

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 882.302

Classif. Internat.: B01V 007D

Mis en lecture le: 19-09-1980

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention:

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle:

Vu le procès-verbal dressé le 19 mars 1978 à 14 h 10

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: UNION CARBIDE CORPORATION,
270 Park Avenue, New York, N.Y., (Etats-Unis d'Amérique),

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Nouveau catalyseur à l'argent, son procédé
de production et son application à l'oxydation d'éthylène
en oxyde d'éthylène,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet
déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 20 mars 1979,
n° 021.727 et le 13 février 1980, n° 116.292 au nom de
M.M. Bhasin, P.C. Ellgen et C.D. Hendrix dont elle est
l'ayant cause.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 19 septembre 1980

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

L. SALTETEUR

00-12439-1- B
B. 73 603 DS

DESCRIPTION

Jointe à une demande de

BREVET BELGE

déposée par la société dite:

UNION CARBIDE CORPORATION

ayant pour objet: Nouveau catalyseur à l'argent, son procédé
de production et son application à l'oxydation
d'éthylène en oxyde d'éthylène

Qualification proposée: BREVET D'INVENTION

Priorité de deux demandes de brevet déposées aux Etats-Unis
d'Amérique le 20 mars 1979 sous le n° 021.727, et le 13
février 1980 sous le n° 116.292 au nom de H.M. Bhasin,
P.C. Lollgen et C.D. Hendrix.

La présente invention concerne des catalyseurs à l'argent, leur préparation et leur utilisation dans la production d'oxyde d'éthylène. Le catalyseur de l'invention est un catalyseur à l'argent fixé sur un support. Il comprend en association (a) du césium et (b) au moins un autre métal alcalin choisi entre le lithium, le sodium, le potassium et le rubidium ; les composants (a) et (b) sont présents en quantités, par rapport à la quantité contenue d'argent, suffisante pour accroître le rendement de production d'oxyde d'éthylène à une valeur supérieure aux rendements qui peuvent être obtenus dans des conditions opératoires habituelles à partir de catalyseurs respectifs qui sont les mêmes que le catalyseur en question, à la différence qu'au lieu de contenir à la fois (a) et (b), l'un d'eux contient la quantité respective de (a) et l'autre contient la quantité respective de (b). Ainsi, lorsque le catalyseur est utilisé dans la production d'oxyde d'éthylène, il renferme en association du césium et un ou plusieurs autres métaux alcalins (à l'exclusion du francium) en une quantité qui donne un résultat synergique comme défini ci-dessus. En outre, le procédé de l'invention permet de définir ce synergisme comme étant une fonction de la teneur en argent du catalyseur. Par conséquent, pour toute quantité donnée d'argent dans le catalyseur, la présente invention établit la corrélation convenable entre le métal alcalin et l'argent, en sorte que des associations particulières de césium et d'un ou plusieurs autres métaux alcalins peuvent être choisies pour obtenir des rendements de production d'oxyde d'éthylène qui dépassent le rendement élevé que l'on peut obtenir avec cette quantité d'argent utilisée en association avec la quantité respective ou bien de césium ou bien des autres métaux alcalins dans ce mélange.

La production d'oxyde d'éthylène par la réaction d'oxygène ou de gaz contenant de l'oxygène avec l'éthylène en présence d'un catalyseur à l'argent est une technique ancienne qui a fait l'objet de nombreux travaux. Par exemple, le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 040 782 décrit la production d'oxyde d'éthylène par réaction d'oxygène avec

l'éthylène en présence de catalyseurs à l'argent qui renferment certains activateurs métalliques. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique Reissue N° 20 370 fait connaître que la formation d'oxydes oléfiniques peut être effectuée par combinaison directe d'oléfines avec de l'oxygène moléculaire en présence d'un catalyseur à l'argent. Depuis lors, l'art antérieur a concentré ses efforts sur l'amélioration du rendement des catalyseurs dans la production d'oxyde d'éthylène.

Dans la caractérisation de la présente invention, les termes "transformation", "sélectivité" et "rendement" sont utilisés selon les définitions données dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 420 784 (colonne 3, lignes 24-35). Cette définition de la "sélectivité" concorde avec celle qui est donnée dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 2 766 261 (colonne 6, lignes 5-22) et N° 3 144 916 (lignes 58-61). Les définitions du "rendement" et de la "transformation" sont sujettes à plus de variations dans la pratique et ne doivent pas être utilisées au sens donné, par exemple dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 766 261 précité. Les termes "efficacité" et "sélectivité" utilisés dans le présent mémoire sont considérés comme des synonymes.

Les catalyseurs à l'argent utilisés dans la production d'oxyde d'éthylène ont subi des modifications notables depuis leur avènement. Comme indiqué dans l'art antérieur, des particules d'argent ont tout d'abord été déposées sur des matières de support sans grande attention en ce qui concerne les propriétés du support, telles que la surface spécifique, le volume des pores et l'inertie chimique. A mesure que la technique a évolué, on a assisté au développement de technologies spéciales relatives aux différentes formes de support renfermant de l'argent, qui ont été plus efficaces vis-à-vis de la réaction de l'éthylène avec l'oxygène pour produire de l'oxyde d'éthylène. A l'heure actuelle, la plupart des supports des catalyseurs à l'argent sont des matières en particules qui peuvent être chargées à l'intérieur d'un réacteur où les gaz réagissants et les



produits gazeux de la réaction sont capables de s'écouler dans la masse et à la périphérie de ces matières en particules pour traverser le réacteur et être recueillis ensuite. La forme du support est un facteur variable et la forme particulière que l'on choisit est propre au réacteur utilisé, au débit désiré de gaz et à la surface spécifique qui est souhaitable pour optimiser la réaction, avec la prise en considération d'autres facteurs également.

Les supports qui ont été utilisés sont normalement formés de matières inorganiques, généralement de nature minérale. Dans la plupart des cas, le support de choix est formé d'alpha-alumine, comme cela a été décrit dans la littérature des brevets (voir, par exemple, les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 2 294 383, N° 3 172 893, N° 3 332 887, N° 3 423 328 et N° 3 563 914).

L'argent qui est déposé sur ces supports est normalement sous la forme de petites particules. La littérature des brevets indique que le diamètre des particules d'argent est un facteur qui contribue à l'efficacité du catalyseur et, dans la plupart des cas, de l'argent en fines particules est obtenu lorsqu'on utilise les procédés classiques de l'art antérieur (voir, par exemple, les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 2 554 459, N° 2 831 870, N° 3 423 328 (spécifie que des particules d'argent de 150 à 400 angströms sont utilisées) ; N° 3 702 259 (révèle un procédé de préparation permettant de former des particules d'argent de diamètre inférieur à 1 micromètre) et N° 3 758 418 (fait connaître des particules d'argent ayant un diamètre inférieur à 100 angströms).

La formation d'un dépôt d'argent sur le support peut être obtenue selon diverses techniques, mais les deux procédés que l'on utilise le plus fréquemment impliquent, l'un, l'imprégnation du support avec une solution d'argent suivie d'un traitement à la chaleur du support imprégné pour effectuer le dépôt d'argent sur le support et, l'autre, la formation d'un revêtement d'argent sur le support par précipitation de l'argent ou la transformation préalable de l'argent en une suspension de nature telle que les particules

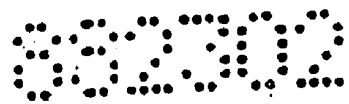


d'argent soient déposées sur le support et adhèrent à la surface de ce dernier lorsqu'il est chauffé en vue d'éliminer les liquides présents. Ces divers procédés sont illustrés dans divers brevets des Etats-Unis d'Amérique tels que les brevets N° 2 773 844, N° 3 207 700, N° 3 501 407, N° 3 664 970 (voir brevet britannique N° 754 593) et N° 3 172 893.

La surface spécifique offerte par le support a suscité un intérêt considérable dans l'étude des catalyseurs à l'argent. Des indications concernant la surface spécifique du support du catalyseur peuvent être puisées dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 766 261 (qui révèle qu'une surface spécifique de 0,002 à 10 m²/g est convenable) ; le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 172 893 (qui mentionne une porosité de 35-65 % et un diamètre des pores de 80 à 200 micromètres) ; le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 725 307 (qui mentionne une surface spécifique de moins de 1 m²/g et un diamètre moyen des pores de 10 à 15 micromètres) ; le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 664 970 (qui utilise un support ayant une porosité minimale d'environ 30 %, dont au moins 90 % des pores ont des diamètres compris dans la plage de 1 à 30 micromètres, la moyenne de ces diamètres se situant dans la plage de 4 à 10 micromètres) ; et le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 563 914 (qui utilise un support de catalyseur ayant une surface spécifique inférieure à 1 m²/g, un volume de 0,23 ml/g et des diamètres de particules se situant entre 0,074 et 0,30 mm).

Dans les toutes premières formes étudiées de catalyseurs à l'argent pour la production d'oxyde d'éthylène, il a été observé que plusieurs métaux, présents en association avec l'argent, pouvaient se comporter comme des activateurs du catalyseur à l'argent. Ces matières en elles-mêmes ne sont pas des catalyseurs, mais contribuent à favoriser la vitesse de production de l'oxyde ou la quantité produite. L'une des difficultés de détermination de ce que ces métaux se comportent ou non comme des activateurs réside dans la nature de la réaction elle-même. La réaction entre

l'oxygène et l'éthylène pour former l'oxyde d'éthylène est une réaction très exothermique. Toutefois, elle l'est moins encore que la combustion de l'éthylène ou de l'oxyde d'éthylène en anhydride carbonique. Ces réactions ont lieu
5 simultanément et le facteur déterminant dans le calcul de l'efficacité du procédé considéré dans son ensemble est la mesure dans laquelle on est à même de maîtriser ces deux réactions concurrentes. Une matière qui favorise la production d'oxyde d'éthylène pourrait aussi, inévitablement, être
10 considérée comme étant une matière qui inhibe la combustion complète de l'éthylène en oxyde d'éthylène et en anhydride carbonique. Par conséquent, il est difficile de définir si cette matière qui est considérée comme un activateur est en fait un inhibiteur de la réaction de combustion. Il est bien
15 connu qu'il existe des matières qui, lorsqu'on les ajoute au mélange réactionnel, entraînent la formation d'une moindre grande quantité d'anhydride carbonique, et ces matières sont appelées inhibiteurs. Il existe également des matières qui, conjointement avec les catalyseurs, accroissent la produc-
20 tion d'oxyde d'éthylène et ces matières sont appelées activateurs. Il semble difficile de dire si ces dernières matières sont en réalité des inhibiteurs ou des promoteurs. L'important est que l'issue de la réaction soit favorable à la production d'oxyde d'éthylène. Pour cette raison,
25 lorsqu'on détermine ou caractérise un procédé catalytique de production d'oxyde d'éthylène, un facteur important intervenant dans ce procédé ou qualifiant ce dernier est sa sélectivité envers la production d'oxyde d'éthylène, le terme "sélectivité" ayant la définition donnée dans ce qui précède.
30 L'utilisation de métaux alcalins comme activateurs de la production d'oxyde d'éthylène catalysée par l'argent est extrêmement bien connue dans la pratique. Il faut remonter au brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 177 361 déposé en Octobre 1939 pour trouver un enseigne-
35 ment de l'utilisation de métaux alcalins dans des catalyseurs à l'argent. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 238 471 révèle que le lithium a constitué un activateur très avantageux, tandis que le potassium et le césium ont été



défectueux. Les exemples donnés dans ce brevet utilisent essentiellement 10 % en poids d'hydroxyde de potassium ou d'hydroxyde de césium par rapport à l'oxyde d'argent utilisé dans la préparation du catalyseur. Plus tard, le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 404 438 a indiqué que le sodium et le lithium étaient des activateurs efficaces envers cette réaction. On pourrait trouver essentiellement le même enseignement dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 424 084. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 424 086 a généralisé l'emploi des métaux alcalins comme activateurs et a insisté particulièrement sur le sodium. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 671 764, il est présumé que les métaux alcalins sous la forme de leurs sulfates devraient être efficaces comme activateurs envers ces catalyseurs à l'argent. Il est mentionné en particulier que les sulfates de sodium, potassium, lithium, rubidium ou césium peuvent être utilisés comme activateurs. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 765 283 décrit le traitement préalable d'un support avec une solution diluée d'un composé contenant du chlore et indique que les composés chlorés en question doivent être inorganiques. Des exemples concrets de composés inorganiques de chlore qui sont convenables comprennent le chlorure de sodium, le chlorure de lithium et le chlorate de potassium. Ce dernier brevet indique que la quantité de composé inorganique contenant du chlore qui est déposée sur le support du catalyseur varie de 0,0001 à 0,2 % en poids sur la base du poids du support. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 615 900 décrit l'utilisation d'un halogénure métallique dans le traitement du catalyseur fixé sur un support et précise que ces halogénures peuvent être des halogénures de métaux alcalins tels que lithium, sodium, potassium et césium. L'halogénure métallique est présent en quantité comprise dans la plage de 0,01 à 50 % sur la base du poids d'argent métallique. Ce brevet précise également que des mélanges des halogénures métalliques individuels entrant d'une façon générale dans son cadre peuvent être utilisés en vue d'améliorer la période de mise en route d'une composition neuve de catalyseur tout en maintenant une activité modérée,

mais constante, du catalyseur pendant une période prolongée au cours d'une opération normale. Ainsi, un catalyseur traité avec un halogénure métallique particulier devrait offrir une haute activité initiale à court terme, tandis qu'un autre

5 halogénure métallique devrait offrir une activité modérée à plus long terme pour le catalyseur. Ce brevet adopte la position selon laquelle les halogénures métalliques qui sont prévus dans le catalyseur servent à inhiber la combustion de l'éthylène en anhydride carbonique et il classe donc ces

10 matières comme des dépresseurs vis-à-vis du catalyseur ou comme des matières anti-catalytiques. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 709 173 décrit l'utilisation d'un catalyseur à l'argent pour la production d'oxyde d'éthylène, dans laquelle il est prévu, en même temps que la fixation du

15 catalyseur à l'argent sur le support solide, l'adjonction de l'un quelconque des halogénures de métaux alcalins tels que les composés de lithium, sodium, potassium et rubidium, du chlore, du brome et de l'iode, pour favoriser la production globale d'oxyde d'éthylène. Ce brevet précise que de petites

20 quantités "de moins d'environ 0,5 %" sont désirables. En particulier, ce brevet souligne le fait que "des proportions d'halogénure de métal alcalin dans la plage d'environ 0,0001 à environ 0,1 %" sont très appréciées. Il mentionne que "bien que la composition préférée de catalyseur contienne un

25 promoteur individuel, cela n'est pas toujours nécessaire, attendu que, pendant la préparation du catalyseur, l'halogénure de métal alcalin peut être converti à un certain degré en l'oxyde de métal alcalin correspondant qui se comporte comme un activateur". Le brevet des Etats-Unis d'Amérique

30 N° 2 766 261 semble être tiré de l'enseignement du brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 238 474 en ce que le césium et le potassium sont considérés comme nuisibles envers des catalyseurs à l'argent ; le sodium et le lithium sont suggérés comme activateurs utiles. Toutefois, le brevet des Etats-Unis

35 d'Amérique N° 2 769 016 considère que le sodium, le potassium et le lithium sont des activateurs lorsqu'ils sont utilisés dans les catalyseurs à l'argent. Ce dernier brevet recommande également le traitement préalable du support avec des solu-

000000

tions diluées de chlorure de sodium, de chlorure de lithium ou de chlorate de potassium. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 799 687 indique que l'addition d'halogénures métalliques en quantité choisie dans la plage définie dans le

