

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 164025 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3039/86

(51) Int.Cl.5

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

(22) Indleveringsdag: 26 jun 1986

(41) Alm. tilgængelig: 29 dec 1986

(44) Fremlagt: 04 maj 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 28 jun 1985 NL 8501864

(71) Ansøger: *SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.; Carel van Bylandtlaan 30; 2596 HR Haag, NL

(72) Opfinder: Gosse *Boxhoorn; NL, Aan Hendrik *Klazinga; NL, Otto Mente *Velthuis; NL

(74) Fuldmægtig: Plougmann & Vingtoft A/S

(54) Hidtil ukendt selvholdig katalysator til fremstilling af ethylenoxid, en fremgangsmåde til fremstilling af en sådan katalysator samt en fremgangsmåde til fremstilling af ethylenoxid under anvendelse af en sådan katalysator

(56) Fremdragne publikationer

EP off.g.skrift nr. 58419
EP pat. nr. 1371
GB pat. nr. 1413251

(57) Sammendrag:

3039-86

En fremgangsmåde til fremstilling af en selvholdig katalysator, der er egnet til oxidation af ethylen til ethylenoxid, omfatter, at en bærer påføres en selvforbindelse, hvorefter selvforbindelsen reduceres til metallisk sølv, og ved hvilken fremgangsmåde bæreren er fremstillet ved at blande en aluminiumforbindelse med et salt af et metal fra gruppe 1^A i det periodiske system og ved at calcinere den vundne blanding.

DK 164025 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af en sølvholdig katalysator, der er egnet til fremstilling af ethylenoxid, en hidtil ukendt katalysator, anvendelse af katalysatoren til fremstilling af ethylenoxid samt det derved opnåede ethylenoxid.

- 5 Det er almindeligt kendt at anvende sølvholdige katalysatorer til fremstilling af ethylenoxid ud fra ethylen, jfr. fx britisk patentskrift nr. 1.413.251 og de deri nævnte referencer. For at opnå forbedrede sølvkatalysatorer har der i mange år været gjort forsøg på at modificere sølvkatalysatorerne ved hjælp af promotorer. Fx er der
- 10 i ovennævnte britiske patentskrift nr. 1.413.251 beskrevet en fremgangsmåde, ved hvilken en bærer påføres en sølvforbindelse, hvorefter den påførte sølvforbindelse reduceres til sølv, og ved hvilken der desuden på bæreren findes en promotor i form af kaliumoxid, rubidiumoxid eller cæsiumoxid eller en blanding deraf. Med tiden
- 15 bliver alle sølvkatalysatorer i brug mindre stabile i den forstand, at deres aktivitet og selektivitet formindskes, og det bliver mere økonomisk at erstatte de brugte sølvkatalysatorer med friske katalysatorer.

- Nærværende ansøger har udviklet nye sølvkatalysatorer med forbedret
- 20 stabilitet.

- Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af en sølvholdig katalysator, der er egnet til oxidation af ethylen til ethylenoxid, ved, at en bærer påføres en sølvforbindelse, hvorefter sølvforbindelsen reduceres til metallisk sølv, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig
- 25 ved, at bæreren fremstilles ved at blande en aluminiumforbindelse med et salt af et metal fra gruppe 1^A i det periodiske system og ved at calcinere den vundne blanding ved en temperatur på 1200-1700°C.

- Opfindelsen angår også en ved denne fremgangsmåde fremstillet sølvkatalysator, der er egnet til oxidation af ethylen til ethylenoxid,
- 30 og som omfatter sølv som aktiv bestanddel og et alkaliberiget aluminiumoxid som bærer.

Endvidere angår opfindelsen anvendelse af en katalysator ifølge opfindelsen til fremstilling af ethylenoxid ved oxidation af ethylen.

