

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 165870 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1838/87

(51) Int.Cl.5

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

(22) Indleveringsdag: 10 apr 1987

(41) Alm. tilgængelig: 12 okt 1987

(44) Fremlagt: 01 feb 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 11 apr 1986 FR 8605410

(71) Ansøger: *Atochem; 4 et 8 Cours Michelet; La Defense 10; 92800 Puteaux, FR

(72) Opfinder: Gerard *Letray; FR, Jean-Marie *Cognion; FR

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Bourard A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af sølvbaserede katalysatorer og anvendelse af sådanne til fremstilling af ethylenoxid

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

1838-87

Sølvbaserede katalysatorer aflejret på et porøst, ild-fast bæremateriale og modificeret ved ligeledes aflejret promotor valgt blandt cæsium, rubium og/eller kalium fremstilles ved en første imprægnering med en del af sølvstoffet ved neddykning i en praktisk taget vandfri organisk opløsning af et sølvsalt af en organisk carboxylsyre i en organisk væske, som kompleksbinder sølvioner, fjernelse af overskydende væske og fornyet imprægnering med resterende sølv + promotor bestående af metalsalt under analoge forhold og afsluttende behandling til omdannelse af det aflejrede sølv til metallisk sølv.

Katalysatorerne anvendes ved oxidation i dampfase af ethylen med molekylært oxygen til ethylenoxid, hvor de giver høj selektivitet og samtidig høj reaktionsprodukt-koncentration ved lavere temperaturer.

DK 165870 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af sølvbaserede katalysatorer, der er beregnet til fremstilling af ethylenoxid ved oxidation af ethylen med molekylært oxygen.

5

Opfindelsen angår endvidere sølvbaserede katalysatorer fremstillet ved fremgangsmåden og i hvilke sølvet er aflejret på et ildfast, porøst bæremateriale, som er modificeret gennem tilstedeværelsen af mindst én promotor, der er aflejret på dette bæremateriale, og som er valgt blandt cæsium, rubidium og kalium.

10

De bærematerialer, der tages i brug, er hyppigst udgjort af aluminiumoxid, siliciumoxid-aluminiumoxid, magnesiumoxid, pimpsten, circon, lerarter, keramiske stoffer, naturligt eller kunstigt grafit, asbest, naturlige eller kunstige ceoliter eller også af siliciumcarbid, alt i forskellige former, som ekstruderede partikler, tabletter, ringe, kugler etc. med en ydre dimension hyppigst mellem 2 mm og 10 mm.

15

20

De foretrukne bærematerialer udviser en lille specifik overflade, i almindelighed højst lig med $10 \text{ m}^2/\text{g}$, fortrinsvis mindre end $1 \text{ m}^2/\text{g}$, og med en høj porøsitet, som efter rumfang ofte er større end 20% og kan nå op til 60%.

25

Den specifikke overflade bestemmes i størstedelen af tilfældene ved den metode, der grundes på adsorption af nitrogen, også betegnet BET-metoden, der er beskrevet af Brunauer, Emmet og Teller i "The Journal of American Chemical Society", 60, side 309, 1938, medens porøsiteten måles ved metoden under anvendelse af et kviksølvporosimeter, som er anbefalet af E.W. Washburn i "Proceedings of the National Academy of Sciences of USA", 7, side 115, 1927, og beskrevet af L.C. Darke i "Industrial and Engineering Chemistry", 41, 1949 og i "Industrial and Engi-

30

35

neering Chemistry, Analytical Edition", 17, side 782, 1945.

5 Blandt bærematerialerne, som er i besiddelse af de ovenfor nævnte karakteristika, er de mest hyppige af typen aluminiumoxid, som er praktisk talt rent eller med et lavt indhold af siliciumoxid.

α -aluminiumoxid er særligt værdsat.

