

19



Octrooiraad
Nederland

11

193341

12

C OCTROOI

21

Aanvraag om octrooi: **8301997**

51

Int.Cl.⁶

B01J23/66, B01J38/02, C07D301/10

22

Ingediend: **06.06.83**

30

Voorrang:
16.06.82 US 0000388865

43

Ter inzage gelegd:
16.01.84 I.E. 84/02

44

Openbaargemaakt:
01.03.99 I.E. 99/03

47

Dagtekening:
02.07.99

45

Uitgegeven:
01.09.99 I.E. 99/09

73

Octrooihouder(s):
**Scientific Design Company, Inc. te Little Ferry,
New Jersey, Verenigde Staten van Amerika
(US).**

74

Gemachtigde:
Mr. G.L. Kooy c.s. te 2514 BB Den Haag.

54

Werkwijze voor de bereiding van een zilverkatalysator op drager en werkwijze voor de bereiding van etheenoxide uit etheen.

Werkwijze voor de bereiding van een zilverkatalysator op drager en werkwijze voor de bereiding van etheenoxide uit etheen

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van een zilverkatalysator op drager die geschikt is voor de dampfase-oxidatie van etheen tot etheenoxide, omvattende het impregneren van een drager met een oplossing die een hoeveelheid zilververbinding bevat die voldoende is om een gewichtsperscentage zilver van 3–25 gew.% te geven en een hoeveelheid van een cesiumverbinding bevat die voldoende is om 399–39.900 dpm cesium berekend op het gewicht van de uiteindelijke katalysator te leveren en het scheiden van de geïmpregneerde katalysator van de oplossing; het activeren van de katalysator door hem te verhitten op een temperatuur van 100 tot 400°C in een zuurstofbevattende atmosfeer gedurende een periode van 1 tot 8 uur ter verkrijging van een katalysator met verminderde activiteit en selectiviteit; alsmede een warmtebehandeling.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit de Europese octrooiaanvraag EP-A-0.038.446. Volgens de daar beschreven werkwijze wordt er tussen het impregneren van de drager en het activeren van de katalysator een warmtebehandeling van de geïmpregneerde katalysator uitgevoerd. Tijdens het activeren dient de concentratie zuurstof in het over de katalysator gevoerde gas continu te worden geregeld als functie van de concentratie CO₂ in het afgas.

Er wordt nu een werkwijze verschaft die het mogelijk maakt de bereiding van de katalysator eenvoudiger uit te voeren. Dit is volgens de uitvinding mogelijk door het uitvoeren van de werkwijze als in de aanhef genoemd, welke wordt gekenmerkt doordat de warmtebehandeling wordt uitgevoerd nadat de geïmpregneerde katalysator is geactiveerd, in een zuurstofvrije atmosfeer bij een temperatuur van ten minste 400°C gedurende 1 tot 31 uur.

Volgens de werkwijze volgens de uitvinding is het niet meer noodzakelijk dat tijdens de activering het zuurstofgehalte in het over de katalysator gevoerde gas nauwkeurig wordt geregeld.

In de techniek is het bekend dat een grote hoeveelheid (aard)alkalimetaal een negatieve invloed heeft op de activiteit en selectiviteit van een zilverkatalysator. Bij de onderhavige werkwijze verkrijgt de katalysator door de grote hoeveelheid cesium tijdens het activeren eerst inderdaad verminderde activiteit en selectiviteit, die echter vervolgens tijdens de warmtebehandeling verrassenderwijs weer worden verbeterd.

Gewezen wordt op de Britse octrooiaanvraag 2.043.481. Daaruit is een zilverkatalysatorsamenstelling voor de bereiding van etheenoxide bekend die cesium en ten minste één ander synergistisch werkzaam alkalimetaal bevat. Een katalysatordrager bij voorkeur met een specifiek oppervlak kleiner dan 1 m²/g wordt bij voorkeur door impregneren van zilver- en alkalimetaalzouten beladen, waarna door verhitten bij voorkeur op een temperatuur van 200–700°C in een atmosfeer van bijv. lucht, stikstof of kooldioxide zilverionen worden gereduceerd tot zilvermetaal. Die aanvraag geeft een uitgebreid literatuuroverzicht met betrekking tot katalysatoren voor de bereiding van etheenoxide en werkwijzen voor de bereiding van dergelijke katalysatoren. Uit de bespreking van de vele documenten blijkt dat de katalysatoractiviteit afhankelijk van de samenstelling en bereiding is.