I USA-patentskrift nr. 4.379.134, som svarer til EP-A-0058419, beskrives en fremgangsmåde til fremstilling af legemer af α -aluminiumoxid, ved hvilken en peptiserende syre, vand og fluoridanion blandes med aluminiumoxid, og den resulterende blanding ekstruderes til formede legemer, som calcineres ved en temperatur på 400-700°C i et tidsrum, der er tilstrækkeligt til, at aluminiumoxidet omdannes til γ -aluminiumoxid, hvorefter disse legemer calcineres ved en temperatur på 1200-1700°C i et tidsrum, der er tilstrækkeligt til, at γ -aluminiumoxidet omdannes til α -aluminiumoxid. I beskrivelsens specielle del nævnes også, at fluoridet tjener som flux for at muliggøre, at sintring af aluminiumoxidet finder sted ved lavere temperaturer end sintringstemperaturen for rent aluminiumoxid. HF anvendes ved fremgangsmåden ifølge alle eksemplerne i dette patentskrift. I den specielle del nævnes endvidere, at et antal metalfluorider, herunder alkalimetallfluorider såsom LiF, NaF, KF og CsF, også er egnede som flux, hvilket vil medføre, at disse inkorporeres i de resulterende calcinerede, formede α -aluminiumoxid-legemer. Dette patentskrift beskriver således visse specifikke udførelsesformer af en alkali-metalholdig α -aluminiumoxidbærer af samme type som den, der anvendes ved en fremgangsmåde ifølge den foreliggende opfindelse. Der er imidlertid ikke i dette patentskrift beskrevet forsøg, som underbygger anvendelsen af alkalimetallfluorider som flux. Der henvises også til anvendelsen af siliciumdioxid og alkalimetalloxider som fluxer, men denne anvendelse afvises umiddelbart, eftersom disse fluxer kunne indføre uønskede urenheder i aluminiumoxid.

Det overraskende i forbindelse med den foreliggende opfindelse er, at det har vist sig, at ved at anvende en bærer af den omhandlede type (dvs. en bærer, der er dannet ved calcinering af en blanding af en aluminiumforbindelse og et alkalimetalsalt, især et kalium-, rubidium- eller cæsiumsalt, ved en temperatur i området 1200-1700°C) i fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnås hidtil ukendte sølvholdige katalysatorer, som ikke alene er egnede til brug ved oxidation af ethylen til ethylenoxid, men som også udviser forbedret stabilitet i forhold til hidtil kendte sølvholdige katalysatorer til dette formål, sådan som det er beskrevet og dokumenteret i det følgende.

Aluminiumforbindelserne kan være en række modifikationer af aluminiumoxid, som, når det calcineres ved 1200-1700°C, danner α -aluminiumoxid, såsom γ -aluminiumoxid. En anden mulighed er at vælge et hydratiseret aluminiumoxid såsom boehmit, som via γ -aluminiumoxid danner

5 α -aluminiumoxid.

Saltene af metallerne fra gruppe 1^A i det periodiske system kan fx være fluorider, nitrater, chlorider eller sulfater. Metallerne er lithium, natrium, kalium, rubidium eller cæsium. Der anvendes fortrinsvis kalium-, rubidium- eller cæsiumsalte. Cæsiumfluorid er

10 særlig egnet. Lithiumfluorid og lithiumnitrat har også vist sig at give gode resultater.

Den mængde salt af alkalimetallet, som blandes med aluminiumforbindelsen, vælges således, at atomforholdet af metallet fra gruppe 1^A/Al er 0,0001-0,1, fortrinsvis 0,001-0,01.

15 Til fremstilling af den berigede bærer blandes fortrinsvis en aluminiumforbindelse med vand og et salt af et metal fra gruppe 1^A i det periodiske system, idet den således vundne blanding ekstruderes til formede partikler, som derefter calcineres. Calcinerings kan finde

20 sted i ét eller flere trin, afhængigt af valget af udgangsmateriale. Generelt tilsættes en tilstrækkelig mængde vand til at gøre blandingen ekstruderbar. Den vundne ekstruderbare pasta ekstruderes derefter i en ekstruder til dannelsen af formede genstande. Disse formede genstande opvarmes, idet det endnu tilstedeværende vand afdampes. De

25 faste genstande calcineres. Til fremstilling af α -aluminiumoxid-modifikationen er calcinerings op til en temperatur på 1200-1700°C nødvendig. Egnede udgangsmaterialer er pulvere af γ -aluminiumoxid, α -aluminiumoxid-monohydrat, α -aluminiumoxid-trihydrat og β -aluminiumoxid-monohydrat, som sintres under calcinerings, hvorved fusion af pulverpartiklerne finder sted. Opvarmningen og calcinerings ændrer også

30 krystalstrukturen: den kubiske struktur af γ -aluminiumoxid ændres til den hexagonale struktur af α -aluminiumoxid.