10

Valget af sådanne foretrukne bærematerialer er ikke i sig selv tilstrækkeligt, eftersom aktiviteten, selektiviteten med hensyn til ethylenoxid og holdbarheden i tid for sådanne katalysatorer ikke alene afhænger af dette valg, 15 men også af arten af prækursorerne for de aktive bestanddele og af den teknik, der er anvendt til at aflejre sølvet og promotorerne på bærematerialet.

20

Det er velkendt, at man hidtil har anvendt to fremgangsmåder: Indhylning af bærematerialet ved hjælp af prækursorerne for de aktive faser i suspension i en væske og imprægnering af bærestoffet med disse prækursorer i solubiliseret form.

25

Det er hidtil blevet alment anerkendt, at den som nr. 2 nævnte fremgangsmåde er mere gunstig end den første, især på grund af en meget kraftigere vedhæftning af de aktive bestanddele.

30

Ved den kendte teknik beskrives sædvanligvis med udtrykket "samtidigt" den imprægnering, i hvilken sølvet hele tiden er ledsaget af promotoren under behandlingen til aflejring, og med udtrykket "i sekvens" den imprægnering, i hvilken aflejring af den samlede mængde sølv er fuldstændig adskilt fra aflejringen af promotoren. 35

Som det for eksempel er påvist i US-patentskrifter nr. 3 563 914, 3 962 136, 4 033 903, 4 010 115, 4 012 425 og 4 207 210 eller i belgisk patentskrift nr. 793 658, er imprægneringen i sekvens praktisk talt lige så værdifuld
5 som den samtidige imprægnering, når aflejringen af promotoren finder sted forud for aflejringen af sølvet; men den er klart dårligere end denne i det modsatte tilfælde.

Ifølge europæisk patentansøgning offentliggjort under
10 nummeret 0076504 er selv omdannelsen af det aflejrede sølv til metallisk sølv forud for aflejringen af promotoren ikke tilstrækkelig til at gøre imprægneringen i sekvens overlegen i forhold til den samtidige imprægnering.

Skønt industrien har haft det stadige ønske at forbedre
15 katalysatorerne under hensyntagen til betydningen af de økonomiske virkninger inden for området industriel fremstillingsvirksomhed til produktion i stor målestok af ethylenoxid, har man hidtil ikke afvejet fra de to oven-
20 for nævnte imprægneringsfremgangsmåder, hvor imprægneringen af den samlede mængde af sølvet og af den samlede mængde af promotoren enten er fuldstændig samtidig eller fuldstændig adskilt.

Der er i øvrigt intet, som har tilskyndet til at kombinere disse metoder, eftersom de to metoder, der var så
25 fjernt fra hinanden, som den samtidige imprægnering er fra imprægneringen i sekvens, i sidste instans havde samme værdi.

30 Formålet med den foreliggende opfindelse er at anvise en fremgangsmåde til fremstilling af en sølvbaseret katalysator til brug ved fremstilling af ethylenoxid og som har en bedre ydeevne end de kendte katalysatorer.

35 Dette formål opfyldes ved fremgangsmåden af den i krav 1's indledning angivne art og som er ejendommelig ved det

i den kendetegnende del af krav 1 angivne.

Opfindelsen angår yderligere de ved fremgangsmåden fremstillede katalysatorer, hvilket er angivet i krav 12.

5

De sølvbaserede katalysatorer ifølge opfindelsen har ydeevner, som tydeligt er forhøjet i forhold til ydeevnerne for de kendte katalysatorer. De er opnået ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der i væsentlig grad adskiller sig fra de kendte fremgangsmåder, som gør brug af imprægnering af bærestoffer, gennem den kendsgerning, at sølvet ikke er aflejret i sin helhed, hverken på samme tid som promotoren og heller ikke adskilt fra denne.

