



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 232 840 A5

4(51) B 01 J 23/66
C 07 D 301/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP B 01 J / 278 734 6
(31) P3426699.2(22) 18.07.85
(32) 20.07.84(44) 12.02.86
(33) DE

(71) siehe (73)

(72) Rebsdatt, Siegfried, Dr.; Mayer, Sigmund, Dipl.-Ing.; Alfranseder, Josef; Kaulich, Herbert, Dipl.-Ing.; Schaf-
felhofer, Iwo, Dr., DE

(73) Hoechst AG, 6230 Frankfurt (Main) 80, DE

(54) Verfahren zur Verbesserung der Wirksamkeit von Silberträgerkatalysatoren

(57) Bei diesem Verfahren wird der zu behandelnde Silberträgerkatalysator mit einer Lösung aus Cäsiumhydroxid, einem Cäsiumalkoholat eines niedrigen aliphatischen gesättigten Alkohols oder einer Mischung davon als Cäsiumverbindung und aus einem niedrigen aliphatischen gesättigten Alkohol und 0 bis 20 Gew.-% Wasser als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 60 bis 200°C imprägniert, wobei auf den in Behandlung stehenden Silberträgerkatalysator 1 bis 1000 mg Cäsium pro Kilogramm Katalysator aufgebracht werden. Diese Silberträgerkatalysatoren werden insbesondere für die Herstellung von Ethylenoxid durch Umsetzung von Ethylen mit Sauerstoff oder Luft eingesetzt.

Verfahren zur Verbesserung der Wirksamkeit von Silberträgerkatalysatoren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Wirksamkeit von Silberträgerkatalysatoren für die Herstellung von Ethylenoxid durch Umsetzung von Ethylen mit Sauerstoff oder Luft.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Herstellung von Ethylenoxid durch Oxidation von Ethylen mit Sauerstoff oder Luft werden Silberträgerkatalysatoren eingesetzt. Eine allgemeine Beschreibung dieser Direktoxidation von Ethylen befindet sich beispielsweise in Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, Band 9, Seiten 432 bis 471, John Wiley, London-NY, 1980. Bei dieser Reaktion wird üblicherweise nur ein Bruchteil des eingesetzten Ethylens umgesetzt, wobei Ethylenoxid und als unerwünschte Nebenprodukte im wesentlichen Kohlendioxid und Wasser gebildet werden.

Die Wirksamkeit eines Silberträgerkatalysators wird im wesentlichen durch seine Aktivität und Selektivität bestimmt. Die Selektivität ist der molare Prozentsatz an umgesetztem Ethylen, das zu Ethylenoxid reagiert hat. Die Aktivität wird durch die Ethylenoxid-Konzentration am Rektorausgang bei sonst konstanten Bedingungen (wie Temperatur, Druck, Gasmenge und Katalysatormenge) charakterisiert. Je höher die Ethylenoxid-Konzentration desto höher ist die Aktivität, oder anders ausgedrückt, je niedriger die zum Erreichen einer bestimmten Ethylenoxid-Konzentration erforderliche Temperatur, desto höher

ist die Aktivität. Bei steigenden Rohstoffpreisen und zunehmender Rohstoffverknappung kommt insbesondere einer erhöhten Selektivität der Katalysatoren besondere wirtschaftliche Bedeutung zu.

5 In den letzten Jahren sind in der Literatur im Prinzip zwei Wege beschrieben worden, mit denen Silberträgerkatalysatoren mit erhöhter Wirksamkeit erhalten werden können. Der eine Weg beruht auf der Entwicklung neuer Katalysatoren. So ist beispielsweise in der
10 US-Patentschrift 3 962 136 ein Silberträgerkatalysator beschrieben, der dadurch erhalten wird, daß man auf Aluminiumoxid gleichzeitig mit dem Silber einen Promotor aufbringt, und zwar 0,0004 bis 0,0027 g-Äquivalente Kalium, Rubidium und/oder Cäsium pro Kilogramm Katalysator,
15 das sind beispielsweise im Falle von Cäsium 53 bis 360 mg Cäsium pro Kilogramm Katalysator. Der andere Weg zur Herstellung von Silberträgerkatalysatoren mit erhöhter Wirksamkeit beruht darauf, daß bei einem an sich fertigen Katalysator durch eine Nachbehandlung insbesondere die
20 Selektivität verbessert wird. Solche Verfahren sind aus den US-Patentschriften 4 051 068,
4 123 385, 4 177 169, 4 033 903, 4 186 106, 4 125 480,
4 278 562 und 4 335 014 bekannt.

