ČESKÁ A SLOVENSKÁ FEDERATIVNÍ REPUBLIKA
(19)

FEDERÁLNÍ ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00166-92

(13) A3

(22) 20.01.92

(32) 22.01.91

(31) 91/643606

(33) US

(40) 12.08.92

5(51) B 01 J 23/68, 21/04, 21/06, C 07 D 301/10

(71) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., The Hague, NL

(72) Buffum John Edward, Houston, Texas, US
Gerdes William Herman, Hudson, Ohio, US
Kowaleski Ruth Mary, Houston, Texas, US

(54) Ethylenoxidový katalyzátor a způsob jeho výroby a použití

(57) Ethylenoxidové katalyzátory obsahující stříbro, promotory alkalických kovů, rheniové promotory a případně rheniovékopromotory vybrané ze skupiny zahrnující síru, molybden, wolfram, chrom a jejich směsi, uložené na nosiči obsahujícím alespoň 85 % hmotnostních alfa-oxidu hlinitého, 0,05 až 6 % hmotnostních, měřeno jako oxid, přidaného kovu alkalické zeminy ve formě oxidu, 0,01 až 5 % hmotnostních, měřeno jako dioxid, přidaného křemíku ve formě oxidu a od 0 do 10 % hmotnostních, měřeno jako dioxid, přidaného zirkonu ve formě oxidu. Řešení se také týká výroby ethylenoxidu za použití výše uvedeného katalyzátoru.

1166-7C
ÚŘAD PRŮMYSLOVÉ VLASTNICTVÍ
DOŠLO
0 3 0 3 2
92

Ethylenoxidový katalyzátor a způsob jeho výroby a použití

Oblast techniky

Vynález se týká katalyzátorů obsahujících stříbro, vhodných pro přípravu ethylenoxidu a jejich použití pro přípravu ethylenoxidu. Katalyzátory se připravují za použití unikátního alfa-oxidu hlinitého.

Dosavadní stav techniky

Katalyzátory pro výrobu ethylenoxidu z ethylenu a molekulárního kyslíku obvykle obsahují stříbro, uložené na nosiči tvořeném v podstatě z alfa-oxidu hlinitého. Takovéto katalyzátory jsou běžně podněcovány alkalickými kovy. Mohou být také použity jiné kopromotory jako je rhenium nebo rhenium spolu se sírou, molybdenem, wolframem a chromem.
Viz například US patent 4 766 105, vydané v srpnu 1988.
I když většina výzkumu byla zaměřena na promotory, v současné době jsou práce zaměřovány na nosiče z oxidu hlinitého a způsoby jejich modifikace pro výrobu zlepšených katalyzátorů.

Evropská patentová přihláška č. 247 414, publikovaná 2. prosince 1987, zveřejňuje přídavek oxidu křemičitého k alfa-oxidu hlinitému ve formě nosiče. US patent č. 4 428 863 vydaný 31. ledna 1984 zveřejňuje přídavek hlinitanu barnatého nebo křemičitanu barnatého k nosiči z oxidu hlinitého během jeho výroby. V US patentu č. 4 728 634, vydaném 1. března 1988, se oxid křemičitý a sůl alkalického kovu smíchají s vodou a sloučeninou hliníku a kalcinují k vytvoření nosiče z alfa-oxidu hlinitého obsahujícího oxid křemičitý a alkalický kov.
V US patentu č. 4 874 739 ze 17. října 1989 se do nosiče

z alfa-oxidu hlinitého załčleňuje sloučenina cínu a sloučenina alkalického kovu.

Podstata vynálezu

Vynález se týká ethylenoxidových katalyzátorů obsahujících stříbro, promotory alkalických kovů, rheniové promotory a případně rheniové kopromotory, vybrané ze skupiny zahrnující síru, molybden, wolfram, chrom a jejich směsi, uložené na nosiči obsahujícím alespoň 85 % hmotnostních, výhodně alespoň 90 % hmotnostních alfa-oxidu hlinitého, 0,01 až 6 % hmotnostních /měřeno jako oxid/ přidaného kovu alkalické zeminy ve formě oxidu, 0,01 až 5 % hmotnostních /měřeno jako dioxid/ přidaného křemíku ve formě oxidu a od 0 do 10 % hmotnostních, výhodně od 0,1 do 10 % hmotnostních /měřeno jako dioxid/ zirkonu ve formě oxidu. Výhodně je kovem alkalické zeminy vápník a/nebo hořčík.

Nosič se připravuje smícháním práškového alfa-oxidu hlinitého o čistotě větší než asi 98 %, průměrné velikosti částic v rozmezí od 0,5 do 5 mikrometrů a průměrné velikosti krystalitů v rozmezí od asi 0,1 do asi 5 mikrometrů, sloučeniny kovu alkalické zeminy, sloučeniny křemíku a případně sloučeniny zirkonu, vody, pojiva a/nebo vypalovacího materiálu,pro přípravu směsi, která se vytlačuje a kalcinuje při maximální teplotě větší než asi 1 300 °C a výhodně v rozmezí od 1 350 °C do 1 500 °C.

Katalyzátory thhoto vynálezu mají výbornou počáteční účinnost a zvýšenou stabilitu v průběhu doby.

Katalyzátory tohoto vynálezu obsahují katalyticky účinné množství stříbra, promoční množství alkalického kovu,

promoční množství rhenia a případně promoční množství kopromotoru vybraného ze skupiny zahrnující síru, chrom, molybden, wolfram a jejich směsi, uložené na novém alfa-hlinitooxidovém nosiči. Popisy nosiče, katalyzátoru připraveného s nosičem a použití tohoto katalyzátoru jsou detailně uvedeny v dalším popisu.

Nový nosič, použitý k přípravě katalyzátorů tohoto vynálezu, může být obecně připraven z vysoce čistého prášku alfa-oxidu hlinitého, sloučeniny vytvářející oxid kovu alkalické zeminy, sloučeniny vytvářející oxid křemičitý, případně sloučeniny vytvářející oxid zirkoničitý a konvenčních pojiv/vypalovacích prostředků.

Alfa-oxid hlinitý, který je použit při přípravě nosiče, má obvykle čistotu větší než asi 98 %, výhodně větší než 98,5 % a méně než 0,06 % hmotnostních, jako je od 0,02 do 0,06 % hmotnostních sodných nečistot. Oxid hlinitý je ve formě jemného prášku, výhodně prášku, který má průměrnou velikost částic od 0,5 do 100 mikrometrů. Menší velikosti jako jsou od asi 0,5 do asi 5 mikrometrů a výhodněji od asi 1 do asi 4 mikrometrů jsou zvlášť vhodné.

Průměrná velikost může být určena měřením maximálního rozměru určitého počtu částic a zjištěním jeho průměru. Průměrná velikost krystalitů, která může být od 0,1 do 5 mikrometrů a výhodněji od 2 do 4 mikrometrů se určí měřením maximálního rozměru určitého počtu krystalitů a vypočtěním jejího průměru. Alfa-oxid hlinitý je přítomen v kalcinovaném nosiči v množství větším, než asi 85 %, výhodně 90 % a výhodněji 95 % hmotnostních z celkové hmotnosti nosiče.