Det effektive katalysatoroverfladeareal kan variere mellem 0,2 og 5 m²/g. Det har også vist sig, at for α -aluminiumoxidets vedkommende er alkalimetallet (cæsium) til stede på overfladen i en koncentration,

der er ca. seks gange højere end den forventede på basis af den udvejede mængde alkalimetal.

Til fremstilling af en katalysator imprægneres den alkalimetalberigede bærer med en opløsning af en sølvforbindelse, der er tilstrækkelig
5 til efter ønske at påføre bæreren 1-25 vægtprocent sølv, beregnet på den samlede katalysators vægt. Den imprægnerede bærer adskilles fra opløsningen, og den udfældede sølvforbindelse reduceres til sølv.

Der tilsættes fortrinsvis en promotor, fx ét eller flere af alkalimetallerne: kalium, rubidium eller cæsium. Bæreren kan påføres pro-
10 motoren før, under eller efter imprægneringen med sølvforbindelse. Bæreren kan også påføres promotoren, efter at sølvforbindelsen er blevet reduceret til sølv.

Generelt blandes bæreren med en vandig opløsning af et sølvsalt eller sølvcomplex, således at bæreren imprægneres med denne opløsning,
15 hvorefter bæreren adskilles fra opløsningen og tørres. Den imprægnerede bærer opvarmes derefter til en temperatur på 100-400°C i et tidsrum, der er tilstrækkeligt til, at sølvsaltet (eller -complexet) nedbrydes og danner et fint fordelt lag af metallisk sølv, som adhærerer til overfladerne.

20 Opvarmning af den imprægnerede bærer til 500°C kan eventuelt udføres i løbet af fx 1 time. Derefter kan bæreren påføres et alkalimetal (efterbehandling med cæsium). En reducerende eller inert gas kan ledes hen over bæreren under opvarmningen.

Der kendes forskellige metoder til tilsætning af sølvet. Bæreren kan
25 imprægneres med en vandig opløsning af sølvnitrat og tørres, hvorefter sølvnitratet reduceres med hydrogen eller hydrazin. Bæreren kan også imprægneres med en ammoniakopløsning af sølvoxalat eller sølvcarbonat, idet aflejringen af sølvmetal sker ved termisk nedbrydning af saltet. Specielle opløsninger af et sølvsalt med visse solubilisering-
30 rings- og reduktionsmidler såsom kombinationer af vicinale alkanolaminer, alkyldiaminer og ammoniak kan også anvendes til dette formål.

Mængden af tilsat promotor ligger generelt på 20-1000 vægtdele af et alkalimetal såsom kalium, rubidium eller cæsium (som metal) pr. million vægtdele samlet katalysator. 50-300 vægtdele alkalimetal er særlig hensigtsmæssigt. Hensigtsmæssige forbindelser, der tjener som udgangsmateriale til promotorer, er fx nitrater, oxalater, carboxylsyresalte eller hydroxider. Den mest foretrukne promotor er cæsium, idet cæsiummet fortrinsvis anvendes i form af cæsiumhydroxid eller cæsiumnitrat.

Der kendes flere udmærkede metoder til tilsætning af alkalimetallerne, ved hvilke disse metaller kan påføres samtidig med sølvet. Hensigtsmæssige alkalimetalsalte er generelt salte, som er opløselige i den sølvaflejrende flydende fase. Ud over ovennævnte salte er det også værd at nævne nitrater, chlorider, iodider, bromider, hydrogencarbonater, acetater, tartrater, lactater og isopropoxider. Anvendelse af alkalimetalsalte, som reagerer med det sølv, der er til stede i opløsningen, og således får sølvsaltene til for tidligt at blive udfældet fra en imprægneringsopløsning, bør imidlertid undgås. Fx bør kaliumchlorid ikke anvendes til imprægneringsteknikker, ved hvilke der anvendes en vandig sølvnitratopløsning, men kaliumnitrat kan anvendes i stedet. Kaliumchlorid kan hensigtsmæssigt anvendes ved en fremgangsmåde, ved hvilken der anvendes en vandig opløsning af sølvamincomplexer, hvorfra intet sølvchlorid udfælder.