Bei diesen Verfahren
25 wird der zu behandelnde Katalysator mit einer Lösung, bestehend aus mindestens einer Cäsium- und/oder Rubidiumverbindung und einem Lösungsmittel aus der Gruppe der niedrigen aliphatischen gesättigten Alkohole und Wasser imprägniert (getränkt), um damit etwa 1 bis 1000 mg Cäsium
30 und/oder Rubidium pro Kilogramm Katalysator als Promotor auf das Trägermaterial (den Silberträgerkatalysator) aufzubringen, und anschließend die überschüssige Imprägnierlösung (das Lösungsmittel) vom imprägnierten Katalysator abgetrennt. Ein neueres Verfahren dieser Art ist in
35 der US-Patentschrift 4 478 948 beschrieben. Dabei wird die Behandlung (Imprägnierung) des Katalysators

mit der Cäsium- und/oder Rubidiumverbindungen enthalten-
den Lösung (Imprägnierlösung) zur Aufbringung von 1 bis
1000 mg pro Kilogramm Cäsium und/oder Rubidium bei er-
höhter Temperatur durchgeführt (Heißimprägnierung).

5

Was die Cäsium- und Rubidiumverbindungen anbelangt, die
bei den bekannten Herstellungsverfahren und Nachbehand-
lungsverfahren von Silberträgerkatalysatoren eingesetzt
werden, wird in allen obengenannten Druckschriften ge-
10 sagt, daß es für die angestrebte Selektivitätsverbesserung
keine Rolle spiele, welcher Art die eingesetzte
Cäsium- und Rubidiumverbindung sei; entscheidend sei
lediglich, daß man eine bestimmte Menge an Cäsium und/
oder Rubidium, nämlich etwa 1 bis 1000 mg pro Kilogramm,
15 auf das Trägermaterial aufbringe. Als mögliche Cäsium-
und Rubidiumverbindungen werden die verschiedensten an-
organischen und organischen Salze sowie Hydroxide und
Oxide genannt. Sofern Verbindungen als besonders geeig-
net oder bevorzugt aufgezählt werden, bezieht sich dies
20 offensichtlich auf rein praktische Gesichtspunkte wie
Preis, Zugänglichkeit und Löslichkeit im Lösungsmittel
zur Herstellung der Imprägnierlösung.

Zweck der Erfindung

25 Der Stand der Technik über Verfahren zur Verbesserung der
Wirksamkeit von Silberträgerkatalysatoren zeigt also, daß
bereits zahlreiche Versuche unternommen worden sind, um
ein effektives derartiges Verfahren zu schaffen. Die
Effektivität der bekannten Nachbehandlungsverfahren für
30 Silberträgerkatalysatoren läßt jedoch noch immer zu wün-
schen übrig, so daß nach wie vor ein großes Bedürfnis
nach einem solchen Verfahren besteht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß eine be-
35 sonders gute Verbesserung der Wirksamkeit bei Silberträger-
katalysatoren erhalten wird, wenn als Imprägnierlösung
eine solche eingesetzt wird, die aus Cäsiumhydroxid, einem
Cäsiumalkoholat eines niedrigen aliphatischen gesättigten

Alkohols oder einer Mischung davon als Cäsiumverbindung und aus einem niedrigen aliphatischen gesättigten Alkohol und 0 bis 20 Gew.-% Wasser als Lösungsmittel besteht, und die Nachbehandlung (Imprägnierung) bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird. Es war nicht zu erwarten, daß unter den vielen im Stand der Technik genannten Cäsium- und Rubidiumverbindungen gerade mit den genannten ausgewählten Cäsiumverbindungen, nämlich Cäsiumhydroxid und Cäsiumalkoholat, eine vergleichsweise höhere Selektivität erzielt werden kann, und daß dies insbesondere dann der Fall ist, wenn der Einsatz dieser speziellen Cäsiumverbindungen mit einer Heißimprägnierung kombiniert wird, zumal im Stand der Technik sowohl über die Herstellung als auch über die Nachbehandlung von Silberträgerkatalysatoren darauf hingewiesen wird, daß die Art der Cäsium- und Rubidiumverbindungen und insbesondere auch das Anion in der Verbindung keineswegs kritisch sei für die angestrebte Selektivitätserhöhung.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Verbesserung der Wirksamkeit von Silberträgerkatalysatoren für die Herstellung von Ethylenoxid durch Umsetzung von Ethylen mit Sauerstoff oder Luft, bei dem der Katalysator zum Aufbringen von 1 bis 1000 mg Cäsium pro Kilogramm Katalysator mit einer Lösung aus mindestens einer Cäsiumverbindung und einem Lösungsmittel aus der Gruppe der niedrigen aliphatischen gesättigten Alkohole und Wasser imprägniert wird, die Imprägnierung bei einer Temperatur von 60 bis 200 °C durchgeführt und die überschüssige Imprägnierlösung vom imprägnierten Katalysator abgetrennt wird, ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Imprägnierlösung verwendet wird, die aus Cäsiumhydroxid, einem Cäsiumalkoholat eines niedrigen aliphatischen gesättigten Alkohols oder einer Mischung davon als Cäsiumverbindung und aus einem niedrigen aliphatischen gesättigten Alkohol und 0 bis 20 Gew.-% Wasser als Lösungsmittel besteht (Gewichtsprozent bezogen auf die Imprägnierlösung, das ist die Gewichtssumme aus Cäsiumverbindung, Wasser und Alkohol, die 100 Gewichtsprozent darstellt).