Složka kovu alkalické zeminy v nosiči může být přítomna v množství, které představuje 0,01 až 6 % hmotnostních

/měřeno jako oxid, MO/ z hmotnosti nosiče, ale výhodně toto množství představuje od 0,03 do 5,0 % a zejména od 0,05 do 2,0 % hmotnostních.

Sloučeniny kovů alkalických zemin, které mohou být použity k přípravě nosičů, jsou oxidy nebo sloučeniny, které jsou rozložitelné nebo které tvoří oxidy při kalcinaci. Příklady zahrnují uhličitany, dusičnany a karboxylaty. Vhodné sloučeniny zahrnují oxidy kovů alkalických zemin jako takové, stejně jako směsné oxidy jako jsou křemičitany kovů alkalických zemin, hlinitany, hlinitokřemičitany, zirkoničitany a podobně. Výhodné sloučeniny jsou dusičnan vápenatý, oxid vápenatý a křemičitan vápenatý /$CaSiO_3$/.

Sloučeniny křemíku, použité k přípravě nosičů, jsou oxidy nebo sloučeniny, které jsou rozložitelné na oxidy, nebo které tvoří oxidy při kalcinaci. Vhodné sloučeniny zahrnují oxid křemičitý jako takový, stejně jako směsné oxidy, jako jsou křemičitany kovů alkalických zemin, křemičitany zirkonu, hlinitokřemičitany včetně zeolitů, hydrolýzovatelné sloučeniny křemíku, polysiloxany a podobně. Množství křemíkové složky, která byla použita, by mělo být takové, aby zajistilo v konečném nosiči od 0,01 do 5,0 %, výhodně od 0,03 do 4,0 %, nejvhodněji od 0,05 do 3,0 % hmotnostních /měřeno jako oxid křemičitý/.

Zirkonová složka, i když nezávazná, je výhodně přítomna v množství, které je od 0,01 do 10,0 %, výhodně od 0,3 do 5,0 % a zejména od 0,5 do 2,0 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost nosiče. Tam, kde se vytvoří oxid zirkoničitý in situ, je třeba, aby použité množství výchozí látky dalo konečný podíl v těchto mezích.

Zirkonové sloučeniny, které mohou být použity k přípravě nosičů jsou oxidy nebo sloučeniny, které jsou rozložitelné na tyto oxidy nebo které tvoří oxidy při kalcinaci. Příklady zahrnují uhličitany, dusičnany a karboxylaty. Vhodné sloučeniny zahrnují dusičnan zirkoničitý, oxid zirkoničitý stejně jako směsné oxidy, jako jsou křemičitany, zirkoničité, hlinitokřemičitany zirkoničité, zirkoničitany a p. Výhodnou sloučeninou je oxid zirkoničitý.

Výhodná složení nosiče zahrnují sloučeniny kovů alkalických zemin a sloučeniny obsahující křemík ve formě jediné sloučeniny, křemičitany kovu alkalické zeminy, který může být přidán jako původní složka nebo vytvořen in situ reakcí oxidu křemičitého nebo sloučeniny vytvářející oxid křemičitý se sloučeninami, které se rozkládají na oxid kovu alkalické zeminy při zahřátí, přičemž množství oxidu vytvořeného je ve stechiometrickém poměru nebo v přebytku nad oxidem křemičitým.

I když složka kovu alkalické zeminy tohoto katalyzátoru může být zvolena ze skupiny zahrnující hořčík, vápník, stroncium a baryum, výhodná provedení jsou s vápníkem a hořčíkem, přičemž vápník je nejvýhodnější. V dalším popisu tohoto vynálezu bude často uvedena zmínka o vápníku z důvodu jednoduchosti.

Výhodné nosiče mohou být připraveny smícháním práškového oxidu hlinitého /alfa/, křemičitanu vápenatého a oxidu zirkoničitého s vodou a pojivem a/nebo vypalovacím materiálem pro přípravu směsi, která se pak vytlačuje a kalcinuje při teplotě v rozmezí od 1 350 °C do 1 500 °C.

Prášek alfa-oxidu hlinitého se nejvýhodněji kombinuje s křemičitanem vápenatým jako takovým, ale jak je výše vyznačeno, je také možné použít sloučeninu, tvořící oxid vápenatý a oxid křemičitý nebo sloučeninu tvořící oxid křemičitý v takových podílech, které tvoří při zahřátí křemičitan vápenatý. Tyto sloučeniny se smíchají s oxidem zirkoničitým nebo sloučeninou tvořící oxid zirkoničitý, /kde jsou přítomny/, vypalovacím prostředkem/pojivem a vodou, vytvarují do určitých tvarů a kalcinují.

Vypalovací prostředek je materiál, který se přidává do směsi, aby se při kalcinaci úplně odstranil z nosiče, přičemž zanechává řízenou poréznost v nosiči. Tyto materiály jsou uhlíkaté látky jako je koks, práškový uhlík, grafit, práškové plastické hmoty jako je polyethylen, polystyren a polykarbonáty, kalafuna, celulosa a materiály na bázi celulosy, piliny, jiné průmyslové materiály, jako jsou skořápky burských oříšků, rozdrcené ořechové skořápky, například skořápky pekanových ořechů, kešu ořechů, vlašských ořechů a lískových ořechů. Vypalovací prostředky na bázi uhlíku mohou také sloužit jako pojiva. Vypalovací prostředky jsou zajištěny v množství a rozměrech, aby se vytvořil konečný nosič, který má vodný objem pórů v rozmezí od 0,2 do 0,6, výhodně od 0,3 do 0,5 cm^3 na g. Výhodné spalovací prostředky jsou materiály, odvozené od celulosy, jako jsou drcené ořechové skořápky.

Výraz "pojivo" jak je zde použit, se vztahuje k prostředku, který drží dohromady různé složky nosiče před kalcinací, čímž se vytvoří vytlačovatelná pasta, to je tzv. nízkoteplotní pojivo. Pojivý prostředek také usnadňuje vytlačování zajištěním mazivosti. Typické pojivé prostředky zahrnují gely oxidu hlinitého, zejména v kombinaci s peptizačním prostředkem jako je kyselina dusičná nebo kyselina octová.

Vhodné jsou také materiály na bázi uhlíku, které mohou také sloužit jako vypalovací prostředky, jako jsou celulosy a substituované celulosy, jako je methylcelulosa, ethylcelulosa a karboxyethylcelulosa, stearaty jako jsou stearatové organické estery, například methyl nebo ethylstearat, vosky, polyolefinoxidy a podobně. Výhodné pojivé prostředky jsou polyolefinoxidy.

Použití křemičitanu vápenatého buď přímo připraveného nebo in situ s výše uvedenými omezeními, umožňuje použití spojení, obsahujícího především nižší množství oxidu křemičitého než je přítomno v konvenčních spojeních. To také umožňuje vyvarování se přebytku oxidu křemičitého, který typicky obsahuje škodlivá množství sodíku, železa a/nebo draselných nečistot, zejména když je přítomen v jílech, bentonitu a podobně.

