hmotnostně 100 %/.

Stříbrný katalyzátor podle vynálezu má vysokou aktivitu a selektivitu a dlouhou životnost. Vyznačuje ho zvláště překvapivě malá závislost selektivity na zreagovaném ethylenu.

Selektivita vytváření ethylenoxidu stříbrného katalyzátoru závisí, jak známo, na množství ethylenu zreagovaném v reaktoru, a to tak, že zvýšení zreagování ethyleny vede ke snížení selektivity katalyzátoru.

Tato podle stříbrného katalyzátoru větší nebo menší závislost je podstatným nedostatkem katalyzátoru. Ekonomické úsilí, to znamená pracovat stále s vyšším zreagováním ethyleny, musí totiž nutně počítat s klesající selektivitou a tím se vzrůstající ztrátou ethyleny. Stříbrný katalyzátor je proto tím lepší, čím menší je pokles selektivity při stoupajícím zreagování ethyleny.

Stříbrný katalyzátor podle vynálezu se vyznačuje ve srovnání se stříbrnými katalyzátory, známými ze stavu techniky, podstatně menší závislostí selektivity na množství zreagovaného ethyleny.

S tím je spojena další velká přednost, že potřebné množství katalyzátoru ve srovnání s potřebným množstvím stříbrných katalyzátorů, známých ze stavu techniky, je poměrně malé.

To je při vysoké ceně stříbrných katalyzátorů jasná a značná ekonomická přednost. Se stříbrným katalyzátorem podle vynálezu se dále může pracovat s poměrně malým množstvím plynu, čímž dochází k úspoře energie v souvislosti se stlačením plynu.

Při použití stříbrného katalyzátoru podle vynálezu se tedy s poměrně malým množstvím plynu a při poměrně velkém množství zreagovaného ethyleny dosahuje ještě dobré selektivity, za dalších přídatných shora uvedených výhod.

Způsob podle vynálezu pro přípravu nového stříbrného katalyzátoru je jednoduchý a snadno proveditelný. Neobsahuje žádné komplikované nebo nákladné výrobní fáze a nepotřebuje ani žádných speciálních impregnačních roztoků. Způsobem podle vynálezu používané aminy jsou snadno dostupné, snadno se s nimi pracuje a jsou levné.

Nový katalyzátor podle vynálezu se používá za o sobě známých podmínek, jako je teplota, tlak, doba prodlevy, ředidlo, brzdící látky k řízení katalytické oxidace ethylenem, recyklování, technologických opatření ke zvýšení výtěžku ethylenoxidu a podobně.

Reakční teplota je obecně 150 až 400 °C, s výhodou 175 až 250 °C, reakční tlak 0,15 až 3 MPa, s výhodou 1 až 2 MPa. Nasazená dávkovaná směs obsahuje obecně 5 až 30 % molových ethyleny, 3 až 15 % molových kyslíku a jakožto zbytek inertní plyny, jako jsou dusík, oxid uhličitý, vodní pára, methan, ethan, argon a podobné plyny, jakož také vinylchlorid, 1,2-dichlorethan a podobné látky jako brzdící látky.

Z reakčního produktu se ethylenoxid izoluje o sobě známými způsoby a plynná směs se čistí běžnými způsoby a znova se zavádí zpět do reakce. Při výhodném způsobu použití stříbrného katalyzátoru podle vynálezu se ethylenoxid vyrábí oxidací ethyleny plynou směsí obsahující hmotnostně přibližně 8,5 % kyslíku při teplotě 175 až 250 °C v přítomnosti nového stříbrného katalyzátoru.

Vynález blíže objasňují následující příklady praktického provedení.

Příklad 1

Pro přípravu katalyzátoru podle vynálezu se připraví roztok za použití

množství /% míněna hmotnostně/	složka
21,00 g /26,5655 %/	voda
30,00 g /37,9502 %; 0,177 molů stříbra/	dusičnan stříbrný
7,00 g /8,8555 %; 0,096 molů/	terc.-butylamin
21,00 g /26,5655 %; 0,287 molů/	sek.-butylamin
0,05 g /0,0633 %/	dusičnan cesia

/použije se tedy 0,383 molu aminu podle vynálezu s hmotnostně 25 % terc.-butylaminu a 75 % sek.-butylaminu pro 0,177 molů stříbra, to je 2,16 molů tohoto aminu na mol stříbra/.