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird also eine Imprägnierlösung eingesetzt, die als Cäsiumverbindungen Cäsiumhydroxid und/oder ein Cäsiumalkoholat eines niedrigen aliphatischen gesättigten Alkohols, vorzugsweise eines

5 C₁- bis C₅-Alkohols, insbesondere eines C₁- bis C₃-Alkohols, das ist Cäsiummethylat, Cäsiumethylat, Cäsiumpropylat oder Cäsiumisopropylat, enthält. Das Lösungsmittel der Imprägnierlösung besteht aus einem niedrigen aliphatischen gesättigten Alkohol, vorzugsweise einem

10 C₁- bis C₅-Alkohol, insbesondere einem C₁ bis C₃-Alkohol, das ist Methanol, Ethanol, Propanol oder Isopropanol, und 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, Wasser. Ein bevorzugtes Lösungsmittel besteht demnach aus Methanol, Ethanol, Propanol oder Isopropanol und 0 bis 5 Gew.-%

15 Wasser (Gewichtsprozente bezogen auf das Lösungsmittel, das ist die Gewichtssumme aus Wasser und Alkohol, die 100 Gew.-% darstellt; der Alkohol ergänzt also die gegebenenfalls anwesende Wassermenge auf 100 Gewichtsteile).

20 Nachdem die erfindungsgemäß einzusetzende Imprägnierlösung Cäsiumhydroxid und/oder Cäsiumalkoholate als Cäsiumverbindungen enthalten soll, sind zur Bereitung der Imprägnierlösung solche Cäsiumverbindungen geeignet, die in dem erfindungsgemäß zu verwendenden Lösungsmittel als

25 Cäsiumhydroxid und/oder Cäsiumalkoholat vorliegen. Solche Cäsiumverbindungen sind Cäsiumhydroxid, Cäsiumalkoholat, Cäsiumoxid und Cäsiummetall, wobei Cäsiumhydroxid und Cäsiumalkoholat bevorzugt sind. Diese Cäsiumverbindungen sind in den genannten Alkoholen löslich; zur Beschleunigung

30 der Löslichkeit kann Wasser in der oben angegebenen Menge eingesetzt werden. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wird der als Lösungsmittel eingesetzte Alkohol mit dem Alkohol im Cäsiumalkoholat übereinstimmen. Beim Cäsiumhydroxid kann es sich um die kristallwasserfreie (CsOH) oder um die

35 kristallwasserhaltige (CsOH · xH₂O, x = Zahl der Wassermoleküle) Verbindung handeln. Cäsiumhydroxid liegt im allgemeinen als CsOH · H₂O vor.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die Imprägnier-
temperatur 60 bis 200 °C, vorzugsweise 80 bis 150 °C.
Durch das erfindungsgemäße Imprägnieren des zu behan-
delnden Silberträgerkatalysators sollen 1 bis 1000 mg
5 Cäsium pro Kilogramm Katalysator, vorzugsweise 50 bis
500 mg Cäsium pro Kilogramm Katalysator, auf den Kataly-
sator aufgebracht werden.

Das Herstellen der Imprägnierlösung im einzelnen, das
10 Imprägnieren des Silberträgerkatalysators und das Ab-
trennen der überschüssigen Imprägnierlösung vom im-
prägnierten Katalysator sind an sich bekannte Arbeits-
schritte und in den oben angegebenen Druckschriften
als solche ausführlich beschrieben.

15 In der Imprägnierlösung kann die Konzentration an
Cäsiumverbindung innerhalb eines weiten Bereiches vari-
ieren. Entscheidend ist lediglich, daß mit der erfindungs-
gemäßen Imprägnierung die oben angegebene Menge an
Cäsium, nämlich 1 bis 1000 mg, vorzugsweise 50 bis 500 mg,
20 Cäsium pro Kilogramm Katalysator auf den in Behandlung
stehenden Silberträgerkatalysator niedergeschlagen wer-
den. Bevorzugte Imprägnierlösungen bestehen aus (a)
Methanol, Ethanol, Propanol oder Isopropanol, (b) 0 bis
20 Gew.-% Wasser, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% Wasser,
25 und (c) 0,005 bis 0,2 Gew.-% Cäsium, vorzugsweise
0,01 bis 0,1 Gew.-% Cäsium, in Form der einzusetzenden
Cäsiumverbindungen (Gewichtsprozentage bezogen auf die
Imprägnierlösung; die 0,005 bis 0,2 Gew.-% und die
0,01 bis 0,1 Gew.-% Cäsium entsprechen beispielsweise
30 0,006 bis 0,24 Gew.-% bzw. 0,012 bis 0,12 Gew.-% CsOH·H₂O).
Die Menge an Imprägnierlösung wird im allgemeinen so ge-
wählt, daß ein volumenmäßiger Überschuß, bezogen auf den
zu imprägnierenden Silberträgerkatalysator, vorliegt.
In der Regel wird das 0,5- bis 3fache, vorzugsweise 1-
35 bis 2fache Volumen an Imprägnierflüssigkeit, bezogen
auf das Volumen an zu imprägnierendem Katalysator genommen.