Role oxidu zirkoničitého, když se použije, není úplně známa, ale zdá se, že stabilizuje určitou částečnou oxidaci katalyzátorové receptury. Křemičitan vápenatý, zdá se, také stabilizuje alespoň část oxidu zirkoničitého v aktivnější tetragonální formě místo jednoklonné formy, do které směsná fáze přechází, když se zahřívá v nepřítomnosti křemičitanu vápenatého.

Když je uvedena zmínka na oxid nebo oxidy kovu nebo kovů alkalických zemin, křemík nebo zirkon, které jsou přítomny v konečném nosiči a/nebo katalyzátoru, rozumí se, že oxid může být oxidem jenom jednoho kovu nebo může být připraven komplexní oxid označeného kovu a jedno nebo více jiných kovů, stejně jako oxidu hlinitého a/nebo katalyzátorových promotorů jako jsou alkalické kovy.

Potom, když jsou složky nosiče smíchány, například rozmělňováním a mísením, směs se vytlačuje do tvarových pelet, například válců, kroužků, trojlaloků a čtyřlaloků a podobně. Vytlačený materiál se vysuší, aby se odstranila voda, která by se mohla přeměnit na páru během kalcinace a zničit vytlačené tvary. Po vysušení na nízký obsah vody, řekněme méně než asi 2 %, vytlačený materiál se kalcinuje za podmínek dostatečných k odstranění vypalovacích prostředků a pojiv a k roztavení částic alfa-oxidu hlinitého na porézní tvrdou hmotu. Kalcinace se typicky provádí při oxidační atmosféře řekněme kyslíkového plynu nebo výhodně vzduchu a při maximální teplotě vyšší než asi 1300 °C a výhodně v rozmezí od 1350 °C do 1500 °C. Doby při těchto maximálních teplotách jsou převážně v rozmezí 0,1 až 10 hodin, výhodně od 0,5 do 5 hodin.

Kalcinované nosiče a katalyzátory z nich vyrobené mají převážně objemy pórů /vodné/ v rozmezí od 0,2 do 0,6, výhodně od 0,3 do 0,5 cm^3 na gram a měřný povrch v rozmezí od 0,15 do 3,0, výhodně od 0,3 do 2 m^2/g.

Formulace nosiče má výhodně nízký sodný obsah, který je menší než 0,06 % hmotnostních. V praxi je velmi obtížné získat formulaci bez sodíku a sodný obsah od 0,02 do 0,06 % hmotnostních je obvykle přijatelný.

Výše popsané nosiče jsou vzlášť vhodné pro přípravu ethylenoxidových katalyzátorů, které mají vysokou počáteční selektivitu.

Katalyzátory tohoto vynálezu obsahují katalyticky účinné množství stříbra, promoční množství alkalického kovu, promoční množství rhenia a případně promoční množství kopro-

motoru vybraného ze skupiny zahrnující síru, chrom, molybden, wolfram a jejich směsi, neseného na novém nosiči z alfa-oxidu hlinitého.

Ve výhodném provedení je promotor z alkalického kovu bližší alkalický kov jako je draslík, rubidium, cesium nebo jejich směsi. Ve zvlášť výhodném provedení je alkalickým kovem cesium. Cesium v kombinaci s lithiem také vytváří velmi žádoucí přednosti a je výhodnou kombinací. Mohou být přítomny také jiné promotory, jako jsou kopromotory vybrané ze skupiny zahrnující síru, molybden, wolfram, chrom a jejich směsi. Síran je zvlášť výhodným kopromotorem.

Tyto katalyzátory a jejich příprava jsou zvláště popsány v US patentu č. 4 761 394 vydaném v srpnu 1988, US patntu č. 4 766 105 vydaném 23. srpna 1988 a US patentu č. 4 820 675 vydaném 11. dubna 1989, na něž se tímto odkazuje.

Množství stříbra přítomného na katalyzátoru je typicky v rozmezí od 1 do 25, výhodně od 5 do 20 % hmotnostních z celkové hmotnosti katalyzátoru. Množství promotoru z alkalického kovu výhodně přítomného na katalyzátoru obvykle leží mezi 10 až 3 000 , výhodně mezi 20 až 2 000 a výhodněji mezi 50 až 1500 díly hmotnostními /základ kov/ na milion hmotnostních dílů celkového katalyzátoru. Množství rheniového promotoru výhodně přítomné v katalyzátoru obvykle leží mezi 0,1 až 10, výhodněji mezi 0,2 až 5 mikromoly /základ kov/ na gram celkového katalyzátoru. Rheniový kopromotor, když je přítomen, výhodně je na katalyzátoru v množství mezi 0 až 15, výhodně mezi 0,1 až 15 mikromoly /základ kov/ na gram celkového katalyzátoru.

Způsoby výroby tohoto katalyzátoru jsou konvenční a jsou popsány ve výše zmíěnných patentech.

Obvykle se nosič smíchá s vodným roztokem komplexu stříbra, výhodně v přítomnosti solubilizačního prostředku jako je ethylendiamin tak, že nosič se impregnuje tímto roztokem, pak se nosič oddělí z roztoku a následně vysuší. Impregnovaný nosič se pak zahřeje na teplotu mezi 100 až 400 °C po dobu nutnou, aby se komplex stříbra rozložil a vytvořil jemně rozptýlenou vrstvu kovového stříbra, která přilíná k povrchu nosiče.

V roztoku obsahujícím stříbro mohou být také rozpuštěny promotory pro zajištění požadovaných množství nebo mohou být aplikovány odděleně nebo společně s nosičem při impregnačním stupni odděleně od stříbrného impregnačního stupně. Výhodně jsou stříbro a promotory všechny spojeny v jednom impregnačním stupni.

V komerčním provozu jsou ethylen a kyslík převáděny na ethylenoxid v ethylenoxidovém reaktoru, který obsahuje velký trubkový plechový výměník tepla, obsahující několik tisíc trubek vyplněných katalyzátorem. Na plášťové straně se použije chladivo v reaktoru pro odstranění reakčního tepla. Teploty chladiva se běžně používají jako indikace účinnosti aktivity, přičemž vysoké teploty chladiva odpovídají nižším účinnostem katalyzátoru.

Při reakci ethylenu s kyslíkem pro výrobu ethylenoxidu je ethylen přítomen v alespoň dvojnásobném molekulárním množství, ale množství použitého ethylenu je obvykle mhohem vyšší. Konverze je tudíž vhodně počítána podle množství přeměněného kyslíku v reakci a nazývá se kyslíkovou konverzí. Tato kyslíková konverze je závislá na teplotě reakce a je mírou účinnosti katalyzátoru.

Například hodnota T_{40} se vztahuje k teplotě při konverzi 40 mol % kyslíku dávkovaného do reaktoru, přičemž T je teplota reaktoru nebo lépe teplota chladiva, kterážto teplota je přímo ve vztahu k teplotě reaktoru. Tyto teploty jsou obecně vyšší pro vyšší konverzi a jsou závislé na použitém katalyzátoru a reakčních podmínkách. Selektivita je indikací účinnosti katalyzátoru a označuje molární procenta ethylenu v nástřiku, která se převedou na ethylenoxid v produktu. Tato selektivita je označena například jako S_{40}, což se týká selektivity při konverzi kyslíku 40 molárních %.