Desuden kan den mængde alkalimetal, der aflejres på bæreren, tilpasses inden for visse grænser ved at udvaske en del af alkalimetallet, fortrinsvis med vandfri methanol eller ethanol. Denne metode anvendes senere, hvis koncentrationen af de påførte alkalimetaller viser sig at være for høj. Temperaturerne, kontakttiderne og tørringen med gasser kan tilpasses. Det bør påses, at ingen spor af alkohol forbliver i bæreren.

En foretrukken fremgangsmåde, der kan anvendes, består i, at bæreren imprægneres med en vandig opløsning indeholdende både alkalimetalsalte og sølvsalte, idet imprægneringsopløsningen består af et sølvsalt af en carboxylsyre, en organisk amin, et salt af kalium, rubidium eller cæsium og et vandigt opløsningsmiddel. Fx kan en kaliumholdig sølvoxalatopløsning fremstilles på to måder. Sølvoxid kan

omsættes med en blanding af ethylendiamin og oxalsyre, hvilket giver en opløsning, der indeholder et sølvoxalat-ethylendiamincomplex, hvortil der sættes en vis mængde kalium og eventuelt andre aminer såsom ethanolamin. Sølvoxalat kan også udfældes fra en opløsning af kaliumoxalat og sølvnitrat, og det således vundne sølvoxalat vaskes derefter gentagne gange for at fjerne de bundne kaliumsalte, indtil det ønskede kaliumindhold er opnået. Det kaliumholdige sølvoxalat solubiliseres derefter med ammoniak og/eller amin. Opløsninger indeholdende rubidium og cæsium kan også fremstilles på denne måde. De således imprægnerede bærere opvarmes derefter til en temperatur på 100-400°C, fortrinsvis 125-325°C.

Det skal bemærkes, at der uanset arten af sølvet i opløsningen før udfældningen på bæreren altid henvises til reduktion til metallisk sølv, hvorimod dette også kunne betegnes nedbrydning ved opvarmning. Det foretrakkes at betragte det som reduktion, eftersom positivt ladede Ag-ioner omdannes til metallisk Ag. Reduktionstiderne kan på simpel måde tilpasses til de anvendte udgangsmaterialer.

Som nævnt ovenfor sættes der fortrinsvis en promotor til sølvet. Cæsium er den mest foretrukne promotor i betragtning af, at dets selektivitet over for ethylenoxid har vist sig at være højest i sammenligning med anvendelse af kalium eller rubidium som promotor.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede sølvkatalysatorer synes at være særlig stabile katalysatorer til direkte katalytisk oxidation af ethylen til ethylenoxid ved hjælp af molekylært oxygen. Betingelserne for udførelse af oxidationsreaktionen i nærværelse af sølvkatalysatorerne ifølge opfindelsen ligner de allerede kendte temmelig meget. Dette gælder fx hensigtsmæssige temperaturer, tryk, opholdstider, fortyndingsmidler såsom nitrogen, carbondioxid, damp, argon, methan eller andre mættede carbonhydrider, nærværelse eller fraværelse af modereringsmidler for at regulere den katalytiske virkning, fx 1,2-dichlorethan, vinylchlorid eller chlorerede polyphenylforbindelser, ønsket om at anvende enten recirkuleringsbehandlinger eller successive omdannelser i forskellige reaktionsbeholdere for at forøge udbyttet af ethylenoxid samt en hvilken som helst anden speciel betingelse, som kan vælges til fremgangsmåder til fremstil-

ling af ethylenoxid. Sædvanligvis varierer de anvendte tryk fra ca. atmosfærisk tryk til ca. 35 bar. Højere tryk er imidlertid på ingen måde udelukket. Det molekylære oxygen, der anvendes som reaktant, kan fås fra konventionelle kilder. Oxygentilførslen kan bestå af i det

5 væsentlige rent oxygen, af en koncentreret oxygenstrøm bestående af en stor mængde oxygen med mindre mængder af ét eller flere fortynningsmidler såsom nitrogen, argon, etc., eller af en anden oxygenholdig strøm såsom luft.