5 brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 615 900 ne permet pas d'obtenir les résultats optimaux. Cela est considéré comme étant particulièrement vrai dans le cas d'halogénures de métaux alcalins, notamment dans le cas du chlorure et du fluorure de sodium et de potassium. Les inventeurs recom-

10 mandent que la quantité d'halogénure inorganique dans le catalyseur soit maintenue dans la plage de 0,01 à 5 % en poids, de préférence de 0,01 à 0,1 % en poids sur la base du poids du "composant à l'argent catalytique par voie d'oxyda-

15 tion", c'est-à-dire le sel d'argent transformé en argent élémentaire. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 144 416 mentionne divers métaux comme activateurs et l'un d'entre eux est le césium. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 258 433 indique que le sodium constitue un activateur efficace. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique

20 N° 3 563 913 recommande l'utilisation de métaux alcalins tels que des composés de lithium comme activateurs. La quantité appréciée de matière activatrice est considérée comme étant comprise entre environ 0,03 et 0,5 % en poids d'oxyde métallique sur la base du poids du support. Le brevet

25 des Etats-Unis d'Amérique N° 3 585 217 mentionne que des chlorures de métaux alcalins "sont connus pour leur aptitude à contrecarrer la formation d'anhydride carbonique" et "peuvent être incorporés au catalyseur". Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 125 538 révèle un catalyseur à l'argent

30 fixé sur un support contenant un métal alcalin déposé conjointement, choisi entre le potassium, le rubidium et le césium, dans un rapport précis avec l'argent, les quantités étant indiquées en atomes-grammes. Le poids d'argent est de préférence de 2 à 5 % en poids du catalyseur. Ce dernier

35 brevet caractérise ce catalyseur comme étant particulièrement apte à être utilisé dans la réaction du bioxyde d'azote avec le propylène. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 962 136 et N° 4 012 425 font connaître un

catayseur identique pouvant être utilisé pour la production d'oxyde d'éthylène. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 962 136 décrit la déposition concomitante d'un métal alcalin et d'argent sur le support, les métaux alcalins étant
5 présents au stade final sur le support sous la forme d'un oxyde, lequel est formé de césium, de rubidium ou de mélanges des deux, éventuellement en association avec une plus petite quantité d'un oxyde de potassium. La quantité de cet oxyde va d'environ $4,0 \times 10^{-5}$ à environ $8,0 \times 10^{-3}$ grammes-
10 équivalents en poids par kg de catalyseur total. Toutefois, le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 010 115 se distingue par l'utilisation, comme oxyde de métal alcalin, de l'oxyde de potassium éventuellement en association avec une plus petite quantité d'un oxyde de rubidium ou de césium. La demande de
15 brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 317 349 déposée le 21 Décembre 1972, qui est apparentée aux brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 962 136 et N° 4 010 115 précités, ainsi qu'à d'autres, renferme certaines données intéressantes qui méritent un commentaire. L'exemple 2 qui renferme certains
20 essais comparatifs décrit la production d'un catalyseur qui contient 310 parties par million en poids de potassium ajouté conjointement, et ce catalyseur, lorsqu'il a été utilisé comme catalyseur d'oxydation de l'éthylène, s'est révélé être inactif envers la production d'oxyde d'éthylène. Ainsi, on
25 trouve que la quantité de potassium contenue dans le catalyseur se situe dans la plage indiquée dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 010 115 précité en tant que plage efficace pour la production d'oxyde d'éthylène, bien que ce brevet ne renferme pas de données sur lesquelles ce point de
30 vue puisse s'appuyer.

Le brevet belge N° 821 439, qui se base sur le brevet britannique N° 1 489 335, révèle qu'il est possible de préparer un catalyseur qui équivaut à celui qui est produit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 962 136,
35 N° 4 012 425 et N° 4 010 115 précités, par variation du mode d'application du métal alcalin au support. Dans le brevet belge et dans son équivalent britannique, un support réfractaire poreux de surface spécifique déterminée est tout

d'abord imprégné d'un métal alcalin afin de déposer ce dernier sur le support en quantités spécifiques (les quantités aussi bien que la nature du support poreux équivalant aux indications données dans les trois derniers brevets des
5 Etats-Unis d'Amérique précités), le support est ensuite séché pour fixer le métal alcalin puis l'argent est appliqué à ce support. Ce mode opératoire comprend la formation de dépôts successifs du métal alcalin activateur et du catalyseur à l'argent, et pourtant un catalyseur de type essentiellement
10 identique est produit par la déposition simultanée de métal alcalin et d'argent, comme cela est mis en évidence par une comparaison des résultats reproduits dans les exemples du brevet belge avec les résultats indiqués dans les trois brevets des Etats-Unis d'Amérique en question. Le caractère
15 déterminant du mode de déposition du métal alcalin sur le support se montre douteux en présence de ce type d'enseignement et de celui des brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 4 033 903 et N° 4 125 480 qui décrivent un procédé dans lequel un catalyseur usé contenant de l'argent a une post-
20 addition d'un ou plusieurs des métaux tels que le potassium, le rubidium ou le césium. Un tel traitement régénère manifestement l'aptitude du catalyseur à favoriser la sélectivité envers l'oxyde d'éthylène. Un autre brevet qui tend à indiquer qu'une post-addition d'un métal alcalin tel que le
25 césium donne des résultats qui équivalent à une pré-addition ou à une addition simultanée, est le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 066 575.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 962 136 précité et les deux autres brevets précités qui l'accompagnent sont issus de la demande de brevet des Etats-Unis
30 d'Amérique N° 216 188 déposée le 7 Juillet 1972, à présent abandonnée. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 962 136 précité révèle que "le plus haut niveau de sélectivité qui puisse être obtenu avec des catalyseurs modifiés au
35 potassium, les autres conditions restant comparables, est normalement inférieur à celui que l'on peut obtenir avec des catalyseurs modifiés au rubidium ou au césium" (voir colonne 2, lignes 38-42). La demande de brevet des Etats-Unis

d'Amérique N° 2 16 188 précitée est accompagnée d'un schéma qui fait ressortir l'efficacité relative avec laquelle le rubidium, le césium et le potassium favorisent la sélectivité de l'oxyde d'éthylène lorsqu'ils sont utilisés dans un catalyseur à l'argent. Ce schéma montre que la courbe C qui représente l'addition de césium offre le plus haut degré d'amélioration de la sélectivité tandis que la courbe B qui représente l'addition de rubidium est intermédiaire, et supérieure à l'addition de potassium représentée par la courbe A.

5 Dans un amendement déposé le 11 Avril 1975, concernant la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 480 896 déposée le 19 Juin 1974, qui est une demande apparentée au brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 010 115 précité, le Demandeur allègue que l'invention et les revendications

15 n'impliquent pas "d'effets synergiques avec l'utilisation de mélanges" des métaux alcalins. La même constatation est faite dans l'amendement apporté le 11 Avril 1975 à la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 471 398 déposée le 20 Mai 1974, qui est devenue le brevet des Etats-Unis

20 d'Amérique N° 4 012 425.

La demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne DOS N° 2 640 540 fait connaître dans ses exemples un catalyseur à l'argent pour la production d'oxyde d'éthylène, contenant du sodium et, au choix, du potassium, du rubidium ou du césium. Le tableau I de cette demande

25 indique la teneur en métaux alcalins de tous catalyseurs préparés dans les exemples, beaucoup d'entre eux contenant du sodium, du potassium et du césium. Une note relative au tableau indique que la présence de potassium dans tous les catalyseurs soumis aux essais (excepté l'un d'eux qui ne

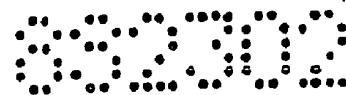
30 renfermait pas de césium) était due à la présence d'impuretés dans le support, le taux de ces impuretés étant inférieur à celui qui est précisé comme étant utile pour la présente invention. La description de cette demande ne laisse pas

35 entrevoir que du césium puisse être associé avantageusement à du potassium et/ou à du sodium, pas plus que les données d'efficacité indiquées sur le tableau ne démontrent toute interaction synergique du césium avec le sodium ou le potassium présent à l'état d'impuretés dans les catalyseurs.



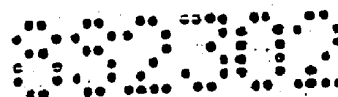
La demande de brevet Japonais dont le mémoire a été publié sous le N° 95 213/75 concerne un procédé de production d'oxyde d'éthylène qui utilise une composition de catalyseur comprenant de l'argent, du baryum, du potassium et du césium, dans des rapports atomiques bien déterminés. Le tableau I de ce mémoire résume les rendements obtenus avec les diverses compositions de catalyseur des exemples. Aucun synergisme avec le césium et le potassium n'est présenté par l'un quelconque des mélanges césium-potassium-baryum des exemples. En effet, une comparaison de divers exemples choisis sur le tableau I semble démontrer l'absence d'un synergisme entre césium et potassium, et il est en l'occurrence démontré que l'efficacité obtenue avec un mélange césium-potassium est plus faible que l'efficacité obtenue avec la même quantité de césium en l'absence de potassium. Entre autres, les exemples 3 et 7 ont trait à des catalyseurs ayant des rapports atomiques césium:argent identiques (0,05 atome de césium/100 atomes d'argent), mais des teneurs en potassium différentes, le rapport atomique du potassium à l'argent dans l'exemple 3 étant de 0,001 atome de potassium pour 100 atomes d'argent et le rapport correspondant dans l'exemple 7 étant égal à 0,05. L'efficacité obtenue dans l'exemple 3 a été de 76,4 % et elle a été de 75,9 % dans l'exemple 7. Ainsi, l'accroissement de la teneur en potassium dans l'exemple 7 a entraîné une réduction de l'efficacité du catalyseur. De même, les exemples 1 et 4 concernent des catalyseurs ayant des rapports atomiques césium:argent identiques, le catalyseur de l'exemple 1 contenant une quantité de potassium supérieure d'une puissance de 10 à la quantité de potassium du catalyseur de l'exemple 4. Pourtant, les efficacités rapportées pour les deux catalyseurs sont essentiellement les mêmes, et sont, respectivement, égales à 76,7 % et 76,6 % pour les exemples 1 et 4.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 039 561 fait connaître un catalyseur de préparation d'oxyde d'éthylène, contenant de l'argent, de l'étain, de l'antimoine, du thallium, du potassium, du césium et de l'oxygène dans des rapports atomiques spécifiés. Des mélanges de césium



et potassium ne sont pas considérés comme constituant des associations souhaitables. En effet, le tableau I de ce brevet reproduit une association argent-césium-potassium qui est considérée comme un exemple "témoin" non conforme à l'objet de l'invention et qui atteint une sélectivité de 73,0 %, valeur nettement inférieure aux sélectivités obtenues dans les 45 exemples énumérés sur les tableaux II et III. En outre, les efficacités reproduites sur les tableaux II et III pour les divers catalyseurs ne parviennent pas à démontrer l'existence de toute association synergique entre le césium et le potassium parmi les nombreuses associations d'éléments qui ont été utilisées dans les catalyseurs. Il y a lieu de remarquer également que le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 039 561 précité revendique la priorité d'une demande de brevet Japonais déposée en 1973 et qu'à la suite de ce dépôt, la même Demanderesse a déposé une demande de brevet Japonais mise à l'Inspection Publique sous le n° 25 703/77, qui fait connaître un catalyseur de production d'oxyde d'éthylène comprenant les mêmes éléments métalliques que ceux qui sont indiqués dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique, à l'exception du césium et du potassium. Les efficacités indiquées dans les exemples de cette dernière demande de brevet japonais sont semblables à celles qui sont indiquées dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique. L'effet du césium et du potassium dans le catalyseur dont la composition est révélée dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique est donc vraisemblablement insignifiant.

Le brevet belge N° 854 904 fait connaître des catalyseurs à l'argent renfermant divers mélanges de sodium et de césium. La demande de brevet britannique GB N° 2 002 252A révèle, sur le tableau II, des catalyseurs à l'argent fixés sur un support et renfermant divers mélanges de césium et de thallium, certains de ces catalyseurs contenant en outre du potassium ou de l'antimoine. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 007 135 fait connaître dans son ensemble (colonne 2, lignes 25-30) des catalyseurs à l'argent pour la production d'oxyde d'alkylène, contenant de l'argent "en association avec une quantité activatrice d'au moins un



5 activateur choisi entre le lithium, le potassium, le sodium,
le rubidium, le césium, le cuivre, l'or, le magnésium, le
zinc, le cadmium, le strontium, le calcium, le niobium, le
tantale, le molybdène, le tungstène, le chrome, le vanadium
et le baryum...". Le brevet européen publié sous le
N° 0003642 révèle, sur le tableau III, des catalyseurs
contenant de l'argent qui renferment des mélanges de potas-
sium et de césium, et un catalyseur contenant du sodium et du
césium. Les publications précitées ne donnent aucune indica-
10 tion d'une interaction synergique entre le césium et d'autres
métaux alcalins.

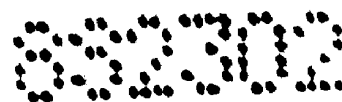
Le brevet belge N° 867 045 fait connaître des
catalyseurs à l'argent fixés sur un support, renfermant ce
qui est considéré comme une proportion efficace de lithium et
15 une quantité sensiblement plus faible d'un métal alcalin
choisi entre le césium, le rubidium et/ou le potassium. Le
tableau I de ce brevet reproduit trois catalyseurs qui
contiennent tous du césium, du sodium, du potassium et du
lithium, la concentration en lithium étant supérieure d'au
20 moins une puissance de 10 à la concentration du césium ou du
potassium. Sur le tableau I, les catalyseurs L1, L2 et L3 ont
des concentrations nettement différentes en césium,
potassium et sodium, mais le tableau II les présente comme
ayant des sélectivités sensiblement similaires. Il n'est fait
25 aucunement mention d'une interaction synergique du césium
avec le potassium ou le sodium dans les catalyseurs à
l'argent en question.

Le brevet belge N° 867 185 décrit les cataly-
seurs à l'argent fixés sur un support pour la production
30 d'oxyde d'éthylène, contenant une quantité bien déterminée de
potassium et d'au moins un autre métal alcalin choisi entre
le rubidium et le césium. Le tableau I indique la composition
de 14 catalyseurs contenant du potassium, dont deux
renferment du potassium en association avec du césium
35 (catalyseurs G et H). Il est démontré que les sélectivités
des catalyseurs G et H sont identiques à une pression de
0,103 MPa, mais diffèrent légèrement à la pression plus haute
de 1,655 MPa. Aucun synergisme entre argent, potassium et
césium ne peut être distingué d'après les résultats.

L'invention se différencie de l'art antérieur par le fait que le catalyseur à l'argent utilisé dans la production d'oxyde d'éthylène renferme au moins deux métaux alcalins (à l'exclusion du francium) dont l'un est le césium, chacun des métaux alcalins étant présent en une quantité choisie de manière que leur association par rapport à la quantité d'argent contenue dans le catalyseur produise un synergisme du point de vue de la sélectivité envers l'oxyde d'éthylène et présente une sélectivité qui est supérieure à celle qui a été envisagée ou indiquée dans l'art antérieur.

Le procédé et les catalyseurs de l'invention sont caractérisés par une association entre (a) le césium et (b) au moins un autre métal alcalin choisi dans le groupe comprenant le lithium, le sodium, le potassium et le rubidium de manière à obtenir un résultat synergique, c'est-à-dire une efficacité supérieure à la plus grande valeur que l'on puisse obtenir dans des conditions classiques pour des catalyseurs respectifs qui sont les mêmes que le catalyseur en question, à la différence qu'au lieu de renfermer à la fois les composants (a) et (b), l'un contient la quantité respective de (a) et l'autre contient la quantité respective de (b). Des catalyseurs conformes à l'invention sont formés d'argent, de césium et d'au moins un autre métal alcalin (à l'exclusion du francium) déposés à la surface d'un support poreux, le mélange en particules d'argent et de métaux alcalins étant dosé de manière à produire un résultat synergique.