Podmínky pro provádění oxidační reakce ethylenu v přítomnosti stříbrných katalyzátorů podle tohoto vynálezu v rozsáhlé míře zahrnují podmínky již popsané ve známém stavu techniky. To se k týká například vhodných teplot, tlaků, dob zdržení, ředicích materiálů, jako je dusík, oxid uhličitý, pára, argon, methan nebo jiné nasycené uhlovodíky, přítomnosti moderujících prostředků pro řízení katalytické akce, například 1,2-dichlorethanu, vinylchloridu, ethylchloridu nebo chlorovaných polyfenylových sloučenin, požadavku využití recyklačních operací nebo použití postupných konverzí v různých reaktorech pro zvýšení výtěžků ethylenoxidu a jakýchkoli jiných speciálních podmínek, které mohou být vybrány v postupech pro výrobu ethylenoxidu.

Obvykle se používají tlaky v rozmezí od atmosférického tlaku do 3,5 MPa. Vyšší tlaky však nejsou v žádném případě vyloučeny.

Molekulární kyslík, použitý jako reaktant může být získán z konvenčních zdrojů. Vhodný kyslíkový nástřik může sestávat v podstatě z relativně čistého kyslíku, koncentrovaného proudu kyslíku obsahujícího v menším množství alespoň jedno ředidlo jako je dusík a argon nebo jiného

proudu obsahujícího kyslík jako je vzduch.

Je tedy zjevné, že použití těchto stříbrných katalyzátorů v oxidačních reakcích ethylenu není žádným způsobem omezeno na použití určitých podmínek mezi těmi, které jsou známy, že jsou účinné. Pro pouhé účely znázornění následující tabulka 1 ukazuje rozmezí podmínek, které se často používají v běžných komerčních ethylenoxidových reaktorových jednotkách a které jsou také vhodné pro tento způsob výroby.

Tabulka 1

GHSV*	1 500 - 10 000
vstupní tlak	103 - 276 kPa
<u>vstupní nástřik</u>	
ethylen	1 až 40 %
O_2	3 až 12 %
CO_2	2 až 40 %
ethan	0 až 3 %
Argonem/nebo methanem/nebo dusíkem ředěný chloruhlovodíkový moderátor	0,3 až 20 ppm obj celkový
teplota chladiva	180 až 315 °C
teplota katalyzátoru	180 až 325 °C
O_2 úroveň konverze	10 až 60 %
produkce ethylenoxidu /pracovní rychlost/	71,4 až 259 kg ethylenoxidu/m^3/h

* Litry plynu při standardní teplotě a tlaku procházející přes 1 litr náplně katalyzátoru za hodinu.

Při výhodné aplikaci stříbrných katalyzátorů podle tohoto vynálezu se ethylenoxid produkuje, když plyn obsahující kyslík se uvede do styku s ethylenem v přítomnosti těhto katalyzátorů při teplotách v rozmezí 180 °C až 330 °C a výhodně 200 °C až 325 °C.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava nosiče

Nosič A:

Prášek alfa-oxidu hlinitého /oxid hlinitý č. 10/, který má vlastnosti uvedené v následující tabulce 2, byl použit pro přípravu nosiče.

Tabulka 2

Vlastnosti pro oxid hlinitý č. 10

Střední rozměr částic	3,0 - 3,4 mikrometrů
průměrná velikost krystalitů	1,8 - 2,2 mikrometru
sodný obsah	0,02 - 0,06 % hmotnostních

Tento prášek byl použit k přípravě směsi následujících keramických složek:

alfa-oxid hlinitý	98,8	%
oxid zirkoničitý	1,0	%
křemičitan vápenatý	0,2	% .

Vztaženo na hmotnost této směsi byly přidány další složky v označených podílech:

vypalovací prostředek /moučka ze skořápek vlašských ořechů/	25,0	%
kyselina boritá	0,1	%
vytlačovací pomocný prostředek /polyolefinoxid/	5,0	%.

Po promíchání výše uvedené směsi po dobu 45 sekund byl přidán dostatek vody, aby se vytvořila vytlačovatelná směs /asi 30 % v praxi/ a mísení pokračovalo po dobu dalších 4 minut. V této chvíli bylo přidáno 5 % /vztaženo na hmotnost keramických složek/ vazelíny a mísení pokračovalo podobu dalších 3 minut.

Tato hmota byla vytlačována ve formě 7,9 mm x 7,9 mm dutých válců a sušena na méně než 2 % vlhkosti. Tyto duté válce byly pak vypáleny v tunelové peci na maximální teplotu 1 390 ^{o}C po dobu asi 4 hodin.

po zpracování tímto způsobem měl nosič následující vlastnosti:

absorpce vody	40,8	%
pevnost při drcení	8,5	kg
měrný povrch	0,54	m^2/g
celkový objem pórů /Hg/	0,43	cm^3/g
střední průměr pórů	4,6	mikrometrů

vyluhovatelné složky /v 10%ní kyselině dusičné/ v ppm:

Na	141	ppm
K	55	
Ca	802	
Al	573	
SiO_2	1 600.	

Další nosiče byly připraveny způsobem podobným popsanému způsobu s výjimkou, že byly použity rozdílné výchozí materiály. Vlastnosti různých výchozích oxidů hlinitých jsou uvedeny v následující tabulce 3.

Tabulka 3

Vlastnosti oxidů hlinitých č.11 a 49

	č. 11	č. 49
střední velikost částic	3,0 - 3,6 mikrometru	3,0 - 4,0 mikrometru
průměrná velikost krystalitů	1,6 - 1,8 "	1,0 - 1,4 mikrometru
sodný obsah	0,02 - 0,06 % hmotnostních	0,02 - 0,06 % hmotnost.

Vodný objem pórů, měrný povrch a spalovací teploty jsou uvedeny v tabulce 4 a ostatní výchozí materiály a jejich množství jsou uvedeny v následující tabulce 5.

Srovnávací nosič byl vyroben z oxidu hlinitého č. 5 způsobem popsaným výše pro nosič A s výjimkou toho, že nebyl přidán žádný oxid zirkoničitý nebo křemičitan vápenatý. Tento srovnávací nosič je označen jako Comp-A. Jeho vlastnosti jsou uvedeny v následující tabulce 4.