15 Ved fremgangsmåden til fremstilling af katalysatorerne ifølge opfindelsen aflejres en del af sølvet på bærematerialet derved, at man imprægnerer dette ved neddypning i en praktisk taget vandfri opløsning af et sølvsalt af en organisk carboxylsyre i en organisk væske, som kompleksbinder sølvioner, at den overskydende organiske væske fjernes fra bærematerialet uden at fremkalde aflejring af metallisk sølv på dette, at den resterende del af sølvet og mindst én promotor valgt blandt cæsium, rubidium og kalium aflejres på det med den første sølvaflejring modificerede bæremateriale ved imprægnering deraf ved neddypning i en praktisk taget vandfri opløsning af et sølvsalt af en organisk carboxylsyre i en organisk væske, som kompleksbinder sølvioner, og som indeholder i solubiliseret tilstand et salt af mindst en af promotorerne, før omdannelsen af det aflejrede sølv til metallisk sølv.

30

Mængden af sølv i katalysatoren kan variere inden for brede grænser, f.eks. mellem 5 og 20 vægtprocent, fortrinsvis mellem 8 og 16%.

35

Sølv i katalysatoren stammer fra prækursorer, salte af aliphatiske eller aromatiske syrer, såsom f.eks. sølvace-

tat eller sølvbenzoat, som tages i anvendelse direkte, eller som dannes i den organiske væske ud fra sølvoxid og syren.

- 5 Mængden af sølv aflejret under imprægneringen af det bærestof, som er modificeret ved den første aflejring af sølv, er fortrinsvis og hyppigst på mellem 25% og 75% af den samlede mængde sølv, der skal aflejres.
- 10 Mængden af promotor aflejret, udtrykt som metal, i katalysatoren, kan ligeledes variere inden for meget brede grænser, hyppigst mellem 0,005% og 0,5 vægtprocent, fortrinsvis mellem 0,1 og 0,03%.
- 15 Promotoren kan være anvendt direkte i form af et salt, såsom fortrinsvis acetatet, chloridet eller nitrattet, eller i form af oxidet omformet til salt i den organiske væske ved indvirkning af den valgte syre.
- 20 Blandt de organiske væsker, som anvendes til at danne imprægneringsopløsningerne, foretrækker man heterocycliske forbindelser indeholdende 3 carbonatomer, 1 oxygenatom og 1 nitrogenatom, således som det er tilrådet i europæisk patentfremlæggelsesskrift nr. 0005388, især oxazol, 2-methyl-2-oxazolin eller 2-ethyl-2-oxazolin.
- 25

- Blandt de foretrukne bærematerialer, der er nævnt ved tekstens indledning, egner sig bedst utvivlsomt sådanne, som er forbindelser, der hovedsageligt eller næsten udelukkende består af α -aluminiumoxid, og som har en specifik overflade på mellem $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ og $5 \text{ m}^2/\text{g}$, fortrinsvis mindre end $1 \text{ m}^2/\text{g}$, og som har en porøsitet udtrykt i volumen på mellem 20% og 50%.
- 30

Før hver imprægnering afgasses det produkt, der skal imprægneres, ved en temperatur, som fortrinsvis befinder sig mellem 50°C og 100°C under et absolut tryk, der ikke overstiger ca. 25×10^{-3} bar, inden for et tidsforløb, som under disse betingelser er på mellem 0,5 og ca. 5 timer.

Imprægneringerne kan gennemføres under anvendelse af enhver kendt teknik, som muliggør en fuldstændig neddykning af det faste stof, der skal imprægneres, enten på statisk måde, eller på dynamisk måde ved cirkulation af imprægneringsopløsningen, ved en temperatur, som hyppigst er mellem 20°C og 60°C i fra ca. 1/4 time til 2 timer afhængigt af det enkelte tilfælde.

Efter den første imprægnering af bærematerialet fjernes den overskydende organiske væske fortrinsvis ved opvarmning af det imprægnerede og afdryppede bæremateriale ved en temperatur, der højst er lig med 100°C , under en nitrogenstrøm med en hastighed, der beregnet pr. kg befinder sig mellem 5 liter pr. time og $0,5 \text{ m}^3$ pr. time, idet varigheden af behandlingen i almindelighed så ikke kræver mere end 24 timer.

En analog behandling med den ovenstående kan gennemføres, dog kun hvis ønsket, efter den anden imprægnering.