Do tohoto roztoku se dokonale ponoří nosičový materiál, kterým je alfa oxid hlinitý ve formě válečků o specifickém povrchu 0,2 m²/g na dobu 15 minut při teplotě 40 °C. Po odkapání nadbytku impregnačního roztoku se zvlhčený nosičový materiál na dobu 30 minut suší při teplotě 110 °C v atmosféře vzduchu a dusíku.

25 g takto napuštěného a usušeného nosiče se pak pro redukci na nosiči nanesené sloučeniny stříbra vnese do skleněné trubice předehřáté na teplotu 200 °C. Trubicí o světlosti 30 mm a o délce 300 mm se vede 30 litrů vzduchu za hodinu; vzduch se zavádí do trubice zdola.

Asi 50 mm nad redukováný nosič se k zábráně možné exploze dmychá 60 l dusíku za hodinu. Po provádění redukce po dobu půl hodiny se získá hotový, použitelný katalyzátor stříbrný, který obsahuje hmotnostně 8,7 % stříbra a 0,014 % cesia.

20 ml tohoto katalyzátoru se vndáší do skleněného reaktoru za atmosferického tlaku pro reakci se směsí ethylenu a kyslíku při teplotě 185 °C. Použitý plyn obsahuje objemově 30 % ethylenu, 8 % kyslíku, 0,0003 % vinylchloridu a jako zbytek dusík. Zatížení katalyzátoru je 400 litrů plynu na litr katalyzátoru za hodinu.

Reakční produkt, opouštějící reaktor, obsahuje objemově 1,8 % ethylenoxidu. Z analytického stanovení vytvořeného ethylenoxidu, oxidu uhličitého a z množství zreagovaného ethylenu se vypočte selektivita /moly vytvořeného ethylenoxidu na mol zreagovaného ethylenu/ jakož také zreagování ethylenu /objemová procenta zreagovaného ethylenu vztažená na použitý ethylen/. Zjištěna selektivita 80,7 % při zreagování 7,7 % ethylenu.

Po dvou měsících provádění zkoušky nebyl ještě stále zjištěn žádný pokles selektivity.

K vyzkoušení závislosti selektivity tohoto katalyzátoru na zreagovaném ethylenu se reakční teplota zvýší ze 185 °C na 192 °C. Zreagování ethylenu je nyní 12 % /před tím bylo 7,7 %/ a množství vytvořeného ethylenoxidu je objemově 2,9 % /před tím 1,8 % objemových/.

Selektivita je 79,0 %. Přes zvýšené množství zreagovaného ethylenu o 4,3 jednotky klesla tedy selektivita katalyzátoru jen o 1,7 jednotek.

P ř í k l a d 2

Pro přípravu katalyzátoru podle vynálezu se připraví roztok obsahující

množství /% míněna hmotnostně/	složka
21,00 g /26,9058 %/	voda
30,00 g /38,4369 %; 0,179 molů stříbra/	octan stříbrný
5,00 g /6,4061 %; 0,068 molů/	terc.-butylamin
22,00 g /28,1871 %; 0,301 molů/	sek.-butylamin
0,05 g /0,0641 %/	octan cesia

/použije se tedy 0,369 molů aminu podle vynálezu s hmotnostně 18,5 % terc.-butylaminu a hmotnostně 81,5 % sek.-butylaminu na 0,179 molů stříbra, to je 2,06 molů tohoto aminu na 1 mol stříbra/.

Jakožto nosičového materiálu se používá alfa oxidu hlitého ve formě válečků se specifickým povrchem 0,3 m²/g. Impregnace se provádí při teplotě 50 °C po dobu 15 minut, sušení a redukce se provádějí způsobem popsaným v příkladu 1. Získá se stříbrný katalyzátor obsahující hmotnostně 8,8 % stříbra a 0,015 % cesia.

Tento katalyzátor produkuje za zkušebních podmínek, uvedených v příkladu 1, při teplotě 183 °C objemově 1,8 % ethylenoxidu. Z analyticky zjištěného množství ethylenoxidu, oxidu uhličitého a zreagovaného ethylenu vypočtena selektivita 80,5 % při zreagování 7,9 % ethylenu.

Při zvýšení teploty na 190 °C se získá objemově 2,8 % ethylenoxidu při selektivitě 79 % za zreagování 11,7 % ethylenu. Přes zvýšení zreagování ethylenu o 3,8 jednotek poklesla tedy selektivita jen o 1,5 jednotek.

Po dvou měsících trvání zkoušky za těchto podmínek nebyl ještě stále zjištěn žádný pokles selektivity.