Tabulka 4

Nosič	vodný objem pórů cm^3/g	měrný povrch SA m^2/g	vypalovací teplota ^oC
Comp-A	0,46	0,52	1 371
A	0,41	0,54	1 390
B	0,42	0,52	1 371
C	0,39	0,49	1 371
D	0,34	0,60	1 271
E	0,26	0,16	1 371
F	0,30	0,34	1 371
G	0,27	0,25	1 371
H	0,35	0,57	1 454
I	0,43	0,60	1 400
J	0,44	0,51	1 393
K	0,37	0,50	1 371
L	0,42	0,59	2 371
M	0,38	0,51	1 371
N	0,44	0,73	1 371
O	0,42	0,74	1 371
P	0,50	0,66	1 413
Q	0,47	0,68	1 413
R	0,51	0,81	1 413
S	0,43	0,45	1 413
T	0,43	0,38	1 413
U	0,54	1,09	1 413
V	0,55	0,66	1 413
W	0,54	0,98	1 413
X	0,42	0,41	1 400
Y	0,47	0,60	1 400
Z	0,41	0,44	1 371
AA	0,40	0,46	1 371

Tabulka 5

Nosič	oxid hlinitý č.	sloučenina A*	sloučenina B*	sloučenina C*
Comp-A	10	0	0	0
A	10	ZrO_2 /1,0/	$CaSiO_3$ /0,20/	
B	10	ZrO_2 /1,0/	$CaSiO_3$ /0,10/	
C	10	ZrO_2 /1,0/	$CaSiO_3$ /0,40/	
D	10		$CaSiO_3$ /0,40/	
E	10		$CaSiO_3$ /0,20/	
F	10	ZrO_2 /1,0/	$CaSiO_3$ /2,0/	
G	10	ZrO_2 /1,0/	$CaSiO_3$ /4,0/	
H	10	ZrO_2 /1,0/	$CaAl_2SiO_6$ /0,20/	
I	10	ZrO_2 /1,0/	$Ca(NO_3)_2$ /0,28/	SiO_2 /0,10/
J	10	ZrO_2 /0,8/	$Ba(NO_3)_2$ /0,47/	$ZrSiO_4$/0,31/
K	10	ZrO_2 /1,0/	$CaSiO_3$ /0,20/	$Ca(NO_3)_2$ /0,29/
L	10	ZrO_2 /1,0/	$MgSiO_3$ /0,20/	
M	10	ZrO_2 /1,0/	$MgSiO_3$ /2,20/	
N	10	ZrO_2 /1,0/	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ /0,20/	
O	10	ZrO_2 /1,0/	$SrSiO_3$ /2,20/	
P	49	ZrO_2 /1,0/	$CaSiO_3$ /0,30/	
Q	49	ZrO_2 /1,0/	$CaSiO_3$ /0,30/	$Ca(NO_3)_2$ /0,29/
R	49	$ZrSiO_4$ /0,46/	$Ca(NO_3)_2$ /0,44/	
S	49	$ZrSiO_4$ /0,46/	$Ca(NO_3)_2$ /0,73/	
T	49	$ZrSiO_4$ /0,46/	$Ca(NO_3)_2$ /1,02/	
U	49	$ZrSiO_4$ /0,46/	$Ba(NO_3)_2$ /0,70/	
V	49	$ZrSiO_4$ /0,46/	$Ba(NO_3)_2$ /1,17/	
W	49	$ZrSiO_4$ /0,46/	$Ba(NO_3)_2$ /1,63/	
X	11	ZrO_2 /1,0/	mullit /0,07/	$Ca(NO_3)_2$ /0,22/
Y	11	ZrO_2 /1,0/	mullit /0,07/	$Ba(NO_3)_2$ /0,13/
Z	10	ZrO_2 /5,0/	$CaSiO_3$ /0,20/	
AA	10	ZrO_2 /10,0/	$CaSiO_3$ /0,20/	

* Hmotnostní procenta, základ oxid hlinitý

Příprava katalyzátoru

Výše popsaný nosič A je výhodný nosič a byl použit k přípravě ethylenoxidového katalyzátoru. Do roztoku vody a ethylendiaminu byl rozpuštěn šťavelan stříbrný, hydroxid cesný, rhenistan amonný, síran lithný a dusičnan lithný v množstvích dostatečných pro zajištění v impregnovaném nosiči /základ suchá hmotnost nosiče/ 13,5 % hmotnostních stříbra, 437 ppm cesia, 1,5 mikromolů/gram, rhenistanu amonného, 1,5 mikromolu/gram síranu lithného a 12 mikromolů/g dusičnanu lithného. Přibližně 30 g nosiče bylo uloženo za vakua 25 mm Hg po dobu 3 minut při teplotě místnosti. Přibližně 50 g impregnačního roztoku bylo pak zavedeno, aby se ponořil nosič a vakuum bylo udržováno při 25 mm Hg po dobu dalších 3 minut. Na konec této doby bylo vakuum uvolněno a přebytek impregnačního roztoku byl odstraněn z nosiče po dobu 2 minut při 500 otáčkách za minutu. Impregnovaný nosič pak byl vytvrzen při kontinuálním protřepávání v proudu vzduchu o průtoku 8,5 m^3/h při 250 ^oC po dobu 5 minut. Vytvrzený katalyzátor označený jako $C-A^1$ je takto připraven pro zkoušení.

Skutečný obsah stříbra v katalyzátoru může být určen jakoukoli z početných standardních publikovaných metod. Skutečná úroveň rhenia na katalyzátorech připravených s výše uvedeným postupem může být určena extrakcí 20 mM vodným roztokem hydroxidu sodného, načež následuje spektrofotometrické stanovení rhenia v extraktu.

Skutečná úroveň cesia na katalyzátoru může být určena použitím zásobního roztoku hydroxidu cesného, který byl označen radioaktivním isotopem cesia při přípravě katalyzátoru. Obsah cesia na katalyzátoru může pak být určen měřením radioaktivity katalyzátoru. Alternativně obsah cesia

na katalyzátoru může být určen loužením katalyzátoru vařící deionizovanou vodou. Při této extrakční metodě cesia, stejně jako ostatních alkalických kovů, se měří extrakcí z katalyzátoru vařením 10 g celého katalyzátoru v 25 ml vody po dobu 25 minut, což se 2 x opakuje, sloučením výše uvedených extrakčních podílů a určením množství alkalického kovu, který je přítomen srovnáním se standardními roztoky referenčních alkalických kovů za použití atomové absorpční spektroskopie /za použití Varian Techtron Modelu 1200 nebo jeho ekvivalentu/. Je třeba poznamenat, že obsah cesia katalyzátoru určený loužením vodou může být nižší, než je obsah cesia katalyzátoru určený radiostopovou technikou.

Nosiče uvedené v tabulkách 4 a 5 byly použity k přípravě katalyzátorů uvedených v tabulce 6. C-A a C-A[1] se vztahují ke katalyzátorům připraveným s nosičem A, C-B se vztahuje ke katalyzátorům připraveným s nosičem B, atd. C-Comp-A je katalyzátor vyrobený z nosiče Comp-A.

