

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 961030 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 961030

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁶)
B01J 23/50
B01J 21/04
C07D301/10

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 07.09.1994

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 06.03.1996

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 06.03.1996

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(86) Kansainvälinen hakemus - 07.09.1994 PCT/EP1994/002996
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

08.09.1993 US 118486

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Carel Van Bylandtlaan 30, 2596 HR Den Haag, ALANKOMAAT, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Matusz, Marek, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Mesters, Carolus Matthias Anna Maria, Netherlands, ALANKOMAAT, (NL)

3 •Buffum, John Edward, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Epoksidointikatalyytti ja prosessi

Epoxidationskatalyt och process

Epoksidointikatalyytti ja prosessi

Keksinnön kohteena on hopeaa sisältävä katalyytti, joka sopii olefiinien epoksidointiin, joissa ei ole allyylisiä vetyä, erityisesti etyleenin epoksidointiin, ja katalyyttien käyttö etyleenioksidin valmistamiseksi. Katalyytit valmistetaan käyttäen ainutlaatuista α -alumiinioksidipohjaista kantoainetta.

Katalyytit etyleenioksidin valmistamiseksi etyleenistä ja molekyylihapesta ovat tavallisesti hopea/kantoainekatalyyttejä. Tällaisia katalyyttejä joudutetaan tavallisesti alkalimetalleilla. Pienien määrien käyttö alkali-
metalleja, kaliumia, rubidiumia ja kesiumia havaittiin
hyödylliseksi jouduttimeksi hopea/kantoainekatalyyteissä
US-patentissa nro 3 962 136, julkaistu 8. kesäkuuta 1976
ja US-patentissa nro 4 010 115, julkaistu 1. maaliskuuta
1977. Muita ko-promoottoreita, kuten reniumia tai re-
niumia yhdessä rikin, molybdeenin, volframin ja kromin
kanssa on kuvattu US-patentissa nro 4 766 105, julkaistu
23. elokuuta 1988 ja US-patentissa nro 4 808 738, jul-
kaistu 28. helmikuuta 1989. US-patentti nro 4 908 343,
julkaistu 13. maaliskuuta 1990, kuvaa hopea/kantoainekata-
lyyttejä, jotka sisältävät seosta, jossa on kesiumsuolaa
ja yhtä tai useampaa alkalimetalli- ja maa-alkalimetalli-
suolaa.

US-patentti nro 4 897 498, julkaistu 30. tammikuuta 1990 kuvaa hopeapohjaisten, alkalimetallilla joudutettujen kantoainekatalyyttien käyttöä olefiinien epoksidoimiseen, joissa ei ole allyylisiä vetyjä.

Alumiinioksidipohjaisten katalyyttikantoaineiden käyttöä on aikaisemmin kuvattu monissa patenteissa, kuten esimerkiksi US-patentissa nro 5 100 859, julkaistu 31. maaliskuuta 1992, US-patentissa nro 5 055 442, julkaistu 8. lokakuuta 1991, US-patentissa nro 5 037 794, julkaistu 6. elokuuta 1991 ja US-patentissa nro 4 874 739,

julkaistu 17. lokakuuta 1989. Näillä alumiinioksidikantoaineilla on monia mahdollisia sovellutusmuotoja katalyyttisellä kentällä ja ne ovat erityisen hyödyllisiä kun alumiinioksidikantoaine on α -alumiinioksidi ja kulutuskestävyys on edullinen ominaisuus.

US-patentti 5 063 195, julkaistu marraskuussa 1991 kuvaa katalyyttejä etyleenioksidin valmistamiseksi, perustuen kantoaineeseen, joka on tehty trihydratusta alumiinioksidista, boehmitista (myös hydrattu alumiinioksidi), fluoridista ja täyteaineesta.

Keksinnön kohteena on katalyytti, joka sopii olefiinien, joissa ei ole allyylivetyä, erityisesti etyleenin, höyryfaasiepoksidointiin hapella, joka katalyytti sisältää katalyyttisesti vaikuttavan määrän hopeaa ja jouduttavan määrän alkalimetallia α -alumiinioksidipohjaisella kantoaineella, jonka murskalujuus on vähintään 2,3 kg ja pakkaustiiviys on vähintään 0,48 kg/l ja joka sisältää ensimmäisen ja toisen α -alumiinioksidiaineosan, joista ensimmäinen α -alumiinioksidiaineosa on partikkeleiden muodossa, joiden kidekoon keskusarvo on n. 0,4 - 4 μ m muodostaen 95 - 40 paino-% α -alumiinioksidin kokonaispainosta kantoaineessa ja toinen α -alumiinioksidiaineosa muodostuu in situ sooli-geeliprosessilla ja saa aikaan α -alumiinioksidin tasapainon kantoaineessa.

On havaittu, että katalyyteillä, joilla on tämä ainutlaatuinen alumiinioksidikantoaine, on parannettuja selektiivisyyksiä ja/tai aktiivisuuksia verrattuna katalyytteihin, joissa on tavallisia alumiinioksidikantoaineita. Näillä katalyyteillä on myös parannetut selektiivisyysstabiilisuudet ja/tai aktiivisuusstabiilisuudet.

Kantoaineen, kantoaineen kanssa valmistetun katalyytin ja katalyytin käytön kuvaukset on esitetty yksityiskohtaisesti seuraavassa.

Kantoaine

Tämän keksinnön katalyyttikantoaine on uusi α -alumiinioksidipohjainen katalyyttikantoaine, jonka murskalu-

juus (määritettynä Compton Tensile Testerillä, malli 50-OP) on vähintään 2,3 kg ja pakkaustiiviys (määritettynä ASTM D-4699-87:llä, modifioitu käyttäen lieriötä, jonka sisäläpimitta on 9,52 cm ja pituus 45,7 cm) on vähintään 0,48 kg/l, edullisesti vähintään 0,50 kg/l ja edullisemmin 0,61 kg/l ja joka sisältää ensimmäisen ja toisen α -alumiinioksidiaineosan, joista ensimmäinen α -alumiinioksidiaineosa on partikkeleiden muodossa, joiden kidekoon keskusarvo on n. 0,4 - 4 μm muodostaen 95 - 40 paino-%, edullisesti 95 - 65 paino-% α -alumiinioksidin kokonaispainosta kantoaineessa ja toinen α -alumiinioksidiaineosa muodostuu in situ sooli-geeliprosessilla ja saa aikaan α -alumiinioksidin tasapainon kantoaineessa.

Tässä käytettynä termi "sooli-geeliprosessi" viittaa prosessiin, jossa kuumennetaan alumiinioksidisooli ja/tai geeli (ts. hydrattua alumiinioksidia) lämpötilaan, joka muuttaa ainakin osan alumiinioksidisoolista ja/tai geelistä alumiinioksidiksi, jolla on korundin kiderakenne (ts. heksagoninen tiiviisti pakattu rakenne). Lämpötila on vähintään 400 °C, edullisesti yli 1 100 °C ja edullisemmin 1 100 - 1 500 °C käytettäväksi tavallisesti konversiota varten.

Katalyyttikannin valmistetaan prosessilla, jossa:

a) muodostetaan seos, joka sisältää:

i) ainakin yhtä α -alumiinioksidiaineosaa, jonka partikkelikoon keskusarvo on 3 - 8 μm ja kidekoon keskusarvo on 0,4 - 4 μm ;

ii) α -alumiinioksidin hydrattua prekursoria (sooli ja/tai geeli), joka muodostaa 5 paino-% - 60 paino-% α -alumiinioksidin kokonaispainosta katalyytti kantoainetuotteessa;

iii) 5 - 40 %, perustuen α -alumiinioksidin painoon, loppuunpalavaa ainetta; ja

iv) vettä riittävänä määränä edeltävän seoksen ekstrudoimiseksi;

b) ekstrudoidaan seos halutuiksi muodoiksi; ja

c) kuumennetaan α -alumiinioksidin prekursoria sen muuttamiseksi α -alumiinioksidiksi muodostamaan katalyyttikantoaine, jossa α -alumiinioksidipartikkelit, joilla on
 5 3 - 8 μm :n partikkelikoon keskusarvo ja 0,4 - 4 μm :n kidekoon keskusarvo, dispergoidaan prekursoriaineesta johdettuun α -alumiinioksidimatriksiin.