Den endelige dannelselse af det metalliske sølv gennemføres fortrinsvis ved termisk behandling af bærematerialet, som er modificeret ved de successive aflejringer af på den ene side sølv og på den anden side sølv og promotor.

En særligt anvendt termisk behandling består i, at man opvarmer det faste stof, der skal behandles, først under en nitrogenstrøm med en hastighed beregnet pr. kg på mellem 5 liter pr. time og $0,5 \text{ m}^3$ pr. time ved en temperatur på mellem ca. 150°C og 300°C , som er opnået efter en tem-

peraturstigning med en hastighed, der fortrinsvis højst er lig med ca. 50°C pr. time i mindst den tid, som er nødvendig til, at der praktisk talt ikke længere konstateres vægttab, hvorpå man køler under en nitrogenstrøm til en
5 temperatur, der højst er lig med ca. 100°C , og hvorpå man endelig opvarmer under en luftstrøm med en hastighed, beregnet pr. kg på mellem 5 liter pr. time og $0,5\text{ m}^3$ pr. time ved en temperatur fortrinsvis mellem 150°C og 200°C ,
10 som er opnået efter en temperaturstigning med en hastighed, som bedst befinder sig mellem 50°C pr. time og 100°C pr. time, mindst i den tid, som er nødvendig til, at der praktisk talt ikke mere konstateres dannelse af carbondioxid.

Katalysatorerne ifølge opfindelsen, som er karakteriseret
15 derved, at de er et resultat af en fremstillingsmåde som ovenfor defineret, udviser den fordel, at de fører til forbedrede resultater i forhold til dem, som opnås ved de kendte katalysatorer, der er et resultat af kendte fremgangsmåder indbefattende imprægnering, når disse anvendes til en fremgangsmåde til fremstilling af ethylenoxid,
20 som er meget grundigt beskrevet, såsom for eksempel i "Revue de l'Institut Francais du Pétrole", XI, nr. 4, side 490-500 eller senere i "Chemical Engineering Progress", 75, nr. 1, 1979, side 67-72.

25 De efterfølgende eksempler belyser opfindelsen og gør det muligt at bedømme fordelene derved.

30 EKSEMPEL 1

Dette eksempel belyser fremstillingen af katalysatorer ifølge opfindelsen: A-1, A-2, A-3, A-4, A-5 og B-1 samt af katalysatorer fremstillet med henblik på sammenligning
35 i overensstemmelse med en kendt fremgangsmåde til imprægnering "samtidigt": katalysatorerne AC-1 og AC-2.

Procentandelene i dette eksempel som i øvrigt i de følgende eksempler er vægtprocentdele.

- 5 Man afgasser 50 g af et bæremateriale A, som består af et praktisk taget rent α -aluminiumoxid af typen SAHT med specifikke overflader mindre end $1 \text{ m}^2/\text{g}$ og fremstillet af firmaet Union Catalysts Inc. i form af ekstruderede ringe med en ydre diameter 6,4 mm, med en indre diameter 3,2 mm og med en længde på 7-8 mm, i to timer ved 50°C
- 10 under et absolut tryk på 25×10^{-3} bar, hvorpå de imprægneres ved total neddypning ved 40°C i 30 minutter i en opløsning af sølvacetat i 2-ethyl-2-oxazolin indeholdende 24% sølvacetat.
- 15 Det således imprægnerede bæremateriale behandles efter afdrypning ved en temperatur på 90°C i 18 timer under en nitrogenstrøm med en hastighed lig med 5 l/time, før det afgasses ved 80°C i 2 timer ved et absolut tryk på 25×10^{-3} bar og derpå underkastes en imprægnering ved fuld-
- 20 stændig neddypning ved 40°C i 30 minutter i en opløsning af sølvacetat i 2-ethyl-2-oxazolin indeholdende 24% sølvacetat og indeholdende en så stor mængde cæsiumacetat, som er nødvendig til opnåelse af en katalysator indeholdende 0,03% cæsium.
- 25 Efter afdrypning gennemfører man en behandling ved 90°C under nitrogen, som er identisk med den, som fulgte efter den første imprægnering.
- 30 Det således opnåede faste stof behandles under 7,5 liter/time nitrogen i 18 timer ved en temperatur på 270°C , som er opnået efter en temperaturstigning med hastigheden $20^\circ\text{C}/\text{time}$, hvorpå der afkøles til 80°C , før man behandler under 7,5 liter/time luft i 48 timer ved en temperatur på 175°C ,
- 35 som er opnået på 1 time.