L'invention telle qu'elle est décrite ci-après définit les associations binaires de métaux alcalins du type césium-lithium, césium-sodium, césium-potassium et césium-rubidium, qui produisent conjointement avec l'argent un résultat synergique pour une préparation particulière de support et de catalyseur. Les catalyseurs de l'invention ne sont cependant pas limités à des associations binaires de métaux alcalins. D'autres métaux alcalins peuvent avantageusement être ajoutés à l'une quelconque des associations binaires synergiques mentionnées ci-dessus afin d'élever ou d'abaisser la température de fonctionnement du catalyseur, d'améliorer l'activité initiale du catalyseur pendant la



période de mise en route et/ou d'améliorer les caractéristiques de vieillissement du catalyseur pendant des périodes prolongées de service. Dans certains cas, l'addition d'un troisième ou même d'un quatrième métal alcalin à une association binaire autrement synergique a pour effet d'accroître
 5 davantage l'efficacité catalytique.

Les relations mathématiques desquelles dérivent les associations binaires synergiques de métaux alcalins de l'invention sont reproduites ci-dessous et illustrées à titre
 10 d'exemple par une association entre césium et potassium. Des associations binaires de césium avec l'un quelconque des autres métaux alcalins conformément à l'invention sont aisément déterminées par un mode opératoire similaire dans lequel le métal alcalin particulier présentant un intérêt
 15 remplace le potassium dans le mode opératoire décrit ci-dessous.

La relation entre césium, potassium et argent pour obtenir un résultat synergique comme défini dans le présent mémoire se caractérise à l'aide d'une équation ou
 20 d'un modèle mathématique qui fait dépendre l'efficacité du pourcentage en poids d'argent, du pourcentage en poids de césium et du pourcentage en poids de potassium déposés sur le support du catalyseur. Ainsi, le synergisme avec des mélanges de césium et de potassium peut être obtenu à toute concen-
 25 tration d'argent dans le catalyseur fini.

La forme générale de l'équation mathématique, appelée "modèle d'efficacité", définit l'efficacité (ou la sélectivité) en fonction des pourcentages en poids (% en poids) d'argent, de césium et de potassium déposés sur le
 30 support du catalyseur, de la façon suivante :

Efficacité % =

$$b_0 + b_1(BG) + b_2(BCs) + b_3(BK)$$

$$+ b_4(BG)^2 + b_5(BCs)^2 + b_6(BK)^2$$

$$+ b_7(BG \times BCs) + b_8(BG \times BK)$$

$$35 \quad + b_9(BCs \times BK)$$

où :

$b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6, b_7, b_8$ et b_9 désignent les coefficients respectifs pour chaque terme du

modèle d'efficacité et constituent un ensemble de constantes déterminées pour un support particulier de catalyseur et un procédé particulier de préparation du catalyseur suivant un ensemble établi d'essais qui sont décrits ci-après. La valeur de certains de ces coefficients peut être égale à zéro.

$BG = (\% \text{ en poids de Ag} - \% \text{ en poids de } \overline{Ag})$, où $\%$ en poids de $\overline{Ag}$ représente la valeur moyenne du pourcentage en poids d'argent utilisée dans l'ensemble établi d'essais ;

$BCs = (\% \text{ en poids de Cs} - \% \text{ en poids de } \overline{Cs})$ où $\%$ en poids de $\overline{Cs}$ désigne la valeur moyenne du pourcentage en poids de césium utilisé dans l'ensemble établi d'essais ;

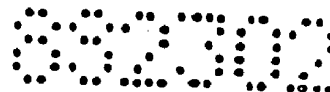
$BK = (\% \text{ en poids de K} - \% \text{ en poids de } \overline{K})$ où $\%$ en poids de $\overline{K}$ est la valeur moyenne du pourcentage en poids de potassium utilisée dans l'ensemble établi d'essais.

L'ensemble composé d'essais est très avantageusement conçu selon un Modèle Composite impliquant trois variables indépendantes comme décrit par O. L. Davies dans "The Design and Analysis of Industrial Experiments", Hafner Publishing Company, 1960, pages 532-535. A cette fin, les trois variables indépendantes sont les pourcentages respectifs en poids d'argent, de césium et de potassium. Les plages de chaque variable sont choisies de manière que la sélectivité et l'activité de tous les catalyseurs dans l'ensemble proposé d'essais puissent être mesurées dans les conditions expérimentales souhaitées. Il est donc désirable de conduire tout d'abord quelques essais préliminaires de détermination des plages de manière à connaître les intervalles de pourcentages de césium et de potassium qui conviennent à cette fin. Un pourcentage nul de césium et/ou de potassium est une limite inférieure avantageuse à utiliser dans le Modèle Composite. La limite supérieure de concentration du césium et du potassium peut être déterminée aisément par une série d'essais effectués avec des catalyseurs contenant des quantités de plus en plus grandes de césium ou de potassium, comme indiqué ci-après : on prépare un catalyseur initial (en utilisant, le cas échéant, une méthode de préparation analogue à celle qui est décrite plus loin dans les exemples) contenant une petite quantité (de l'ordre d'environ 0,001 %



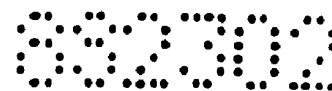
en poids) de césium ou de potassium avec une quantité déterminée, en l'occurrence 7 % en poids, d'argent, puis on détermine sa sélectivité envers la production d'oxyde d'éthylène dans les conditions d'essai désirées. On répète ensuite cet essai avec un catalyseur contenant le double de la quantité (0,002 % en poids) du métal alcalin, puis on répète l'essai en série, chacun des essais successifs utilisant un catalyseur qui renferme deux fois la quantité de métal alcalin que contenait le catalyseur de l'essai précédent, jusqu'à ce que la sélectivité mesurée du dernier catalyseur soumis à l'essai soit inférieure à celle du catalyseur initial. La limite supérieure de concentration du césium ou du potassium est ainsi définie pour le Modèle Composite.

La méthode itérative décrite ci-dessus peut avantageusement être modifiée de manière à déterminer plus rapidement la limite supérieure de concentration au cas où on observe que la multiplication par deux de la teneur en métal alcalin du catalyseur ne produit pas de modification importante de la sélectivité du catalyseur. Cela risque particulièrement de se produire par exemple dans le cas de catalyseurs contenant du lithium ou du sodium (selon le support et la méthode de préparation particuliers que l'on utilise) en contraste avec des catalyseurs contenant d'autres métaux alcalins, auquel cas, en règle générale, la réponse d'efficacité est plus sensible à un accroissement de la concentration en métaux alcalins. En conséquence, au cas où l'efficacité du catalyseur est pratiquement inchangée lorsque la teneur en métaux alcalins du catalyseur a été doublée, une élévation de la teneur en métaux alcalins d'un facteur 10 doit être utilisée dans la méthode itérative décrite ci-dessus jusqu'à ce que l'efficacité mesurée du dernier catalyseur soit inférieure à celle du catalyseur initial. Ensuite, il peut être désirable de répéter la dernière étape de la méthode itérative en utilisant un taux plus faible de métaux alcalins, par exemple une élévation de la teneur en métaux alcalins d'un facteur 3 ou 5, en vue de déterminer avec plus de précision la limite supérieure de la concentration en métaux alcalins pour le Modèle Composite.



La plage de concentrations en argent dans le Modèle Composite peut aller normalement de 6 à 16 % en poids, ce qui donne une valeur moyenne de teneur en argent de 11 % en poids ($\overline{Ag}$, % en poids). De même, les plages de concentrations en césium et potassium vont normalement de 0,0 à 0,02 % en poids. Pour le rubidium, la plage va aussi normalement de 0,0 à 0,02 % en poids, tandis que pour le lithium et le sodium, les plages vont normalement de 0,0 à 0,1 % en poids. Pour certains supports, la limite supérieure de concentration en césium et/ou en potassium peut être cinq à dix fois plus grande. Cela risque de se produire en particulier dans le cas de supports qui renferment des cations échangeables.

Le tableau portant le numéro 11.5, à la page 533 de la publication précitée de Davies, illustre un Modèle Composite à trois variables dont la notation est faite en unités $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$ et $+\alpha$ où -1 représente un "bas niveau" de la variable respective ; $+1$ représente un "haut niveau" de cette variable ; 0 représente le niveau moyen de la variable ; $-\alpha$ représente un niveau dont la valeur est un peu plus basse que celle qui est représentée par -1 ; et $+\alpha$ représente un niveau qui est un peu plus haut que celui qui est représenté par $+1$. Le choix particulier de $-\alpha$ et $+\alpha$ n'est pas déterminant. Toutefois, le tableau 11.6 reproduit à la page 534 de la publication de Davies suggère des valeurs de $-\alpha$ et $+\alpha$ qui sont particulièrement utiles pour un Modèle Composite conforme à la présente invention. L'ensemble établi d'essais comprend donc normalement 16 à 20 essais dans lesquels des catalyseurs renfermant des concentrations variables d'argent, de césium et de potassium sont mis à l'épreuve. Ainsi, par exemple, un Modèle Composite apprécié dans lequel le pourcentage en poids d'argent va de 7,0 à 15,0 %, le pourcentage en poids de césium va de 0,0 à 0,02 % et le pourcentage en poids de potassium va de 0,0 à 0,01 % est le suivant :



	Argent, % en poids	Césium, % en poids	Potassium, % en poids
	9	0,005	0,002
5	13	0,005	0,002
	9	0,015	0,002
	13	0,015	0,002
	9	0,005	0,008
	13	0,005	0,008
10	9	0,015	0,008
	13	0,015	0,008
	11	0,010	0,005
	11	0,010	0,005
	7	0,010	0,005
15	15	0,010	0,005
	11	0,0	0,005
	11	0,020	0,005
	11	0,010	0,0
	11	0,010	0,010

20 Les catalyseurs de l'ensemble établi d'essais sont éprouvés par des moyens bien connus dans la pratique en vue de mesurer leur sélectivité et leur activité. Une mesure pratique d'activité, c'est-à-dire du degré de transformation du corps réactionnel en produit par unité de temps, est la

25 température nécessaire pour obtenir, soit une production déterminée d'oxyde d'éthylène, soit un niveau choisi de pourcentage molaire pour la transformation de l'éthylène (ou de l'oxygène). Ainsi, une équation mathématique pour la température du catalyseur (modèle de température) peut être

30 établie de la même manière que pour le modèle d'efficacité. En fait, pour chaque catalyseur, on obtient deux réponses (sélectivité et température) qui sont en relation avec les trois variables réglées (pourcentages en poids d'argent, de césium et de potassium). La relation entre chaque réponse et

35 les variables réglées s'obtient en adaptant ces données à des équations ou à des modèles mathématiques par la méthode des moindres carrés définie dans le chapitre 8 de l'ouvrage intitulé "Statistical Methods in Research and Production" de O.L. Davies et P.L. Goldsmith, Longman Group, Ltd., Londres,

4ème édition, 1976. Dans la pratique, l'adaptation de modèles mathématiques à ces données est effectuée de façon classique au moyen d'un calculateur numérique comme décrit dans "Applied Regression Analysis", N. R. Draper et H. Smith, John Wiley and Sons, Inc., 1966. Les modèles résultants (modèle d'efficacité et modèle de température) décrivent la relation entre les réponses et les variables réglées.

Il est bien connu dans l'art antérieur que le nombre d'essais nécessaire pour établir des relations mathématiques entre plusieurs variables dépend de la reproductibilité des résultats. Ainsi, pour un Modèle Composite comprenant environ 16 essais, il peut éventuellement être nécessaire de répéter la totalité ou une partie de l'ensemble des essais proposés en vue de fixer la relation entre l'efficacité et les pourcentages en poids d'argent, de césium et de potassium à un niveau acceptable de confiance statistique. Dans la pratique, on a constaté que pour un ensemble établi d'environ 16 essais dans lesquels le pourcentage en poids d'argent varie d'environ 7 à environ 15 %, une répétition complète des essais proposés est habituellement suffisante pour établir cette relation, à condition que l'écart-type d'un seul résultat d'essai ne dépasse pas environ 0,7 % unité d'efficacité. Au cours des essais, des résultats autres que ceux qui proviennent de l'ensemble proposé d'essais peuvent être obtenus et sont utiles à l'étude du modèle comme indiqué ci-dessus. Par exemple, des résultats provenant d'essais préliminaires de détermination des plages mentionnés ci-dessus de même que tous autres résultats d'essais qui sont disponibles en ce qui concerne le support particulier du catalyseur et la méthode choisie de préparation sont avantageusement inclus avec les résultats qui dérivent du Modèle Composite, et les équations sont ainsi adaptées aux résultats. Par conséquent, en règle pratique, des résultats provenant d'environ 30 à 60 essais peuvent être exploités pour établir les modèles d'efficacité et de température.

La forme générale de l'équation mathématique, que l'on appelle ci-après "modèle de température", définit la température en fonction des pourcentages en poids d'argent,

de césium et de potassium déposés sur le support du catalyseur, comme indiqué par la relation suivante :

Température, °C =

$$\begin{aligned}
 & a_0 + a_1(BG) + a_2(BCs) + a_3(BK) \\
 5 \quad & + a_4(BG)^2 + a_5(BCs)^2 + a_6(BK)^2 \\
 & + a_7(BCs \times BG) + a_8(BG \times BK) + a_9(BCs \times BK)
 \end{aligned}$$

dans laquelle :

$a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, a_7, a_8$ et a_9 sont les coefficients respectifs pour chaque terme du modèle de température, qui constituent un ensemble de constantes déterminées pour un support particulier et pour une méthode particulière de préparation du catalyseur d'après l'ensemble proposé d'essais défini ci-dessus. La valeur de certains de ces coefficients peut être égale à zéro. Les paramètres BG, BCs et BK ont les définitions données ci-dessus.

L'utilisation la plus avantageuse des modèles d'efficacité et de température pour définir l'aire de synergisme pour toute valeur choisie de pourcentage en poids d'argent dans le catalyseur est de représenter les réponses d'efficacité et de température sous une forme graphique que l'on appelle habituellement cartes isométriques, comme décrit au chapitre 11 de l'ouvrage précité intitulé "Design and Analysis of Industrial Experiments". Ainsi, les figures 1 et 2 des dessins annexés sont des cartes isométriques de rendement et de température pour un support choisi et pour un procédé choisi de préparation du catalyseur, pour des taux respectifs d'argent de 7 et 13 % en poids. Les cartes isométriques ont été dressées à partir d'un ensemble établi d'essais dans lequel la teneur en argent allait de 5,88 à 16,05 % ; la teneur en césium allait de 0,00 à 0,019 % et la teneur en potassium allait de 0,00 à 0,021 %. Le tableau I suivant récapitule les résultats des essais qui ont été obtenus pour le support et le procédé de préparation du catalyseur qui ont été choisis et à partir desquels les cartes isométriques ont été tracées. Les essais ont été conduits dans deux réacteurs expérimentaux différents, conformément à la méthode expérimentale classique décrite

dans ce qui suit sous le sous-titre "comparaison des catalyseurs". Deux supports similaires, mais légèrement différents, ont été utilisés dans les essais. Le tableau I

5 commune, à savoir que ces résultats ont été ajustés de manière à tenir compte des différences observées entre les réacteurs et les supports de catalyseurs qui ont été utilisés.