Katalyyttikantoaine voi koostua monista α -alumiinioksidiaineosista valittuna haluttujen fysikaalisten ominaisuuksien aikaansaamiseksi mukaan lukien huokoisuus, huokostilavuus, murskalujuus ja vastaavat. Usein kahden erilaisen α -alumiinioksidin yhdistelmä on edullinen, joista ensimmäisellä on suurempia partikkeleita sekoitettuna toisen aineosan kanssa, joka koostuu pienemmistä partikkeleista, painosuhteina 10:90 - 90:10. Ensimmäinen aineosa koostuu tavallisesti 10 - 90 paino-%:sta, edullisesti 40 - 80 paino-%:sta ensimmäistä α -alumiinioksidiaineosaa ja toinen aineosa koostuu tavallisesti 10 - 90 paino-%:sta, edullisesti 20 - 60 paino-%:sta ensimmäistä α -alumiinioksidiaineosaa. Tämän tarkoituksena on saada 0,4 - 5 $\text{m}^2\text{:n/g}$ pinta-ala lopullisessa kalsinoidussa kantoaineessa. Tässä käytettynä termiä "pinta-ala" käytetään viittaamaan BET pinta-alaan määritettynä käyttäen tyypeä tai kryptonin adsorboituna kaasuna. Pinta-ala lopullisessa kantoaineessa
 20 on hiukan pienempi kuin vapaille alumiinioksidipartikkeleille. Täten edullinen seos voi sisältää esimerkiksi kahdenkaltaisia α -alumiinioksidipartikkeleita, joista ensimmäisellä on 0,9 - 1,4 ja edullisesti 1 $\text{m}^2\text{:n/g}$ pinta-ala, partikkelikoon keskusarvo 2 - 4 ja edullisesti 3 - 3,4 μm ja 1,6 - 2,2 μm :n kidekoon keskusarvo; ja toisella on 3 - 5 $\text{m}^2\text{:n/g}$ pinta-ala, 4 μm - 8 μm partikkelikoon keskusarvo ja 0,4 - 0,8 μm kidekoon keskusarvo.
 30

α -alumiinioksidin hydrattu prekursori perustuu edullisesti monohydraattiin, kuten boehmiittiin, mutta
 35 hyviä tuloksia saadaan myös mikäli prekursori sisältää

boehmiitin seosta alumiinitrihydraatin, kuten gibsiitin tai bayeriitin kanssa. Kun tällaista seosta käytetään, on usein edullista käyttää monohydraatti (boehmiitti)/trihydraattisuhdetta 1:10 - 1:3 ja edullisemmin suhdetta 1:8 - 1:4. Kun α -alumiinioksidiprekursori sisältää alumiinioksiditrihydraattia se sisältää tavallisesti 10 - 35 paino-% alumiinioksiditrihydraattia perustuen α -alumiinioksidin kokonaispainoon kantoaineessa. Vaikka muita alumiinioksiditrihydraatteja voidaan käyttää, tavallisimmin käytetty alumiinioksiditrihydraatti on gibsiitti, jonka partikkelikoon keskusarvo on 4 - 20 μm .

Edullisessa suoritusmuodossa α -alumiinioksidin hydrattu prekursori ympätään. Käytetty ympäyskide voi olla mikä tahansa aine, joka tehokkaasti muodostaa kidealkioita prekursorissa niin, että vähennetään transitiolämpötilaa, jossa alumiinioksidi muuttuu α -alumiinioksidiksi. Ympäyskiteillä, joilla aikaansaadaan tämä päämäärä, on tavallisesti sama kidehila kuin α -alumiinioksidilla ja hilaulutuvuudet, jotka eivät poikkea liikaa α -alumiinioksidin vastaavista. Selvästi edullisin ympäyskide on α -alumiinioksidi ja täten alle μm :n kokoiset α -alumiinioksidipartikkelit ovat edullisia ympäyskiteitä. Edullisessa suoritusmuodossa α -alumiinioksidi ympäyskiteellä on pienempi kuin 0,1 mikrometrin partikkelikoon keskusarvo ja muodostaa 0,2 - 5 paino-% alumiinioksidin kokonaispainosta mitattuna α -alumiinioksidina katalyyttikantoaineessa. On kuitenkin mahdollista käyttää muita ympäyskiteitä, kuten α -rauta-(III)oksidia ja kromioksidia ja tiettyjä titaanikompleksioksideja.

α -alumiinioksideilla, jotka ovat muodostuneet ympäytystä prekursorista kun ekstrudoitua seosta kuumennetaan, on tavallisesti paljon hienompi kidekoko kuin α -alumiinioksidipartikkeleilla, joiden kanssa ympätty prekursori on sekoitettu, jollei, kuumentamisen aikana, sitä pidetä korkeassa lämpötilassa pitkiä aikoja. Näin muodostettuna ymp-

pätyllä sooli-geeliaineella on alle μm :n kiderakenne, mutta mikäli lämpötiloja pidetään yli $1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa pitkiä ajanjaksoja, kidekasvu alkaa ja erot voivat olla vähemmän selviä.

5 Lopullisella kalsinoidulla kantoaineella on edullisesti vähintään 50 %:n huokoisuus ja edullisemmin 60 %:n - 75 %:n huokoisuus ja vähintään 2,3 kg:n murskalujuus ja vähintään 0,5 kg:n/l pakkaustiiviys, edullisesti vähintään 0,6 kg:n/l pakkaustiiviys. Lopullisen kalsinoidun kantoai-
10 neen pinta-ala on edullisesti $0,4 - 5\text{ m}^2/\text{g}$ ja edullisemmin $0,6 - 1,2\text{ m}^2/\text{g}$.

Usein on havaittu edulliseksi lisätä titaanioksidia ekstrudoitavaan seokseen määränä, joka muodostaa 0,05 % - 1 %, edullisesti 0,05 - 0,5 %, edullisemmin 0,08 % -
15 0,40 % ja edullisimmin 0,08 % - 0,25 % kuumennetun kantoaineen painosta. Tietyt alumiinioksidimuodot ja sideaineet voivat myös sisältää titaanioksidia epäpuhtauksina tai aineosina. Tällaisten titaanioksidimuotojen lisäystä ei ole luettu edellä spesifioituihin määriin. Titaanioksidia voi-
20 daan lisätä dioksidina, titanaattina tai titaanioksidin prekursorina. Seuraavassa kuvauksessa kaikkien edeltävien vaihtoehtojen on ymmärrettävä kuuluvan termin "titaaniok-
sidi" piiriin. Uskotaan, että titaanioksidi voi toimia kidekasvuinhibiittorin muotona α -alumiinioksidissa, joka on
25 muodostunut ympätyn prekursorin konversion tuloksena. Täten voidaan olettaa, että muista tällaisista aineista, kuten esimerkiksi sirkoniumoksidista tai magnesiumoksidista, jotka voivat toimia tällä tavalla, voi olla hyötyä titaanioksidin korvaajana. Uskotaan, että kompleksin kiinteän
30 tilan reaktiot alumiinioksidi/sidoksen, epäpuhtauksien ja kantoaineeseen lisätyn titaanioksidin välillä esiintyvät ja johtavat kantoaineen tiheyden ja voimakkuuden kasvuun.

Titaanioksidi on edullisesti jauheen muodossa, jolla on suhteellisen suuri pinta-ala, ts. vähintään 8 ja
35 edullisesti $8 - 300\text{ m}^2/\text{g}$. Käytännössä titaanioksideilla on

amorfinen tai anataasirakenne. Haluamatta sitoutua mihinkään tiettyyn teoriaan uskotaan, että titaanioksidin rutiili rakenne ei yleensä aiheuta etuja, joita voidaan saada titaanioksidin amorfisilla ja anataasirakenteilla, koska sillä on tavallisesti huomattavasti pienempi pinta-ala. Kaupalliset titaanioksidin pigmenttiluokat voivat myös antaa hyviä tuloksia.

Kantoaineen alumiinioksidiaineosat sekoitetaan siten tavallisesti loppuunpalavan aineen ja/tai sideaineen ja veden kanssa, muodostetaan muodoiksi ja kalsinoidaan.

Loppuunpalava aine on aine, jota lisätään seokseen niin, että kalsinoitaessa se poistuu täydellisesti kantoaineesta jättäen kantoaineeseen kontrolloidun huokoisuuden. Näitä aineita ovat hiiltä sisältävät aineet, kuten kooksi, hiilijauheet, grafiitti, jauhetut muovit, kuten polyetyleni, polystyreeni ja polykarbonaatti, hartsi, selluloosa ja selluloosapohjaiset aineet, sahanpuru ja muut kasviaineet, kuten jauhetut pähkinäkuoret, esim. pekanpähkinän, cashew-pähkinän, maapähkinän ja filbertin pähkinän kuoret. Hiilipohjaiset loppuunpalavat aineet voivat myös toimia sideaineina. Loppuunpalavia aineita lisätään tavallisesti määränä ja kokojakautumana niin, että saadaan lopullinen kantoaine, jonka vesihuokostilavuus (vesiabsorptio) on alueella 0,2 - 0,6 ml/g, edullisesti 0,3 - 0,5 ml/g. Loppuunpalavia aineita on tavallisesti 5 - 40 paino-% perustuen α -alumiinioksidin painoon kantoaineessa. Edullisia loppuunpalavia aineita ovat selluloosajohdannaiset, kuten jauhetut pähkinäkuoret.

Tässä käytettynä termi "sideaine" viittaa aineeseen, joka pitää kantoaineen eri aineosat yhdessä sen jälkeen kun ne on muokattu lopulliseen muotoon ekstruusion tai pelletoinnin avulla. Nämä sideaineet mahdollistavat muovattujen aineiden kuivaamisen ja kalsinoinnin murene-matta. Tällaiset sideaineet ovat tavallisesti "tahmeita" orgaanisia aineita, kuten polyvinyylialkoholeja tai sellu-

loosa-aineita. Sideaineet voivat myös toimia ekstruusio-apuaineina. Tietyissä tapauksissa peptisoivia happoja voidaan käyttää sideaineiden asemesta.

5 Vaikka vaikuttaakin siltä, että ympätystä prekurso-
rista muodostunut α -alumiinioksidi toimii tietyllä tavalla
matriksin sideaineena pitäen muut α -alumiinioksidipartik-
kelit yhdessä, on tavallisesti edullista lisätä keraamista
sideainetta seokseen poltetun kantoaineen lisätyn kovuuden
aikaansaamiseksi. Keraamista sideainetta on tavallisesti
10 läsnä määränä 1 paino-% - 3 paino-% perustuen alumiiniok-
sidiaineosien kokonaispainoon ilmoitettuna α -alumiinioksi-
dina. Tavallisia keraamisia sideaineita voidaan käyttää ja
polttamisen jälkeen ne tavallisesti sisältävät aineosia
(ilmoitettuna oksideina) kuten piioksidia, alumiinioksi-
15 dia, alkalimetallioksideja, maa-alkalimetallioksideja,
rautaoksideja ja titaanioksidia, joista kaksi ensimmäistä
ovat vallitsevia aineosia. Edullisessa suoritusmuodossa
keraaminen sidos sisältää seuraavia aineosia ilmoitettuna
oksideina seuraavina likimääräisinä osuuksina: 60 paino-%
20 piidioksidia, 29 paino-% alumiinioksidia, 3 paino-% kal-
siumoksidia, 2 paino-% magnesiumoksidia, 4 paino-% alkali-
metallioksideja ja vähemmän kuin 1 paino-% rauta(III)oksi-
dia ja titaanioksidia, kumpaakin.