Ved en foretrukken anvendelse af sølvkatalysatorerne ifølge opfindelsen fremstilles ethylenoxid ved at bringe en oxygenholdig gas, som er

10 blevet adskilt fra luften og ikke indeholder mindre end 95% oxygen, i kontakt med ethylen i nærværelse af de pågældende katalysatorer ved en temperatur i området 210-285°C og fortrinsvis 225-270°C. Rumhastigheder for gas pr. time kan gå fra 2800 til 8000 l/h.

15 Ved omsætningen af ethylen med oxygen til ethylenoxid er ethylenet til stede i mindst dobbelt molekylær mængde, men den anvendte mængde ethylen er sædvanligvis meget større. Omdannelsen beregnes derfor efter mængden af omdannet oxygen ved omsætningen, og der tales derfor om oxygenomdannelse. Denne oxygenomdannelse er afhængig af reaktion-

20 stemperaturen og er et mål for katalysatorens aktivitet. Værdierne T_{30} , T_{40} og T_{50} henviser til temperaturerne ved henholdsvis 30 molprocents, 40 molprocents og 50 molprocents omdannelse af oxygenet i reaktionsbeholderen. Temperaturerne er generelt højere til en større omdannelse og er i høj grad afhængige af den anvendte katalysator og

25 reaktionsbetingelserne. Ud over disse T-værdier forekommer der også selektivitetsværdier, som angiver den molære procentdel ethylenoxid i den vundne reaktionsblanding. Selektiviteten anføres som S_{30} , S_{40} eller S_{50} , hvilket henviser til selektiviteten ved henholdsvis 30, 40 eller 50%'s oxygenomdannelse.

30 Begrebet "en katalysators stabilitet" kan ikke udtrykkes direkte. Stabilitetsmålinger kræver forsøg af lang varighed. Til måling af stabiliteten har ansøgeren udviklet en test, der udføres under ekstreme betingelser med rumhastigheder i størrelsesordenen 30.000 l/l katalysator/time, hvor liter af gennemgående gas skal forstås som

35 liter STP (standardtemperatur og -tryk). Denne rumhastighed er mange

gange højere end rumhastigheden ved kommercielt anvendte processer. Testen udføres i mindst 1 måned. De ovenfor nævnte T- og S-værdier måles under hele testens forløb. Efter at testen er blevet afsluttet, bestemmes den samlede mængde ethylenoxid, der er produceret pr. ml katalysator. Forskellen i selektivitet og aktivitet beregnes for en katalysator, som ville have produceret 1000 g ethylenoxid pr. ml katalysator. En ny katalysator betragtes som mere stabil end en kendt katalysator, hvis forskellene i T- og S-værdierne for den nye katalysator er mindre end for standardkatalysatoren, som er til stede under hver test. Stabilitetstestene udføres generelt ved 35%’s oxygenomdannelse.

Som det fremgår af nedenstående eksempler og tabel, er stabiliteten af to forskellige sølvholdige katalysatorer ifølge opfindelsen, der har cæsiumion inkorporeret i bæreren, blevet sammenlignet med en kendt, kommerciel, sølvholdig katalysator, nemlig en katalysator betegnet S839, som er en katalysator ifølge ovennævnte britiske patentskrift nr. 1.413.251, og som har cæsiumion på overfladen som promotor. De i nedenstående tabel angivne værdier for $\Delta S_{1000/35}$ og $\Delta T_{1000/35}$ for katalysatorerne fremstillet ifølge nedenstående eksempler 1 og 2 og for den kendte, kommercielle katalysator S839, hvilke værdier blev bestemt som beskrevet ovenfor, tyder på, at faldet i selektivitet (ΔS) og stigningen i temperatur (ΔT) bestemt for testperioden er lavere for katalysatorerne ifølge opfindelsen end for den sammenlignelige kommercielle katalysator S839, dvs. at stabiliteten af katalysatorerne ifølge den foreliggende opfindelse er bedre end den hidtil kendte (og hyppigt anvendte) kommercielle katalysator.

Opfindelsen belyses nærmere ved nedenstående eksempler.