Tabulka 6

Katalyzátor	Ag hmotn.%	Cs ppm	NH_4ReO_4 µmol/g	Li_2SO_4 µmol/g	$LiNo_3$ µmol/g
Comp-A	13,2	501	1,5	1,5	4
C-A	13,5	463	1,5	1,5	4
C-A[1]	13,5	437	1,5	1,5	12
C-B	13,2	506	1,5	1,5	4
C-C	13,2	480	1,5	1,5	4
C-D	13,2	470	1,5	1,5	4
C-E	10,0	274	0,75	0,75	4
C-F	12,0	277	1,0	1,0	4
C-G	12,0	306	1,0	1,0	4
C-H	13,4	589	1,5	1,5	4
C-I	13,2	665	2,0	2,0	4
C-J	14,5	468	1,5	1,5	4
C-K	13,2	442	1,5	1,5	4
C-L	13,2	540	1,5	1,5	4
C-L[1]	13,2	481	1,5	0	4
C-M	13,2	415	1,5	1,5	4
C-M[1]	13,2	382	1,5	0	4
C-N	14,5	620	1,5	1,5	4
C-N[1]	14,5	573	1,5	0	4
C-O	14,5	547	1,5	1,5	4
C-P	14,5	599	2,0	2,0	4
C-Q+	14,5	572	1,5	1,5	4
C-R	14,5	795	2,0	2,0	4
C-S	13,2	510	1,5	1,5	4
C-T	13,2	520	1,5	1,5	4
C-U	14,5	887	2,0	2,0	4
C-V	14,5	750	2,0	2,0	4
C-W	14,5	786	2,0	2,0	4
C-X	13,3	500	1,5	1,5	4
C-Y	14,5	620	1,5	1,5	4

Postup

Dále se popisují standardní mikroreaktorové katalyzátorové zkušební podmínky a postupy použité pro zkoušení katalyzátorů pro výrobu ethylenoxidu z ethylenu a kyslíku.

3 až 5 g rozdrceného katalyzátoru /25 až 49 ok/cm^2/ se naplní do 5,84 mm /vnitřní průměr/ nerezivějící ocelové trubice o tvaru U. Tato U trubice se ponoří do roztavené lázně kovu /tepelné medium/ a konce se připojí k plynovém proudovému systému. Hmotnost použitého katalyzátoru a vstupní proudová rychlost plynu se nastaví pro dosažení hodinové prostorové rychlosti plynu na 3300 cm^3 plynu/cm^3 katalyzátoru za hodinu. Vstupní tlak plynu je 1550 kPa.

Směs plynů prochází skrz vrstvu katalyzátoru /v jediné průchodní operaci/ v průběhu celého zkouškového běhu /včetně začátku/ a obsahuje 30 % ethylenu, 8,5 % kyslíku, 5 - 7 % oxidu uhličitého, 0,5 % argonu, zbytek dusík a 0,5 až 5 ppm obj. ethylchloridu.

Před stykem s reakčními plyny se katalyzátory typicky předupravují plynným dusíkem při 225 °C po dobu 3 hodin pro všechny čerstvé katalyzátory a po dobu 24 hodin nebo déle pro uleželé, ale nezkoušené katalyzátory.

Počáteční reaktorová teplota /ohřívacího media/ je 225 °C. Po 1 hodině při této počáteční teplotě se teplota zvýší na 235 °C po dobu 1 hodiny, načež následuje 245 °C po dobu 1 hodiny. Teplota se pak nastaví tak, y aby se dosáhlo konstantní kyslíkové konverzní úrovně 40 % /T_{40}/. Moderátorová úroveň se mění a probíhá po dobu 4 až 24 hodin při každé úrovni pro určení optimální moderátorové úrovně pro maximální selektivitu. Výkonové údaje při optimální moderátorové úrovni

a při T_{40} se obvykle získají, když je katalyzátor v provozu po celých asi 24 hodin a jsou zajištěny v příkladech, které jsou dále uvedeny.

Vlivem mírných diferencí u dávkovaného plynu, pokud jde o jeho složení, rychlostí proudění plynu a kalibrace analytických přístrojů používaných k určení složení dávkovaného a produkčního plynu, měřená selektivita a účinnost daného katalyzátoru může mírně kolísat od 1 zkušebního běhu k druhému.

Aby se umožnilo hodnotné srovnání výkonů katalyzátorů, které jsou zkoušeny při různých dobách, všechny katalyzátory, které jsou popsány v tomto provedení, byly zkoušeny současně se standardním referenčním katalyzátorem. Všechny výkonnostní údaje, které jsou uvedeny v tomto ilustrativním provedení, jsou opraveny, aby se přizpůsobily průměrné počáteční výkonnosti referenčního katalyzátoru, která byla S_{40} = = 81,0 % a T_{40} = 230 °C.

Katalyzátory výše připravené byly zkoušeny pomocí výše uvedeného postupu a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 7.

Tabulka 7

Katalyzátor	S_{40},%	T_{40},°C
C-Comp-A	85,1	261
C-A	85,8	258
C-A[1]	86,0	258
C-B	86,3	261
C-C	86,0	255
C-D	86,5	259
C-E	83,8	266
C-F	85,6	259
C-G	85,0	276
C-H	85,9	267
C-I	85,2	263
C-J	84,2	262
C-K	87,0	258
C-L	87,1	250
C-L[1]	87,3	252
C-M	86,8	260
C-M[1]	86,0	252
C-N	87,0	257
C-N[1]	85,2	257
C-O	87,1	265
C-P	84,3	247
C-Q	85,5	252
C-R	86,6	260
C-S	83,8	250
C-T	85,7	264
C-U	82,9	254
C-V	83,5	260
C-W	81,9	252
C-X	85,6	254
C-Y	85,3	258

Příklad 2

Výkonnost výhodného katalyzátoru podle vynálezu během doby byla srovnána v komerčním ethylenoxidovém postupu tak, že srovnávací katalyzátor, který měl tytéž účihné složky na mírně rozdílném nosiči, byl použit pro srovnání.

Katalyzátor podle tohoto vynálezu byl ten, který je označen v tabulce 6 jako C-A[1].

Srovnávací katalyzátor zde dále označovaný jako C-Comp-B měl 13,2 % hmotnostního stříbra, 1,5 mikromol/g NH_4ReO_4, 1,5 mikromol Li_2SO_4, 2 mikromol/g $LiNO_3$ a přidaný CsOH, aby se získalo 415 ppm Cs na nosiči na bázi oxidu hlinitého, obsahujícím 54,5 % hmotnostních Al, 0,039 % hmotnostních $Ca(OH)_2$, 0,092 % hmotnostních SiO_2 a žádný Zr a majícím absorpci vody 36 %, pevnost vůči drcení 7 kg, měrný povrch 0,45 m^2/g, celkový objem pórů 58 % a střední průměr pórů 3,6 mikrometru.

Oba katalyzátory byly nepřetržitě použity při komerčním ethylenoxidovém produkčním provozu a sledovány po dobu 338 dnů /C-A[1]/ a 312 dnů /C-Comp-B/. Během této doby byly udržovány následující průměrné reakční podmínky pro příslušné katalyzátory:

- vstupní rychlost proudu plynu 3 100 a 3 400 cm^3 plynu/cm^3 katalyzátoru za hodinu;
- vstupní tlak plynu 1 550 a 1 550 kPa;
- vstřikovaný plyn obsahující v hmotnostních procentech, 29,7 a 30,4 % ethylenu, 7,9 a 7,4 % kyslíku, 3,6 a 4,0 % oxidu uhličitého, 0,2 a 0,2 % ethanu, zbytek methan a 0,5 ppm obj. ethylchloridu.

Selektivita při 40 mol % kyslíkové konverzi /S_{40}/a účinnost měřená teplotou chladiva při 40 mol % kyslíkové konverzi /T_{40} ^{o}C/ byly určovány opakovaně během provozu a výsledky jsou uvedeny v příslušných obr. 1 a 2.