Sen jälkeen kun kantoaineen aineosat on sekoitet-
25 tu yhteen, esimerkiksi viertomyllyllä, sekoitetut aineet
ekstrudoidaan muovatuiksi pelleteiksi, esimerkiksi sylin-
tereiksi, renkaiksi, kolmikulmiksi, nelikulmiksi ja vas-
taaviksi. "Ekstruusioaineita" kuten vaseliinia ja muita
orgaanisia voiteluaineita voidaan käyttää ekstruusion hel-
30 pottamiseksi. Ekstrudoitu aines kuivataan veden poistami-
seksi, joka voi muodostaa höyryä kalsinoinnin aikana ja
tuhota ekstrudoidut muodot. Kuivaamisen jälkeen alhaiseen
vesipitoisuuteen, ts. alle 2 %, ekstrudoitu aines kalsi-
noidaan olosuhteissa, jotka ovat riittäviä loppuunpalavien
35 aineiden, ekstruusioapuaineiden ja sideaineiden poistami-

seksi ja α -alumiinioksidipartikkeleiden yhdisteen sulattamiseksi huokoiseksi kovaksi massaksi. Kalsinointi toteutetaan tavallisesti hapettavassa ilmakehässä esimerkiksi happikaasussa tai edullisesti ilmassa ja maksimilämpötilassa, joka on suurempi kuin 1 300 °C ja on edullisesti alueella 1 350 °C - 1 500 °C. Ajat näissä maksimilämpötiloissa vaihtelevat tavallisesti alueella 0,1 - 10, edullisesti 0,5 - 5 tuntia.

Niistä tehdyillä kalsinoiduilla kantoaineilla ja katalyyteillä on tavallisesti huokostilavuudet (vesi) alueella 0,2 - 0,6, edullisesti 0,3 - 0,5 ml/g ja pintalat alueella 0,15 - 3, edullisesti 0,3 - 2 m²/g.

Kantoaine valmistemuodolla on edullisesti alhainen natriumkarbonaattipitoisuus, joka on pienempi kuin 0,06 paino-%. Käytännössä on hyvin vaikeaa saada natriumvapaa valmistemuoto ja 0,02 - 0,06 paino-%:n natriumkarbonaattipitoisuuksia pidetään tavallisesti hyväksyttävänä.

Edellä kuvatut kantoaineet sopivat erityisesti etyleenioksidikatalyyttien valmistamiseksi, joilla on hyvin korkea alkuperäinen selektiivisyys.

Katalyytti

Tämän keksinnön katalyytti sisältää katalyyttisesti vaikuttavan määrän hopeaa ja jouduttavan määrän alkalimetallia tai alkalimetalleja kantoaineella, kuten edellä on kuvattu. Muita promootoreita jouduttavina määrinä voi valinnaisesti olla läsnä, kuten harvinaisten maametallien oksideja, magnesiumia, reniumia ja renium-ko-promootoreita valittuina ryhmästä rikki, kromi, molybdeeni, volframi ja niiden seokset.

Tavallisesti tämän keksinnön katalyytit valmistetaan impregnoimalla huokoiset tulenkestävät kantoaineet, jotka koostuvat α -alumiinioksidista, hopeaioneilla tai yhdisteellä tai yhdisteillä, kompleksilla tai komplekseilla ja/tai suolalla tai suoloilla liuotettuna sopivaan liuottimeen riittävänä määränä aiheuttamaan jäljelle jäävän

määrän kantoaineelle, joka on 1 - 40 paino-%, edullisesti 1 - 30 paino-% perustuen kokonaiskatalyytin painoon hopeaa. Impregnoitu kantoaine erotetaan sitten liuoksesta ja sitoutunut hopeayhdiste pelkistetään metalliseksi hopeaksi. Kantoaineeseen on sitoutunut myös joko ennen hopean lisäämistä, yhtäaikaaisesti sen kanssa tai sen jälkeen sopivia ioneja tai yhdiste tai yhdisteitä ja/tai alkalimetallin suolaa tai suoloja liuenneena sopivaan liuottimeen. Samanaikaisesti hopean ja/tai alkalimetallin lisäämisen kanssa voidaan myös lisätä sopivia valinnaisia promoottoriyhdisteitä, komplekseja ja/tai suoloja liuotettuina tarkoituksenmukaiseen liuottimeen.

Tämän keksinnön katalyytit valmistetaan menetelmillä, joissa alkalimetallipromoottori, kuten myös mikä tahansa lisäpromoottori liukoisten suolojen ja/tai yhdisteiden muodossa lisätään katalyyttiin ja/tai kantoaineeseen ennen hopean lisäämistä, samanaikaisesti tai sen jälkeen. Edullinen menetelmä on lisätä hopea ja alkalimetalli samanaikaisesti kantoaineeseen, toisin sanoen yhtenä impregnointivaiheena, vaikka uskotaan, että alkalimetallin yksittäisellä lisäyksellä ennen hopean lisäämistä ja/tai sen jälkeen aikaansaadaan sopivia katalyyttejä.

Jouduttavat määrät alkalimetallia tai alkalimetalliseoksia lisätään huokoiseen kantoaineeseen käyttäen sopivaa liuosta. Vaikka alkalimetallit esiintyvät puhtaina metallisina tiloina ne eivät sovellu käytettäviksi siinä muodossa. Niitä käytetään ioneina tai alkalimetallien yhdisteinä liuotettuna sopivaan liuottimeen impregnointitarkoituksia varten. Kantoaine impregnoidaan liuoksella, jossa on alkalimetallipromoottori-ioneja, suoloja ja/tai yhdisteitä ennen hopeaionien tai suolojen, kompleksien ja/tai yhdisteiden impregnointia, sen aikana tai sen jälkeen. Alkalimetallipromoottori voidaan lisätä kantoaineeseen jopa sen jälkeen kun pelkistys metalliseksi hopeaksi on tapahtunut. Käytetty jouduttava määrä alkalimetallia riippuu

monista muuttujista, kuten pinta-alasta ja huokosrakenteesta ja käytetyn kantoaineen pinnan kemiallisista ominaisuuksista, katalyytin hopeapitoisuudesta ja kyseisistä ioneista, joita käytetään yhdessä alkalimetallikationin, 5 valinnaisesti ko-promoottoreiden kanssa. Alkalimetallipromoottorin määrä imeytyneenä kantoaineeseen tai läsnä katalyytissä on tavallisesti 10 - 3 000, erityisesti 15 - 2 000 ja edullisemmin 20 - 1 500 miljoonasosaa katalyytin kokonaispainosta. Edullisimmin määrä on 50 - 1 000 miljoonasosaa katalyytin kokonaispainosta. 10

Yksinkertaisuuden vuoksi kantoaineeseen jäänyt alkalimetallimäärä tai katalyytissä oleva määrä on ilmoitettu metallimääränä. Haluamatta rajoittaa keksinnön piiriä uskotaan, että alkalimetalliyhdisteet ovat oksideja. Eri- 15 tyisemmin uskotaan, että alkalimetalliyhdisteet ovat luultavasti pintaoksidien tai kaksoispintaoksidien tai kompleksipintaoksidien muodossa kantoaineen alumiinin ja/tai katalyytin hopean kanssa, mahdollisesti yhdessä yhdisteiden kanssa, joita on tai on muodostunut reaktioseoksessa, 20 kuten esimerkiksi kloridien tai karbonaattien tai jäännösyhdisteiden kanssa impregnoidusta liuoksesta tai liuoksis- ta.

Edullisessa suoritusmuodossa vähintään suurin osa (enemmän kuin 50 paino-%) alkalimetalleista valitaan ryhmästä kalium, rubidium, kesium ja niiden seokset. 25

Edullinen alkalimetallipromoottori on kesium. Eri-tyisen edullinen alkalimetallipromoottori on kesium plus vähintään yksi lisääalkalimetalli. Lisääalkalimetalli valitaan edullisesti ryhmästä natrium, litium ja niiden seokset, joista litium on edullinen. 30

Tulisi ymmärtää, että alkalimetallipromoottoreiden määrät katalyytillä eivät ole välttämättä näiden katalyytissä olevien metallien kokonaismääriä. Paremminkin ne ovat alkalimetallipromoottoreiden määriä, joita on lisätty 35 katalyyttiin impregnoimalla sopivan liuoksen kanssa, jossa

on alkalimetallien ioneja, suoloja ja/tai yhdisteitä ja/tai komplekseja. Nämä määrät eivät käsitä alkalimetallien määriä, jotka ovat sulkeutuneet kantoaineeseen, esimerkiksi kalsinoitaessa, tai eivät ole uutettavissa sopivaan liuottimeen, kuten veteen tai alempaan alkanoliin tai amiiniin tai niiden seoksiin eivätkä aiheuta jouduttavaa vaikutusta. On myös ymmärrettävä, että alkalimetallipromoottori-ionien, suolojen ja/tai yhdisteiden, joita käytetään katalyyttinä jouduttamiseen, lähde voi olla kantoaine. Toisin sanoen, kantoaine voi sisältää uutettavia määriä alkalimetallia, joka voidaan uuttaa sopivalla liuottimella, kuten vedellä tai alemmalla alkanolilla, täten valmistuen impregnoitu liuos, josta alkalimetalli-ionit, suolat ja/tai yhdisteet imeytyvät tai imeytyvät uudestaan kantoaineeseen.