P ř í k l a d 3 /srovnávací příklad/

V tomto příkladu se ve srovnání s příklady podle vynálezu nepoužívá žádný terc.-butylamin. Postupuje se stejně jako podle příkladu 2. Impregnační roztok se připraví z těchto složek:

množství /% míněna hmotnostně/

21,00 g /26,5655 %/

30,00 g /37,9505 %; 0,177 molů stříbra/

28,00 g /35,4207 %; 0,383 molů/

0,05 g /0,0633 %/

složka

voda

dusičnan stříbrný

sek.-butylamin

octan cesia

Získaný katalyzátor obsahuje hmotnostně 8,6 % stříbra a 0,015 % cesia.

Tento katalyzátor produkuje za zkušebních podmínek podle příkladu 1 při teplotě 193 °C objemově 1,8 % ethylenoxidu. Vypočtena selektivita 79,5 % při zreagování 8 % ethyleny. Po zvýšení reakční teploty na 195 °C se produkuje objemově 2,7 % ethylenoxidu a zjištěna selektivita 77 % při zreagování 12 % ethyleny.

Stoupnutím zreagování ethyleny o 4 jednotky poklesla selektivita o 2,5 jednotek. Po dvou měsících zkušební doby za těchto podmínek poklesla selektivita dále o 0,3 jednotek.

P ř í k l a d 4 /srovnávací příklad/

Opakuje se způsob podle příkladu 2 s tou výjimkou, že se místo aminové směsi podle vynálezu použije směs z 5,0 g ethanolaminu a 12,0 g ethylendiaminu podle německého patentového spisu číslo 21 59 346 /který odpovídá americkému patentovému spisu číslo 3 702 259/. Připraví se impregnační roztok z těchto složek:

množství /% jsou míněna hmotnostně/

21,00 g /30,8597 %/

30,00 g /44,0852 %; 0,179 molů stříbra/

5,00 g /7,3475 %; 0,082 molů/

12,00 g /17,6341 %; 0,200 molů/

0,05 g /0,0735 %/

složka

voda

octan stříbrný

ethanolamin

ethylendiamin

octanu cesia

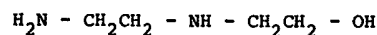
/0,082 molů ethanolaminu odpovídá 0,46 molu ethanolaminu na 1 mol stříbra a 0,200 molů ethylendiaminu odpovídá 1,12 molů ethylendiaminu na 1 mol stříbra; ethylendiamin obsahuje dvě aminoskupiny./

Tento katalyzátor se zkouší stejně, jako je popsáno v příkladu 1. Dále je uveden výsledek zkoušky:

Teplota °C	Zreagování ethyleny %	Selektivita %
192	7	78,5
196	11	75,5

P ř í k l a d 5 /srovnávací příklad/

Opakuje se způsob podle příkladu 2 s tím rozdílem, že se použije místo aminové směsi podle vynálezu 30,0 g aminu vzorce



podle amerického patentového spisu číslo 4 235 757.

Připraví se impregnační roztok tohoto složení:

množství /% jsou míněna hmotnostně/

21,00 g /25,9099 %/

30,00 g /37,0142 %; 0,179 molů stříbra/

složka

voda

octan stříbrný

30,00 g /37,0142 %; 0,289 molů/
0,05 g /0,0617 %/

$H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-OH$
octan cesia

/0,289 molů aminu odpovídá 1,61 molu aminu na 1 mol stříbra; tento amin obsahuje dvě komple-
xotvorné aminoskupiny./

Tento katalyzátor se zkouší stejně jako je popsáno v příkladu 1. Dále je uveden výsledek
zkoušky:

Teplota °C	Zreagování ethylenu %	Selektivita %
192	7	79
196	10	76,5

P ř í k l a d 6

Pro výrobu katalyzátoru podle vynálezu se, jako je popsáno v příkladu 1, ponořuje 91,5 g
kroužků oxidu hlinitého do roztoku obsahujícího

množství /% jsou míněna hmotnostně/	složka
10,50 g /26,5823 %/	voda
15,00 g /37,9747 %; 0,088 molů stříbra/	dusičnan stříbrný
3,80 g /9,6203 %; 0,052 molů/	terc.-butylamin
10,20 g /25,8227 %; 0,0139 molů/	sek.-butylamin

na dobu 5 minut při teplotě 40 °C /použije se tedy 0,0191 molů aminu podle vynálezu z hmot-
nostně 27 % terc.-butylaminu a hmotnostně 73 % sek.-butylaminu na 0,088 molů stříbra, to jsou
2,16 molů tohoto aminu na mol stříbra/. Po odkapání nadbytku impregnačního roztoku se suší
po dobu 30 minut při teplotě 110 °C. Takto napuštěný a usušený nosič se pak po dobu tří minut
máčí při teplotě 40 °C do roztoku obsahujícího

0,670 g /0,0670 %/ dusičnanu cesia
994,330 g /99,4330 %/ methanolu a
5,000 g /0,500 %/ vody

/procenta jsou míněna hmotnostně/ a po odkapání nadbytku rozpouštědla se suší po dobu 15 mi-
nut při teplotě 110 °C. Redukce se provádí způsobem popsaným v příkladu 1.