De drager die in de werkwijze volgens de uitvinding wordt gebruikt zal bij voorkeur een relatief laag specifiek oppervlak hebben, het liefst in het traject van 0,005 tot 1,0 m²/g.

Het heeft de voorkeur dat de warmtebehandeling in de zuurstofvrije atmosfeer plaatsvindt bij een temperatuur in het traject van 450 tot 800°C, in het bijzonder in het traject van 550 tot 760°C.

Bij voorkeur duurt de warmtebehandeling 2 tot 29 uur, in het bijzonder 3 tot 27 uur.

Volgens een ander aspect heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor de oxidatie van etheen met moleculaire zuurstof onder vorming van etheenoxide bij een temperatuur in het traject van 150 tot 400°C, waarbij een katalysator zoals bereid volgens de uitvinding wordt toegepast.

De uitvinding wordt nu nader toegelicht aan de hand van een beschrijving van voorkeursuitvoeringsvormen. Daarbij wordt de volgende nomenclatuur gebruikt:

een "alkalimetaalvrije zilverkatalysator" is een katalysator die geen toegevoegde alkalimetalen bevat, hoewel er toevallig wel wat alkalimetaal aanwezig kan zijn in een drager voordat zilver wordt afgezet. De activiteit en selectiviteit van een dergelijke zilverkatalysator biedt een referentiepunt ten opzichte waarvan de behandelde katalysator wordt beoordeeld. Met "verlagen" van de activiteit en selectiviteit van een alkalimetaalvrije zilverkatalysator wordt bedoeld het verlagen van die eigenschappen door toevoegen van hoeveelheden alkalimetalen die groter zijn dan gewoonlijk worden toegepast voor een promotoreffect. Dat wil zeggen de hoeveelheid alkalimetaal (metalen) die worden toegevoegd wordt gedefinieerd als de hoeveelheid die in het begin wordt afgezet voordat de warmtebehandeling volgens de uitvinding wordt uitgevoerd. Soms kan de activiteit en selectiviteit praktisch tot nul worden verlaagd. Met "reactiveren" van

een dergelijke zilverkatalysator met verlaagde activiteit en selectiviteit wordt bedoeld dat de activiteit en selectiviteit wordt verhoogd tot boven de "verlaagde toestand". Als de katalysator een activiteit en/of selectiviteit heeft die gelijk is aan de basistoestand dan wordt dit aangeduid als "hersteld". Als de katalysatoractiviteit en/of selectiviteit groter is dan van de "basistoestand" of "herstelde" toestand, wordt dit aangeduid als "verhoogd".

Katalysatorsamenstelling en bereiding

Katalysatoren, bereid volgens de uitvinding bevatten 3 tot 25 gew.% zilver, berekend als metaal, afgezet op het oppervlak en overal in de poriën van een poreuze, vuurvaste drager. Zilvergehalten hoger dan 25 gew.% van de totale katalysator zijn wel werkzaam, maar leiden tot katalysatoren die onnodig duur zijn. Aan zilvergehalten, berekend als metaal, van 7 tot 20% berekend op het gewicht van de totale katalysator, wordt de voorkeur gegeven, terwijl zilvergehalten van 8 tot 15% in het bijzonder worden geprefereerd.

De aard van de poreuze, vuurvaste drager is naar gemeend wordt niet kritisch voor de werkwijze volgens de uitvinding, hoewel het in het algemeen bekend is dat er een verband bestaat tussen de drager-eigenschappen en de werking van de katalysator.

Dragers waaraan de voorkeur wordt gegeven zijn α -aluminiumoxyde bevattende materialen, die eventueel ook tot 15–20 gew.% siliciumdioxide kunnen bevatten. In het bijzonder wordt de voorkeur gegeven aan dragers met een schijnbare porositeit van ten minste 30% en bij voorkeur een schijnbare porositeit in het traject van 40 tot 60%. Draggers waaraan de voorkeur wordt gegeven hebben ook een betrekkelijk laag specifiek oppervlak, dat wil zeggen kleiner dan 30 m²/g en bij voorkeur 1,0²/g en in het bijzonder een specifiek oppervlak in het traject van 0,005 tot 1,0 m²/g, liefst 0,1–0,8 m²/g. Dergelijke specifieke oppervlakken worden bepaald met de BET-methode [J. Am. Chem. Soc. 60, 309–316 (1938)] schijnbare porositeit worden bepaald met de kwik-porosimetermethode; zie Drake en Ritter, "Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 17, 787–791 (1945).