TABLEAU I

Ag, % en poids	Cs, % en poids	K, % en poids	Température (°C)	Rendement, (%)
11,12	0,00177	0,00133	256,0	73,9
10,53	0,00197	0,0	256,4	77,3
11,24	0,00179	0,0	256,0	72,9
11,01	0,00111	0,00112	256,0	77,4
11,21	0,00240	0,00080	253,0	70,7
10,92	0,01863	0,0	252,2	74,3
11,02	0,00911	0,0	257,2	76,3
11,02	0,00911	0,0	253,0	76,3
11,09	0,01221	0,00112	270,7	75,7
10,41	0,0	0,0	263,0	68,5
10,41	0,0	0,0	265,0	68,4
11,16	0,01909	0,00633	292,6	77,0
10,92	0,01403	0,0	267,0	76,7
10,70	0,01125	0,00379	262,0	77,5
9,08	0,01900	0,00315	293,0	71,8
9,31	0,00965	0,00645	269,9	76,6
13,17	0,00617	0,00102	254,9	74,2
9,10	0,00323	0,00214	260,0	72,7
13,14	0,00915	0,00613	259,1	77,5
11,11	0,00950	0,00315	259,6	77,6
11,31	0,01208	0,0	260,3	77,4
11,05	0,00236	0,00078	260,4	70,1
12,72	0,00311	0,00207	255,8	71,6
15,05	0,00941	0,00313	263,0	77,7
5,88	0,00924	0,00306	269,1	76,8
11,04	0,01421	0,00157	268,9	76,7
10,89	0,00462	0,00450	256,4	75,4
10,80	0,0	0,00613	260,5	69,9
8,93	0,00630	0,00105	260,4	74,4
15,51	0,01266	0,0	266,4	77,2
6,02	0,01341	0,0	280,3	73,7
13,11	0,00897	0,00810	266,2	77,1

TABLEAU I (suite)

Ag, % en poids	Cs, % en poids	K, % en poids	Température (°C)	Rende- ment, (%)
16,00	0,00552	0,00200	262,3	77,5
10,93	0,0	0,01230	263,6	77,3
12,95	0,01562	0,00269	277,2	76,0
13,22	0,01313	0,00356	265,2	77,0
12,55	0,00150	0,0	262,2	68,2
13,22	0,01047	0,00297	257,3	76,3
23,25	0,01784	0,00520	252,3	74,5
12,91	0,01364	0,00407	269,2	77,0
12,91	0,01364	0,00407	269,8	77,2
12,91	0,01038	0,00295	257,0	75,3
12,91	0,01038	0,00295	257,2	75,6
13,03	0,00150	0,02100	299,0	67,0
13,00	0,01038	0,01502	290,7	72,2
6,55	0,00150	0,01470	288,6	73,7
7,14	0,01056	0,01220	289,2	72,3
7,06	0,00594	0,01010	280,4	75,2
6,00	0,00727	0,00192	263,3	75,7
6,00	0,01153	0,00330	274,4	76,9
6,25	0,01171	0,00339	272,7	77,6
8,30	0,00749	0,00139	262,2	76,5
8,03	0,00150	0,0	268,0	69,0
7,00	0,01056	0,0	264,0	75,5
7,00	0,01056	0,00400	271,0	76,2

Les modèles spécifiques de rendement et de température tirés des résultats reproduits ci-dessus par la méthode précitée des moindres carrés sont les suivants :

Rendement, % =

$$\begin{aligned} 5 \quad & 77,19 + 0,196(BG) + 133,4(BCs) \\ & + 120,5(BK) - 63\,787,0(BCs)^2 \\ & - 47\,229,0(BK)^2 + 52,1(BG \times BCs) \\ & - 60\,823,0(BCs \times BK) ; \text{ et} \end{aligned}$$

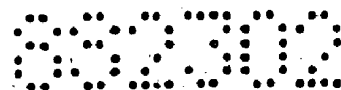
Température, °C =

$$\begin{aligned} 10 \quad & 259,44 - 1,279(BG) + 1555,8(BCs) \\ & + 794,1(BK) + 0,3466(BG)^2 \\ & + 168\,544,0(BCs)^2 + 147\,856,0(BK)^2 \\ & + 132\,807,0(BCs \times BK) \end{aligned}$$

Dans ces équations, les paramètres ont les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} BG &= (\% \text{ en poids d'Ag} - 11,0) \\ BCs &= (\% \text{ en poids de Cs} - 0,011) \\ BK &= (\% \text{ en poids de K} - 0,003). \end{aligned}$$

Les figures 1 et 2 des dessins annexés représentent les lignes isométriques de rendement constant et de température constante dans l'intervalle de concentration potassium-césium pour un catalyseur à 7 % (figure 1) et un catalyseur à 13 % (figure 2) d'argent. Les courbes en trait plein accentué représentent les niveaux de sélectivité, les valeurs étant indiquées pour chaque ligne. Les courbes plus fines en traits interrompus représentent les niveaux de température, les températures étant indiquées en degrés Celsius. Le rendement et la température pour des points situés entre les courbes de niveau représentées peuvent être déterminés par interpolation. La sélectivité maximale qui peut être obtenue pour toute association de césium et de potassium en fonction de la concentration en césium est indiquée par la courbe portant la référence Sel_{Max} . Cette courbe représente le synergisme maximal qui peut être obtenu pour toute concentration indiquée en césium. La courbe de synergisme (désignée par la lettre "A" sur les figures 1 et



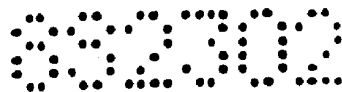
2) sépare la région de synergisme, comme défini dans le présent mémoire, et les régions d'effets additifs et antagonistes. Les effets additifs se manifestent lorsque le rendement obtenu avec une association césium + potassium est une moyenne pondérée des rendements qui peuvent être obtenus dans des conditions habituelles avec des catalyseurs respectifs qui sont les mêmes que le catalyseur contenant ladite association, excepté que, au lieu de contenir à la fois du potassium et du césium, l'un contient la quantité respective de césium et l'autre contient la quantité respective de potassium. Des effets antagonistes apparaissent lorsque le rendement qui peut être obtenu avec un mélange de césium et de potassium est inférieur aux rendements qui peuvent être obtenus avec des catalyseurs correspondants qui contiennent individuellement la quantité respective de césium et la quantité respective de potassium, come décrit ci-dessus. L'aire délimitée par l'ordonnée, l'abscisse et la courbe de synergisme (courbe "A") définit l'aire de synergisme conformément à la présente invention. L'aire se trouvant à droite de la courbe de synergisme "A" représente l'aire des effets additifs et antagonistes comme décrit ci-dessus, et définit, par conséquent, des mélanges qui ne sont pas conformes à l'invention. Pour toute carte isométrique donnée, les associations préférées de césium et potassium sont celles qui produisent des sélectivités tombant sur la courbe ou près de la courbe Sel_{Max} . Toutefois, en général, des mélanges appréciés comprennent ceux dans lesquels du césium et du potassium sont présents dans un rapport en poids d'environ 100:1 à 1:1 selon le support particulier de catalyseur et le procédé particulier de préparation que l'on choisit. Dans le cas de mélanges de césium et lithium ou de césium et sodium, des exemples appréciés de ces mélanges comprennent habituellement ceux dans lesquels les métaux alcalins sont présents dans un rapport en poids d'environ 1000:1 à 1:1000.

Sur la figure 1, un catalyseur renfermant par exemple 0,003 % de Cs et 0 % de K a un rendement d'environ 73 %. L'addition d'environ 0,008 % de K à ce catalyseur porte

le rendement à environ 76,0 %, c'est-à-dire à la sélectivité maximale à ce taux de césium (ce qui correspond à la valeur sur la courbe Sel_{Max}). D'autres additions de potassium jusqu'à environ 0,016 % de K (c'est-à-dire la valeur sur la courbe "A") donneraient des rendements égaux ou supérieurs à ceux que l'on peut obtenir avec la quantité donnée (0,003 %) de césium seul (c'est-à-dire sans qu'il y ait de métal alcalin autre que le césium) ; les additions de potassium au-delà de 0,016 % de K donnent des rendements inférieurs à ceux qui peuvent être obtenus avec 0,003 % de césium seul, c'est-à-dire dans la région des effets additifs ou des effets antagonistes. Cependant, cette quantité de potassium qui produit de tels effets antagonistes peut encore donner un catalyseur doué d'une sélectivité et d'une activité acceptables pour un mode donné de conduite.

La région de synergisme varie avec la teneur en argent du catalyseur comme défini par le modèle d'efficacité ou de rendement. La figure 2 illustre la région de synergisme pour 13 % d'argent. La courbe Sel_{Max} et la courbe de synergisme (courbe "A") de la figure 2 répondent aux définitions données ci-dessus à propos de la figure 1. Une comparaison des figures 1 et 2 montre que les courbes isométriques de rendement sont semblables, mais sont décalées par rapport aux axes du césium et du potassium. Par exemple, la courbe isométrique de rendement de 76 % sur la figure 1 enveloppe une aire qui est plus petite que l'aire délimitée par la courbe isométrique correspondante de la figure 2. En outre, la valeur maximale de sélectivité qui peut être obtenue pour 7 % en poids d'argent, c'est-à-dire le maximum sur la courbe Sel_{Max} , est légèrement au-dessus de 76 % (figure 1), tandis que le maximum correspondant pour un taux d'argent de 13 % en poids est légèrement supérieur à 77,8 % (figure 2).

Le modèle d'efficacité et le modèle de température qui sont étudiés correspondent spécialement à un mode particulier de préparation de catalyseur, à un support particulier et à un mélange binaire particulier de métaux alcalins. Des variations apparaissant dans le procédé de préparation ou dans le support ou dans le mélange binaire



particulier peuvent changer les coefficients des modèles et, par conséquent, la forme des cartes isométriques qui en dérivent. Ainsi, les courbes "A" et Sel_{Max} peuvent consister en droites ou en courbes et peuvent couper un axe ou les deux (c'est-à-dire l'axe du césium et celui de l'autre métal alcalin dans un mélange binaire). Par exemple, sur les figures 1 et 2, la courbe "A" et la courbe Sel_{Max} coupent les deux axes et coupent l'axe du césium sous un angle supérieur à 90° . Toutefois, dans le cas d'un support différent, d'un procédé différent de préparation et d'un mélange binaire différent de métaux alcalins renfermant du césium, les courbes "A" et Sel_{Max} résultantes peuvent couper l'axe du césium sous un angle inférieur à 90° , ou peuvent être parallèles à l'un des axes. Les coefficients du Modèle et les cartes isométriques résultantes peuvent être aisément déterminés pour l'une quelconque des variantes indiquées ci-dessus, en utilisant l'ensemble d'essais qui a été proposé dans ce qui précède.

La concentration de l'argent dans le catalyseur prêt à l'emploi peut varier d'environ 2 à 20 % en poids, la plage préférée allant d'environ 6 à environ 16 % en poids d'argent. Les faibles concentrations en argent sont préférables du point de vue économique. Toutefois, la concentration optimale en argent pour tout catalyseur particulier dépend de facteurs économiques ainsi que de caractéristiques concernant la performance, telles que le rendement du catalyseur, la vitesse de vieillissement du catalyseur et la température de réaction.

Divers procédés peuvent être utilisés pour préparer des catalyseurs renfermant des mélanges de césium et d'un ou plusieurs autres métaux alcalins (à l'exclusion du francium) conformément à la présente invention. Le procédé de choix consiste (1) à imprégner un support poreux de catalyseur d'une solution comprenant un solvant ou un agent solubilisant, un sel d'argent en une quantité suffisante pour déposer le poids désiré d'argent sur le support, et des sels (a) de césium et (b) d'au moins un autre métal alcalin choisi entre le lithium, le sodium, le potassium et le rubidium en

quantité suffisante pour déposer des quantités respectives de (a) et (b) sur le support pour que le rendement de production d'oxyde d'éthylène du catalyseur prêt à l'emploi soit porté à une valeur supérieure aux rendements qui peuvent être obtenus dans des conditions usuelles à partir de catalyseurs respectifs qui sont les mêmes que le catalyseur en question, à la différence qu'au lieu de contenir à la fois les composants (a) et (b), l'un contient la quantité respective de (a) et l'autre contient la quantité respective de (b) ; puis (2) à traiter le support imprégné pour transformer au moins une fraction du sel d'argent en argent métallique et pour effectuer un dépôt d'argent, du composant (a) et, respectivement, du composant (b) sur la surface du support. La formation d'un dépôt d'argent et de métaux alcalins s'effectue généralement par chauffage du support à des températures élevées pour évaporer le liquide contenu dans le support et pour déposer l'argent et le métal alcalin sur les surfaces internes et externes du support. A titre de variante, un dépôt d'argent et de métaux alcalins peut être formé sur le support à partir d'une émulsion ou d'une suspension contenant ces métaux, l'opération étant suivie d'un chauffage du support comme décrit ci-dessus. L'imprégnation du support constitue généralement la technique de choix pour la formation d'un dépôt d'argent, parce que cette technique utilise l'argent plus efficacement que les opérations de revêtement, ces dernières étant généralement incapables d'effectuer une déposition appréciable d'argent sur les surfaces internes du support. En outre, des catalyseurs revêtus sont davantage exposés à une perte d'argent par abrasion mécanique.

L'ordre dans lequel les surfaces du support sont imprégnées ou reçoivent un dépôt d'argent et de métaux alcalins est facultatif. Ainsi, l'imprégnation et la déposition de l'argent et des métaux alcalins peuvent être effectuées en même temps ou successivement, c'est-à-dire que les métaux alcalins peuvent être déposés avant, pendant ou après l'addition d'argent au support. Les métaux alcalins peuvent être déposés simultanément ou successivement. Par

exemple, du césium peut être déposé en premier lieu, et il peut être suivi de la formation simultanée ou successive d'un dépôt d'argent et d'un ou plusieurs autres métaux alcalins, ou bien le ou les autres métaux alcalins peuvent être déposés en premier lieu et leur dépôt peut être suivi de la déposition simultanée ou successive d'argent et de césium.

L'imprégnation du support du catalyseur est effectuée au moyen d'une ou plusieurs solutions contenant de l'argent et des composés de métaux alcalins conformément à des procédés bien connus pour la formation simultanée ou successive de dépôts. Pour la formation de dépôts simultanés, après l'imprégnation, le support imprégné est traité par chauffage ou chimiquement afin de réduire le composé d'argent en argent métallique et de déposer les métaux alcalins sur les surfaces du catalyseur. Pour la formation de dépôts successifs, le support est initialement imprégné d'argent ou de métal alcalin (selon la séquence utilisée), puis il est traité à la chaleur ou chimiquement comme décrit ci-dessus. Cette opération est suivie d'une seconde étape d'imprégnation et d'un traitement thermique ou chimique correspondant pour produire le catalyseur prêt à l'emploi contenant de l'argent et des métaux alcalins.

La solution d'argent utilisée pour imprégner le support est formée d'un sel ou composé d'argent dans un solvant ou un agent complexant/solubilisant, comme les solutions d'argent décrites dans l'art antérieur. Le sel d'argent particulier que l'on utilise n'est pas déterminant et peut être choisi, par exemple, entre le nitrate d'argent, l'oxyde d'argent ou des carboxylates d'argent tels que l'acétate, l'oxalate, le citrate, le phtalate, le lactate, le propionate, le butyrate et des sels d'acides gras supérieurs d'argent.