EKSEMPEL 1

1 g cæsiumfluorid opløst i 160 ml vand blev blandet med 137,5 g Kaiser-aluminiumoxid (26102) ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) ved tilsætning af cæsiumfluoridopløsningen til aluminiumoxidet, og blandingen blev æltet i 10 minutter i en mastikator. Den vundne pasta henstod i 3 timer og blev

derefter ekstruderet. De resulterende formede genstande blev tørret ved 120°C i 3 timer og derefter calcineret ved progressivt højere temperaturer. Calcineringen blev påbegyndt med temperaturen stigende med en hastighed på 200°C/time op til 700°C. Calcineringen blev derefter fortsat i 1 time ved 700°C, hvorefter temperaturen i løbet af 2 timer blev hævet til 1600°C. Endelig blev calcineringen fortsat i 1 time ved 1600°C. Porevolumenet af de formede genstande var 0,54 ml/g, og den gennemsnitlige porediameter var 2,0 μm . Det udvejede cæsium/-aluminiumatomforhold var 0,003, medens cæsium/aluminiumatomforholdet på poreoverfladen var 0,019. De resulterende formede genstande blev imprægneret med en vandig opløsning af sølvoxalat, hvortil sattes cæsiumhydroxid. Imprægneringen blev udført i 10 minutter i vakuum, hvorefter de formede genstande blev adskilt fra opløsningen og anbragt i en varm luftstrøm ved en temperatur på 250-270°C i 10 minutter for at omdanne sølvsaltet til sølv. Den vandige opløsning af sølvoxalat var en 28 vægtprocents Ag-holdig vandig opløsning, i hvilken sølvoxalatet var complexeret med ethylendiamin, og til hvilken opløsning der sattes cæsiumhydroxid. Efter varmeluftbehandlingen indeholdt de således imprægnerede formede genstande 19,1 vægtprocent Ag (beregnet på de samlede katalysatorer) og 100 vægtdele cæsium pr. million vægtdele samlet katalysator.

Den vundne katalysator blev derefter testet. En cylindrisk stålreaktionsbeholder med en længde på 15 cm og et tværsnit på 3 mm blev fuldstændigt fyldt med katalysatorpartikler med en størrelse på ca. 0,3 mm. Reaktionsbeholderen blev anbragt i et bad, hvori siliciumoxid/aluminiumoxidpartikler var til stede i fluidiseret tilstand. En gasblanding med følgende sammensætning blev ledt gennem reaktionsbeholderen: 30 molprocent ethylen, 8,5 molprocent oxygen, 7 molprocent carbondioxid, 54,5 molprocent nitrogen og 7 dele pr. million dele gas vinylchlorid som moderator. Rumhastigheden var 30.000 l.l⁻¹.time⁻¹. Trykket var 15 bar, og temperaturen afhang af den fastsatte oxygenomdannelselse. Måleudstyret blev forbundet til reaktionsbeholderen og til en computer, således at omdannelsen og temperaturen kunne reguleres med nøjagtighed. Koncentrationerne af reaktionsbestanddelene blev bestemt ved hjælp af gaschromatografi og massespektrometri. Stabilitetstesten blev udført ved en oxygenomdannelselse på 35%.

Reaktionstemperaturen ved 35%'s oxygenomdannelse blev bestemt under hele testens varighed. Selektivitet med hensyn til ethylenoxid blev også bestemt. Efter mindst 30 dage blev testen afbrudt, og den samlede mængde ethylenoxid, der var dannet pr. ml katalysator, blev bestemt. Ud fra de målte reaktionstemperaturer blev temperaturstigningen i °C beregnet for det tidspunkt, på hvilket 1000 g ethylenoxid pr. ml katalysator ville være blevet fremstillet (T1000/35). Ud fra de målte selektiviteter blev selektivitetsfaldet i molprocent beregnet for det tidspunkt, på hvilket 1000 g ethylenoxid pr. ml katalysator ville være blevet fremstillet (S1000/35). De samme målinger og beregninger blev udført for en standardkatalysator ved testen.

Tabellen viser S1000/35 og T1000/35 i forhold til værdierne for en standardkatalysator ifølge britisk patentskrift nr. 1.413.251.

EKSEMPEL 2

En katalysator blev fremstillet og testet på samme måde som beskrevet i eksempel 1, idet der blev anvendt 17,3 vægtprocent Ag og 160 vægtdele cæsium pr. million vægtdele samlet katalysator. 5,5 ppm vinylchlorid blev anvendt som moderator i denne test.