Dragers met eigenschappen waaraan de voorkeur wordt gegeven zijn commercieel verkrijgbaar bijvoorbeeld bij de Norton Company en andere leveranciers:

Aanduiding	SA-5203(1)	SA-5552(1)	SA-5551(1)	CBO-6576(2)	SA-3235(1)
aluminiumoxyde gew.%	86,9	93,1	99,3	97,1	80,3
siliciumoxyde gew.%	11,6	5,6	0,3	2,5	17,9
schijnbare porositeit	40–45	51–57	41–46	52,6	65
% poriën met diameters in het traject van					
1 μ m		5	5	10	1
1–10 μ m	20	87	87	70	27
10–100 μ m	70	8	8	20	22
100 μ m	10	–	–	–	50
spec. opp. m ² /g	0,02–0,08	0,3–0,37	0,15–0,35	0,2–0,35	2–10
cm ³ /g	0,21	0,31	0,25	0,28	0,61

(1) Norton Company

(2) Carborundum Company

Voor gebruik bij de bereiding van ethyleenoxyde op commerciële schaal worden de dragers bij voorkeur tot regelmatigere vormstukjes, bolletjes, ringen gevormd. Bij voorkeur hebben de dragerdeeltjes een "equivalente diameter" tussen 2 en 12 mm en bij voorkeur tussen 4 en 10 mm. Met "equivalente diameter" wordt bedoeld de diameter van een bol met dezelfde verhouding van uitwendig oppervlak (dat wil zeggen oppervlak zonder in beschouwing te nemen het oppervlak in de poriën van het deeltje) tot volume als van de dragerdeeltjes die worden toegepast.

Het zilver wordt aan de drager toegevoegd door de drager te dompelen in een vloeistof die een zilververbinding of zilvercomplex bevat zodat de zilver bevattende vloeistof door absorptie en/of capillaire werking in de poriën van de drager kan dringen. Een enkele dompelbehandeling of een reeks van dompelbehandelingen, met of zonder tussentijds drogen, kan worden toegepast. De concentratie van de zilververbinding of het zilvercomplex in de vloeistof zal, in belangrijke mate, het zilvergehalte van de uiteindelijke katalysator bepalen. Om katalysatoren te verkrijgen met zilvergehalten in het voorkeursttraject, zullen geschikte impregneeroplossingen in het algemeen 5 tot 50 gew.% zilver bevatten berekend als

metaal, maar toegepast in de vorm van zilververbindingen of zilvercomplexen. De exacte concentratie die wordt gebruikt zal uiteraard naast andere factoren afhangen van, het gewenste zilveragehalte, van de aard van de drager en van de viscositeit van de vloeistof.

Het impregneermiddel is een vloeistof die een zilververbinding of zilvercomplex bevat, met welke uitdrukking mede worden omvat oplossingen en complexen van zilverzouten, zowel waterig als niet waterig, alsmede gesmolten zilverzouten, met of zonder verdere verdunningsmiddelen.

Een gebruikelijke en geschikte en gemakkelijk te bereiden vorm van vloeistof die een verbinding of een complex van zilver bevat welke geschikt is voor gebruik bij de uitvinding is een gesmolten zilverzout van een organisch zuur, hetzij alleen of in combinatie met een overmaat organisch zuur. Bijvoorbeeld kan men gebruiken zilveracetaat, -benzooat, -oxalaat, -malonaat, -succinaat, -glutamaat en -maleaat. Men kan ook door hydroxylgroepen gesubstitueerde carboxylaatanionen toepassen zoals bijvoorbeeld malaat-, lactaat-, citraat-, glycolaat-, tartraat-, enz. ionen. Aan zouten van door hydroxylgroepen gesubstitueerde carbonzuren en dibasische zuren wordt in het bijzonder de voorkeur gegeven. Om het mogelijk te maken dat betrekkelijk hoge zilveragehalten op de katalysator worden verkregen met een minimaal aantal pompbewerkingen, zijn anionen met meer dan 12 koolstofatomen in het algemeen niet zo gewenst als anionen met 12 of minder koolstofatomen. Er wordt de voorkeur aan gegeven om carbonzuuranionen te gebruiken die halogeen- en/of zwavelsubstituenten bevatten. Voorbeelden van de in het bijzonder de voorkeur verdienende zilverzouten zijn bijgevolg zilveracetaat, zilveroxalaat, zilvercitraat, zilverlactaat en zilverbenzooat. Zilvercomplexen zoals het acetylacetonaat van zilver met een organische rest kunnen ook worden toegepast. Waterige oplossingen van anorganische zilververbindingen zoals zilvernitraat en ammoniakale zilvercarbonaatoplossing kunnen ook worden toegepast. Dergelijke oplossingen bevatten bij voorkeur ook een organische verbinding zoals een of meer van de hiervoor genoemde zuren, alkylaminen, bijvoorbeeld alkyldiaminen en ethanolamine.