Katalyytti voi myös sisältää kohtalaisia määriä kloridia katalyyttinä käynnistystyksen parantamiseksi. Kun kloridia lisätään katalyyttiin, kantoaine voidaan impregnoida liuoksella, jossa on kloridihidastinioneja, suola tai suoloja ja/tai yhdistettä tai yhdisteitä ennen hopeaionien tai suolan tai suolojen, kompleksin tai kompleksien ja/tai yhdisteen tai yhdisteiden impregnointia, samanaikaisesti tai sen jälkeen, ja ennen promoottori-ionien tai suolan tai suolojen, kompleksin tai kompleksien ja/tai yhdisteen tai yhdisteiden impregnointia, samanaikaisesti tai sen jälkeen. Kloridihidastin voidaan jopa lisätä kantoaineeseen pelkistämisen jälkeen metalliseksi hopeaksi. Sopivia kloridia sisältäviä suoloja, joita käytetään impregnointiliuosten valmistamiseksi, ovat promoottorikloridit, kuten litiumkloridi, natriumkloridi, kaliumkloridi, rubidiumkloridi ja kesiumkloridi kuten myös ammoniumkloridi. Ammoniumkloridi on edullinen suola käytettäväksi kloridia sisältävien impregnointiliuosten valmistamiseksi. Muut yhdisteet, jotka hajoavat kloridioneiksi katalyyttinä toimesta, ovat myös sopivia. Kloridia sisältävät impregnointi-

liuokset sisältävät tavallisesti ainakin pieniä määriä vettä kloridia sisältävän suolan tai yhdisteen liukoisuuden parantamiseksi. Muita promoottoreita ja lisäpromoottoreita voidaan käyttää yhdessä hopean ja alkalimetallipromoottoreiden kanssa.

Ei-rajoittavia esimerkkejä muista promoottoreista ovat renium, sulfaatti, molybdaatti, volframaatti ja kromaatti (katso US-patentti nro 4 766 105); sulfaattianioni, fluoridianioni, ryhmien 3b - 6b oksianionit (katso US-patentti nro 5 102 848); (i) oksianionit alkuaineista valittuna ryhmistä 3 - 7b ja (ii) alkalimetallisuolat halidien anionien kanssa ja oksianionit valittuna ryhmistä 3a - 7a ja 3b - 7b (katso US-patentti nro 4 908 343).

Näin saatua impregnoitua kantoainetta kuumennetaan hopean pelkistämiseksi metalliseksi hopeaksi. Tavallisesti sitä kuumennetaan lämpötila-alueella 50 °C - 60 °C, mikä on riittävä hopeasuolan, hopeayhdisteen tai hopeakompleksin pelkistämiseksi metalliseksi hopeaksi ja hienojakoisen hopeakerroksen, joka on sitoutunut kantoaineen pinnalle, sekä ulkopinnalle että huokospinnalle, muodostamiseksi. Ilman tai muiden hapettimien, pelkistinkaasun, inertin kaasun tai niiden seoksen voidaan antaa kulkea kantoaineen yli tämän kuumennusvaiheen aikana.

Eräs menetelmä hopeaa sisältävän katalyytin valmistamiseksi voidaan löytää US-patentista 3 702 259. Muita menetelmiä hopeaa sisältävien katalyyttien valmistamiseksi, jotka lisäksi sisältävät korkeampia alkalimetallipromoottoreita, voidaan löytää US-patentista 4 010 115, US-patentista 4 356 312, US-patentista 3 962 136 ja US-patentista 4 012 425. Menetelmiä hopeaa sisältävien katalyyttien valmistamiseksi, jotka sisältävät korkeampia alkalimetalleja ja reniumpromoottoreita, voidaan löytää US-patentista nro 4 761 394 ja menetelmiä hopeaa sisältävien katalyyttien valmistamiseksi, jotka sisältävät korkeampaa alkalimetallia ja reniumpromoottoreita ja renium-ko-pro-

moottoreita, voidaan löytää US-patentista nro 4 766 105. Menetelmiä hopeaa sisältävien katalyyttien valmistamiseksi erilaisilla promoottoreilla, voidaan löytää US-patenteista 4 908 343 ja 5 057 481.

5 Hopeapitoisuus (ilmoitettuna metallina) hopeaa sisältävässä liuoksessa on alueella 1 g:sta/l liukoisuusrajaan kun käytetään yhtä impregnointia. Alkalimetallin pitoisuus (ilmoitettuna metallina) on alueella 1×10^{-3} g/l - 12 g/l ja edullisesti 10×10^{-3} g/l - 12 g/l, kun käytetään
10 yhtä impregnointivaihetta. Edellä esitetyt pitoisuusalueet riippuvat katalyytin huokostilavuudesta, lopullisesta halutusta määrästä lopullisessa katalyytissä ja siitä, käytetäänkö yhtä vai useampaa impregnointia.

On huomattava, että riippumatta läsnä olevan hopean muodosta liuoksessa ennen saostamista kantoaineeseen, termiä "pelkistys metalliseksi hopeaksi" käytetään silloin kun hajoamista kuumuuden johdosta tapahtuu. Käytämme mieluummin termiä "pelkistys", koska Ag^+ -ioni muuttuu metalliseksi Ag atomiksi. Pelkistysajat voivat vaihdella, mutta
20 ne ovat tavallisesti n. 0,5 minuuttia - n. 8 tuntia riippuen olosuhteista.

Menetelmä

Kaupallisessa menetelmässä etyleeni ja happi muutetaan etyleenioksidiksi etyleenioksidireaktorissa, jossa on
25 suuri putkilämmönvaihdin, joka sisältää useita tuhansia putkia, jotka on täytetty katalyyteillä. Jäähdytysnestettä käytetään reaktorin vaipan puolella reaktiolämmön poistamiseksi. Jäähdytyslämpötiloja käytetään usein katalyyttiaktiivisuuden indikaattorina, jolloin korkeat jäähdytysnestelämpötilat vastaavat alempia katalyyttiaktiivisuuksia.
30

Etyleenin reaktiossa hapen kanssa etyleenioksidin muodostamiseksi, etyleeniä on tavallisesti läsnä vähintään kaksinkertainen määrä (perustuen mooleihin) verrattuna
35 happeen, mutta käytetty etyleenimäärä on tavallisesti pal-

jon suurempi. Konversio lasketaan täten edullisesti mooli-
 prosenttina happea, joka on kulunut reaktiossa etyleeniok-
 sidin ja minkä tahansa hapetettujen sivutuotteiden muodos-
 tamiseksi. Happikonversio riippuu reaktiolämpötilasta ja
 5 reaktiolämpötila on käytetyn katalyytin aktiivisuuden mit-
 ta. Arvo T_{40} ilmoittaa lämpötilan 40-%:iselle happikonver-
 siolle reaktorissa ja arvo T on ilmoitettu °C:teina. Tämä
 lämpötila mille tahansa katalyytille on korkeampi kun ha-
 pen konversio on korkeampi. Lisäksi tämä lämpötila riippuu
 10 voimakkaasti käytetystä katalyytistä ja reaktio-olosuh-
 teista. Selektiivisyys (etyleenioksidille) kuvaa etyleeni-
 oksidin moolimäärää reaktiotuotteessa verrattuna muuttu-
 neen etyleenin kokonaismoolimäärään. Tässä julkaisussa
 selektiivisyys on esitetty S_{40} :nä, joka tarkoittaa selek-
 15 tiivisyyttä 40 %:n happikonversiolla.

Olosuhteet tällaisen hapetusreaktion toteuttamiseksi
 tämän keksinnön mukaisen hopeakatalyytin läsnä ollessa
 käsittävät suurinpiirtein aikaisemmalla alalla kuvatut.
 Tämä koskee esimerkiksi sopivia lämpötiloja, paineita,
 20 viipymäaikoja, laimentimia, kuten typpeä, hiilidioksidia,
 höyryä, argonia, metaania tai muita tyydyttyneitä hiilive-
 tyjä, hidastimien läsnäoloa katalyyttisen toiminnan kont-
 rolloimiseksi, esimerkiksi 1-dikloorietaanin, vinyyliklo-
 ridin, etyylikloridin tai klooratun polyfenyylin yhdistei-
 25 den läsnäoloa, kierrätystoimintojen käyttöä tai peräkkäis-
 ten konversioiden soveltamista eri reaktoreissa etyleeni-
 oksidisaantojen kasvattamiseksi ja mitä tahansa muita eri-
 tyisiä olosuhteita, jotka voidaan valita prosesseissa ety-
 leenioksidin valmistamiseksi. Paineita ilmakehän paineesta
 30 3 500 kPa:han voidaan tavallisesti käyttää. Korkeammat
 paineet eivät kuitenkaan ole poissuljettuja. Reagoivana
 aineena käytetty molekyylihappi voidaan saada tavallisista
 lähteistä. Sopiva happivirtaus voi koostua pääosin tai
 suhteellisen puhtaasta hapesta, väkevöidystä happivirtauk-
 35 sesta, joka sisältää pääosin happea ja pienempiä määriä

yhtä tai useampaa laimenninta, kuten typpeä ja argonia tai muuta happea sisältävää virtausta, kuten ilmaa. Täten on ilmeistä, että tämän hopeakatalyytin käyttö etyleenioksidireaktioissa ei ole millään tavalla rajoitettu spesifisten olosuhteiden käyttämiseen, joiden tiedetään olevan tehokkaita. Ainoastaan kuvauksen vuoksi seuraava taulukko kuvaa olosuhteita, joita usein käytetään tämänhetkissä kaupallisissa etyleenioksidireaktoriyksiköissä ja jotka myös ovat sopivia tätä prosessia varten.