TABEL

20	Katalysator			Varighed	Samlet vægt ΔS1000/35	ΔT1000/35	
Eks.	vægt%	Ag	ppm Cs	dage	af ethylen-oxid dannet pr. ml. kat.	(%m)	(°C)
25	1	19,1	100	30	900 g	1,8	12
		S839		36	1105 g	2,3	11
	2	17,3	160	35	960 g	1,4	9,5
		S839		35	950 g	1,9	19

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en sølvholdig katalysator, der er egnet til oxidation af ethylen til ethylenoxid, ved, at en bærer påføres en sølvforbindelse, hvorefter sølvforbindelsen reduceres til
5 metallisk sølv,
k e n d e t e g n e t ved, at bæreren fremstilles ved at blande en aluminiumforbindelse med et salt af et metal fra gruppe 1^A i det periodiske system og ved at calcinere den vundne blanding ved en temperatur på 1200-1700°C.
- 10 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at aluminiumforbindelsen er et aluminiumoxid eller et hydrat af aluminiumoxid.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2,
k e n d e t e g n e t ved, at aluminiumforbindelsen blandes med et
15 fluorid, et nitrat, et chlorid eller et sulfat af et metal fra gruppe 1^A i det periodiske system.
4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3,
k e n d e t e g n e t ved, at aluminiumforbindelsen blandes med cæsiumfluorid eller cæsiumnitrat.
- 20 5. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4
k e n d e t e g n e t ved, at aluminiumforbindelsen blandes med en sådan mængde salt, at atomforholdet for metal fra gruppe 1^A/Al er mellem 0,0001 og 0,1.
6. Fremgangsmåde ifølge krav 5,
25 k e n d e t e g n e t ved, at atomforholdet er 0,001-0,01.
7. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-6,
k e n d e t e g n e t ved, at aluminiumforbindelsen er boehmit eller γ -aluminiumoxid.

8. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-7,
k e n d e t e g n e t ved, at aluminiumforbindelsen blandes med vand
og et salt af et metal fra gruppe 1^A i det periodiske system, og den
resulterende blanding ekstruderes til formede bærerpartikler, som
5 derefter calcineres.
9. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-8,
k e n d e t e g n e t ved, at bæreren imprægneres med en opløsning
af en sølvforbindelse i en mængde, der er tilstrækkelig til at påføre
bæreren 1-25 vægtprocent sølv, beregnet på vægten af den samlede
10 katalysator, den imprægnerede bærer adskilles fra opløsningen, og den
udfældede sølvforbindelse reduceres til sølv.
10. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-9,
k e n d e t e g n e t ved, at der påføres bæreren en promotor.
11. Fremgangsmåde ifølge krav 9 eller 10,
15 k e n d e t e g n e t ved, at der ud over den på bæreren påførte
sølvforbindelse samtidig eller ikke samtidig påføres bæreren en
tilstrækkelig mængde af én eller flere forbindelser af alkalimetal-
lerne kalium, rubidium eller cesium til at aflejre 20-1000 vægtdele
alkalimetal (målt som metal) pr. million vægtdele samlet katalysator.
- 20 12. Sølvkatalysator, der er egnet til oxidation af ethylen til ethy-
lenoxid, og som omfatter sølv som aktiv bestanddel og et alkaliberi-
get aluminiumoxid som bærer,
k e n d e t e g n e t ved, at den er fremstillet ved fremgangsmåden
ifølge et hvilket som helst af kravene 1-11.
- 25 13. Katalysator ifølge krav 12,
k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter
- a) 1-25 vægtprocent sølv, beregnet på vægten af den samlede
katalysator, på overfladen af bæreren og
b) alkaliberiget α -aluminiumoxid som bærer.

14. Katalysator ifølge krav 12 eller 13,
k e n d e t e g n e t ved, at den også omfatter en promotor på overfladen af bæreren.
15. Katalysator ifølge krav 14,
5 k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter 20-1000 vægtdele kalium, rubidium eller cæsium (målt som metal) pr. million vægtdele samlet katalysator.
16. Fremgangsmåde til fremstilling af ethylenoxid ved oxidation af ethylen i nærværelse af en sølvholdig katalysator,
10 k e n d e t e g n e t ved, at fremgangsmåden udføres i nærværelse af en sølvholdig katalysator, der er fremstillet ved hjælp af fremgangsmåden ifølge et hvilket som helst af kravene 1-11.