Die Imprägnierzeit, das ist die Zeit, in der der Katalysator mit der Imprägnierflüssigkeit in Kontakt bleibt, ist klarerweise so zu wählen, daß die erforderliche Menge an Cäsium (Cäsiumverbindung) auf den Katalysator
5 (Träger) aufgebracht wird. Sie hängt vor allem von der Konzentration der Imprägnierlösung an Cäsium (Cäsiumverbindung) und von dem Trägermaterial des zu imprägnierenden Katalysators ab und beträgt allgemein 1 bis 15 Stunden, vorzugsweise 3 bis 10 Stunden.

10 Nach einer zweckmäßigen Methode wird die erfindungsgemäße Imprägnierung im einzelnen in der Weise durchgeführt, daß der Katalysator in einem Behälter (Autoklaven) mit der Imprägnierlösung übergossen wird, Katalysator und Imprägnierflüssigkeit, gegebenenfalls
15 unter Rühren, auf die oben angegebene Temperatur erhitzt und bei dieser Temperatur 1 bis 15 h, vorzugsweise 3 bis 10 h, lang (Kontaktzeit) gehalten werden. Nach einer anderen zweckmäßigen Methode, dem sogenannten Fluten, wird die Imprägnierung an dem in einem oder
20 mehreren Rohren als Festbett angeordneten Katalysator durchgeführt. Diese Methode empfiehlt sich besonders bei Großanlagen, in denen der zu behandelnde Katalysator bereits in den Rohren des Reaktors vorliegt. Das Übergießen (Fluten) kann einmal oder mehrmals (mit der
25 abgetrennten oder mit einer neubereiteten Imprägnierflüssigkeit) kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Beim kontinuierlichen Imprägnieren wird die Imprägnierlösung unter Einhaltung der erforderlichen Kontaktzeit im Kreis gepumpt. Auch im Fall des Flutens
30 ist es zweckmäßig, die Imprägniertemperatur dadurch zu erreichen und einzustellen, daß Katalysator und Imprägnierflüssigkeit auf diese Temperatur erhitzt werden (es versteht sich von selbst, daß bei der erfindungsgemäßen Imprägnierung aufgrund der erhöhten Imprägniertemperatur
35 Drücke auftreten, die den Dampfdrücken der eingesetzten Imprägnierflüssigkeiten entsprechen).

Nach der Imprägnierung wird die überschüssige Imprägnierflüssigkeit vom Katalysator abgetrennt, durch Abgießen, Abfiltrieren, Abzentrifugieren oder im Falle des Flutens einfach durch Abfließenlassen.

5 Wenn auch der so erhaltene, vom Alkohol und gegebenenfalls von Wasser noch mehr oder weniger feuchte Katalysator beim Aufheizen für den bestimmungsgemäßen Einsatz diese Feuchtigkeit ohnehin verliert, ist es im allgemeinen doch zweckmäßig, nach der erfindungsgemäßen Be-

10 handlung eine Trocknung des Katalysators anzuschließen. Diese Trocknung erfolgt im allgemeinen bei einer Temperatur von 20 bis 150 °C, vorzugsweise bei 50 bis 120 °C. Die Abdampfung des Lösungsmittels kann beispielsweise mit Hilfe von heißen Inertgasen wie Luft, Stickstoff und/

15 oder Kohlendioxid beschleunigt werden. Die Temperatur richtet sich im allgemeinen nach dem Siedepunkt des Lösungsmittels der Imprägnierlösung. Nach einer bevorzugten Arbeitsweise wird die Trocknung in Gegenwart von Inertgas und bei einer Temperatur von 50 bis 120 °C durch-

20 geführt.

Nach der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt der fertige, in der Wirksamkeit verbesserte Katalysator vor.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren ist unabhängig von der Art des Silberträgerkatalysators. Jeder für die Direktoxidation von Ethylen zu Ethylenoxid mit Sauerstoff oder Luft geeignete Silberträgerkatalysator kommt für das erfindungsgemäße Verfahren in Betracht. Diese Silberkatalysatoren bestehen in der Regel aus Silber in

30 einer Menge von 3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 14 Gew.-%, und gegebenenfalls Promotoren wie Kalium, Natrium, Lithium, Cäsium und/oder Rubidium in einer Menge von 0,002 bis 0,08, vorzugsweise 0,003 bis 0,05