On peut utiliser une grande variété de solvants ou d'agents complexants/solubilisants pour solubiliser l'argent à la concentration désirée dans le milieu d'imprégnation. Parmi ceux qui sont considérés dans l'art antérieur comme étant aptes à être utilisés à cette fin, on mentionne l'acide lactique (brevets des Etats-Unis d'Amérique

N° 2 477 435 et N° 3 501 417) ; l'ammoniaque (brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 463 228) ; des alcools tels que l'éthylène-glycol (brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 2 825 701 et N° 3 563 914) ; et des amines et des mélanges aqueux d'amines (brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 2 459 896, N° 3 563 914, N° 3 702 259 et N° 4 097 414).

Des exemples convenables de sels de métaux alcalins comprennent les sels qui sont solubles dans le solvant ou l'agent solubilisant particulier que l'on utilise. En conséquence, on peut utiliser des sels inorganiques ou organiques de métaux alcalins tels que nitrates, halogénures, hydroxydes, sulfates et carboxylates. Lorsqu'il est déposé en même temps que l'argent, le sel de métal alcalin que l'on utilise est de préférence un sel qui ne réagit pas avec le sel d'argent en solution, de manière à éviter une précipitation prématurée de l'argent dans la solution. Ainsi, par exemple, des halogénures de métaux alcalins sont de préférence à éviter en solution dans l'acide lactique parce qu'ils réagissent avec les ions argent qui s'y trouvent.

Après l'imprégnation du support de catalyseur avec les sels d'argent et de métaux alcalins, les particules imprégnées du support sont séparées de toute solution ou suspension non absorbée restante. On effectue avantageusement cette opération en laissant s'égoutter le milieu d'imprégnation en excès ou bien, à titre de variante, en utilisant des techniques de séparation telles qu'une filtration ou une centrifugation. Le support imprégné est ensuite généralement traité à la chaleur (par exemple par grillage) pour effectuer la décomposition et la réduction du sel d'argent en argent métallique et la déposition de l'ion de métal alcalin. Ce grillage peut être effectué à une température d'environ 100 à 900°C, de préférence de 200 à 700°C pendant une période suffisante pour transformer sensiblement la totalité du sel d'argent en argent métallique. Généralement, la durée désirée de réduction est d'autant plus courte que la température est plus haute. Par exemple, à une température d'environ 400 à 900°C, la réduction peut être accomplie en une période d'environ 1 à 5 minutes. Bien qu'une



large plage de périodes de chauffage ait été suggérée dans l'art antérieur pour le traitement thermique du support imprégné (le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 563 914 suggère un chauffage pendant moins de 300 secondes pour sécher mais non pour réduire par grillage le catalyseur ; le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 702 259 préconise un chauffage pendant 2 à 8 heures à une température de 100 à 375°C pour réduire le sel d'argent contenu dans le catalyseur ; et le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 962 136 suggère un chauffage de 0,5 à 8 heures dans la même plage de températures), il suffit simplement que la durée de réduction soit mise en corrélation avec la température afin d'effectuer une réduction sensiblement totale du sel d'argent en métal. Un programme de chauffage continu ou échelonné peut être utilisé à cette fin.

Le traitement thermique est de préférence conduit dans l'air, mais une atmosphère d'azote ou d'anhydride carbonique peut aussi être utilisée. L'appareillage choisi pour ce traitement thermique peut renfermer une atmosphère statique ou mobile de ces gaz pour la conduite de la réduction.

La grosseur des particules de l'argent métallique déposé sur le support est fonction du procédé adopté pour la préparation du catalyseur. Par conséquent, le choix particulier du solvant et/ou de l'agent complexant, du sel d'argent, des conditions du traitement thermique et du support du catalyseur peut affecter, à des degrés variables, le diamètre des particules résultantes d'argent. Pour des supports d'intérêt général pour la production d'oxyde d'éthylène, on obtient ordinairement une distribution des diamètres des particules d'argent de 0,05 à 2,0 micromètres. Toutefois, l'influence du diamètre des particules du catalyseur à l'argent sur l'efficacité de ce catalyseur dans la production d'oxyde d'éthylène n'est pas entièrement élucidée. Attendu qu'il est connu que les particules d'argent émigrent à la surface du catalyseur lorsque ce dernier est utilisé dans la réaction catalytique entraînant une nette modification de leur diamètre et de leur forme, le diamètre

des particules d'argent ne peut pas être un facteur important influençant la performance catalytique.

Le support du catalyseur utilisé dans la mise en oeuvre de l'invention peut être choisi parmi des matières réfractaires poreuses classiques qui sont essentiellement inertes envers l'éthylène, l'oxyde d'éthylène et d'autres corps réactionnels et produits dans les conditions de la réaction. Ces matières sont généralement qualifiées de "macroporeuses" et consistent en matières poreuses dont les surfaces spécifiques sont inférieures à $10 \text{ m}^2/\text{g}$ de support, de préférence inférieures à $1 \text{ m}^2/\text{g}$. La surface spécifique est mesurée par la méthode "B.E.T." classique décrite par S. Brunauer, P. Emmet et E. Teller dans "J. Am. Chem. Soc.", volume 60, pages 309-316 (1938). Elles sont en outre caractérisées par des volumes de pores allant d'environ 0,15 à 0,8 cm^3/g , de préférence d'environ 0,2 à 0,6 cm^3/g . Les volumes des pores peuvent être mesurés par les techniques classiques de porosimétrie au mercure ou d'absorption d'eau. Des diamètres moyens des pores pour les supports décrits ci-dessus se situent entre environ 0,01 et 100 micromètres, une plage très appréciée allant d'environ 0,5 à 50 micromètres.

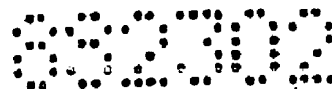
De préférence, le support ne doit pas contenir d'ions susceptibles d'échange avec les métaux alcalins incorporés au catalyseur, soit dans la préparation du catalyseur, soit au cours de son utilisation, afin de ne pas désorganiser la quantité de métal alcalin qui offre le synergisme souhaité. Si le support renferme un tel ion, cet ion doit être éliminé par des techniques chimiques classiques, par exemple par lixiviation. En outre, si le support renferme une quantité de métal alcalin qui peut être transportée vers l'argent en sorte que l'association synergique est désorganisée, le support doit être traité de manière à éliminer ce métal alcalin en excès, ou bien la quantité de métal alcalin fournie au catalyseur doit être inférieure à la quantité synergique, en permettant ainsi au métal alcalin transporté d'exercer le degré de synergisme désiré.

La composition chimique du support n'est pas très déterminante. Les supports peuvent être composés, par exemple



d'alpha-alumine, de carbure de silicium, de bioxyde de silicium, d'oxyde de zirconium, de magnésie et de diverses argiles. En général, on donne la préférence à des matières à base d'alpha-alumine. Ces matières à base d'alpha-alumine peuvent être d'une très grande pureté, c'est-à-dire qu'elles peuvent contenir plus de 98 % en poids d'alpha-alumine, les autres composants étant la silice, des oxydes de métaux alcalins (par exemple l'oxyde de sodium) et des traces d'autres impuretés métalliques et non métalliques, ou bien elles peuvent avoir une plus faible pureté, c'est-à-dire qu'elles peuvent contenir environ 80 % en poids d'alpha-alumine, le reste consistant en un mélange de bioxyde de silicium, de divers oxydes de métaux alcalins, d'oxydes de métaux alcalino-terreux, d'oxyde de fer et d'autres oxydes métalliques et non métalliques. Les supports de moindre pureté sont formulés de manière qu'ils soient inertes dans les conditions de préparation et de réaction du catalyseur. On dispose dans le commerce d'une grande variété de ces supports. Ces derniers peuvent se présenter sous la forme de pastilles, de particules extrudées, de sphères, d'anneaux, etc. Le diamètre des particules des supports peut varier d'environ 1,59 à 12,7 mm. On choisit le diamètre des particules de support de manière qu'il concorde avec le type de réacteur que l'on utilise. Généralement, pour des applications dans des réacteurs à lit fixe, on a constaté que des diamètres compris dans la plage de 3,17 à 9,52 mm conviennent le mieux dans le réacteur tubulaire classique utilisé dans des opérations industrielles.

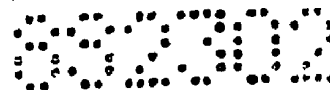
Les catalyseurs à l'argent de l'invention sont particulièrement avantageux à utiliser dans la production d'oxyde d'éthylène par oxydation en phase vapeur d'éthylène avec l'oxygène moléculaire. Les conditions réactionnelles de conduite de la réaction d'oxydation sont bien connues et ont été décrites en détail dans l'art antérieur. Il s'agit des conditions réactionnelles telles que la température, la pression, la durée de contact, la concentration des corps réactionnels, la nature des diluants (par exemple azote, méthane et CO_2), les inhibiteurs (par exemple le dichlor-



éthylène), etc. En outre, l'homme de l'art peut déterminer sans difficulté s'il y a avantage à recycler la charge n'ayant pas réagi ou à utiliser un dispositif à passage direct ou à utiliser des réactions successives pour accroître le taux de transformation de l'éthylène en utilisant des réacteurs disposés en série. Le mode opératoire particulier que l'on choisit est habituellement dicté par les considérations d'ordre économique concernant le procédé.

En général, le procédé est mis en oeuvre par introduction continue d'un courant de la charge contenant de l'éthylène et de l'oxygène dans un réacteur renfermant un catalyseur, à une température d'environ 200 à 300°C et à une pression qui peut varier de 0,1 à environ 3 MPa selon la vitesse massique et la productivité que l'on désire. Dans des réacteurs à grande capacité, les durées de contact sont généralement de l'ordre d'environ 1 à 5 secondes. De l'oxygène peut être fourni à la réaction dans un courant contenant de l'oxygène, tel que de l'air, ou sous la forme d'oxygène du commerce. L'oxyde d'éthylène obtenu est séparé des produits réactionnels et recueilli par des procédés classiques.

Les catalyseurs indiqués sur les tableaux ci-après ont tous été évalués à des fins de comparaison dans des conditions expérimentales classiques, en utilisant des autoclaves "Magnetdrive" à contre-courant, agités par le fond, comme représenté sur la figure 2 de l'article de J. M. Berty intitulé "Reactor for Vapor Phase-Catalytic Studies", paru dans Chemical Engineering Progress, volume 70, N° 5, pages 78-84, 1974. On a fait fonctionner le réacteur au taux de 1,0 mole % d'oxyde d'éthylène dans le gaz sortant, dans les conditions classiques d'admission suivantes :



	<u>Composant</u>	<u>Moles %</u>
	Oxygène	0,6
	Ethylène	8,0
	Ethane	0,50
5	Anhydride carbonique	6,5
	Azote	Proportion restante de gaz
	Parties par million de chlorure d'éthylène	= 7,5

10 La pression manométrique a été maintenue à une
valeur constante de 1,92 MPa et le débit total sortant a été
maintenu à une valeur de $0,64 \text{ m}^3$ dans des conditions normales
de température et de pression, c'est-à-dire à une température
de 0°C et à une pression de 10^5 Pa . La concentration en oxyde
15 d'éthylène dans le courant sortant a été maintenue à 1,0 %
par réglage de la température de réaction. Ainsi, la tempé-
rature ($^\circ\text{C}$) et le rendement du catalyseur sont obtenus comme
réponses définissant la performance du catalyseur.

20 Une méthode normale d'essai du catalyseur
comprend les étapes suivantes :

1. On charge 80 cm^3 de catalyseur dans un auto-
clave à contre-courant. On mesure le volume de catalyseur
dans une éprouvette graduée de diamètre intérieur égal à
25,4 mm en tapant légèrement l'éprouvette plusieurs fois pour
25 tasser correctement le catalyseur. On note le poids de
catalyseur.

2. L'autoclave à contre-courant est chauffé
approximativement à la température de réaction dans un
courant d'azote de $0,56 \text{ m}^3/\text{h}$, le ventilateur tournant à
30 1500 tr/min. On interrompt ensuite le passage de l'azote et
on introduit dans le réacteur le courant de charge défini ci-
dessus. On ajuste à $0,56 \text{ m}^3/\text{h}$ le débit du courant total de
gaz sortant. On ajuste la température pendant les quelques
heures qui suivent de manière que la concentration en oxyde
35 d'éthylène dans le gaz sortant soit approximativement égale à
1,0 %.

3. On surveille la concentration en oxyde dans le
courant sortant pendant les 4 à 6 jours qui suivent pour
s'assurer que le catalyseur a atteint sa performance maximale

000000

en régime permanent. On ajuste périodiquement la température de manière que le courant sortant renferme 1 % d'oxyde. On obtient ainsi la sélectivité du catalyseur envers l'oxyde d'éthylène et la température.

- 5 L'écart-type d'un seul résultat d'essai indiquant le rendement du catalyseur conformément à la méthode décrite ci-dessus est de 0,7 pour 100 unités de rendement.

- 10 Les tableaux II à VI ci-dessous récapitulent les résultats d'essai obtenus avec des catalyseurs à l'argent en l'absence d'additifs et avec les catalyseurs contenant du césium en association avec un ou plusieurs métaux alcalins choisis entre le lithium, le sodium, le potassium et le rubidium. On a effectué des essais en utilisant divers supports
- 15 de catalyseur et en choisissant divers modes de préparation. Les catalyseurs qui ont été préparés par le même procédé de préparation sur un support similaire sont identifiés sur les tableaux par un numéro commun.

TABLEAU II

Essai	Ag, % en coids	Cs, % en coids	K, % en coids	Rende- ment %	Tempé- rature (°C)
1 A	11,15	0,00479	0,0000	71,7	256
1 B	11,15	0,00477	0,00158	73,9	256
1 C	10,89	0,00461	0,00450	75,4	256
1 D	10,41	0,0000	0,0000	65,4	263
1 E	10,50	0,0000	0,00623	69,9	262
1 F	10,93	0,0000	0,0123	73,3	262
1 G	10,90	0,0000	0,0210	65,6	262
1 H	11,04	0,00941	0,0000	75,6	256
1 I	11,06	0,00942	0,00313	75,9	253
1 J	10,92	0,0186	0,0000	73,1	253
1 K	11,26	0,0191	0,00633	72,0	253
1 L	8,04	0,004	0,008	76,0	269,3
1 M	7,84	--	0,0076	75,0	263,6
1 N	8,28	0,0041	--	73,8	258,3
1 O	8,07	--	--	67,3	260,0
1 P	14,97	--	--	65,7	252,5
1 Q	15,15	0,00405	--	72,6	252,0
1 R	14,80	--	0,0079	75,5	255,5
1 S	15,10	0,004	0,0051	77,9	255,6
2 A	17,4	0,000	0,093	73,5	275
2 B	16,6	0,0044	0,088	74,7	279
2 C	16,5	0,0085	0,089	74,2	275
2 D	17,3	0,000	0,000	66-67*	284-295
2 E	17,0	0,0044	0,0016	70,8	276
2 F	15,7	0,0044	0,069	74,1	250
2 G	16,5	0,0092	0,0028	72,2	275
2 H	16,5	0,0092	0,086	73,2	267

* Par suite d'une désactivation rapide de ce catalyseur, on indique les performances respectives initiale et finale.



Les essais 1B et 1C démontrent le synergisme obtenu avec des catalyseurs à l'argent renfermant des mélanges de césium et de potassium conformément à l'invention, comparativement au catalyseur additionné de "césium seulement" indiqué en 1A, qui renferme essentiellement la même concentration d'argent et de césium mais qui ne contient pas de potassium. L'expression "césium seulement" utilisée dans le présent mémoire désigne un catalyseur dans lequel le césium constitue le seul métal alcalin déposé sur le support.