10 Taulukko 1

* GHSV	1 500 - 10 000
syöttöpaine	1 000 - 3 800 kPa
<u>Sisääntulosyöttö</u>	
etyleeni	1 - 40 %
15 O ₂	3 - 12
etaani	0 - 3 %
hiilivetyhidastin	0,3 - 50 ppmv
argon ja/tai metaani ja/tai	
typpilaimennin	tasapaino
20 jäähdytyslämpötila	180 - 315 °C
katalyyttilämpötila	180 - 325 °C
O ₂ konversiotaso	10 - 60 %
EO tuotanto (työnopeus)	32 - 400 kg EO/m ³
	katalyyttiä/tunti

25

* Tilavuusyksikköjä kaasua standardilämpötilassa ja paineessa, joka tilavuus kulkee yhden pakatun katalyytin tilavuusyksikön läpi/tunti.

30 Keksinnön mukaisten edullisten hopeakatalyyttien edullisessa suoritusmuodossa etyylioksidi muodostuu kun happea sisältävä kaasu saatetaan kosketukseen etyleenin kanssa näiden katalyyttien läsnä ollessa lämpötila-alueella 180 - 330 °C ja edullisesti 200 - 325 °C.

35 Vaikka tämän keksinnön katalyyttejä käytetään edullisesti etyleenin muuttamiseksi etyleenioksidiksi, niitä

voidaan myös käyttää muiden olefiinien epoksidoimiseksi, joissa ei ole allyylisiä vetyjä, kuten laajasti on määritetty US-patentissa nro 4 897 498. Esimerkkejä tällaisista olefiineistä ovat butaanidieeni, tertiaarinen butyylietyleni, vinyylifuraani, metyylivinyyliketoni, N-vinyylipyrrolidoni ja vastaavat. Tällä hetkellä edullinen olefiini käytettäväksi tässä prosessissa on butadieeni, koska sitä on helposti saatavilla, se on suhteellisen halpa ja sillä on monia mahdollisia käyttötarkoituksia epoksidi reaktiotuotteena. US-patentti nro 5 081 096, julkaistu 14. tammi-
 10 kuuta 1992 kuvaa hopeapohjaista alkalimetalli-joudutinta ja kantoainekatalyyttiä, joka on muunnettu butadieenin epoksidoimiseen käsittelemällä sitä esikatalyytillä, sen jälkeen kun se on impregnoitu hopeayhdisteellä, vetyä sisältävällä kaasulla lämpötilassa, joka ei ylitä 350 °C. Sama voidaan tehdä tämän keksinnön mukaisilla katalyyteillä.

Keksintöä kuvataan seuraavien suoritusmuotojen avulla.

20 Kuvaavat suoritusmuodot

Kantoaineen valmistus

Kantoaine A:

Keraamisia aineosia sekoitetaan loppuunpalavan aineen kanssa (saksanpähkinäjauho) ja boorihapon kanssa n. minuutti. Vesi ja ympäyyskideaineosa lisätään sitten, vesi lisätään määränä, joka on tarpeellinen seoksen tekemiseksi ekstrudoitavaksi. Tavallisesti määrä on n. 30 paino-% läsnä olevien kiinteiden aineiden kokonaismäärästä. Seosta sekoitetaan 2 - 4 minuuttia ja sitten 5 paino-%
 25 Vaseliinia (Vaseliini on tavaramerkki) perustuen keraamisten aineosien painoon, lisätään ekstruusioapuaaineena. Sitten seosta sekoitetaan 2 - 4 lisäminuuttia ennen kuin se ekstrudoidaan ontoiksi lieriöiksi ja kuivataan sisältämäänsä vähemmän kuin 2 % sitoutumatonta vettä. Näitä poltetaan
 30 sitten tunnelipolttouunissa n. 1 500 °C:ssa n. neljä tun-

tia. Kantoainetta on kuvattu sen taulukossa II esitetyssä valmistemuodossa ja fysikaaliset ominaisuudet on esitetty taulukossa II.

Kantoaine B:

5 Kantoaine B valmistettiin samalla tavalla kuin kantoaine A, paitsi että titaanioksidia lisättiin kantoainevalmistemuotoon. Kantoainetta on kuvattu taulukossa I esitetyssä valmistemuodossa ja sen fysikaalisia ominaisuuksia on kuvattu taulukossa III.

10 **Kantoaine C:**

Kantoaine C valmistettiin samalla tavalla kuin kantoaine A, paitsi että kantoaine ei sisältänyt α -alumiinioksidiaineosaa, joka oli muodostettu sooli-geeliprosessilla eikä mitään ymppeyskideaineosaa, ts. α -alumiinioksidia nro 5 lisätty kantoainevalmistemuotoon. Kantoainetta on kuvattu taulukon I valmistemuodossa ja sen fysikaalisia ominaisuuksia on kuvattu taulukossa II.

Kantoaine D:

20 Kantoaine D valmistettiin samalla tavalla kuin kantoaine A, paitsi että kantoaine ei sisältänyt mitään α -alumiinioksidiaineosaa, joka oli muodostettu sooli-geeli-prosessilla eikä mitään ymppeyskideaineosaa. ts. α -alumiinioksidia nro 5 lisätty kantoainevalmistemuotoon. Kantoainetta on kuvattu taulukon I valmistemuodossa ja sen
25 fysikaalisia ominaisuuksia on kuvattu taulukossa II.

Taulukko II
Kantoainekoostumukset

5		Kantoaine A paino-%	Kantoaine B paino-%	Kantoaine C paino-%	Kantoaine D paino-%
	Alpha Alumiinioksidi nro 1 ^{1,2}	46,6	46,6	Ei yhtään	98,8
	Alpha Alumiinioksidi nro 2 ^{1,3}	28,0	28,0	Ei yhtään	Ei yhtään
10	Alpha Alumiinioksidi nro 3 ^{1,4}	Ei yhtään	Ei yhtään	74	-
	Alpha Alumiinioksidi nro 4 ^{1,5}	Ei yhtään	Ei yhtään	25	-
	Alpha Alumiinioksidi nro 5 (Ympäyskide) ^{1,6}	0,9	0,9	Ei yhtään	Ei yhtään
	TiO ₂ ¹	Ei yhtään	0,2	Ei yhtään	Ei yhtään
	ZrO ₂ ¹	Ei yhtään	Ei yhtään	Ei yhtään	1
15	Gibsiitti ^{1,7}	18,7	18,7	Ei yhtään	Ei yhtään
	Boehmiitti ^{1,8}	4,5	4,5	Ei yhtään	Ei yhtään
	Keraaminen sidos ^{1,9,11,12}	1,3	1,3	1,0	0,2
	Orgaaninen loppuunpulanut ¹⁰	11,0	11,0	30	28
	Vaseliini ¹⁰	5,0	5,0	5	5
20	Boorihappo ¹⁰	0,15	0,15	0,1	0,1
	Vesi (ekstrudointia varten) ¹³	~30	~30	~30	~30

25 ¹ Annetut "keraamiset aineosat" ja prosenttiosuudet perustuvat 100 %:iin keraamisista aineosista.

30 ² "α-alumiinioksidi #1" on α-alumiinioksidi, jonka partikkelikoon keskusarvo on 3 - 3,4 μm, BET pinta-ala on 0,9 - 1,4 m²/g, kidekoko on 1,6 - 2,2 μm ja natriumkarbonaattipitoisuus on 0,02 - 0,06.

³ "α-alumiinioksidi #2" on α-alumiinioksidi, jonka partikkelikoon keskusarvo on 4,0 - 8,0 μm, pinta-ala 3,0 - 5,0 m²/g, kidekoko 0,4 - 0,8 μm ja natriumkarbonaattipitoisuus 0,1 % - 0,3 %.

⁴ "α-alumiinioksidi #3" on α-alumiinioksidi, jonka partikkelikoon keskusarvo on 3,6 - 4,2 μm, BET pinta-ala 0,8 - 1,0 m²/g, kidekoko 3 - 4 μm ja natriumkarbonaattipitoisuus on 0,05 %.

5 ⁵ "α-alumiinioksidi #4" on α-alumiinioksidi, jonka partikkelikoon keskusarvo on 2,5 - 3,5 μm, BET pinta-ala 3 - 4 m²/g, kidekoko 3 - 4 μm ja natriumkarbonaattipitoisuus on 0,1 %.

10 ⁶ "α-alumiinioksidi #5" on α-alumiinioksidi, jota käytettiin ympäyskiteinä α-alumiinioksidin gibsiitti ja boehmiitti prekursoreita varten. Sen partikkelikoon keskusarvo oli pienempi kuin 0,1 μm.

⁷ Gibsiitillä on partikkelikoon keskusarvo 4,0 - 20 μm.

⁸ Boehmiitti oli dispergoitavissa soolina.

15 ⁹ Keraamiset sidokset kantoaineille A ja B sisälsivät aineosia, ilmoitettuna oksideina seuraavina likimääräisinä osuuksina: 60 paino-% silikaa, 29 paino-% alumiinioksidia, 3 paino-% kalsiumoksidia, 2 paino-% magnesiumoksidia, 4 paino-% alkalimetallioksideja ja vähemmän kuin 1 paino-% kumpaakin rauta(III)oksidia ja titaanioksidia.