35 Gew.-%, auf einem hitzebeständigen, porösen Trägermaterial (Gewichtsprozentage jeweils bezogen auf den gesamten

Katalysator; diese Gewichtsprocente entsprechen 20 bis 800 mg pro Kilogramm bzw. 30 bis 500 mg pro Kilogramm). Das Silber befindet sich bekanntlich als Metall auf den inneren und äußeren Oberflächen des Trägermaterials. Die Morphologie des auf dem Trägermaterial aufgebracht
5 Silbers kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen hat es die Gestalt halbkugelförmiger Teilchen mit einem Durchmesser von 0,01 bis 10 μm . Beispiele für Träger sind Aluminiumoxide verschiedenster Struktur,
10 Magnesiumoxid, Kieselgur, Bimsstein, Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, Tone, Korund, Zeolithe, Metalloxide und ähnliches. Besonders bevorzugte Trägermaterialien sind α -Aluminiumoxide, da sie einen weitgehend gleichmäßigen Porendurchmesser aufweisen. Die Trägermaterialien werden in der Regel durch die spezifische Oberfläche (m^2/g), das spezifische Porenvolumen (cm^3/g)
15 und den mittleren Porendurchmesser (μm) charakterisiert. Sie weisen im allgemeinen die Form von Granulaten, Kugeln, Ringen oder dergleichen auf.

20 Wie oben bereits erwähnt, kann jeder für die Direktoxidation von Ethylen zu Ethylenoxid geeignete Silberträgerkatalysator als Ausgangsmaterial beim Verfahren der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Es kann sich zum Beispiel um einen (promotorhaltigen oder promotorfreien) frisch bereiteten, um einen (promotorhaltigen oder promotorfreien) frisch bereiteten und hitzebehandelten (stabilisierten), um einen mit Promotoren wie Kalium,
25 Natrium, Lithium, Cäsium und/oder Rubidium aktivierten oder um einen gebrauchten Silberträgerkatalysator handeln. In all diesen Fällen wird durch die erfindungsgemäße Behandlung eine Verbesserung der Wirksamkeit erreicht. Unter Hitzebehandlung versteht man bekanntlich das Erhitzen des Katalysators auf erhöhte Temperatur, bis seine Aktivität Konstanz erreicht hat. Unter Gebrauch
30 versteht man bekanntlich, daß der Katalysator zur

35

Umsetzung von Ethylen zu Ethylenoxid mit Sauerstoff oder Luft bereits eingesetzt war. Die Zeit seines Einsatzes kann innerhalb weiter Grenzen variieren; sie kann wenige Stunden bis mehrere Jahre betragen. Dabei
5 kann der Katalysator in seiner Wirksamkeit nachgelassen oder die ursprüngliche Wirksamkeit im wesentlichen beibehalten haben. Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise solche gebrauchten Silberträgerkatalysatoren eingesetzt, deren Wirksamkeit ab-
10 gesunken ist, die also zu den sogenannten gealterten oder ermüdeten Silberkatalysatoren zählen. Die gebrauchten Katalysatoren können die genannten Promotoren enthalten oder promotorenfrei sein. Sie können bereits ein- oder mehrmals nach einer der bekannten Methoden
15 regeneriert (reaktiviert) worden sein, beispielsweise nach der Methode der US-PS 4 051 068. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders vorteilhaft im Falle von frisch bereiteten, im Falle von frisch bereiteten und stabilisierten und im Falle von regenerierten Silberträgerkatalysatoren.
20

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Aktivität und die Selektivität des Silberträgerkatalysators erhöht. Es ist daher möglich, bei erfindungsgemäß behandelten Katalysatoren die Reaktionstemperatur abzu-
25 senken, bei gleichem oder sogar erhöhtem Umsatz. Dies ist deshalb besonders bedeutungsvoll, weil mit niedriger Reaktionstemperatur die Bildung unerwünschter Nebenprodukte wie Kohlendioxid, Formaldehyd und Acetaldehyd stark zurückgeht. Angesichts der großen Mengen Ethylenoxids, die nach dem Ethylen-Oxidationsverfahren produziert werden, kommt einer Ausbeute-Steigerung auch nur um wenige Prozente oder sogar um
30 Zehntel-Prozente erhebliche wirtschaftliche Bedeutung zu.
35

Die Erfindung wird nun an Beispielen (erfindungsgemäßen Beispielen und Vergleichsbeispielen) noch näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Die Beispiele wurden in einem Versuchsreaktor aus einem senkrecht stehenden Reaktionsrohr aus Chrom-Vanadiumstahl mit einer lichten Weite von 30 mm und einer Länge von 300 mm durchgeführt. Das mit einem Mantel versehene Reaktionsrohr wurde mit heißem Öl, das durch den Mantel strömte, beheizt. Das Reaktionsrohr war bis zu einer Höhe von 200 mm mit α -Al₂O₃-Pellets gefüllt; diese Füllung diente zur Vorheizung des Einsatzgases. Auf der inerten Füllung lag der zu prüfende Katalysator. Das Einsatzgas trat unten (drucklos) in das Reaktionsrohr ein und verließ es am Kopf.