Les expressions "potassium seulement", "lithium seulement" et "sodium seulement" ont les définitions correspondantes pour les catalyseurs respectifs. Ainsi, le rendement obtenu avec une association de métaux alcalins dans l'essai 1B est supérieur d'environ 2 % à celui qui a été obtenu avec le catalyseur correspondant, contenant du césium seulement, de l'essai 1A. L'addition subséquente de potassium depuis un taux de 0,00158 % (exemple 1B) jusqu'à un taux de 0,0045 % de potassium (essai 1C), tout en maintenant essentiellement constantes les concentrations en Ag et Cs, permet une amélioration encore plus grande de l'efficacité par rapport à 1A, à savoir une amélioration d'environ 3,7 %. Le catalyseur de l'essai 1D ne contenait pas de césium ou de potassium et a donné un rendement relativement faible de 68,4 %. Les essais 1E, F et G démontrent que les catalyseurs au "potassium seulement" qui renferment essentiellement la même quantité d'argent que les catalyseurs 1B et 1C atteignent une sélectivité ne dépassant pas 73,3 %, ce qui est très inférieur à la sélectivité que l'on obtient avec les catalyseurs des essais 1B et 1C renfermant des mélanges de césium et de potassium. Il y a lieu de remarquer également que les catalyseurs (1B et 1C) de l'invention ont non seulement un plus grand rendement, mais fonctionnent à de plus basses températures que les catalyseurs (1E, 1F et 1G) contenant du potassium seulement, ce qui est l'indice d'une plus grande activité catalytique. Bien que le catalyseur (1A) contenant du césium seulement fonctionne à une température aussi basse que les catalyseurs 1B et 1C, il a un rendement sensiblement plus faible.

Le catalyseur de l'essai 1H est un catalyseur au césium seulement, contenant une concentration en Cs à peu près double de celle des catalyseurs 1A, 1B et 1C. L'addition de 0,0031 % de potassium à un catalyseur d'une telle composition produit une amélioration de rendement de plus de 1 % comme indiqué dans l'exemple 1.

Les essais 1J et 1K illustrent une association non synergique de Cs et K. Ainsi, l'addition de K au catalyseur au césium seulement de l'essai 1J contenant environ 11 % de Ag et ayant une concentration relativement forte en Cs de 0,0186 % donne un catalyseur (1K) ayant un plus faible rendement et une plus haute température de travail. Cela signifie que l'association de K et Cs dans l'essai 1K ne produit pas d'effet synergique. Par conséquent, ce mélange de césium et de potassium n'est pas conforme à la présente invention.

Les essais 1L à 1O démontrent le synergisme de la présente invention pour des catalyseurs renfermant environ 8 % d'argent. Le rendement du catalyseur 1L qui contient un mélange synergique de césium et de potassium est supérieur de 1 % à celui du catalyseur de l'essai 1M contenant du potassium seulement, et dépasse de plus de 2 % le rendement du catalyseur de l'essai 1N contenant du césium seulement. Le catalyseur à l'argent de l'essai 1O qui ne renferme pas de césium ni de potassium atteint un rendement inférieur de près de 9 % à celui du catalyseur de l'essai 1L.

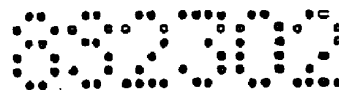
Les essais 1P à 1S démontrent le synergisme de la présente invention pour un catalyseur contenant environ 15 % d'argent. L'efficacité du catalyseur 1S qui contient un mélange synergique de césium et de potassium dépasse de plus de 5 % l'efficacité du catalyseur de l'essai 1Q contenant du césium seulement, renfermant la quantité respective de césium dans le mélange en question, et est supérieure d'environ 2,5 % à l'efficacité du catalyseur de l'essai 1R contenant du potassium seulement, qui renferme la quantité respective de potassium dans le mélange indiqué. Le catalyseur de l'essai 1P qui ne renferme pas d'additifs atteint un rendement inférieur d'environ 11 % à celui du catalyseur de l'essai 1S.

Les essais 2B et 2C font ressortir les rendements que l'on obtient avec des mélanges potassium-césium pour un catalyseur renfermant environ 17 % d'argent, comparativement au catalyseur de l'essai 2A contenant du potassium seulement.

5 L'addition de 0,0044 % de césium dans l'essai 2B donne un rendement amélioré de 74,7 %, comparé au rendement de 73,5 % que l'on obtient dans l'essai 2A. Le catalyseur à l'argent de l'essai 2D qui ne porte pas de métal alcalin déposé sur le support est indiqué sur le tableau à des fins de comparaison.

10 Une comparaison des essais 2E et 2F montre que lorsque la concentration en potassium est portée de 0,0016 % à 0,069 % cependant que la concentration en césium est maintenue constante, on obtient une amélioration du rendement de plus de 3 %. De même, une comparaison des essais 2G et 2H
15 démontre que lorsque la concentration en potassium est élevée cependant que les taux d'argent et de césium sont maintenus constants, il en résulte une amélioration de rendement de 1 %.

On a préparé trois catalyseurs contenant 7 %
20 d'argent, renfermant la concentration optimale en césium comme déterminé d'après le Modèle d'Efficacité ci-dessus, obtenu d'après un ensemble établi d'essais. Les catalyseurs (essais 3A, 3B et 3C) contenaient tous environ 7,0 % en poids d'argent et 0,00906 % en poids de césium, le potassium étant
25 absent. Pour démontrer le fonctionnement du Modèle d'Efficacité, on a préparé trois autres catalyseurs (essais 3D, 3E et 3F) contenant chacun environ 7,0 % d'argent, 0,00906 % de césium et 0,004 % de potassium. La différence de comportement entre les catalyseurs au césium et au potassium
30 et les catalyseurs contenant du césium seulement peut être prévue d'après le Modèle d'Efficacité à une valeur d'environ 0,6 %, en unités de rendement. Comme indiqué ci-dessous sur le tableau III, la différence réelle observée dans le comportement a été trouvée égale à 0,7 %, ce qui est considéré
35 comme reflétant la concordance avec la prévision du Modèle d'Efficacité. L'essai 3G donne l'efficacité d'un catalyseur au potassium seulement renfermant de l'argent et du potassium à la même concentration que les catalyseurs des essais 3D, 3E



et 3F, ce qui démontre donc le synergisme obtenu avec l'association césium-potassium.

TABLEAU III

Catalyseurs au césium seulement :

5	<u>7,0 % d'argent, 0,00906 % de césium</u>		
	<u>Essai</u>	<u>Efficacité, %</u>	<u>T, °C</u>
	3A	75,4	263,9
	3B	75,7	261,4
	3C	75,4	266,1

10 Moyenne : $75,5 \pm 0,17 \%$

Catalyseurs au césium plus potassium :

	<u>7,0 % d'argent, 0,00906 % de césium, 0,004 % de potassium</u>		
	3D	76,0	271,4
	3E	76,1	271,5
15	3F	76,4	270,9

Moyenne : $76,2 \pm 0,21 \%$

Catalyseur au potassium seulement :

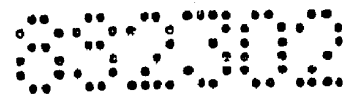
7,0 % d'argent, 0,0040 % de potassium

20	3G	72,8	265,3
----	----	------	-------

* Ces valeurs reflètent les écarts-types

Le tableau IV ci-dessous démontre le synergisme obtenu avec un mélange de césium et de lithium (essai 4C) par rapport au catalyseur correspondant de l'essai 4A contenant du césium seulement et au catalyseur correspondant de l'essai 4B contenant du lithium seulement. Ainsi, le catalyseur de l'essai 4C a une efficacité supérieure d'environ 10 % à celle du catalyseur de l'essai 4B au lithium seulement, et supérieure d'environ 3,5 % à celle du catalyseur de l'essai 4A au césium seulement.

L'essai 4D démontre que lorsque la concentration en lithium du catalyseur 4C a été multipliée par dix environ, l'efficacité résultante a été réduite de plus de 3 %. Toutefois, une comparaison des catalyseurs 4D et 4E montre que l'efficacité obtenue avec le catalyseur 4D est élevée

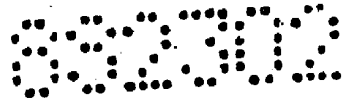


lorsque la concentration en césium passe de 0,0053 % à 0,0300 %. Il y a lieu de remarquer que le catalyseur de l'essai 4G au césium seulement (correspondant à la concentration en césium de l'essai 4E) a été inactif ; en fait, à
5 cette concentration en césium, il n'y a pas eu de production d'oxyde d'éthylène. Toutefois, l'association de cette concentration en césium avec 0,0300 % de lithium a donné un catalyseur très actif (4E). De même, le catalyseur de l'essai 4F au lithium seulement (correspondant à la concentration en
10 lithium de l'essai (4E) a donné un rendement relativement faible de 65,4 %. Par conséquent, le synergisme obtenu dans le catalyseur 4E est souligné par le net contraste de son efficacité par rapport aux résultats médiocres obtenus avec les catalyseurs 4F et 4G.

TABLEAU IV
Catalyseurs contenant des associations synergiques d'argent, de césium
et de lithium

<u>N° de l'essai</u>	<u>Ag, % en poids</u>	<u>Cs, % en poids</u>	<u>Li, % en poids</u>	<u>Efficacité, %</u>	<u>Température, (°C)</u>
4A	12,8	0,0052	0,000	72,6	257
4B	13,1	0,000	0,0030	65,9	267
4C	12,8	0,0052	0,0030	76,0	257
4D	13,1	0,0053	0,0302	72,8	258
4E	13,0	0,0300	0,0300	78,6	258
4F	13,	0,000	0,0300	65,4	268
4G	13,0	0,0300	0,000	Inactif *	

* Aucune quantité mesurable d'oxyde d'éthylène n'a été produite.



Le tableau V ci-dessous démontre le synergisme obtenu avec le catalyseur de l'essai 5C par rapport au catalyseur de l'essai 5A correspondant contenant du césium seulement et au catalyseur de l'essai 5B correspondant contenant du sodium seulement. Ainsi, le catalyseur de l'essai 5C a une efficacité supérieure de 6 % à celle du catalyseur de l'essai 5A contenant du césium seulement et supérieure de 7,2 % à l'efficacité du catalyseur de l'essai 5B contenant du sodium seulement. L'essai 5D démontre que l'utilisation d'une concentration en sodium dix fois plus forte par rapport à celle du catalyseur de l'essai 5C a pour effet d'abaisser l'efficacité du catalyseur.

TABEAU V

Catalyseurs contenant des associations synergiques d'argent,
de césium et de sodium

<u>N° de l'essai</u>	<u>Ag, % en poids</u>	<u>Cs, % en poids</u>	<u>Na, % en poids</u>	<u>Rendement %</u>	<u>Température (°C)</u>
5A	12,8	0,005	0,000	72,6	257
5B	13,0	0,000	0,010	71,4	259
5C	13,0	0,005	0,010	78,6	251
5D	12,4	0,005	0,100	77,6	263



Le tableau VI suivant démontre le synergisme obtenu avec un catalyseur contenant de l'argent et du césium en association avec du potassium, du sodium et du lithium, comme indiqué dans l'essai 6A. La présence d'ion chlorure aux concentrations indiquées pour les catalyseurs des essais 6A, 6B et 6C indique qu'au moins une portion des sels de métaux alcalins utilisés dans la préparation des catalyseurs se présente sous la forme de chlorures. Le rendement obtenu avec l'association synergique de l'essai 6A a été supérieur d'environ 1,2 % au rendement du catalyseur correspondant de l'essai 6C contenant du césium seulement, et supérieur d'environ 9 % à l'association correspondante de potassium, sodium et lithium du catalyseur de l'essai 6B.

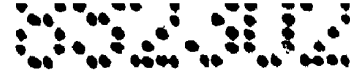
TABEAU VI

Catalyseur contenant une association synergique d'argent,
de césium, de potassium, de sodium et de lithium.

N° de l'essai	AG, % en poids 13,1	Cs, % en poids 0,0132	K, % en poids 0,001	Na, % en poids 0,002	Li, % en poids 0,006	Cl, % en poids 0,0137	Efficac- ité %	Température, (°C)
6A							78,4*	262
6B	13,0	0,000	0,001	0,002	0,006	0,0137	69,4	267
6C	13,1	0,0132	0,000	0,000	0,000	0,0035	77,2	265

* Le rendement représente la moyenne de deux essais.

00000



Les catalyseurs de l'invention peuvent être préparés avec divers supports et selon divers modes de préparation. Le synergisme défini qui peut être obtenu avec des associations de césium et des autres métaux alcalins n'est pas limité par exemple au type particulier ou à la composition chimique particulière du support de catalyseur, à la séquence particulière de formation des dépôts d'argent et de métaux alcalins ou à une classe spéciale de solvants ou d'agents solubilisants utilisés dans le procédé de préparation.

Les exemples suivants, donnés à titre non limitatif, décrivent des modes opératoires illustrant les procédés et les supports que l'on utilise dans la préparation des catalyseurs conformes à l'invention.

Exemple 1

Le catalyseur contenant 11,14 % en poids d'argent, 0,0047 % en poids de césium et 0,00158 % en poids de potassium est préparé de la manière décrite ci-après sur un support d'alpha-alumine "A" ayant la composition chimique et les propriétés physiques suivantes :



Composition chimique du support "A"

	Alpha-alumine	98,5 % en poids
	Bioxyde de silicium	0,74 % en poids
5	Oxyde de calcium	0,22 % en poids
	Oxyde de sodium	0,16 % en poids
	Oxyde ferrique	0,14 % en poids
	Oxyde de potassium	0,04 % en poids
	Oxyde de magnésium	0,03 % en poids

10

Propriétés physiques du support "A"

	Surface spécifique (1)	environ 0,3 m ² /g
	Volume des pores (2) (ou absorption d'eau)	environ 0,50 cm ³ /g
15	Densité en place (3)	0,70 g/ml
	Diamètre moyen des pores (4)	21 micromètres

20 Distribution de diamètre des pores, volume total des pores, % (4)

	Diamètre des pores, micromètres	Volume total des pores, %
25	0,1 - 1,0	1,5
	1,0 - 10,0	38,5
	10,0 - 30,0	20,0
	30 - 100	32,0
30	> 100	8,0

(1) Méthode de mesure décrite dans "Adsorption, Surface Area and Porosity", S.J. Gregg et K.S.W. Sing, Academic Press (1967), pages 316-321.

35 (2) Méthode de mesure décrite dans la norme ASTM C20-46.

(3) Valeur calculée sur la base de la mesure classique du poids du support dans un récipient de volume connu.

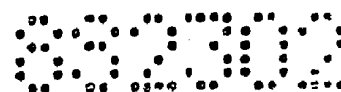
(4) Méthode de mesure décrite dans "Application of Mercury Penetration to Materials Analysis", C.Orr Jr., Powder Technology, volume 3, pages 117-123 (1970).