20 ¹⁰ Prosenttiosuudet perustuvat keraamisten aineosien kokonaispainoon.

25 ¹¹ Keraaminen sidos kantoaineelle C sisälsi aineosia ilmoitettuna oksideina seuraavina likimääräisinä osuuksina: 67 paino-% piidioksidia, 30 paino-% alumiinioksidia, n. 1 paino-% rauta(III)oksidia ja titaanioksidia kumpaakin ja pieniä määriä alkalimetalli- ja maa-alkalimetallioksideja.

30 ¹² Keraaminen sidos, jota käytettiin kantoaineelle D, oli kalsiumsilikaatti.

¹³ Prosenttiosuudet perustuvat kiinteiden aineiden kokonaispainoon.

Taulukko III
Kantoaineominaisuudet

5		Kantoaine A	Kantoaine B	Kantoaine C	Kantoaine D
	Vesiabsorptio, % ¹	44,5	38,3	46,4	41,5
	Pakkaustiiviys, kg/l	0,737	0,815	0,720	0,774
	Murskalujuus, kg ³	6,350	6,758	7,711	9,979
10	Pinta-ala, m ² /g ⁴	0,97	1,01	0,51	0,50
	Happoimpregnointi, ppm				
	Na	217	350	42	50,5
	K	80	76	30	41
	Ca	189	149	n.a.	850
15	Al	520	579	n.a.	534
	TiO ₂ , %	Ei yhtään	0,2	Ei yhtään	Ei yhtään
	Kuumentamislämpötila, °C	1480	1450	1420	1390

20 ¹ "Vesiabsorptio" on kantoaineen painon kasvun mitta kun se on upotettu veteen ja punnittu.

² "Pakkaustiheys" on pakkaustiheys määritettynä ASTM D-4699-87 mukaisesti, modifioitu käyttäen lieriöitä, joiden sisälämpimitta on 88 mm ja pituus 45,7 cm, tai vastaavaa.

25 ³ "Murskalujuus" on mitattu Compton Tensile Testerillä, malli 50-OP.

⁴ "Pinta-ala" on BET-pinta-ala määritettynä käyttäen typpeä tai kryptonin adsorbaattina.

30 Katalyytin valmistus

Seuraava kuvaava suoritustapa kuvaa valmistusmenetelmiä tämän keksinnön katalyyttien (katalyytit A, B, C, D ja F) ja vertailukatalyyttien (vertailukatalyytit E ja G) valmistamiseksi ja näiden katalyyttien ominaisuuksien määrittämismenetelmää.

Osa A: Hopeaoksalaatti/etyleenidiamiiniliuoksen valmistus käytettäväksi katalyytin valmistuksessa:

1) 415 g reagenssiluokan natriumhydroksidia liuotetaan 2 340 ml:aan deionisoitua vettä. Lämpötila säädetään 50 °C:seen.

2) 1 699 g (hyvin puhdasta) hopeanitraattia liuotetaan 2 100 ml:aan deionisoitua vettä. Lämpötila säädetään 50 °C:seen.

3) Natriumhydroksidiliuosta lisätään hitaasti hopeanitraattiliuokseen sekoittaen samalla pitäen lämpötila 50 °C:ssa. Sekoitetaan 15 minuuttia, minkä jälkeen lisäys on täydellinen ja sitten lämpötila alennetaan 40 °C:seen.

4) Puhtaita suodatuskappaleita lisätään ja niin paljon vettä kuin mahdollista poistetaan sakasta, joka oli muodostunut vaiheessa (3), natrium- ja nitraatti-ionien poistamiseksi. Poistetun veden johtavuus määritetään ja lisätään niin paljon tuoretta deionisoitua vettä kuin sitä oli poistettu suodatinkappaleilla. Sekoitetaan 15 minuuttia 40 °C:ssa. Tämä menetelmä toistetaan kunnes poistetun veden johtavuus on alle 90 µmho/cm. Sitten lisätään takaisin 1500 ml deionisoitua vettä.

5) 630 g hyvin puhdasta oksaalihappodihydraattia lisätään n. 100 g:n määrinä. Lämpötila pidetään 40 °C:ssa ja sekoitetaan huolellisesti. Viimeinen annos oksaalihappodihydraattia lisätään hitaasti ja pH:ta seurataan sen varmistamiseksi, ettei se putoa alle 7,8.

6) Seoksesta poistetaan vettä niin paljon kuin mahdollista käyttäen puhtaita suodatinkappaleita hyvin väkevöidyn hopeaa sisältävän lietteen muodostamiseksi. Hopeaoksalaatin liete jäädytetään 30 °C:seen.

7) Lisätään 699 g 92 paino-%:n (p-%) etyleenidiamiinia (8 % deionisoitua vettä). Lämpötilan ei anneta ylittää 30 °C lisäyksen aikana.

Edeltävällä menetelmällä saadaan liuos, joka sisältää n. 27 - 33 paino-% hopeaa ja joka on "perusliuos", jo-

ta käytetään katalyyttien A, B, C, D ja F ja vertailukatalyyttien E ja G valmistamiseksi.

Osa B: Impregnointiliuosten valmistus

Katalyytille A:

5 161,3 g hopeaperusliuosta, jonka ominaispaino oli 1,543, laimennettiin 4,2 g:lla vettä ja 13,5 g:lla monoetanoliamiinia. 0,0350 g NH_3F liuotettiin 2 ml:aan vettä ja lisättiin hopealiuokseen. CsOH (50-%:isena liuoksena vedessä) lisättiin määränä 0,1367 g 60 g:aan edeltävää laimennettua hopealiuosta ja saatua seosta käytettiin kantoaineimpregnoinnissa.

Katalyytille B:

15 175,4 g hopeaperusliuosta, jonka ominaispaino oli 1,53, laimennettiin 3,6 g:lla vettä. 0,0387 g NH_3F liuotettiin 2 ml:aan vettä ja lisättiin hopealiuokseen. CsOH (50-%:isena liuoksena vedessä) lisättiin määränä 0,1536 g 60 g:aan edeltävää laimennettua hopealiuosta ja saatua seosta käytettiin kantoaineimpregnoinnissa.

Katalyytille C:

20 165,3 g hopeaperusliuosta, jonka ominaispaino oli 1,55, laimennettiin 13,9 g:lla monoetanoliamiinia. 0,0426 g NH_3F laimennettiin 2,5 g:aan vettä ja lisättiin hopealiuokseen. CsOH (50-%:isena liuoksena vedessä) lisättiin määränä 0,1406 g 60 g:aan edeltävää laimennettua hopealiuosta ja saatua seosta käytettiin kantoaineimpregnoinnissa.

Katalyytille D:

30 161,2 g hopea perus-liuosta, jonka ominaispaino oli 1,555, laimennettiin 17,8 g:lla vettä. 0,0868 g $(\text{NH}_4)\text{ReO}_4$ liuotettiin 2 ml:aan vesi/EDA seosta (50/50 painon suhteen) ja lisättiin hopealiuokseen. CsOH (50-%:isena liuoksena vedessä) lisättiin määränä 0,1743 g 60 g:aan edeltävää laimennettua hopealiuosta ja saatua seosta käytettiin kantoaineimpregnoinnissa.

Vertailukatalyytille E:

129,7 g hopeaperusliuosta, jossa oli 29,7 g Ag, laimennettiin 14 g:lla vettä ja 6,3 g:lla monoetanoliamia-
 5 hopealiuokseen. CsOH (50-%:isena liuoksena vedessä) määränä 0,0285 g NH_4F liuotettiin 2 ml:aan vettä ja lisättiin
 0,0582 g lisättiin 50 g:aan edeltävää laimennettua hopealiuosta ja saatua seosta käytettiin kantoaineimpregnoinnissa.

Katalyytille F:

10 168,1 g hopeaperusliuosta, jonka ominaispaino oli 1,546, laimennettiin 10,9 g:lla vettä. 0,1442 g $(\text{NH}_4)\text{ReO}_4$,
 0,0704 g $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,393 g LiNO_3 liuotettiin n. 2,0 ml:aan etyleenidiamiini/vettä (50/50 painon suhteen) ja
 15 lisättiin hopealiuokseen. CsOH (50-%:isena liuoksena vedessä) lisättiin määränä 0,985 g 50 g:aan edeltävää laimennettua hopealiuosta ja saatua seosta käytettiin kantoaineimpregnoinnissa.

Vertailukatalyytille G:

101 g hopea perusliuosta, jonka ominaispaino oli
 20 1,558, laimennettiin 12,9 g:lla vettä. 0,0766 g $(\text{NH}_4)\text{ReO}_4$,
 0,0374 g $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,1616 g LiNO_3 liuotettiin n. 2,0 g:aan etyleenidiamiini/vettä (50/50 painon suhteen) ja lisättiin hopealiuokseen. CsOH (50-%:isena liuoksena vedessä) määränä 0,111 g lisättiin 50 g:aan edeltävää laimennettua hopealiuosta ja saatua seosta käytettiin kantoaineimpregnoinnissa.