Das eingesetzte Gasgemisch bestand aus:

15	C ₂ H ₄	28 Vol.-%
	CH ₄	53 Vol.-%
	O ₂	8 Vol.-%
	CO ₂	5 Vol.-%
	N ₂	6 Vol.-%
20	Vinylchlorid	0,0002 Vol.-% (Inhibitor).

Die Raum-Zeit-Geschwindigkeit betrug:

$$400 \cdot \frac{\text{Raumteile Gas}}{\text{Stunde} \cdot \text{Raumteile Katalysator}}$$

Die Temperatur des Wärmeträgermediums wurde solange variiert, bis ein konstanter Ethylenumsatz von 7 Vol.-% erzielt wurde.

Das am Reaktorausgang austretende Gas wurde gaschromatographisch analysiert und aus den Analyseergebnissen wurden der Umsatz (die Aktivität) und die Selektivität ermittelt.

In den Beispielen wurden die nachstehend angeführten Silberträgerkatalysatoren verwendet:

Katalysator I: ist ein frisch bereiteter Silberträgerkatalysator aus 10 Gew.-% Silber auf α -Aluminiumoxid (spezifische Oberfläche 0,3 m² pro g), und 0,003 Gew.-% Cäsium (das sind

30 mg Cäsium pro kg Katalysator), wobei das Silber und Cäsium in Form von Cäsiumnitrat gleichzeitig auf das Trägermaterial niedergeschlagen worden sind (die Gewichtsprozente beziehen sich auf den Silberträgerkatalysator).

5 Katalysator II: er entspricht dem Katalysator I, mit dem Unterschied, daß er stabilisiert worden ist; die Stabilisierung (Hitzebehandlung) wurde in der Weise durchgeführt, daß der frisch bereitete Silberträgerkatalysator 10 Stunden lang auf 220 °C gehalten worden ist unter gleichzeitigem Durchleiten eines Gasgemisches aus 95 Mol-% Luft und
10 5 Mol-% Ethylen.

Katalysator III: ist ein promotorfreier Silberträgerkatalysator aus 11 Gew.-% Silber auf α -Aluminiumoxid (spezifische Oberfläche 0,4 m² pro g), der 3 Jahre lang zur
15 technischen Produktion von Ethylenoxid durch Direktoxidation von Ethylen eingesetzt war.

Katalysator IV: entspricht dem Katalysator III, mit dem
20 Unterschied, daß er nach den 3 Jahren Gebrauch gemäß Beispiel 18 der US-PS 4 051 068 regeneriert worden ist, das heißt, mit einer Lösung aus Methanol als Hauptbestandteil und 0,076 Gew.-% CsOH · H₂O (das sind 0,061 Gew.-% Cäsium) bei Raumtemperatur imprägniert worden ist, und anschließend
25 weitere 2 Jahre zur technischen Produktion von Ethylenoxid durch Direktoxidation von Ethylen eingesetzt war.

Beispiele 1 bis 19

In den Beispielen wurden die Katalysatoren I bis IV mit
30 Hilfe des beschriebenen Versuchsreaktors unter den angegebenen Bedingungen getestet.

Nachstehend sind Beispiele 1 bis 19 im einzelnen angeführt. Die entscheidenden Bedingungen bei der Durchführung der Beispiele und die Testergebnisse sind in einer Tabelle
35 zusammengefaßt (die nicht erfindungsgemäßen Beispiele sind durch den Zusatz "Vergleichsbeispiel" gekennzeichnet).

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Der Katalysator I wurde ohne weitere Behandlung getestet.

Beispiele 2 bis 5 (Vergleichsbeispiele)

Der Katalysator I wurde gemäß US-PS 4 478 948 behandelt und dann getestet, wobei Cäsiumnitrat, Cäsiumsulfat, Cäsiumacetat und Cäsiumoxalat als Cäsiumverbindungen eingesetzt wurden.

1,466 g Cäsiumnitrat wurden in 50 g destilliertem Wasser gelöst, worauf diese Lösung mit Methanol auf 1000 g Lösung gebracht wurde. Analoge Lösungen wurden mit 1,361 g Cäsiumsulfat, 1,444 g Cäsiumacetat und 1,331 g Cäsiumoxalat bereitet. Die vier Imprägnierlösungen bestanden also aus Methanol, 5 Gew.-% Wasser und 0,147 Gew.-% Cäsiumnitrat, 0,136 Gew.-% Cäsiumsulfat, 0,144 Gew.-% Cäsiumacetat bzw. 0,133 Gew.-% Cäsiumoxalat, das sind jeweils 0,100 Gew.-% Cäsium (das Methanol ist in der Imprägnierlösung klarerweise in einer solchen Menge vorhanden, daß die Gewichtssumme der Komponenten der Imprägnierlösung 100 Gew.-% ergibt; dies gilt analog für alle weiteren Beispiele).