Le support "A" a été imprégné sous vide de la manière décrite ci-après avec une solution de sels d'argent et de métaux alcalins. La solution d'imprégnation a été préparée à une concentration choisie de manière que le catalyseur final contienne les quantités désirées d'argent, de césium et de potassium. La concentration désirée d'argent, de césium et de potassium en solution pour le support donné est calculée à partir de la densité en place (grammes/cm³) et du volume des pores du support, qui sont des paramètres connus ou que l'on détermine aisément. Si l'on suppose que la totalité de l'argent contenu dans la solution d'imprégnation que renferment les pores du support est déposée sur le support, il faut environ 21 % en poids d'argent en solution pour préparer un catalyseur portant environ 11 % en poids d'argent. La concentration désirée de métal alcalin dans la solution s'obtient en divisant la concentration de l'argent en solution par le rapport de l'argent au césium ou au potassium que le catalyseur fini doit contenir. Ainsi, pour obtenir 11,0 % en poids d'argent et 0,0047 % en poids de césium, le rapport est égal à environ 2330 et la concentration désirée en césium dans la solution est de 0,009 % en poids. De la même manière, on trouve par le calcul une concentration du potassium en solution de 0,003 % en poids. La solution contenant les concentrations désirées en argent et en métaux alcalins a été préparée de la manière décrite ci-après :

Préparation de la solution d'imprégnation

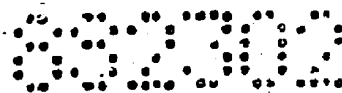
On mélange 80,16 g d'éthylènediamine (de haute pureté) avec 176 g d'eau distillée. On ajoute ensuite lentement à la solution, à la température ambiante (23°C), en agitant continuellement, 60,06 g d'acide oxalique anhydre (de qualité "réactif"). Pendant cette addition d'acide oxalique, la température de la solution s'élève à environ 40°C en raison de la réaction exothermique. On ajoute ensuite 147,25 g d'oxyde d'argent en poudre (Handy and Harmon, 850 Third Avenue, New York, N.Y. 10022) à la solution aqueuse de diamine et d'acide oxalique. Enfin, on ajoute pour achever la dissolution 29,30 g de mono-éthanolamine, 13,26 g de



solution aqueuse de césium sous la forme de l'hydroxyde (0,00444 g de césium/ml de solution ou 0,0589 g de césium), 34,28 g de solution aqueuse de potassium sous la forme de carbonate (0,0005669 g de potassium/ml de solution, soit 0,0194 g de potassium) et 120,6 g d'eau distillée. On filtre la solution et on recueille 0,9 g d'argent non dissous. Le poids spécifique de la solution résultante est d'environ 1,328 g/ml.

Préparation du catalyseur

On imprègne 125 g de support "A" dans un récipient cylindrique en verre de 30,48 cm de longueur sur 5,08 cm de diamètre intérieur, équipé d'un bras latéral et de robinets convenables permettant l'imprégnation du support sous vide. Une ampoule à brome de 500 ml destinée à contenir la solution d'imprégnation est insérée par un bouchon de caoutchouc à la partie supérieure du récipient d'imprégnation. Ce dernier contenant le support est vidé d'air sous pression d'environ 53,8 mm de mercure pendant environ 20 minutes, puis la solution d'imprégnation est ajoutée lentement au support par ouverture du robinet entre l'ampoule à brome et le récipient d'imprégnation, jusqu'à ce que le support soit totalement immergé dans la solution, la pression dans le récipient étant maintenue à environ 50,8 mm de mercure. Après l'addition de la solution, le récipient est ouvert à l'atmosphère pour rétablir la pression atmosphérique, le support restant ensuite immergé dans la solution d'imprégnation dans les conditions ambiantes pendant environ 1 heure, puis il est égoutté pour chasser la solution en excès pendant environ 30 minutes. Le support imprégné est ensuite traité à la chaleur comme indiqué ci-après pour effectuer la réduction du sel d'argent et la déposition d'ions césium et potassium à la surface du catalyseur. Le support imprégné est étalé en une couche unique sur une courroie sans fin en acier inoxydable de 6,57 cm de largeur (disposée en hélice) et transporté dans une zone de chauffage en carré de 5,08 x 5,08 cm pendant 2,5 minutes, la zone de chauffage étant maintenue à 500°C par passage d'air chaud en courant ascendant à travers la courroie et autour des parti-



cules de catalyseur à un débit de $7,51 \text{ m}^3/\text{h}$. L'air chaud est engendré par passage dans un conduit en acier inoxydable de 1,52 m de longueur sur 5,08 cm de diamètre intérieur, qui est chauffé extérieurement par un four électrique (four tubulaire de marque déposée "Lindberg" de 6,35 cm de diamètre intérieur, à zone de chauffage de 0,51 m de longueur) capable de délivrer 5400 watts. L'air chauffé dans le conduit est déchargé depuis un orifice de 5,08 cm x 5,08 cm prévu à cet effet jusqu'au-dessous de la courroie mobile transportant le support de catalyseur. Après grillage dans la zone de chauffage, le catalyseur fini est pesé et, d'après le gain de poids du support et les rapports connus de l'argent au césium et au potassium dans la solution d'imprégnation, on trouve par le calcul qu'il contient 11,14 % en poids d'argent, 0,00477 % en poids de césium et 0,00158 % en poids de potassium. Par l'analyse chimique décrite ci-dessous, on trouve que ce catalyseur contient 10,88 % d'argent, ce qui concorde étroitement avec la valeur calculée.

L'analyse de l'argent a été effectuée comme indiqué par la méthode suivante : un échantillon d'environ 50 g de catalyseur est transformé en poudre dans un broyeur et 10 g de l'échantillon en poudre sont pesés au dixième de milligramme. L'argent, (le césium, etc.) contenu dans l'échantillon de catalyseur est dissous dans une solution chaude (80°C) d'acide nitrique à 50 % en volume. Les particules insolubles d'alumine sont filtrées et lavées à l'eau distillée pour éliminer tous les nitrates d'Ag, Cs, etc. qui y adhèrent. Le volume de cette solution est ajusté à 250 ml dans une fiole jaugée, au moyen d'eau distillée. Une portion aliquote de 25 ml de cette solution est titrée conformément aux méthodes classiques en utilisant une solution décimale de thiocyanate d'ammonium et du nitrate ferrique comme indicateur. La quantité d'argent ainsi déterminée dans 250 ml de solution est alors utilisée pour calculer le pourcentage en poids d'argent dans l'échantillon de catalyseur.

Les concentrations en argent et en métaux alcalins pour tous les catalyseurs décrits dans le présent mémoire sont des valeurs calculées comme indiqué ci-dessus.

Exemple 2

Un catalyseur contenant 16,6 g en poids d'argent, 0,0044 g en poids de césium et 0,088 g en poids de potassium est préparé de la manière décrite ci-après sur un support "B" présentant les caractéristiques suivantes :

5

Composition chimique du support "P"

5	Alpha-alumine	86,0 % en poids
	Bioxyde de silicium	11,8 % en poids
	Oxyde de calcium	0,24 % en poids
	Oxyde de sodium	0,69 % en poids
	Oxyde ferrique	0,30 % en poids
	Oxyde de potassium	0,54 % en poids
	Oxyde de titane	0,34 % en poids

10

Propriétés physiques du support "B"

15	Surface spécifique (1)	0,10 m ² /g
	Volume des pores (2) (ou absorption d'eau)	0,40 cm ³ /g
	Densité en place (3)	0,72 g/ml
	Diamètre moyen des pores (4)	22 micromètres

Distribution de diamètre des pores (4)

20

25	Diamètre des pores, micromètres	Volume total des pores, %
25	0,1 - 1,0	0,0
	1,0 - 10,0	12
	10,0 - 30	55
	30 - 100	33
	>100	0,0

30 (1) Méthode de mesure décrite dans "Adsorption, Surface Area and Porosity", S.J. Gregg et K.S.W. Sing, Academic Press (1967), pages 316-321.

(2) Méthode de mesure décrite dans la norme ASTM C20-46.

(3) Valeur calculée sur la base de la mesure classique du poids du support dans un récipient de volume connu.

35

(4) Méthode de mesure décrite dans "Application of Mercury Penetration to Materials Analysis", C.Orr Jr., Powder Technology, volume 3, pages 117-123 (1970).

Le mode de préparation comprend les étapes suivantes :

5 (1) On chauffe 333,5 g d'acide lactique (à 88 % dans l'eau) à environ 75°C et on ajoute à l'acide lactique chauffé, en agitant la solution, 1,44 g de K_2CO_3 et 4,86 g de solution aqueuse de CsOH (contenant 0,008 g/ml ou 0,039 g de Cs).

10 (2) On ajoute progressivement 163,75 g de Ag_2O (Metz Metallurgical Corp., 3900 So. Clinton Ave., So. Plainfield, N.J. 07080) à l'acide lactique chauffé, en agitant, de manière que la chaleur engendrée par la réaction exothermique de Ag_2O avec l'acide lactique n'excède pas environ 85°C. La majeure partie de Ag_2O et/ou de l'argent est laissée en suspension dans la solution. Cette suspension a
15 une couleur gris brunâtre foncé.

(3) On ajoute par portions 3,3 ml de peroxyde d'hydrogène à la solution ci-dessus de Ag_2O dans l'acide lactique en agitant rapidement pour faciliter la dissolution totale de la matière en suspension. On obtient une solution
20 de couleur jaune clair dont la température est d'environ 80°C. (De petites quantités d'acide lactique ou d'eau sont ajoutées pour compenser toutes pertes dues à l'évaporation). Cette solution contient environ 30,4 % d'argent, 0,12 % de potassium et 0,0078 % de césium.

25 (4) On place sous vide 189 g de support "B" et on imprègne ce support avec la solution préparée en (3) pendant qu'il se trouve à sa température élevée d'environ 80°C. Le procédé d'imprégnation du support est le procédé décrit dans l'exemple 1, avec une étape additionnelle qui réside dans le
30 fait que le support d'imprégnation de forme cylindrique contenant le support est enveloppé d'une chemise chauffante qui maintient la température du support à environ 80°C pendant l'opération d'imprégnation pour assurer que le lactate d'argent reste en solution.

35 (5) Le support imprégné venant de (4) est traité à la chaleur à 400°C pendant 4 minutes en utilisant l'appareil et le mode opératoire général décrits dans l'exemple 1.



Exemple 3

Un catalyseur contenant 13,4 % en poids d'argent, 0,0091 % en poids de césium et 0,0027 % en poids de potassium est préparé par le mode opératoire suivant, sur le support "A" (décrit dans l'exemple 1).

Préparation de la solution d'imprégnation

On mélange 78,6 g de triéthylènetétramine (de grande pureté) avec 80 g d'eau distillée. On ajoute ensuite lentement 51,57 g d'acide oxalique dihydraté (de qualité "réactif") à la solution d'amine sous agitation continue. Pendant cette addition, la température de la solution est élevée à 60°C à cause de la réaction exothermique. On ajoute ensuite 5,83 g de solution aqueuse d'hydroxyde de césium (0,009728 g de Cs/g de solution) et 4,46 g de solution aqueuse de carbonate de potassium (0,00369 g de K/g de solution) à la solution, puis on ajoute 89,26 g d'oxyde d'argent (Metz Metallurgical Corp.). Enfin, on ajoute 15,28 g de mono-éthanolamine à la solution en même temps que de l'eau distillée additionnelle, de manière que le volume total de solution soit de 250 ml. On filtre la solution et on recueille environ 5 g d'argent non dissous.

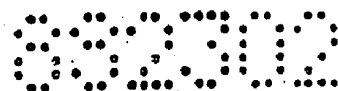
Préparation du catalyseur

On place 150 g de support "A" sous vide à la température ambiante et on l'imprègne de la solution d'imprégnation décrite ci-dessus, en suivant le mode opératoire de l'exemple 1. Après l'imprégnation, on effectue un traitement thermique du support à 500°C pendant 2 minutes et demie en utilisant l'appareil et le procédé décrits dans l'exemple 1.

La composition du catalyseur fini, calculée d'après le gain du poids du support, correspond aux indications données ci-dessus.

Exemple 4

On prépare un catalyseur contenant 13,04 % en poids d'argent, 0,0089 % en poids de césium par le mode opératoire suivant, sur le support "A" décrit dans l'exemple 1.



Préparation de la solution d'imprégnation

On mélange 114,25 g d'amino-éthyléthanolamine (de qualité "haute pureté") avec 80 g d'eau distillée. On ajoute ensuite lentement 50,42 g d'acide oxalique dihydraté (de qualité "réactif") à la solution d'amine agitée continuellement, la température de la solution s'élevant à environ 60°C en raison de la réaction exothermique. On ajoute ensuite à la solution 5,84 g de solution aqueuse d'hydroxyde de césium (0,009723 g de Cs/g de solution) et 4,52 g de solution aqueuse de carbonate de potassium (0,00369 g de potassium/g de solution), puis on ajoute 89 g d'oxyde d'argent (Metz Metallurgical Corp.). On ajoute ensuite de l'eau distillée à la solution pour ajuster le volume total à 250 ml.

Préparation du catalyseur

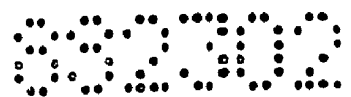
150 g de support "A" sont placés sous vide et imprégnés de la solution décrite ci-dessus, conformément au mode opératoire de l'exemple 1. Le traitement thermique du support imprégné est ensuite conduit à 500°C pendant 2,5 minutes avec l'appareil et par le procédé décrits dans l'exemple 1.

Exemple 5

Un catalyseur ayant la même composition nominale que le catalyseur de l'exemple 1 (notamment 11,1 % en poids de Ag, 0,0048 % en poids de Cs et 0,0016 % en poids de K) est préparé de la manière décrite dans l'exemple 1, à la différence que la préparation de la solution d'imprégnation est effectuée au moyen de solutions aqueuses de chlorure de césium et de chlorure de potassium remplaçant, respectivement, l'hydroxyde de césium et le carbonate de potassium. Lorsqu'on ajoute ces chlorures à la solution d'imprégnation contenant de l'argent, la solution reste claire, c'est-à-dire qu'on n'observe pas de précipitation de chlorure d'argent.

Exemple 6

Un catalyseur ayant la même composition nominale que le catalyseur de l'exemple 1, à la différence que le potassium y est remplacé par du lithium (en l'occurrence 11,0 % en poids d'argent, 0,0047 % en poids de césium et 0,003 % en poids de lithium), est préparé de la manière



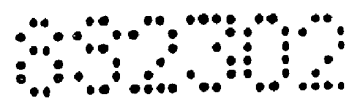
décrite dans l'exemple 1, la concentration en lithium de la solution, déterminée par le calcul, étant égale à 0,00573 % en poids. En conséquence, on suit le procédé de préparation de l'exemple 1, à la différence qu'au lieu d'ajouter une solution de carbonate de potassium à la solution d'imprégnation, on y ajoute 34 g d'une solution aqueuse de lithium sous la forme du carbonate (0,001094 g de lithium/ml, c'est-à-dire 0,0372 g de lithium).

Exemple 7

Un catalyseur ayant la même composition nominale que le catalyseur de l'exemple 1, à la différence que le potassium y est remplacé par du sodium (en l'occurrence 11,0 % en poids d'argent, 0,0047 % en poids de césium et 0,01 % en poids de sodium, est préparé conformément au mode opératoire de l'exemple 1, la concentration du sodium en solution, déterminée par le calcul, étant égale à 0,0191 % en poids. On suit donc le mode opératoire de l'exemple 1, à la différence qu'au lieu d'ajouter du carbonate de potassium à la solution d'imprégnation, on y ajoute 34 g d'une solution aqueuse de sodium sous la forme de carbonate (0,00365 g de sodium/ml, c'est-à-dire 0,12415 g de sodium).