Den således opnåede katalysator A-1 indeholder 0,03% cæsium og 9% sølv, hvoraf 25% er blevet aflejret sammen med cæsium.

5 Man fremstiller, idet man følger samme fremgangsmåde som for A-1, en katalysator A-2, idet man gennemfører den første aflejring af sølv ved neddykning af et bæremateriale A i en opløsning af sølvacetat i pyridin indeholdende 35% sølvacetat, og idet man går videre med aflejring af den
10 resterende del af sølvet og af promotoren ved neddykning i en opløsning af sølvacetat i pyridin indeholdende 35% sølvacetat og indeholdende den mængde cæsiumacetat, som er nødvendig til at opnå en katalysator indeholdende 0,015% cæsium.

15 Katalysatoren A-2 indeholder således 14,5% sølv og 0,015% cæsium.

Man opnåede, idet man stadig anvendte den fremgangsmåde, der blev anvendt for A-1; men idet man anvendte en imprægnerings-opløsning indeholdende den resterende del af sølvet og cæsium med et indhold af 40% sølvacetat, katalysatorerne A-3 og A-4, som begge indeholder 13% sølv og henholdsvis 0,01% og 0,03% cæsium. For A-3 og for A-4
25 svarer den resterende mængde af sølv aflejret sammen med cæsium til 60% af den samlede mængde af aflejret sølv.

Idet man anvendte den samme teknik som for de i det følgende nævnte katalysatorer; men idet man gennemførte aflejringen af sølv alene ved neddykning af bærematerialet i en opløsning af sølvbenzoat i oxazol med et indhold på 31% sølvbenzoat, og idet man gennemførte den resterende del af sølvet, som beløber sig til 60% af den samlede mængde af endeligt aflejret sølv og af cæsium med inddykning af det bæremateriale, som er modificeret ved den før-
35

ste aflejring af sølv, i en opløsning af sølvbenzoat i oxazol med et indhold på 55% sølvbenzoat, og som indeholder den mængde cæsiumacetat, der er nødvendig til opnåelse af en katalysator indeholdende 0,025% cæsium, fremstillede man en katalysator A-5, som indeholder sammen med 0,025% cæsium 14,5% sølv.

Et bæremateriale B, der kun adskiller sig fra bærematerialet A ved sin længde, som kun er 3-4 mm, tjener til fremstilling af katalysatoren B-1, som blev fremstillet på samme måde som katalysatoren A-4. B-1 indeholder ligesom A-4 13% sølv og 0,03% cæsium.

Katalysatoren AC-1 blev fremstillet ifølge den kendte teknik, idet man gik frem efter afgangning af bærematerialet A med en såkaldt "samtidig" imprægnering af materialet ved neddykning i en opløsning af sølvacetat i 2-ethyl-2-oxazolin indeholdende 32% sølvacetat og indeholdende den mængde cæsiumacetat, som gjorde det muligt at opnå en katalysator indeholdende 0,032% cæsium.

Efter fjernelse af overskydende 2-ethyl-2-oxazolin som beskrevet i forbindelse med det øvrige katalysatorer blev bærematerialet, på hvilket der således var aflejret samtidigt den samlede mængde sølv og den samlede mængde cæsium, behandlet til omdannelse af det aflejrede sølv til metallisk sølv, således som det er beskrevet for katalysatorerne ifølge opfindelsen.

Katalysatoren AC-1 indeholder 9,2% sølv, hvilket muliggør en sammenligning af denne med A-1.