Z výsledků je zřejmé, že katalyzátor podle vynálezu je mnohem stabilnější během provozu za komerčních provozních podmínek.

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY
PŘÍL.
20. I 92
00302

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Ethylenoxidový katalyzátor pro výrobu ethylenoxidu v plynné vázi z ethylenu a kyslíku vyznačený tím, že obsahuje katalyticky účinné množství stříbra, promoční množství alkalického kovu a promoční množství rhenia neseného na nosiči obsahujícím alespoň 85 % hmotnostních alfaoxidu hlinitého, od 0,05 do 6 % hmotnostních, měřeno jako oxid MO, kovu alkalické zeminy ve formě oxidu, od 0,01 do 5 % hmotnostních, měřeno jako dioxid, křemíku ve formě oxidu a od 0 do 10 % hmotnostních, měřeno jako dioxid, zirkonu ve formě oxidu.

2. Katalyzátor podle bodu 1 vyznačený tím, že nosič má vodný objem mezi 0,2 až 0,6 cm^3/g a měrný povrch mezi 0,15 až 3 m^2/g.

3. Katalyzátor podle bodu 2 vyznačený tím, že nosič má vodný objem pórů mezi 0,3 až 0,5 cm^3/g a měrný povrch mezi 0,3 až 2 m^2/g.

4. Katalyzátor podle bodu 1 vyznačený tím, že ve 100 % hmotnostních nosiče je alfa-oxid hlinitý přítomen v množství větším než asi 90 % hmotnostních, oxid kovu alkalické zeminy v rozmezí 0,05 až 5 % hmotnostních, oxid křemičitý v rozmezí od 0,03 do 4 % hmotnostních a oxid zirkoničitý v rozmezí od 0,3 do 5 % hmotnostních.

5. Katalyzátor podle bodu 4 vyznačený tím, že v nosiči je alfa-oxid hlinitý přítomen v množství větším než asi 95 % hmotnostních, oxid kovu alkalické zeminy v rozmezí

od 0,05 do 4 % hmotnostních, oxid křemičitý v rozmezí od 0,05 do 3 % hmotnostních a oxid zirkoničitý v rozmezí od 0,5 do 2 % hmotnostních.

6. Katalyzátor podle bodu 5 vyznačený tím, že v nosiči je oxid kovu alkalické zeminy vybrán ze skupiny zahrnující oxid vápenatý, oxid hořečnatý a jejich směsi a je přítomen v množství v rozmezí od 0,05 do 2 % hmotnostních.

7. Katalyzátor podle bodu 1 vyznačený tím, že alfa-oxid hlinitý má sodný obsah menší než asi 0,06 % hmotnostních.

8. Katalyzátor podle bodu 1 vyznačený tím, že dále obsahuje rheniový kopromotor vybraný ze skupiny zahrnující síru, molybden, wolfram, chrom a jejich směsi, nesené na nosiči.

9. Katalyzátor podle bodu 1 vyznačený tím, že stříbro je přítomno v rozmezí od 1 do 25 % hmotnostních z celkového katalyzátoru, alkalický kov je přítomen v rozmezí od 10 do 30 ppm hmotnostních z celkového katalyzátoru a rhenium v rozmezí od 0,1 do 10 mikromolů na gram katalyzátoru.

10. Katalyzátor podle bodu 9 vyznačený tím, že katalyzátor navíc obsahuje rheniový kopromotor vybraný ze skupiny zahrnující síru, molybden, wolfram, chrom a jejich směsi, nesené na nosiči v množství v rozmezí od asi 0,1 do asi 15 mikromolů na gram katalyzátoru.

11. Způsob přípravy ethylenoxidového katalyzátoru pro výrobu ethylenoxidu v plynné fázi z ethylenu a kyslíku vyznačený tím, že obsahuje katalyticky účinné množství stříbra,

promoční množství alkalického kovu a promoční množství rhenia, nesené na nosiči, který zahrnuje

/a/ smíchání

/i/ práškového alfa-oxidu hlinitého, který má čistotu větší než asi 98 %, průměrnou velikost krystalitů mezi asi 0,1 až asi 5 mikrometry,

/ii/ oxidu kovu alkalické zeminy nebo sloučeniny, která je rozložitelná na oxid nebo tvoří oxid při kalcinaci,

/iii/ oxidu křemičitého nebo sloučeniny, která je rozložitelná na oxid nebo tvoří oxid při kalcinaci a

/iv/ případně oxidu zirkoničitého nebo sloučeniny, která je rozložitelná na oxid nebo tvoří oxid při kalcinaci,

s vodou a pojivem/vypalovacím prostředkem v množstvích dostatečných pro zajištění v konečném nosiči obsah alfa-oxidu hlinitého v množství větším než asi 85 % hmotnostních, oxidu kovu alkalické zeminy v množství v rozmezí od 0,01 do 6 % hmotnostních oxidu křemičitého v množství v rozmezí od 0,01 do 5 % hmotnostních a oxidu zirkoničitého v množství v rozmezí od 0 do 10 % hmotnostních,

/b/ vytlačování výsledné směsi ze stupně /a/ do formy pelet a

/c/ kalcinaci pelet při teplotě větší než 1 300 °C po dobu dostatečnou k vytvoření nosiče, který má měrný povrch v rozmezí od 0,15 do 3 m^2/g a vodný objem pórů v rozmezí od 0,2 do 0,6 cm^3/g,

/d/ přidání příslušného množství stříbra alkalického kovu a rhenia k nosiči.

12. Způsob podle bodu 11 vyznačený tím, že práškový alfa-oxid hlinitý má čistotu vyšší než asi 98,5 %, průměrnou velikost krystalitů mezi 2 až 4 mikrometry a sodný obsah menší než asi 0,06 % hmotnostních.