Osa C: Katalyytin impregnointi ja kuumentaminen**Katalyytti A:**

N. 30 g kantoainetta A (kuvattu edeltävissä taulukoissa II ja III) pantiin 25 mm:n tyhjöön kolmeksi minuutiksi huoneenlämpötilassa. N. 50 - 60 g impregnoitua liuosta (kuten on kuvattu edeltävässä osassa B "katalyytille A") lisättiin sitten kantoaineen peittämiseksi ja tyhjö ylläpidettiin 25 mm:ssä kolme lisäminuuttia. Tämän
 35 ajan lopussa tyhjö lopetettiin ja ylimäärä impregnoitua

liuosta poistettiin kantoaineesta sentrifugoimalla kaksi minuuttia 500 rpm:ssä. Mikäli impregnoitu liuos valmistettiin ilman monoetanoliamiinia, impregnoitua kantoainetta kuumennettiin niin, että sitä jatkuvasti ravistettiin 5 250 l/tunti ilmavirtauksessa, jonka poikkipinta-ala oli n. 19,4 - 32,3 cm² 240 - 270 °C:ssa 3 - 6 minuuttia. Mikäli merkittävä määrä monoetanoliamiinia oli läsnä impregnoitavassa liuoksessa, impregnoitavaa kantoainetta kuumennettiin jatkuvasti sekoittaen 850 l:ssa/tunti ilmavirtausta 10 250:ssa - 270 °C:ssa 4 - 8 minuuttia. Kuumennettu katalyytti oli sitten valmis testausta varten.

Katalyytin A ominaisuudet on esitetty seuraavassa taulukossa IV.

Katalyytti B:

15 Katalyytti B valmistettiin samalla tavalla kuin katalyytti A, paitsi että katalyyttikantoainetta B käytettiin katalyyttikantoaineen A asemesta ja käytetty impregnointiliuos oli edeltävässä osassa "katalyytille B" kuvattu. Katalyytin B ominaisuudet on esitetty seuraavassa taulukossa IV. 20

Katalyytti C:

Katalyytti C valmistettiin käyttäen kaksoisimpregnointimenetelmää. Tässä menetelmässä 120 g katalyyttikantoainetta B impregnoitiin 240 g:n kanssa hopeaperusliuosta, jonka ominaispaino oli 1,555. Impregnoitu kantoaine 25 kuivattiin/kuumennettiin hopeasuolojen hajottamiseksi metalliseksi hopeaksi. Huokostilavuusvesi määritettiin ensimmäisen impregnoinnin jälkeen ja sitä käytettiin saostusainepitoisuuksien laskemiseen. Toinen impregnointi toteutettiin impregnointiliuoksella, jota on kuvattu edeltävässä osassa B "katalyytille C". Katalyytti kuumennettiin samalla tavalla kuin edellä on kuvattu. Katalyytin C ominaisuudet on esitetty seuraavassa taulukossa IV. 30

Katalyytti D:

N. 30 g kantoainetta A (kuvattu edellä taulukoissa II ja III) pidettiin 25 mm:n tyhjössä kolme minuuttia huoneenlämpötilassa. N. 50 - 60 g impregnoitua liuosta (kuten edeltävässä osassa B "katalyytille D") lisättiin sitten kantoaineen peittämiseksi ja tyhjö pidettiin 25 mm:ssä kolme lisäminuuttia. Tämän ajan lopussa tyhjö poistettiin ja ylimäärä impregnointiliuosta poistettiin kantoaineesta sentrifugoimalla kaksi minuuttia 500 rpm:ssä. Mikäli impregnoitu liuos valmistettiin ilman metanoliamiinia, impregnoitua kantoainetta kuumennettiin samalla kun sitä jatkuvasti ravisteltiin 850 l:n/tunti ilmavirtauksessa, jonka poikkipinta-ala oli n. 19,4 - 32,3 cm², 240 - 270 °C:ssa 3 - 6 minuuttia. Mikäli merkittävä määrä monoetanoliamiinia oli läsnä impregnointiliuoksessa, impregnoitua kantoainetta kuumennetaan jatkuvasti ravistaen 850 l:n/tunti ilmavirtauksessa 250 °C:ssa - 270 °C:ssa 4 - 8 minuuttia. Tämän jälkeen kuumennettu katalyytti on valmis testausta varten. Katalyytin D ominaisuudet on esitetty seuraavassa taulukossa IV.

Vertailukatalyytti E:

Vertailukatalyytti E valmistettiin samalla tavalla kuin katalyytti A, paitsi että katalyyttikantoainetta C käytettiin katalyyttikantoaineen A asemesta ja käytetty impregnointiliuos oli edeltävässä osassa B "vertailukatalyytille A" kuvattu. Vertailukatalyytin E ominaisuudet on esitetty seuraavassa taulukossa IV.

Katalyytti F:

Katalyytti F valmistettiin samalla tavalla kuin katalyytti D, paitsi että katalyyttikantoainetta B käytettiin katalyyttikantoaineen A asemesta ja käytetty impregnointiliuos oli edeltävässä osassa B "katalyytille F" kuvattu. Katalyytin F ominaisuudet on esitetty seuraavassa taulukossa IV.

Vertailukatalyytti G:

Vertailukatalyytti G valmistettiin samalla tavalla kuin katalyytti D, paitsi että katalyyttikantoainetta D käytettiin katalyyttikantoaineen A asemesta ja käytetty impregnointiliuos oli edeltävässä osassa B "vertailukatalyytille G" kuvattu. Vertailukatalyytin G ominaisuudet on esitetty seuraavassa taulukossa IV.

Taulukko IV**Katalyyttikoostumus**

10

	Ag, paino-%	Cs, ppm	Re, ppm
katalyytti A	14,5	596	ei yhtään
katalyytti B	14,5	601	ei yhtään
15 katalyytti C	26,6	500	ei yhtään
katalyytti D	14,5	752	186
vertailu-			
katalyytti E	14,5	285	ei yhtään
katalyytti F	13,5	699	279
20 vertailu-			
katalyytti G	13,2	493	279

Katalyytin todellinen hopeapitoisuus voidaan määrittää monilla julkaistuilla standardimenetelmillä. Katalyytin todellinen kesiumtaso voidaan määrittää käyttäen peruskesiumhydroksidiliuosta, joka on leimattu kesiumin radioaktiivisella isotoopilla, katalyytin valmistuksessa. Katalyytin kesiumpitoisuus voidaan sitten määrittää mitaamalla katalyytin radioaktiivisuus. Vaihtoehtoisesti katalyytin kesiumpitoisuus voidaan määrittää käsittelemällä katalyyttiä kiehuvalle deionisoidulle vedelle. Tässä uuttoprosessissa kesium, kuten myös muut alkalimetallit, määritetään uuttamalla katalyyttiä kiehuttamalla 10 g katalyyttiä 20 ml:ssa vettä viisi minuuttia, mikä toistetaan kahdesti tai useammin, edeltävät uutteen yhdistetään ja

35

läsnä oleva alkallimetallimäärä määritetään vertaamalla referenssi alkalimetallien standardiliuoksiin, käyttäen atomiabsorptiospektroskopiaa (käyttäen Varian Techtron mallia 1200 tai vastaavaa).

5. Osa D: Standardi mikroreaktori katalyyttikoe

Olosuhteet/menetelmä

A. Katalyyteille A, B, C ja vertailukatalyytille E:

1 - 3 g murskattua katalyyttiä 0,841 - 0,595 mm (20 - 30 mesh) panostettiin 6,4 mm:n läpimitan ruostumattomaan teräs U-muotoiseen putkeen. U-putki upotettiin suulaan metallihauteeseen (lämpölähde) ja päät yhdistettiin kaasuvirtausjärjestelmään. Käytetyn katalyytin paino ja syöttökaasun virtausnopeus säädettiin niin, että kaasun nopeus tunnissa oli 6800. Ulostulevan kaasun paine oli 1 550 kPa.

Kaasuseoksen annettiin kulkea katalyyttipedin (keran läpi -toiminta) läpi koko koeajon (mukaan lukien käynnistys) ja se sisälsi 25 % etyleeniä, 7 % happea, 5 % hiilidioksidia, 1,25 - 5 ppmv etyylikloridia ja tasapainottava kaasu oli typpi/argon.

Käynnistettäessä prosessi lämpötila nostettiin 180 °C:sta 230 °C:seen seuraavasti: yksi tunti 180 °C:ssa, yksi tunti 190 °C:ssa, yksi tunti 200 °C:ssa, yksi tunti 210 °C:ssa, yksi tunti 220 °C:ssa, kaksi tuntia 220 °C:ssa, kaksi tuntia 225 °C:ssa, kaksi tuntia 230 °C:ssa ja sitten lämpötila asetettiin niin, että saatiin 1,5 % etyleenioksidia reaktorin ulostulosta. Katalyytin selektiivisyys ($S_{1,5}$) ja katalyytin aktiivisuus ($T_{1,5}$) määritettiin näissä olosuhteissa.

30 Testattavien katalyyttien ominaisuuksien tarkoituksenmukaisen vertailun vuoksi eri aikoina katalyytit A, B, C ja vertailukatalyytti E testattiin samanaikaisesti standardi referenssikatalyytin kanssa, joka oli $S_{1,5} = 81,7 \%$ ja $T_{1,5} = 235 \text{ °C}$.

Edellä valmistetut katalyytit A, B, C ja vertailukatalyytti E testattiin käyttäen edeltävää menetelmää ja tulokset on annettu seuraavassa taulukossa V.

B. Katalyytille D:

5 Katalyytti D testattiin samalla tavalla kuin katalyyteille A, B, C ja vertailukatalyytille E on kuvattu, paitsi että käynnistysmenetelmä oli seuraavanlainen. Alussa reaktorin (lämpölähteen) lämpötila oli 225 °C. Kolmen tunnin typpivirtauksen jälkeen tässä käynnistyslämpötilassa
10 sa lämpötila nostettiin 235 °C:seen yhdeksi tunniksi, mitä seurasi 245 °C:n lämpötila yhden tunnin ajan. Sitten lämpötila asetettiin arvoon 1,5 % etyleenioksidia reaktorin ulostulosta. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa V.