Zoals gezegd wordt het zilver afgezet op de drager door de drager te dompelen in een vloeistof die een verbinding of complex van zilver bevat tot de oplossing in de poriën van de drager is geabsorbeerd. Typische dompeltijden van 1 tot 60 minuten bij temperaturen van 30 tot 120°C zijn gewoonlijk voldoende om zilveragehalten te bereiken van 3 tot 25 gew.%, berekend als zilver, met de bij voorkeur gebruikte systemen waarin gesmolten zilvercarboxylaatzouten met een gesmolten overmaat carbonzuur die hoeveelheden zilver bevat in de orde van 30 tot 60%, berekend als metaalbevattend, worden toegepast.

Als waterige oplossingen worden gebruikt dient verdamping van water in belangrijke mate te worden vermeden. Het in contact brengen vindt dan ook bij voorkeur plaats bij superatmosferische druk als de dompeltemperaturen groter dan zijn 95–100°C, terwijl werken bij atmosferische druk geschikt is indien de contacttemperatuur ligt in het traject van de omgevingstemperatuur tot 95°C.

Naast de zilververbindingen of complex(en) kan de vloeistof waarin de drager wordt gedompeld met voordeel ook andere bestanddelen bevatten. Bijvoorbeeld is het, als een aardalkalimetaalpromotor zoals barium in de katalysator moet worden opgenomen, gunstig om deze in de dompeltrap op te nemen door aan de vloeistof een zout van het promotormetaal toe te voegen dat oplosbaar is in de vloeistof in een voldoende hoeveelheid om het gewenste promotormetaalgehalte in de uiteindelijke katalysator te verkrijgen. Het met het promotormetaal geassocieerde anion is niet kritisch en er kunnen dezelfde of soortgelijke anionen worden gebruikt als hiervoor werden genoemd in verband met de zilververbinding(en) of complex(en).

Omdat het gewenst is het zilver tijdens deze bewerking in een geoxideerde toestand te houden worden dikwijls verdere toevoegsels hiervoor gebruikt. Tot de meest gangbare toevoegsels die voor dit doel geschikt zijn behoort waterstofperoxyde.

Voortijdige afzetting van zilver wordt vermeden en verhoging van het vermogen van de zilververbinding of het complex om in de drager te dringen wordt bereikt, als de zilverzoutoplossing in zure toestand wordt gehouden, bij voorkeur door opnemen van vrij carbonzuur, bij voorkeur carbonzuur dat correspondeert met het anion van het zilverzout. Dergelijke vloeistoffen kunnen gemakkelijk worden bereid door bijvoorbeeld zilveroxyde te mengen met een carbonzuur zoals melkzuur en te verhitten en het oxyde met het zuur in reactie te brengen onder vorming van het zilvercarboxylaat, opgelost in overmaat carbonzuur waarbij als nevenproduct water vrijkomt dat niet uit de vloeistof hoeft te worden verwijderd.

Aannemend dat het gewenst is zilverlactaat als het zilverzout te gebruiken en om barium (toegevoegd als bariumacetaat) als promotor op te nemen zal, bij toepassing van de genoemde werkwijze een typische geschikte vloeistof na reactie van het zilveroxyde met melkzuur bevatten (vergelijk US-A-4.066.575):

Component	Gew. %
55 zilverlactaat	55 tot 73
melkzuur	15 tot 45
bariumacetaat	0,05 tot 0,75

waterstofperoxyde (100% basis) 0 tot 0,5

water 0 tot 20

Vloeistoffen met de bovengenoemde concentraties zullen gemakkelijk uiteindelijk katalysatoren geven met zilveragehalten, berekend als metaal, van 8 tot 15% berekend op het gewicht van de totale katalysator en met bariumgehalten in het voorkeurstraject van 100 tot 1500 dpm bij toepassing van een enkele dompelbewerking.

Na het impregneren wordt de drager gescheiden van eventuele niet geabsorbeerde oplossing. Hiervoor kunnen allerlei middelen worden toegepast. Een typische mogelijkheid bestaat hierin dat de drager in een geperforeerde houder wordt geplaatst en daarmee in een vat wordt gebracht dat de oplossing bevat. De houder wordt daarna uit het vat verwijderd en overmaat oplossing laat men 3 tot 5 minuten of langer vrij uit de geperforeerde drager druipen.