Exemple 8

Un catalyseur contenant 12,59 % en poids d'argent, 0,0088 % en poids de césium et 0,0025 % en poids de potassium est préparé sur le support "A" (décrit dans l'exemple 1) par un procédé d'imprégnations successives dans lequel du potassium et du césium sont déposés sur le support avant la formation du dépôt d'argent, de la manière indiquée ci-après : 146,1 g de support "A" sont imprégnés avec 250 ml d'une solution aqueuse contenant 0,05696 g de sodium sous la forme de l'hydroxyde et 0,1674 g de potassium sous la forme du carbonate, en suivant le mode opératoire général d'imprégnation décrit dans l'exemple 1. Le support imprégné est ensuite traité à la chaleur (400°C) pendant 2,5 minutes conformément au mode opératoire de l'exemple 1, pour déposer des ions césium et potassium à la surface du support. Après ce traitement par chauffage, le support est imprégné avec la solution contenant de l'argent, de la manière indiquée ci-dessous :



Préparation de la solution d'imprégnation contenant de l'argent

On mélange 48,9 g d'éthylènediamine (de qualité "haute pureté") avec 80 cm³ d'eau distillée. On ajoute ensuite lentement à la solution 50,6 g d'acide oxalique dihydraté (de qualité "réactif") en une période de 1 heure, en agitant continuellement. Pendant cette addition d'acide oxalique, la température de la solution s'élève à environ 40°C, à cause de la réaction exothermique. On ajoute ensuite 89,34 g d'oxyde d'argent en poudre (Metz Metallurgical Corp.) à la solution aqueuse de diamine et d'acide oxalique. Enfin, on ajoute 17,84 g de mono-éthanolamine à la solution en même temps que l'on ajoute de l'eau distillée pour ajuster le volume total de solution à 250 ml.

15 Préparation du catalyseur

Le support "A" mentionné ci-dessus est imprégné avec la solution d'imprégnation décrite ci-dessus, puis traité à la chaleur (400°C) pendant 2 minutes et demie, conformément au procédé décrit dans l'exemple 1.

20 Exemple 9

Un catalyseur contenant 13,09 % en poids d'argent, 0,0089 % en poids de césium et 0,0026 % en poids de potassium est préparé sur le support "A" (décrit dans l'exemple 1) par un procédé d'imprégnations successives dans lequel de l'argent est déposé sur le support avant la formation d'un dépôt de potassium et de césium, comme indiqué ci-après :

Préparation de la solution d'imprégnation contenant de l'argent

30 On mélange 48,43 g d'éthylènediamine (qualité "haute pureté") avec 100 g d'eau distillée. On ajoute ensuite lentement à la solution 50,75 g d'acide oxalique dihydraté (de qualité "réactif") à la température ambiante tout en agitant continuellement, la température de la solution s'élevant à environ 60°C à cause de la réaction exothermique. On ajoute ensuite 88,97 g d'oxyde d'argent en poudre (Metz Metallurgical Corp.) à la solution aqueuse de diamine et d'acide oxalique. Enfin, on ajoute 17,7 g de mono-éthanol-

amine et 44,0 g d'eau distillée pour achever la dissolution.
La densité de la solution est de 1,3957.

Préparation du catalyseur

5 On imprègne 150 g de support "A" avec la solution décrite ci-dessus, puis on le traite à la chaleur (500°C) pendant 2 minutes et demie, conformément au procédé décrit dans l'exemple 1. Après ce traitement à la chaleur, on imprègne le support avec la solution d'imprégnation décrite ci-dessous :

10 Préparation d'une solution d'imprégnation contenant du césium et du potassium

15 On verse 5,791 g de solution aqueuse d'hydroxyde de césium (0,009723 g de Cs/g de solution) et 4,415 g de solution aqueuse de carbonate de potassium (0,00369 g de potassium/g de solution) dans une éprouvette graduée de 250 ml, puis on ajoute du n-butanol dans l'éprouvette jusqu'au repère de 250 ml. On chauffe l'éprouvette à 40°C, on la bouche et on l'agite par secousses énergiques jusqu'à ce qu'on ait obtenu une solution limpide.

20 Préparation du catalyseur

25 Le support "A" contenant de l'argent décrit ci-dessus est imprégné sous vide avec la solution d'imprégnation contenant du césium et du potassium pendant une période de 15 minutes, puis il est débarrassé de la solution en excès par le mode opératoire décrit dans l'exemple 1. Un traitement du support à la chaleur est ensuite effectué à 500°C pendant 2 minutes et demie, conformément au mode opératoire de l'exemple 1.

~~REVENDICATION 1~~

1. Catalyseur à l'argent fixé sur un support, pour la production d'oxyde d'éthylène, caractérisé en ce qu'il comprend, en association, (a) du césium et (b) au moins un autre métal alcalin choisi entre le lithium, le sodium, le potassium et le rubidium, cette association comprenant les composants (a) et (b) en quantités, par rapport à la quantité d'argent, suffisantes pour élever le rendement de la production d'oxyde d'éthylène à une valeur supérieure aux rendements qui peuvent être obtenus dans les conditions habituelles avec des catalyseurs respectifs qui sont semblables audit catalyseur, mais qui, au lieu de contenir à la fois les composants (a) et (b), contiennent l'un, la quantité respective de composant (a), et l'autre, la quantité respective de composant (b), l'argent étant de préférence présent dans ledit catalyseur en une quantité d'environ 2 à environ 20 % en poids, notamment en une quantité d'environ 6 à environ 15 % en poids.

2. Catalyseur suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le métal alcalin est le potassium associé à du césium dans un rapport en poids du césium au potassium d'environ 100:1 à environ 1:100.

3. Catalyseur suivant la revendication 1, caractérisé en ce que son support est formé d'alpha-alumine, la surface spécifique du support du catalyseur étant inférieure à environ $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ou bien le volume des pores du support du catalyseur étant compris entre environ 0,2 et $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$.

4. Procédé perfectionné de production d'oxyde d'éthylène dans lequel de l'éthylène et de l'oxygène réagissent en phase vapeur à une température d'environ 200 à 300°C en présence d'un catalyseur à l'argent fixé sur un support pour former de l'oxyde d'éthylène, procédé caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser un catalyseur à l'argent fixé sur un support, qui renferme en association (a) du césium et (b) au moins un autre métal alcalin choisi entre le lithium, le sodium, le potassium et le rubidium, cette association comprenant les composants (a) et (b) en quantités, par rapport à la quantité d'argent, suffisantes



pour élever le rendement de la production d'oxyde d'éthylène à une valeur supérieure aux rendements qui peuvent être obtenus dans les conditions habituelles avec des catalyseurs respectifs qui sont semblables audit catalyseur, mais qui, au lieu de contenir à la fois les composants (a) et (b), contiennent l'un, la quantité respective de composant (a), et l'autre, la quantité respective de composant (b), l'argent étant de préférence présent dans ledit catalyseur en une quantité d'environ 2 à environ 20 % en poids, notamment en une quantité d'environ 6 à environ 15 % en poids.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le métal alcalin est le potassium de préférence associé à du césium dans un rapport en poids du césium au potassium d'environ 100:1 à environ 1:100.

6. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le support du catalyseur est formé d'alpha-alumine, la surface spécifique du support du catalyseur étant inférieure à environ $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

7. Procédé de production d'un catalyseur à l'argent fixé sur un support, destiné à la production d'oxyde d'éthylène par oxydation en phase vapeur d'éthylène au moyen d'un gaz renfermant de l'oxygène, caractérisé en ce qu'il consiste :

(1) à imprégner un support poreux de catalyseur avec une solution comprenant un solvant ou un agent solubilisant, un sel d'argent en quantité suffisante pour déposer la quantité désirée d'argent sur ledit support, et des sels (a) de césium et (b) d'au moins un autre métal alcalin choisi entre le lithium, le sodium, le potassium et le rubidium en quantité suffisante pour déposer des quantités respectives des composants (a) et (b) sur le support pour que le rendement de production d'oxyde d'éthylène du catalyseur prêt à l'emploi soit porté à une valeur supérieure aux rendements pouvant être obtenus dans des conditions ordinaires avec des catalyseurs respectifs qui sont les mêmes que ledit catalyseur, mais qui, au lieu de contenir à la fois les composants (a) et (b), contiennent l'un la quantité correspondante de (a) et l'autre la quantité correspondante de (b) ; et

5

10

15

10. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le support imprégné est chauffé à une température d'environ 200 à environ 700°C.

P. Jon BUREAU VANDER HAEGHEN

[Handwritten signature]

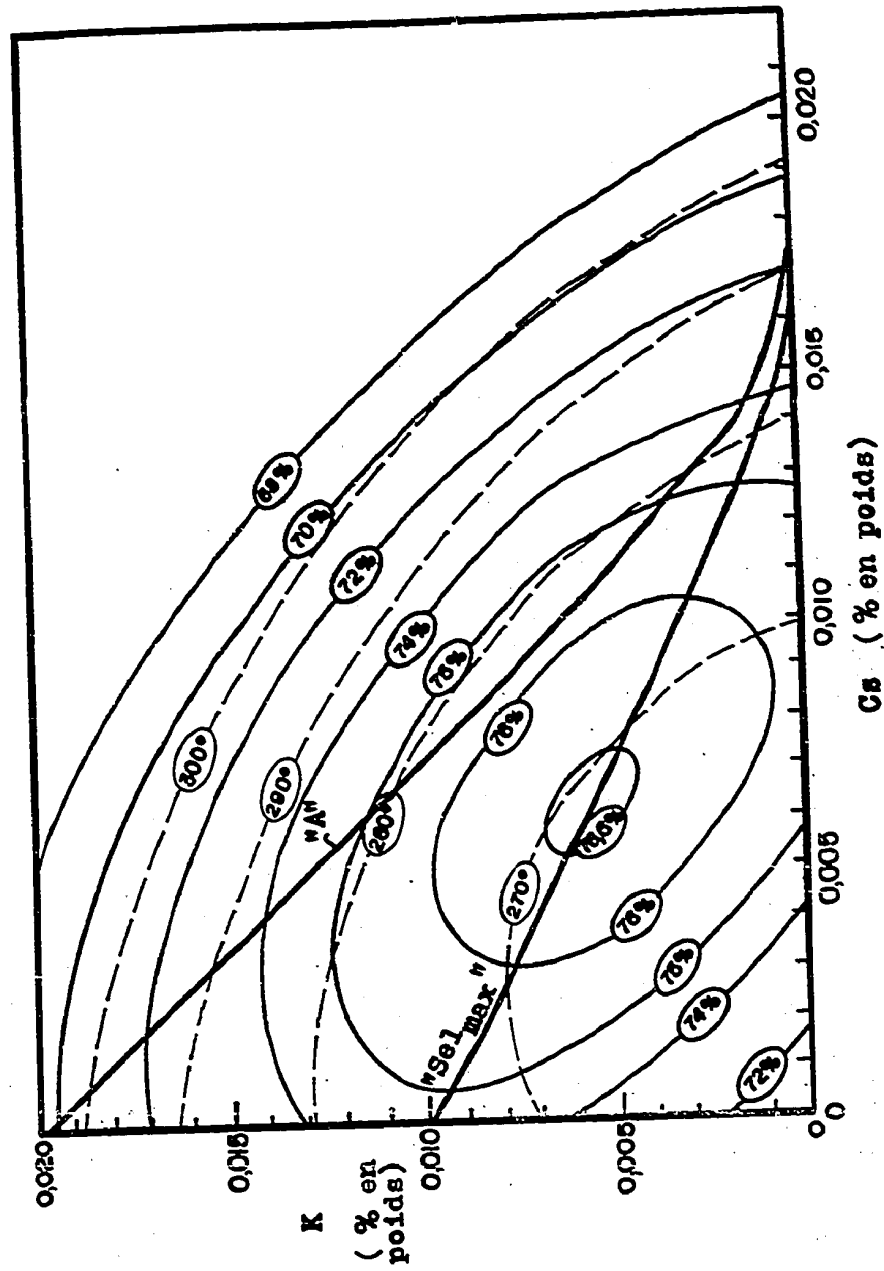


FIG. 1

BRUXELLES, le 19 Mars 1980
 P. Pour Union Carbide Corporation

P. Pour RITSCAL ANDER HAEGHEN

[Signature]

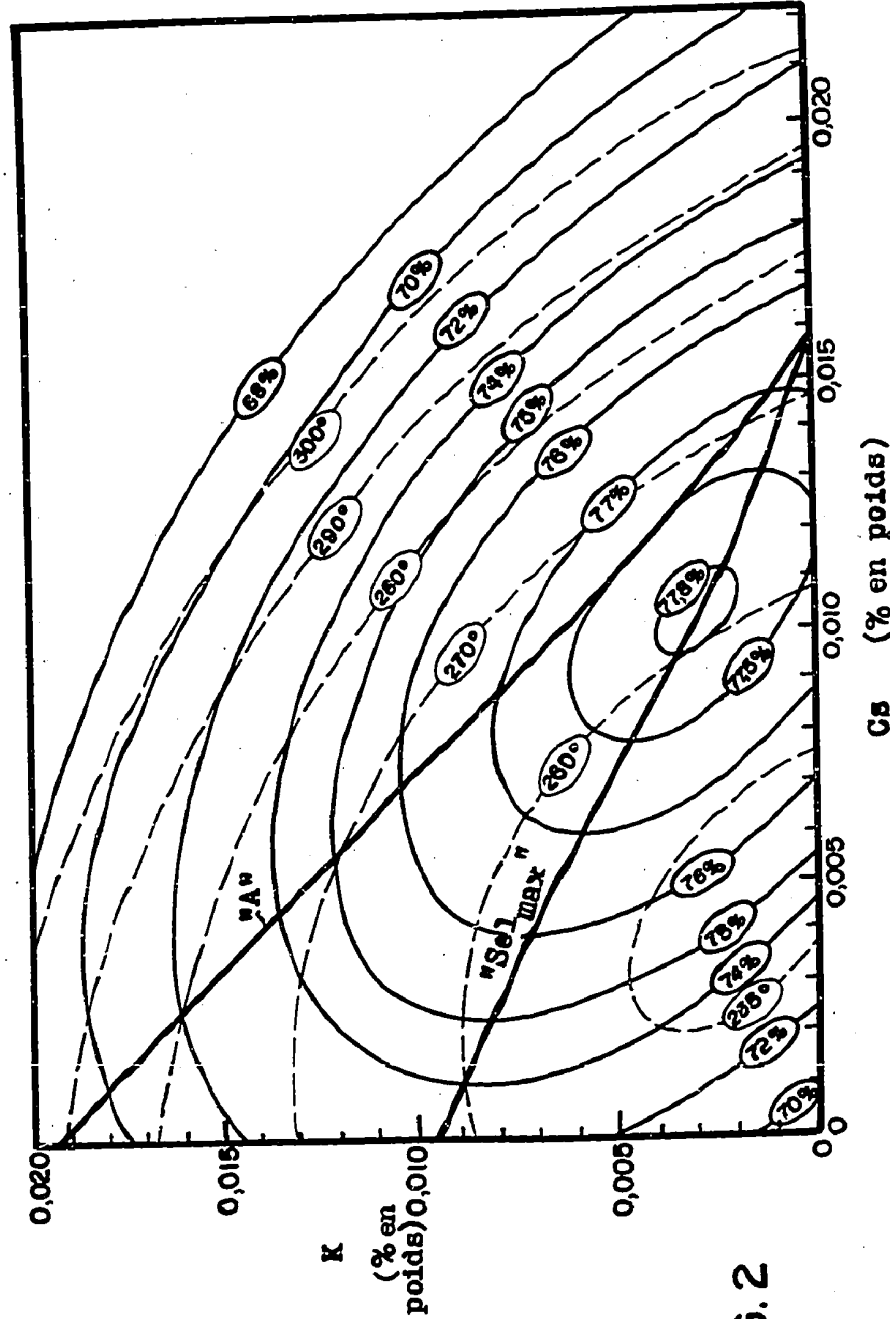


FIG. 2

BRUXELLES, le 19 Mars 1988

P. Pour Union Carbide Corporation

P. Pour RIT. DE LAUREN WAECHEN

[Signature]