Katalysatoren AC-2 blev fremstillet, idet man anvendte bærematerialet A, i overensstemmelse med den teknik, som er blevet anvendt for katalysatorerne ifølge opfindelsen med den principielle forskel, at promotoren ledsagede sølvet såvel under den første som under den anden imprægnering, idet hver af disse blev gennemført ved neddykning i en opløsning af sølvacetat i pyridin og indeholdende 35% sølvacetat samt indeholdende begge gange den samme mængde cæsiumacetat. Katalysatoren AC-2 indeholder 14,3% sølv og 0,015% cæsium og kan således sammenlignes med katalysatoren A-2.

EKSEMPEL 2

Dette eksempel belyser anvendelsen af katalysatorerne ifølge opfindelsen og som sammenligning kendte katalysatorer ved fremstilling af ethylenoxid.

I samtlige de forsøg, der rapporteres i dette eksempel, anbringer man 40 g katalysator i en reaktor af glas med diameteren 25 mm opvarmet ved en ydre cirkulation af varm luft ovenpå et leje af glaskugler, der tjener til at tilvejebringe forvarmning af den gasformige blanding af reaktionskomponenterne, der træder ind i bunden af reaktoren med en hastighed på 20 liter/time målt ved 20°C og ved atmosfæretryk, ved hvilket man gennemfører forsøgene.

Blandingen af reaktionskomponenterne har følgende volumenmæssige sammensætning:

30	Ethylen	17,5 %
	Oxygen	7,0 %
	Ethan	1,0 %
	Carbondioxid	6,0 %
35	Vinylchlorid monomer	$1,5 \times 10^{-4}$ %

Resten op til 100% sikres med nitrogen.

Reaktionens selektivitet med hensyn til ethylenoxid betegnet med S udtrykkes i procent ved antallet af mol ethylenoxid, der dannes, i forhold til antallet af om-

dannede mol ethylen.

Resultaterne af de gennemførte forsøg er vist i efterfølgende tabel I, som ligeledes anviser for hver værdi af S fyldningen C defineret som koncentrationen af ethylenoxid udtrykt i vokumenprocent i den gasformige blanding, som træder ud af reaktoren.

TABEL I

Katalysator	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	C	S
A-1	180	1	82,0
	205	1,5	82
	205	spor	
	230	1	82
A-2	183	1	82
AC-2	183	1	80,5
A-3	190	1	80,5
A-4	180	1	82
	194	1,8	80,5
	186	1	81
	191	1,8	80
B-1	200	1	85
	212	1,5	84

EKSEMPEL 3

Man anbringer 46,5 g af katalysatoren B-1 i reaktoren fra eksempel 2 og gennemfører forsøg under følgende betingelser: den gasformige blanding af reaktionskomponenterne træder ind i reaktoren med en hastighed på 25 liter/time målt som i eksempel 2 og med den samme volumenmæssige sammensætning som i dette eksempel, med undtagelse af restmængden op til 100%, der sikres med methan i stedet for med nitrogen.

De opnåede resultater er samlet i efterfølgende tabel II, idet C og S har samme betydning som i eksempel 2.

TABEL II

Temperatur (°C)	C	S
196	0,8	84
199	1,6	82

Det fremgår af tabellerne I og II, at katalysatorerne fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen udgør en betydelig forbedring i forhold til det kendte område og især muliggør opretholdelse af en høj selektivitet, når koncentrationen af ethylenoxid ved udgangen fra reaktoren selv er høj, samt en betydelig funktionssikkerhed, idet de ovennævnte kvaliteter er opnået ved lav temperatur.

Udskiftning ved fremstillingen af katalysatorerne ifølge opfindelsen af oxazol eller af 2-ethyl-2-oxazolin med en derfra forskellig forbindelse, som dog er af samme art, såsom 2-methyl-2-oxazolin, har ikke nogen særlig indflydelse.

Den forbedrings-virkning, som skyldes opfindelsen, eksisterer fortsat, hvad enten man alene anvender cæsium eller udskifter en del eller den samlede mængde med kalium og/eller med rubidium.