50 g Katalysator I wurden in einer 250 ml-Edelstahlbombe mit jeweils 40 g Imprägnierlösung übergossen, auf 150 °C erhitzt und 10 h lang bei dieser Temperatur gehalten (Heißimprägnierung mit Cäsiumnitrat, Cäsiumsulfat, Cäsiumacetat und Cäsiumoxalat als Cäsiumverbindungen). Nach Abkühlen wurde die überschüssige Imprägnierlösung abdekantiert und der feuchte Katalysator jeweils 1 h lang im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet. Durch die Imprägnierungen wurden jeweils 450 mg Cäsium pro Kilogramm Katalysator aufgebracht.

Der so modifizierte Katalysator I wurde getestet.

Beispiel 6

Der Katalysator I wurde erfindungsgemäß behandelt und dann getestet, wobei Cäsiumhydroxid als Cäsiumverbindung eingesetzt wurde.

1,263 g Cäsiumhydroxid ($\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) wurden in 50 g destilliertem Wasser gelöst, worauf diese Lösung mit Methanol auf

1000 g Lösung gebracht wurde. Die Imprägnierlösung bestand also aus Methanol, 5 Gew.-% Wasser und 0,126 Gew.-% $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, das sind 0,100 Gew.-% Cäsium. Analog den Beispielen 2 bis 5 wurden 50 g Katalysator I in einer 250 ml-Edelstahlbombe mit 40 g Imprägnierlösung übergossen, auf 150 °C erhitzt und 10 h lang bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen wurde die überschüssige Imprägnierlösung abdekantiert, und der feuchte Katalysator eine Stunde lang im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet. Durch die Imprägnierung wurden 450 mg Cäsium pro Kilogramm Katalysator aufgebracht.

Der so erfindungsgemäß modifizierte Katalysator I wurde getestet.

15 Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

Der Katalysator II wurde ohne weitere Behandlung getestet.

Beispiele 8 bis 10 (Vergleichsbeispiele)

Der Katalysator II wurde gemäß US-Patentschrift 4 478 948 behandelt und dann getestet, wobei Cäsiumformiat, Cäsiumcarbonat und Cäsiumbicarbonat als Cäsiumverbindungen eingesetzt wurden.

0,937 g Cäsiumformiat wurden in 10 g destilliertem Wasser gelöst, worauf diese Lösung mit Methanol auf 1000 g Lösung gebracht wurde. Analoge Lösungen wurden mit 0,858 g Cäsiumcarbonat und 1,016 g Cäsiumbicarbonat bereitet. Die drei Imprägnierlösungen bestanden also aus Methanol, 1 Gew.-% Wasser und 0,094 Gew.-% Cäsiumformiat, 0,086 Gew.-% Cäsiumcarbonat bzw. 0,102 Gew.-% Cäsiumbicarbonat, das sind jeweils 0,070 Gew.-% Cäsium. 50 g Katalysator II wurden in einer 250 ml-Edelstahlbombe mit jeweils 40 g Imprägnierlösung übergossen, auf 130 °C erhitzt und 10 h lang bei dieser Temperatur gehalten (Heißimprägnierung mit Cäsiumformiat, Cäsiumcarbonat und Cäsiumbicarbonat als Cäsiumverbindungen). Nach Abkühlen wurde die über-

schüssige Imprägnierlösung abdekantiert und der feuchte Katalysator jeweils eine Stunde lang im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet. Durch die Imprägnierungen wurden jeweils 300 mg Cäsium pro Kilogramm Katalysator aufgebracht.

Der so modifizierte Katalysator II wurde getestet.

Beispiel 11

Der Katalysator II wurde erfindungsgemäß behandelt und dann getestet, wobei Cäsiummethylat als Cäsiumverbindung eingesetzt wurde.

Es wurde eine Lösung mit 0,863 g Cäsiummethylat und 999,137 g Methanol bereitet. Die Imprägnierlösung bestand also aus Methanol und 0,086 Gew.-% Cäsiummethylat, das sind 0,070 Gew.-% Cäsium. Analog den Beispielen 8 bis 10 wurden 50 g Katalysator II in einer 250 ml-Edelstahlbombe mit 40 g Imprägnierlösung übergossen, auf 130 °C erhitzt und 10 h lang bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen wurde die überschüssige Imprägnierlösung abdekantiert und der feuchte Katalysator eine Stunde lang im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet. Durch die Imprägnierung wurden 300 mg Cäsium pro Kilogramm Katalysator aufgebracht.

Der so erfindungsgemäß modifizierte Katalysator II wurde getestet.

Beispiele 12 bis 19

Mit den Katalysatoren III und IV wurde analog zu den Katalysatoren I und II vorgegangen. Die eingesetzten Cäsiumverbindungen für die Bereitung der Imprägnierlösung, die angewandten Imprägniertemperaturen und die durch die Imprägnierung jeweils aufgebraachte Cäsiummenge in Milligramm Cäsium pro Kilogramm Katalysator sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich.