Bij de katalysatoren volgens de stand van de techniek, bijvoorbeeld de Amerikaanse octrooischriften 3.962.136, 4.010.115 en 4.012.425 worden kleine hoeveelheden alkalimetalen gebruikt waarbij zorgvuldig naar het bereiken van een optimale waarde wordt gestreefd. Bij de katalysator volgens de uitvinding kunnen betrekkelijk grote hoeveelheden van het alkalimetaal cesium, worden gebruikt en is de hoeveelheid die precies binnen het traject van 399–39.900 dpm cesium, berekend op het gewicht van de uiteindelijke katalysator (0,003–0,3 g equivalent per kg uiteindelijke katalysator, wordt toegepast niet zo belangrijk als bij de katalysatoren volgens de stand van de techniek.

Het cesium wordt toegevoegd als metaalverbinding die kan worden opgelost in de zilverhoudende oplossingen. Het cesium zal worden toegevoegd als metaalverbinding die geassocieerd kan zijn met allerlei anionen zoals bijvoorbeeld hydroxide-, nitraat-, formiaat- en acetaationen; aan acetaationen wordt in het bijzonder de voorkeur gegeven.

Nadat de zilververbinding(en) of complex(en) op de drager is gebracht, wordt de katalysator geactiveerd door de geïmpregneerde deeltjes te verhitten op een voldoende hoge temperatuur om de zilververbinding of het complex ten minste ten dele te ontleden bij aanwezigheid van lucht, tot elementair zilver. De gedroogde deeltjes kunnen geleidelijk worden verhit op een temperatuur in het traject van 300 tot 400°C en gedurende een voldoende lange tijd op die temperatuur worden gehouden om de activering volledig te maken. Bij 350°C wordt dit gemakkelijk bereikt in 0,2 tot 3,0 uren.

In elk geval zal de hoeveelheid alkalimetaal die wordt gebruikt voldoende zijn om de normale activiteit en selectiviteit te verlagen in vergelijking met een zilverkatalysator die geen toegevoegd alkalimetaal bevat.

Gevonden werd dat dergelijke, schijnbaar gedeactiveerde, katalysatoren, niet alleen de activiteit van een alkalimetaalvrije zilverkatalysator kunnen terugkrijgen (herstel van activiteit) maar dat ze in werking aanzienlijk kunnen worden verbeterd door middel van de warmtebehandeling volgens de uitvinding. De temperatuur van de warmtebehandeling zal in zekere mate afhangen van de tijdsduur gedurende welke de gedeactiveerde katalysator wordt verhit maar zal ten minste 400°C bedragen en in het algemeen liggen in het traject van 400 tot 900°C, bij voorkeur 450 tot 800°C en in het bijzonder 550 tot 760°C. De tijdsduur die nodig is zal variëren van 1 tot 31 uren, bij voorkeur 2 tot 29 uren en in het bijzonder 2 tot 27 uren. In het algemeen kan worden gezegd dat de warmtebehandeling zal worden uitgevoerd tot de werking (van de katalysator) op het gewenste niveau is gestabiliseerd. De tijdens de warmtebehandeling toegepaste atmosfeer is vrij van zuurstof. Allerlei gassen die algemeen verkrijgbaar zijn kunnen door de doelstellingen van de uitvinding als inert worden beschouwd, bijvoorbeeld stikstof, argon, helium en dergelijke. Bij één uitvoeringsvorm wordt een inert gas, zoals stikstof, door het vat geleid dat de katalysator bevat onder een enigszins positieve druk om zuurstof tijdens de behandeling uit te sluiten.

Hoewel het belang ervan niet geheel duidelijk is, werd vastgesteld dat de structuur van de katalysatoren verschilt van die welke bij de conventionele bereiding wordt gevonden. Dit blijkt zowel te gelden ten aanzien van het zilver als van het alkalimetaal. Bij de conventionele katalysatoren die worden gekenmerkt door activering bij lagere temperaturen tot slechts 350°C, hebben de zilverdeeltjes typisch een gemiddelde equivalentendiameter van 0,1 tot 0,5 µm. Volgens het Britse octrooischrift 2.043.418 worden in het algemeen zilverdeeltjes grootte van 0,05–2 µm verkregen. In katalysatoren die zijn bereid volgens de uitvinding zijn de zilverdeeltjes gesinterd bij de behandeling bij hoge temperatuur en hebben een gemiddelde diameter van 0,5 tot 1,0 µm. In conventionele katalysatoren is het alkalimetaal gelijkmatig over het oppervlak verdeeld. Bij de nieuwe katalysatoren is daarentegen het alkalimetaal geagglomereerd in wat kan worden aangeduid als "eilandjes" die zijn verdeeld over zowel de drager als de zilverdeeltjes. Na de warmtebehandeling blijkt het cesiummetaal te zijn gemigreerd in de drager en de zilverdeeltjes. In het algemeen wordt gevonden dat er minder cesiummetaal aanwezig is op de katalysator na de warmtebehandeling en gemeend wordt dat dit is weggemigreerd van de katalysator en ook is weggemigreerd de katalysator in.