5

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåde til fremstilling af sølvbaserede katalysatorer beregnet til fremstilling af ethylenoxid ved oxidation af ethylen med molekylært oxygen, ved hvilken fremgangsmåde et porøst, ildfast bæremateriale imprægneres med kompleksbundne sølvioner og med mindst en alkalimetallisk sølv, k e n d e t e g n e t ved, at en del af sølvet aflejres på bærematerialet derved, at man imprægnerer dette ved neddykning i en praktisk taget vandfri opløsning af et sølvsalt af en organisk carboxylsyre i en organisk væske, som kompleksbinder sølvioner, at den overskydende organiske væske fjernes fra bærematerialet uden at fremkalde aflejring af metallisk sølv på dette, og at den resterende del af sølvet og mindst en promotor valgt blandt cæsium, rubidium og kalium aflejres på det med den første sølvaflejring modificerede bæremateriale ved imprægnering deraf ved neddykning i en praktisk taget vandfri opløsning af et sølvsalt af en organisk carboxylsyre i en organisk væske, som kompleksbinder sølvioner, og som indeholder et salt af mindst én af promotorerne i solubilisert tilstand, før det aflejrede sølv omdannes til metallisk sølv.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den aflejrede resterende del af sølvet udgør mellem 25% og 75% af den samlede mængde sølv, der aflejres.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at den samlede mængde sølv, der aflejres, udgør 5 - 20 vægtprocent, fortrinsvis 8 - 16 vægtprocent, af den færdige katalysator.

4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 - 3, k e n d e t e g n e t ved, at det anvendte sølvsalt er valgt

blandt sølvacetat og sølvbenzoat.

5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-4, k e n -
d e t e g n e t ved, at mængden af aflejret promotor be-
5 regnet som metal udgør 0,005 - 0,05 vægtprocent, for-
trinsvis 0,01 - 0,03 vægtprocent, af den færdige kataly-
sator.
6. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 - 5, k e n -
10 d e t e g n e t ved, at saltet af promotoren er valgt
blandt acetatet, chloridet og nitrattet.
7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 - 6, k e n -
d e t e g n e t ved, at den anvendte organiske væske,
15 som kompleksbinder sølvioner, er valgt blandt pyridin,
oxazol, 2-methyl-2-oxazolin og 2-ethyl-2-oxazolin.
8. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 - 7, k e n -
d e t e g n e t ved, at overskuddet af organisk væske
20 fjernes fra det imprægnerede bæremateriale ved opvarmning
af dette til en temperatur højst lig med 100 °C under en
nitrogenstrøm.
9. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t
25 ved, at man efter fjernelsen af den overskydende orga-
niske væske afgasser det ved den første aflejring af sølv
modificerede bæremateriale før aflejringen af den reste-
rende del af sølvet og promotoren under et absolut tryk
højst lig med 25×10^{-3} bar og ved en temperatur på 50 -
30 100 °C.
10. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 - 9, k e n -
d e t e g n e t ved, at dannelsen af det metalliske sølv
gennemføres ved termisk behandling af bærematerialet
35 først under en nitrogenstrøm ved en temperatur mellem 150
°C og 300 °C i mindst så lang tid, som er nødvendig for,
at det praktisk taget ikke mere konstateres vægttab, og

derpå under en luftstrøm ved en temperatur mellem 150 °C og 300 °C i mindst så lang tid, som er nødvendig for, at der praktisk taget ikke mere konstateres dannelse af carbondioxid.

5

11. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-10, kendet ved, at det anvendte bæremateriale er et praktisk taget rent α -aluminiumoxid med en specifik overflade mindre end $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

10

12. Sølvbaserede katalysatorer aflejret på ildfast, porøst bæremateriale modificeret ved tilstedeværelsen af mindst en promotor valgt blandt cæsium, rubidium og kalium, kendet ved, at de er fremstillet ved en fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-11.

15

20

25

30

35