Hotový katalyzátor, při jehož přípravě se nanáší nejdříve celé množství stříbra /první
impregnace/ a pak /druhá impregnace/ celé množství cesia na nosič, obsahuje hmotnostně 8,7 %
stříbra a 0,017 % cesia.

Za zkušebních podmínek podle příkladu 1 se produkuje při teplotě 189 °C objemově 1,5 %
ethylenoxidu. Při zreagování 7 % ethylenu se může dosáhnout selektivity 81 %.

P ř í k l a d 7

Pro přípravu katalyzátoru podle vynálezu se máčí jako v příkladu 1 91,5 g kroužků z oxidu
hlinitého do roztoku obsahujícího

0,90 g /hmotnostně 0,090 %/ dusičnanu cesia
999,10 g /hmotnostně 99,910 % vody

po dobu 5 minut při teplotě místnosti. Po oddekantování nadbytku roztoku se nosič suší po do-
bu jedné hodiny při teplotě 110 °C.

Na teplotu místnosti ochlazené kroužky se pak přelijí v míchacím bubnu 36 g stříbrného impregnačního roztoku obsahujícího

10,50 g /26,5823 % hmotnostních/ vody
 15,00 g /37,9747 % hmotnostních, 0,088 molů stříbra/ dusičnanu stříbra
 3,50 g /8,8607 % hmotnostních; 0,048 molů/ terc.-butylaminu
 10,50 g /26,5823 % hmotnostních; 0,144 molů/ sek.-butylaminu

a 3 minuty dlouho se míchá při teplotě místnosti /používá se tedy 0,192 molu aminu podle vynálezu z hmotnostně 25 % terc.-butylaminu a 75 % sek.-butylaminu na 0,088 molu stříbra, to je 2,16 molů tohoto aminu na 1 mol stříbra/.

Po 5 minutách se obsah bubnu suší po dobu 30 minut při teplotě 110 °C a pak se redukuje proudem vzduchu a dusíku způsobem popsaným v příkladu 1.

Hotový katalyzátor, při jehož přípravě se nanáší nejprve celé množství cesia /první impregnace/ a pak /druhá impregnace/ celkové množství stříbra na nosič, obsahuje hmotnostně 8,6 % stříbra a 0,018 % cesia.

Tento katalyzátor produkuje za zkušebních podmínek podle příkladu 1 při teplotě 190 °C 1,6 % objemových etylenoxidu. Při 6 % zreagování ethylenu je selektivita 80,8 %.

P ř í k l a d 8

Pro výrobu katalyzátoru podle vynálezu se nejdříve připraví roztok obsahující

množství /% jsou míněna hmotnostně/	složka
26,582 g /26,5823 %/	voda
37,975 g /37,9747 %; 0,223 molu/	dusičnan stříbrný
8,860 g /8,8607 %; 0,121 molu/	terc.-butylamin
26,590 g /26,5823 %; 0,363 molu/	sek.-butylaminu

/používá se tedy 0,484 molu aminové směsi podle vynálezu sestávající z hmotnostně 25 % terc.-butylaminu a ze 75 % sek.-butylaminu na 0,223 molu stříbra, to znamená 2,17 molů tohoto aminu na 1 mol stříbra/.

Přelije se 90 g nosičového materiálu podle příkladu 1 v prvním impregnačním stupni v otočném bubnu z plastické hmoty 35,2 g shora uvedeného impregnačního roztoku na bázi stříbra a a aminu. Nosič nasaje veškerý roztok.

Pak se obsah bubnu suší v sušičce po dobu 40 minut při teplotě 120 °C /hmotnostní ztráta 10 g/. Tímto zpracováním se na nosič nanese 25,8 g komplexu stříbrná sůl - amin, to znamená 8,5 g stříbra.

Po ochlazení na teplotu místnosti se kroužky ve druhém impregnačním stupni ve shora uvedeném míchacím bubnu postříkají cesiovým impregnačním roztokem sestávajícím z 38 mg dusičnanu cesia v 10 g vody, přičemž se nastříká veškerý roztok.