Katalysatoren die zijn bereid met de hiervoor beschreven werkwijzen hebben een verbeterde werking wat betreft het gebruik bij de bereiding van ethyleenoxide door dampfaseoxidatie van etheen met moleculaire zuurstof, in vergelijking met katalysatoren die slechts zilver bevatten. Er kunnen oxidatiereactie-omstandigheden worden toegepast zoals in deze techniek reeds eerder zijn voorgesteld. Deze omstandig-

- heden omvatten in het algemeen een reactietemperatuur van 150 tot 400°C, gewoonlijk 200 tot 300°C, en reactiedrukken in het traject van 50–3500 kPa overdruk. De uitgangsmengsels van reagens bevatten gewoonlijk 0,5 tot 20% etheen, 3 tot 15% zuurstof waarbij de rest relatief inerte materialen zijn waaronder stikstof, kooldioxide, methaan, ethaan en argon. Reactiomodificeermiddelen, zoals ethyleendichloride, kunnen in kleine hoeveelheden, typisch 0,1 tot 3 vol. dpm worden toegevoegd.

- 10 Slechts een deel van het etheen reageert gewoonlijk per doorgang over de katalysator en na afscheiden van het gewenste ethyleenoxideproduct en verwijdering van geschikte doorspoelstromen en kooldioxide ter voorkoming van onbeheerste ophoping van inerte stoffen en/of nevenproducten, worden de onomgezette materialen teruggevoerd naar de oxidatiereactor.

15 *Bereidingsvoorbeeld*

Een monster van 200 g van een uit ringetjes van 6,3 mm bestaande drager type 5552 van de Norton Company werd voorverhit en daarna gedompeld in 502 g melkzuuroplossing die 32,5 gew.% zilver, afkomstig uit Ag_2O , 0,39 gew.% bariumacetaat en 1,51 gew.% cesiumacetaat bevatte. Impregneren vond plaats gedurende 20 min. terwijl de melkzuuroplossing op 85°C werd gehouden. De drager werd uit de

- 20 overblijvende oplossing verwijderd waarna men de drager liet uitdruipen. Daarna werd deze geactiveerd door 2 h te verhitten in lucht bij elk van de volgende temperaturen, 130°C, 200°C, 260°C en 350°C. Analyse leerde dat de geactiveerde katalysator bevatte 16 gew.% zilver, 1000 gew.dpm barium en 5000 (gew.) dpm cesium.

25 *Vergelijkingsvoorbeeld*

Een eerste monster van de geactiveerde katalysator werd, zonder een warmtebehandeling te ondergaan, beproefd door 30 g ervan in een reactor te brengen van het type zoals beschreven in J.M. Berty in Chem. Eng. Prog. 70(5), 78(1974) die wordt vervaardigd door Autoclave Engineers, Inc., Erie, Pa. De reactieproducten werden in grote hoeveelheden over de katalysator gerecirculeerd door middel van een inwendige

- 30 menger. De verse voeding werd bij de recirculerende reactieproducten gevoegd en het mengsel stroomt door de katalysator. De reactieproducten werden afgevoerd in een hoeveelheid equivalent met inkomend vers uitgangsmateriaal. Door de aanwezigheid van de reactieproducten is de selectiviteit voor de vorming van ethyleenoxide wat lager dan bij gebruik van een buisvormige reactor met prop-stroming.

Na 125 h in bedrijf te zijn geweest met een stroom vers uitgangsmateriaal van 200 l/h die bevatte 14,1

- 35 vol.% etheen, 6,8 vol.% zuurstof, 5,7 vol.% kooldioxide en 73,4 vol.% stikstof, tezamen met 0,25 vol.dpm ethyleendichloridemoderator, gaf de geactiveerde katalysator geen vorming van ethyleenoxide te zien bij een temperatuur van 279°C. Evenzo bleken monsters katalysator die 10.000 en 20.000 gew.dpm cesium bevatten volledig onwerkzaam te zijn. In vergelijking hiermee gaf een commerciële katalysator die op een soortgelijke wijze was bereid maar die geen cesium bevatte een omzetting van het etheen tot ethyleenoxide

- 40 van 10,5% met een selectiviteit van 69,9% bij gebruik van hetzelfde uitgangsgas bij een temperatuur van 235°C.