Wie die Testergebnisse in der nachstehenden Tabelle zeigen, weisen diejenigen Silberträgerkatalysatoren, die erfindungsgemäß mit Cäsiumhydroxid und Cäsiumalkoholaten als Cäsiumverbindungen heißimprägniert worden sind, überraschenderweise eine bessere Aktivität und Selektivität auf als jene Silberträgerkatalysatoren, die zwar heiß, aber mit anderen Cäsiumverbindungen als den erfindungsgemäß vorgeschlagenen imprägniert worden sind.

T A B E L L E

Beispiele (VB=Vergleichs beispiel)	Cäsiumverbindung für die Bereitung der Imprägnier- lösung	Imprägnier- temperatur (°C)	Aufgebrachte Cäsiummenge (mg/kg)	Ergebnis der erfindungsgemäßen Behandlung Temperatur für 7 % C ₂ H ₄ -Umsatz (°C)	Selektivität bei 7 % C ₂ H ₄ -Umsatz (%)
(Katalysator I)					
1 VB	-	-	-	208	75,0
2 VB	CsNO ₃	150	450	200	78,2
3 VB	Cs ₂ SO ₄	150	450	198	78,0
4 VB	CH ₃ COOCs	150	450	199	78,1
5 VB	(COO) ₂ Cs ₂	150	450	200	77,9
6	CsOH · H ₂ O	150	450	195	80,5
(Katalysator II)					
7 VB	-	-	-	206	75,1
8 VB	HCOOCs	130	300	197	78,0
9 VB	Cs ₂ CO ₃	130	300	193	78,2
10 VB	CsHCO ₃	130	300	194	78,2
11	CH ₃ OCs	130	300	191	80,6
(Katalysator III)					
12 VB	-	-	-	240	68,6
13 VB	C ₃ H ₅ O ₃ Cs (Lactat)	80	100	228	77,8
14	CsOH · H ₂ O	80	100	222	78,8
(Katalysator IV)					
15 VB	-	-	-	233	73,1
16 VB	CsCl	110	70	230	77,5
17 VB	CsNO ₂	180	60	229	77,8
18	C ₂ H ₅ OCs	110	70	220	78,8
19	iso-C ₂ H ₇ OCs	180	60	221	78,9

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Verbesserung der Wirksamkeit von Silberträgerkatalysatoren für die Herstellung von Ethylenoxid durch Umsetzung von Ethylen mit Sauerstoff oder Luft, bei dem der Katalysator zum Aufbringen von
5 1 bis 1000 mg Cäsium pro Kilogramm Katalysator mit einer Lösung aus mindestens einer Cäsiumverbindung und einem Lösungsmittel aus der Gruppe der niedrigen aliphatischen gesättigten Alkohole und Wasser imprägniert wird, die Imprägnierung bei einer Temperatur
10 von 60 bis 200 °C durchgeführt und die überschüssige Imprägnierlösung vom imprägnierten Katalysator abgetrennt wird, dadurch gekennzeichnet, daß eine Imprägnierlösung verwendet wird, die aus Cäsiumhydroxid, einem Cäsiumalkoholat eines niedrigen aliphatischen
15 gesättigten Alkohols oder einer Mischung davon als Cäsiumverbindung und aus einem niedrigen aliphatischen gesättigten Alkohol und 0 bis 20 Gew.-% Wasser als Lösungsmittel besteht.
- 20 2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Imprägnierlösung verwendet wird, bei der der niedrige aliphatische gesättigte Alkohol des Lösungsmittels Methanol, Ethanol, Propanol oder Iso-
25 propanol ist.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Imprägnierlösung verwendet wird, bei der das Lösungsmittel aus Methanol, Ethanol, Propanol
35 oder Isopropanol und 0 bis 5 Gew.-% Wasser besteht.
4. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Imprägnierlösung verwendet wird, bei der die Cäsiumverbindung Cäsiumhydroxid, Cäsiummethylat, Cäsiumethylat, Cäsiumpropylat, Cäsiumisopropylat oder Cäsiumhydroxid und eines dieser Cäsiumalkoholate ist.

5. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet,
daß eine Imprägnierlösung verwendet wird, die aus
Cäsiumhydroxid, Cäsiummethylat, Cäsiumethylat, Cäsium-
propylat, Cäsiumisopropylat oder Cäsiumhydroxid und
5 einem dieser Cäsiumalkoholate als Cäsiumverbindung
und aus Methanol, Ethanol, Propanol oder Isopropanol
und 0 bis 5 Gew.-% Wasser als Lösungsmittel besteht.

6. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet,
10 daß 50 bis 500 mg Cäsium pro Kilogramm Katalysator
aufgebracht werden.

7. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet,
15 daß bei einer Temperatur von 80 bis 150 °C imprägniert
wird.