Nyní se suší při teplotě 120 °C /hmotnostní ztráta je 9 g/. Při této druhé impregnaci se nanese veškeré množství cesia. Po ochlazení na teplotu místnosti se ve zřeteli impregnaci nanese 8,6 g shora uvedeného impregnačního roztoku na bázi stříbra a aminu, stejně jako při první impregnaci, načež se suší po dobu 30 minut při teplotě 110 °C.

Takto vyrobený surový katalyzátor se redukuje jako podle příkladu 1 směsí vzduchu a dusíku. Hotový katalyzátor obsahuje hmotnostně 10,6 % stříbra a 0,026 % cesia.

Katalyzátor se zkouší stejně jako podle příkladu 1 a zjistí se tyto výsledky:

Teplota °C	Zreagování ethylenu %	Selektivita %
193	7	81,3
197	10	79,5

Příklad 9

Opakuje se způsob podle příkladu 8, s tou výjimkou, že se sled impregnací pozmění takto:

1. impregnace: první nanesení stříbra,
2. impregnace: druhé nanesení stříbra,
3. impregnace: nanesení cesia.

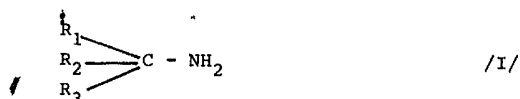
Hotový katalyzátor obsahuje 10,6 % hmotnostních stříbra a 0,026 % hmotnostních cesia.

Katalyzátor se zkouší stejně jako podle příkladu 1 a zjistí se tyto výsledky:

Teplota °C	Zreagování ethylenu %	Selektivita %
194	7	81,1
198	10	79,2

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Stříbrný katalyzátor, sestávající hmotnostně z 3 až 20 % stříbra a z 0,003 až 0,05 % draslíku, rubidia, cesia nebo jejich směsí jakožto promotoru, na porézním nosičovém materiálu stálém za horka, přičemž hmotnostní procenta jsou vždy vztažena na hmotnost katalyzátoru jako celku, připravitelný nanášením komplexů sůl stříbra - amin a sloučenin promotoru impregnačí na nosičový materiál, sušením a zahříváním impregnovaného nosičového materiálu na teplotu 170 až 400 °C k rozkladu komplexu sůl stříbra - amin na kovové stříbro, vyznačený tím, že je připravitelný za použití směsi hmotnostně 10 až 40 % alespoň jednoho terciárního alkylaminu obecného vzorce I



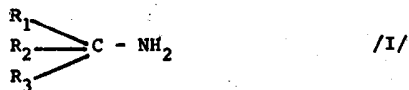
a hmotnostně 60 až 90 % alespoň jednoho sekundárního alkylaminu obecného vzorce II



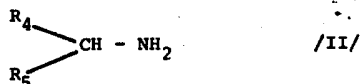
kde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 a R_5 znamenají vždy alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, jakožto aminu pro vytvoření komplexu stříbrná sůl - amin.

2. Stříbrný katalyzátor podle bodu 1, vyznačený tím, že je připravitelný za použití terciárního butylaminu jakožto terciárního alkylaminu a sekundárního butylaminu jakožto sekundárního alkylaminu.

3. Způsob přípravy stříbrného katalyzátoru podle bodu 1 a 2, při kterém se na porézní nosičový materiál, například za horka, nanáší hmotnostně 3 až 20 % stříbra a hmotnostně 0,003 až 0,05 % draslíku, rubidia, cesia nebo jejich směsi jakožto promotoru, přičemž jsou hmotnostní procenta vždy vztažena na hmotnost katalyzátoru jako celku, přičemž se k nanesení stříbra a promotoru nosičový materiál impregnuje komplexy stříbrná sůl - amin a sloučeninou promotoru a impregnovaný nosičový materiál se k rozkladu komplexu sůl stříbra - amin na kovové stříbro zahřívá na teplotu 170 až 400 °C, vyznačený tím, že se používá jakožto aminu pro vytvoření komplexu stříbrná sůl - amin směsi hmotnostně 10 až 40 % alespoň jednoho terciárního alkylaminu obecného vzorce I



a hmotnostně 60 až 100 % alespoň jednoho sekundárního alkylaminu obecného vzorce II



kde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 a R_5 znamenají vždy alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačený tím, že se jakožto terciárního alkylaminu používá terciárního butylaminu a jakožto sekundárního alkylaminu sekundárního butylaminu.