Voorbeeld I

Een tweede monster van de geactiveerde katalysator uit het Bereidingsvoorbeeld werd in een buisvormige reactor met een inwendige diameter van 25 mm geplaatst en 5 h verhit op 700°C onder een druk van 138 kPa overdruk, terwijl 75 cm³/min stikstof over de katalysator werd geleid. Na de warmtebehandeling werd de katalysator in een Berty-reactor gebracht en onder dezelfde omstandigheden als het niet behandelde monster beproefd. Na 175 h werden bij een temperatuur van 261°C 10,1% van het etheen omgezet waarbij de selectiviteit voor vorming van ethyleenoxide 70,3% was. Opgemerkt wordt dat, afgezien van de

- 50 werktemperatuur, de werking van de katalysator die van de eerder beproefde commerciële katalysator benaderde.

Een derde monster van de geactiveerde katalysator die een eerste warmtebehandeling had ondergaan zoals hiervoor beschreven werd een tweede maal gedurende 22 h verhit op 715°C onder een druk van 343 kPa overdruk terwijl 3 l/min stikstof over de katalysator werd geleid. Na de tweede warmtebehandeling werd

- 55 de katalysator op dezelfde wijze als hiervoor beproefd en na 436 h werd, bij een temperatuur van 235°C 9,7% van het etheen omgezet met een selectiviteit voor de vorming van ethyleenoxide van 76%. Door deze warmtebehandeling wordt een aanzienlijke verbetering ten opzichte van de werking van de commerciële

katalysator verkregen.

- Opgemerkt wordt dat terwijl de geactiveerde katalysator 5000 gew.dpm cesium bevatte, het tweede monster 4800 gew.dpm en het derde monster 4500 gew.dpm (cesium) bevatte. Andere onderzoekingen leerden dat een deel van het cesium uit de katalysator was gemigreerd, maar het verrassende herstel en de
 5 verhoging van de activiteit en selectiviteit ten opzichte van het oorspronkelijke monster (dat volledig onwerkzaam bleek te zijn) wordt niet toegeschreven aan alleen maar het verlies van 10% van cesium. Een ander monster dat op een soortgelijke wijze was bereid met 4100 gew.dpm cesium na activeren was eveneens volledig onwerkzaam. Ook van dit monster werden de activiteit en selectiviteit hersteld en zelfs
 10 verhoogd toen het de hiervoor beschreven tweetrapswarmtebehandeling onderging.

Voorbeeld II

- Hoewel daaraan de voorkeur wordt gegeven, behoeft de warmtebehandeling niet in twee trappen te worden uitgevoerd. Er kan ook een enkele behandeling worden toegepast. In dit voorbeeld werd een katalysator die
 15 was bereid volgens het Bereidingsvoorbeeld en die 4000 dpm cesium bevatte, na warmtebehandeling bij 640°C gedurende 8 h in een stikstofatmosfeer zoals hiervoor beschreven, beproefd met een uitgangsgas dat 14,1% C₂H₄, 6,8% O₂, 5,7% CO₂ en 73,4% N₂ bevatte met 0,25 dpm ethyleendichloride als moderator. De reactor was een buisvormige reactor van het type waar gasmengsel eenmaal doorheen wordt geleid die werd verhit door een gefluidiseerd zandbed. De resultaten zijn vergeleken met een standaardkatalysator die
 20 250 gew.dpm cesium bevatte maar die slechts een activering aan de lucht had ondergaan en geen warmtebehandeling volgens de uitvinding.

Katalysator	Cesium gew.dpm	Reactor Temp.°C	% Omzetting C ₂ H ₄	% Sel. voor vorming van EO
25 6	4000	273	15,2	70,5
6 (verg.)	240	228	13,9	77,7

- 30 De enkele warmtebehandeling gaf een katalysator 6 die wat minder actief en selectief was dan de standaardkatalysator 6 (verg.), maar daar katalysator 6 zonder warmtebehandeling praktisch geen activiteit heeft onder omstandigheden die normaliter geschikt zijn voor oxidatie van etheen (zie voorbeeld I) is het duidelijk dat een groot deel van de gewenste werking is herkend.