15 **Taulukko V**
Katalyytin suorituskkyky

	<u>S_{1.5} %</u>	<u>T_{1.5}, °C</u>
katalyytti A	82,0	226
20 katalyytti B	82,9	217
katalyytti C	82,0	220
katalyytti D	84,0	233
vertailukatalyytti E	81,2	230

25 Kuten taulukosta V nähdään, katalyyttien A, B, C ja D alkuperäisiä selektiivisyyksiä on parannettu verrattuna vertailukatalyytin E alkuperäiseen selektiivisyyteen. Täten voidaan myös nähdä, että katalyyttien A, B ja C alkuperäiset aktiivisuudet ovat parannettuja verrattuna vertailukatalyyttiin E.
30

C. Katalyytille F ja vertailukatalyytille G:

3 - 5 g murskattua katalyyttiä (14 - 20 mesh) pannotettiin 1/4 tuuman läpimittaiseen ruostumaton teräs U-muotoiseen putkeen. U-putki upotettiin sitten sulaan metallihauteeseen (lämpölähde) ja sen päät yhdistettiin kaa-
35

suvirtausjärjestelmään. Käytetyn katalyytin paino ja syöttökaasuvirtausnopeus säädettiin niin, että aikaansaatiin 3300 kaasunopeus tunnissa. Ulostulevan kaasun paine oli 210 psig.

5 Kaasuseos, joka kulki katalyyttipedin läpi (kerran läpi -toiminta) koko ajon aikana (mukaan lukien käynnistys) koostui 30 %:sta etyleeniä, 8,5 %:sta happea, 5 %:sta hiilidioksidia, 1,5 - 5 ppmv:stä etyylikloridia ja seos tasapainotettiin typpi/argonilla.

10 Ennen kosketusta reaktiokaasujen kanssa katalyyttiä esikäsitellään tavallisesti typpikaasulla 225 °C:ssa kolme tuntia kaikkia tuoreita katalyyttejä varten ja 24 tuntia tai kauemmin vanhoja, mutta ei-testattuja katalyyttejä varten.

15 Alkuperäinen reaktori (lämpölähde) -lämpötila on 225 °C. Yhden tunnin kuluttua tässä käynnistyslämpötilassa lämpötila nostetaan 235 °C:seen, ja tämän jälkeen 245 °C:seen yhdeksi tunniksi. Sitten lämpötila säädetään niin, että saavutetaan 40 %:n happikonversio (T_{40}). Hidastintaso vaihdellaan 4 - 24 tuntia kussakin tasossa opti-
20 mi- hidastintason määrittämiseksi ja T_{40} ja S_{40} saadaan tavallisesti kun katalyytti on ollut virtauksessa n. 24 tuntia ja tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa V. Joh-
25 tuen pienistä eroista syöttökaasun koostumuksessa kaasuvirtausnopeudet ja käytettyjen analyyttisten laitteistojen kalibrointi syötön ja tuotekaasukoostumuksen määrittä-
 seksi, tietyn katalyytin määritetty selektiivisyysaktii-
 visuus voi vaihdella yhdestä koeajosta seuraavaan.

30 Testattavien katalyyttien suorituskyvyn mielekkään vertailun eri aikoina saavuttamiseksi tässä kuvaavassa suoritussuodossa kuvatuille kaikille katalyyteille, nämä testattiin samanaikaisesti standardivertailukatalyytin kanssa, jolla oli $S_{40} = 81,0\%$ ja $T_{40} = 230\text{ °C}$.

Edellä valmistetut katalyytit F ja vertailukatalyytti G testattiin käyttäen edeltävää menetelmää ja tulokset on annettu seuraavassa taulukossa VI.

Taulukko VI

5 Katalyytin suorituskyky

	<u>S₄₀, %</u>	<u>T₄₀, °C</u>
katalyytti F	87,2	249
vertailukatalyytti G	86,5	262

10

Kuten taulukosta VI voidaan nähdä, katalyytin F alkuperäinen selektiivisyys ja alkuperäinen aktiivisuus on parannettu verrattuna vertailukatalyytin G alkuperäiseen selektiivisyyteen ja alkuperäiseen aktiivisuuteen.

Patenttivaatimukset

1. Katalyytti, joka sopii olefiinien, joissa ei ole allyylivetyä, erityisesti etyleenin höyryfaasiepoksidointia varten hapella, t u n n e t t u siitä, että se sisältää hopeaa ja yhtä tai useampaa alkalimetallipromootoria kantoaineella, jolla on vähintään 2,3 kg:n murskalujuus ja pakkaustiiviys vähintään 0,48 kg/l ja joka sisältää ensimmäisen ja toisen α -alumiinioksidiaineosan, joista ensimmäinen α -alumiinioksidiaineosa on partikkeleiden muodossa, joiden kidekoon keskusarvo on n. 0,4 - 4 μm muodostaen 95 - 40 paino-% α -alumiinioksidin kokonaispainosta kantoaineessa ja toinen α -alumiinioksidiaineosa muodostuu in situ sooli-geeliprosessilla ja saa aikaan α -alumiinioksidin tasapainon kantoaineessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että kantoaineessa ensimmäinen α -alumiinioksidiosa koostuu ensimmäisestä aineosasta ja toisesta aineosasta, joista ensimmäinen aineosa muodostaa 10 - 90 paino-% ensimmäisestä osasta partikkeleiden muodossa, joiden partikkelikoon keskusarvo on 2,5 - 4 μm ja keskimääräinen kidekoko on 1,5 - 2,5 μm ja toinen aineosa muodostaa 90 - 10 paino-% ensimmäisestä osasta partikkeleiden muodossa, joiden partikkelikoon keskusarvo on 4 - 10 μm ja keskimääräinen kidekoko on 0,4 - 0,8 μm .

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että kantoaineessa toinen α -alumiinioksidiosa on muodostettu ympäyiskidesooli-geeliprosessilla.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että kantoaineessa sooli-geelialumiinioksidi ympättään vaikuttavalla määrällä alle μm :n koon α -alumiinioksidikidepartikkeleita.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että kantoaine sisältää lisäksi

0,05 - 1 paino-%, perustuen alumiinioksidin painoon kantoaineessa, titaanioksidia.

5 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, tunnettu siitä, että kantoaineella on 0,3 - 0,6 ml:n/g huokostilavuus.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, tunnettu siitä, että kantoaine sisältää lisäksi keraamista sidosainetta määränä, joka on n. 1 - 3 paino-% alumiinioksidin aineosista α -alumiinioksidina.

10 8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, tunnettu siitä, että hopeaa on 1 - 40 % ja alkali-metallia on 10 - 3 000 miljoonasosaa metallina kokonaiskatalyytin painosta.

15 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen katalyytti, tunnettu siitä, että mainittu alkalimetallipromoottori valitaan ryhmästä kalium, rubidium, kesium, litium ja niiden seokset.

20 10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, tunnettu siitä, että katalyytti sisältää lisäksi jouduttavan määrän reniumia.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen katalyytti, tunnettu siitä, että katalyytti sisältää lisäksi renium-ko-promoottoria valittuna ryhmästä rikki, molybdeeni, volframí, kromi ja niiden seokset.

25 12. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen katalyyttikantoaineen valmistamiseksi, tunnettu siitä, että se käsittää vaiheet, joissa:

a) muodostetaan seos, joka sisältää:

30 i) ainakin yhtä α -alumiinioksidiaineosaa, jonka partikkelikoon keskusarvo on 3 - 8 μm ja kidekoon keskusarvo on 0,4 - 4 μm ,

35 ii) α -alumiinioksidin hydrattua prekursoria (sooli ja/tai geeli), riittävänä määränä muodostamaan 5 paino-% - 60 paino-% α -alumiinioksidin kokonaispainosta katalyyttikantoaineessa,

iii) 5 - 40 %, perustuen α -alumiinioksidin painoon, loppuunpalavaa ainetta, ja

iv) vettä riittävänä määränä edeltävän seoksen ekstrudoimiseksi;

5 b) ekstrudoidaan seos halutuiksi muodoiksi; ja

 c) kuumennetaan α -alumiinioksidin prekursoria sen muuttamiseksi α -alumiinioksidiksi muodostamaan katalyyttikantoaine, jossa α -alumiinioksidipartikkelit, joilla on 3 - 8 μm :n partikkelikoon keskusarvo ja 0,4 - 4 μm :n kidekoon keskusarvo, dispergoidaan prekursoriaineesta johdettuun α -alumiinioksidimatriksiin.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kantoaineessa α -alumiinioksidin prekursori sisältää boehmiittia.

15 14. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kantoaineessa α -alumiinioksidin prekursori sisältää lisäksi alumiinioksiditrihydraattia.

20 15. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että α -alumiinioksidin prekursori ympätään α -alumiinioksidin alle μm :n kokoisilla partikkeleilla määränä 0,2 - 5 paino-%, perustuen alumiinioksidin kokonaispainoon, määritettynä α -alumiinioksidina katalyyttikantoaineessa.

25 16. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisätään 0,05 - 1 paino-%, perustuen valmistemuodossa alumiinioksidin kokonaispainoon α -alumiinioksidina, titaanioksidia ekstrudoitavaan seokseen.

30 17. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että keraamista sidosainetta lisätään ekstrudoitavaan seokseen määränä, joka on n. 1 - 3 paino-% seoksen alumiinioksidiaineosista α -alumiinioksidina.