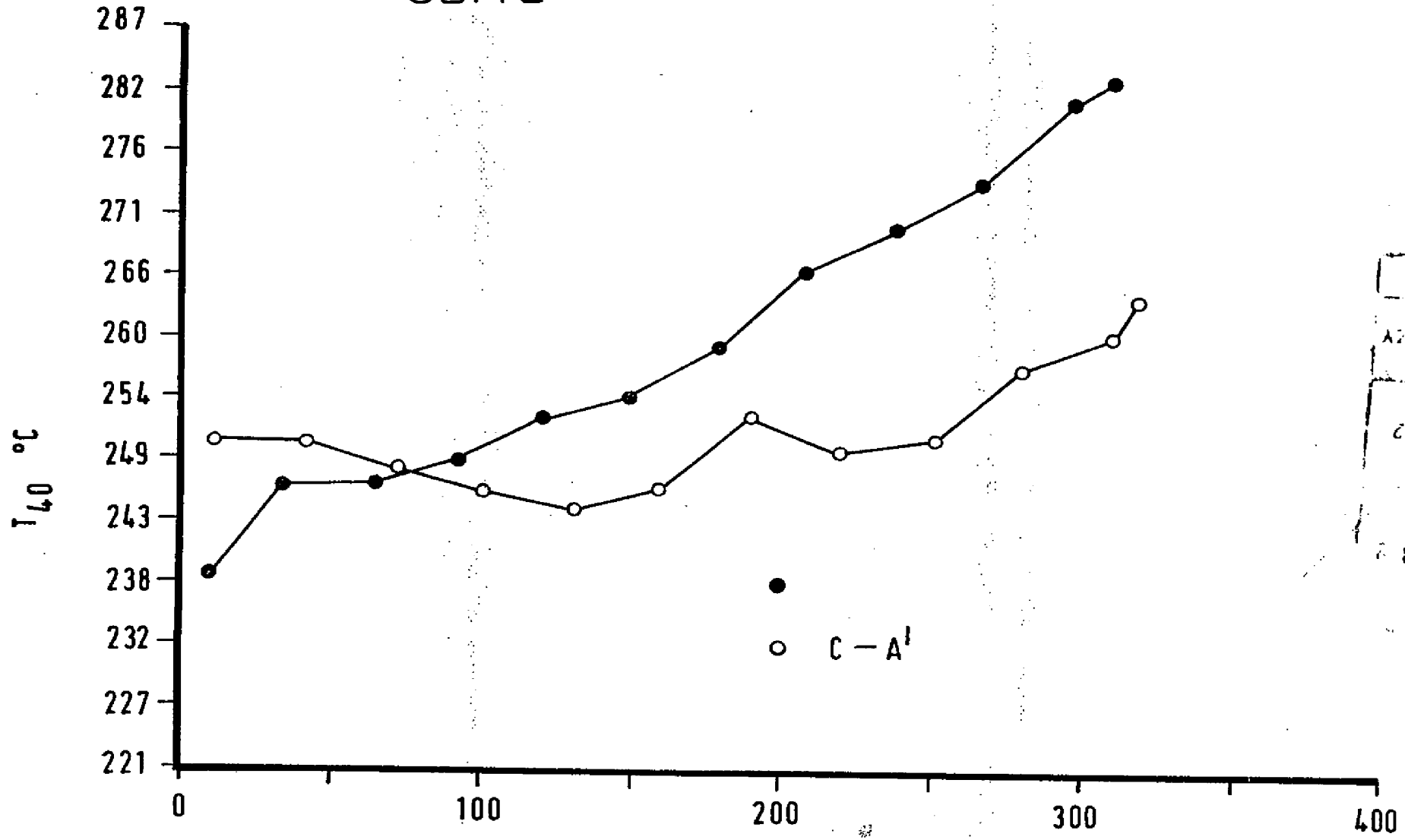
13. Způsob podle bodu 11 nebo 12 vyznačený tím, že rheniový kopromotor vybraný ze skupiny zahrnující síru, molybden, wolfram, chrom a jejich směsi se přidá k nosiči.

14. Způsob výroby ethylenoxidu vyznačený tím, že se ethylen v plynné fázi uvede do styku s plynem obsahujícím kyslík při podmínkách tvorby ethylenoxidu při teplotě v rozmezí mezi 180 °C až 330 °C s katalyzátorem podle kteréhokoli z bodů 1 až 10.

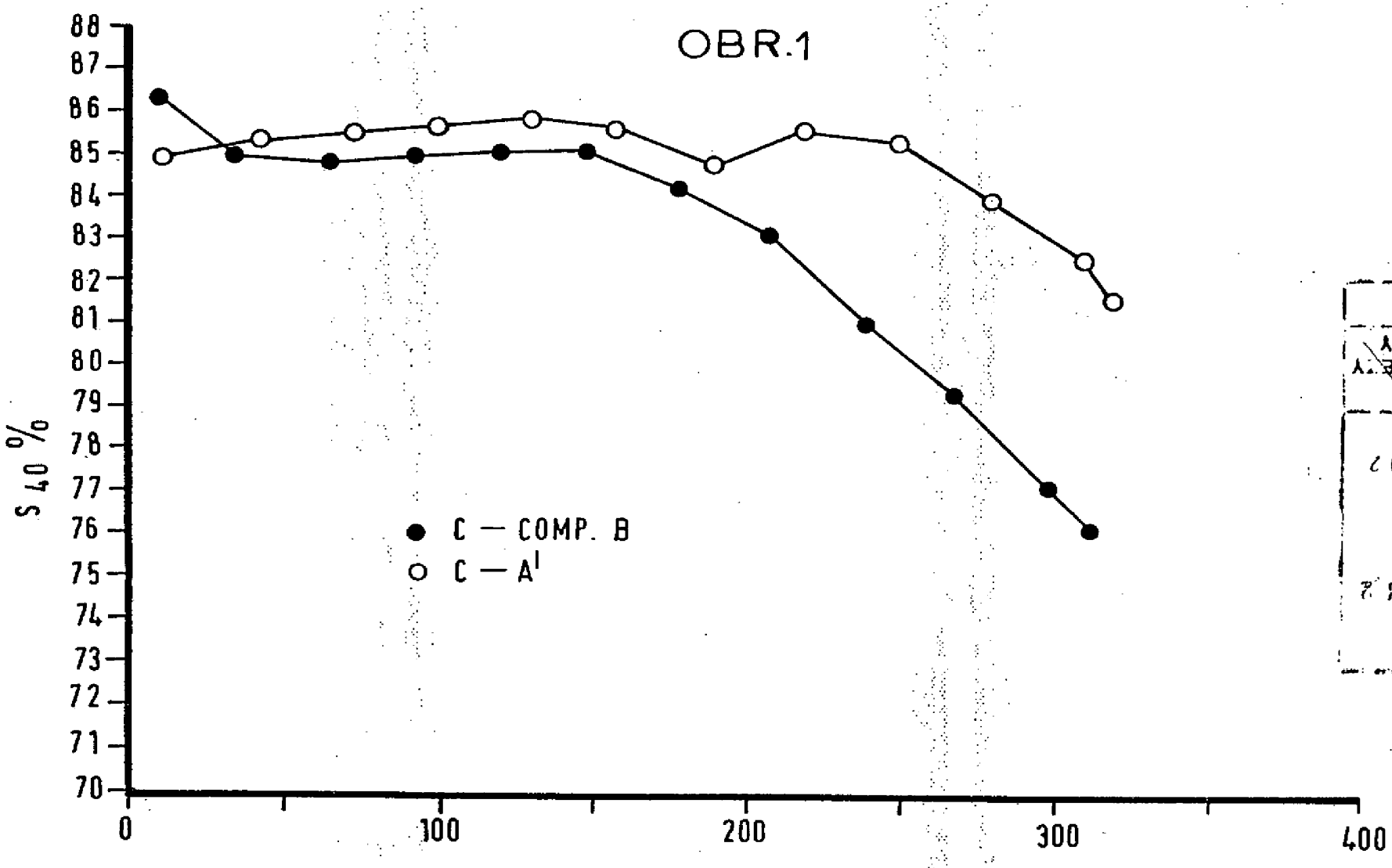
Zastupuje:

JUDr. Ivan Koreček

OBR. 2



287
282
276
271
266
260
254
249
243
238
232
227
221
T_{40} °C
0
100
200
300
400
C — A'


OBR.1
S 40 %
88
87
86
85
84
83
82
81
80
79
78
77
76
75
74
73
72
71
70
0
100
200
300
400
C — COMP. B
C — A'