Voorbeeld III

- Hoewel aan temperaturen boven 500°C de voorkeur wordt gegeven, kan de warmtebehandeling ook perioden omvatten waarbij een lagere temperatuur wordt gehandhaafd. Een katalysator die oorspronkelijk 4100 gew.dpm Cs bevatte werd bereid als beschreven in voorbeeld II en werd onderworpen aan twee
 40 perioden van warmtebehandeling gevolgd door activeren met lucht van het zilver op de gebruikelijke wijze. Gedurende 3 h werd een monster van 400 g katalysator op 720°C gehouden en daarna gedurende 22 h op 400°C terwijl 75 cm³/min stikstof over de katalysator wordt geleid. Nadat de warmtebehandeling is beëindigd, wordt de katalysator beproefd in een Berty (dat wil zeggen recirculatie-type) reactor met de volgende resultaten:

Katalysator	Cesium gew.dpm	Reactor Temp.°C	% Omzetting C ₂ H ₄	% Sel. voor vorming van EO
45 7	3346	236	9,8	73
50 7 (verg.)	240	232	9,8	75,2

- Men ziet dat de aan de warmtebehandeling onderworpen katalysator iets minder actief en selectief is dan
 55 de standaardkatalysator maar dat de tweetrapswarmtebehandeling de katalysatorwerking aanzienlijk heeft verbeterd.

Voorbeeld IV

Er kunnen desgewenst veel grotere hoeveelheden cesium worden gebruikt, zoals blijkt uit de volgende resultaten. Er werden katalysatoren bereid volgens de werkwijze van voorbeeld II die 20.000 gew.dpm cesium (katalysator 8) en 40.100 gew.dpm cesium (katalysator 9) bevatten. Na activeren aan de lucht van het zilver werden de katalysatoren gemiddeld 3 h onderworpen aan een temperatuur van 720°C en daarna gedurende 11 h op 590°C verhit, terwijl ze werden blootgesteld aan een stroom van 75 cm³/min stikstof voor elk monster van 400 g. De aan een warmtebehandeling onderworpen katalysatoren werden beproefd in een Berty-reactor met een uitgangsgasstroom met dezelfde samenstelling als in voorbeeld II, met de volgende resultaten:

Katalysator	Cesium gew.dpm	Reactor Temp.°C	% Omzetting C ₂ H ₄	% Sel. voor vorming van EO
8	17750	280	7,1	61,6
8 (verg.)	240	230	9,3	75,9
9	37847	350	3,4	7,1
9 (verg.)	240	231	9,0	78,6

Men ziet dat katalysator 8 een aanzienlijk deel van zijn activiteit en selectiviteit herkreeg, en dat katalysator 9 een zeker herstel te zien gaf ten opzichte van een geïmpregneerde katalysator die geen warmtebehandeling had ondergaan (waarvan de omzetting en selectiviteit 0% zijn), maar nog onwerkzaam was, wat er op duidt, dat de warmtebehandeling niet in staat was de nadelige invloed van grote hoeveelheden cesium te ondervangen.

Conclusies

1. Werkwijze voor de bereiding van een zilverkatalysator op drager die geschikt is voor de dampfase-oxidatie van etheen tot etheenoxide, omvattende het impregneren van een drager met een oplossing die een hoeveelheid zilververbinding bevat die voldoende is om een gewichtspercentage zilver van 3–25 gew.% te geven en een hoeveelheid van een cesiumverbinding bevat die voldoende is om 399–39.900 dpm cesium berekend op het gewicht van de uiteindelijke katalysator te leveren en het scheiden van de geïmpregneerde katalysator van de oplossing; het activeren van de katalysator door hem te verhitten op een temperatuur van 100 tot 400°C in een zuurstofbevattende atmosfeer gedurende een periode van 1 tot 8 uur, alsmede een warmtebehandeling, gekenmerkt doordat de warmtebehandeling wordt uitgevoerd nadat de geïmpregneerde katalysator is geactiveerd, in een zuurstofvrije atmosfeer bij een temperatuur van ten minste 400°C gedurende 1 tot 31 uur.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de warmtebehandeling plaatsvindt bij een temperatuur in het traject van 550 tot 760°C.
3. Werkwijze voor de oxidatie van etheen met moleculaire zuurstof onder vorming van etheenoxide bij een temperatuur in het traject van 150 tot 400°C, waarbij een katalysator zoals bereid volgens één der voorgaande conclusies wordt toegepast.