



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.³: B 01 J 23/50

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑪

624 310

⑰ Numéro de la demande: 9245/77

⑰ Titulaire(s):
Halcon Research and Development Corporation,
New York/NY (US)

⑱ Date de dépôt: 26.07.1977

⑳ Priorité(s): 26.07.1976 US 708460

⑱ Inventeur(s):
Charles N. Winnick, Ridgewood/NJ (US)

㉒ Brevet délivré le: 31.07.1981

㉔ Fascicule du brevet
publié le: 31.07.1981

㉔ Mandataire:
Kirker & Cie, Genève

⑤④ **Procédé de préparation d'un catalyseur pour l'obtention d'oxyde d'éthylène.**

⑤⑦ Le catalyseur est obtenu par imprégnation d'un support réfractaire poreux avec un liquide contenant un composé ou un complexe d'argent, activation du catalyseur imprégné par chauffage et dépôt sur le catalyseur d'un sel de potassium, de rubidium ou de césium.

Pour simplifier la préparation du catalyseur sans nuire à son activité et à sa sélectivité, on dépose le sel de métal alcalin sur les particules de catalyseur après les avoir activées, l'activation étant réalisée par chauffage des particules imprégnées en présence d'un gaz inerte pratiquement exempt d'oxygène, à une température à laquelle le composé ou le complexe d'argent se transforme au moins en partie en argent élémentaire.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur d'argent sur support approprié pour la production d'oxyde d'éthylène par réaction en phase vapeur de l'éthylène avec l'oxygène moléculaire, ledit procédé de préparation du catalyseur étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

a) l'imprégnation d'un support réfractaire poreux avec un liquide contenant un composé ou un complexe d'argent, par immersion du support dans le liquide et maintien du support et du liquide en contact jusqu'à ce que le liquide soit absorbé dans les pores du support;

b) l'activation des particules ainsi imprégnées par conversion des composés ou du complexe d'argent en partie au moins en argent élémentaire, ladite conversion étant conduite en chauffant les particules imprégnées en présence d'un gaz inerte pratiquement exempt d'oxygène à une température à laquelle le composé ou le complexe d'argent se décompose pour donner, du moins partiellement, l'argent élémentaire;

c) le dépôt sur les particules activées de 4×10^{-5} à 4×10^{-3} at-g/kg de catalyseur, d'au moins un métal alcalin choisi parmi le potassium, le rubidium et le césium, ledit métal alcalin étant sous forme d'un sel.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liquide utilisé à l'étape a) comprend un sel de métal alcalino-terreux soluble dans ledit liquide.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le sel de métal alcalino-terreux est un sel de baryum.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la concentration du sel de métal alcalino-terreux est telle qu'elle donne de 10 à 5000 parties en poids de sel de métal alcalino-terreux, exprimé en métal par million de parties en poids du catalyseur fini.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la concentration du sel de métal alcalino-terreux est telle qu'elle donne de 50 à 1000 parties en poids de sel de métal alcalino-terreux, exprimé en métal, par million de parties en poids de catalyseur fini.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la concentration du sel de métal alcalino-terreux est telle qu'elle donne de 100 à 500 parties en poids de sel de métal alcalino-terreux, exprimé en métal, par million de parties en poids de catalyseur fini.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le métal alcalino-terreux est le baryum.

8. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on chauffe les particules activées en présence d'un gaz contenant de l'oxygène à une température de 160 à 300°C pendant un temps de 0,5 à 24 h, avant le dépôt du sel de métal alcalin sur les particules activées.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la température de traitement, avec le gaz contenant l'oxygène, est de 180 à 250°C.

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la température de traitement, avec le gaz contenant l'oxygène, est de 200 à 230°C.

11. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la quantité de métal alcalin déposé sur les particules activées est de 8×10^{-5} à $1,5 \times 10^{-3}$ at-g/kg de catalyseur.

12. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la quantité de métal alcalin déposé sur les particules activées est de $1,6 \times 10^{-4}$ à $7,5 \times 10^{-4}$ at-g/kg du catalyseur.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le métal alcalin est le césium.

14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le métal alcalino-terreux est le baryum.

15. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le métal alcalin est le césium et le métal alcalino-terreux est le baryum.

16. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le métal alcalino-terreux est le baryum et le liquide utilisé pour l'imprégnation comprend 55 à 73% en poids de lactate d'argent, de 15 à 45% en poids d'acide lactique, de 0,05 à 0,30% en poids d'acétate de baryum, de 0 à 0,5% en poids d'eau oxygénée et de 0 à 20% en poids d'eau.

17. Catalyseur préparé par le procédé selon la revendication 8.

Actuellement, on prépare l'oxyde d'éthylène à l'échelle industrielle par la réaction en phase de vapeur de l'éthylène avec l'oxygène moléculaire en présence d'un catalyseur contenant l'argent. Des catalyseurs contenant l'argent appropriés comprennent l'argent, partiellement du moins sous forme élémentaire, à l'état finement divisé, réparti à travers un support réfractaire poreux et à la surface de celui-ci. A cause de l'importance de l'oxyde d'éthylène comme composé chimique industriel de gros tonnage, on s'est efforcé d'améliorer la performance des catalyseurs utilisés dans ce procédé, du moment que la performance du catalyseur a un effet majeur sur l'économie globale du procédé de production d'oxyde d'éthylène.

La performance d'un catalyseur pour l'oxyde d'éthylène, bien que conventionnellement on l'égalise à la sélectivité, (la sélectivité étant définie comme le rapport molaire d'oxyde d'éthylène formé par mole d'éthylène qui réagit, exprimé habituellement en pourcentage de la quantité théorique, le maximum théorique étant 100%) implique plusieurs autres facteurs. Un catalyseur doit être capable de fournir des taux élevés de conversions de l'éthylène par passe afin de simplifier l'isolement de l'oxyde d'éthylène de l'effluent du réacteur (la conversion d'éthylène par passe étant définie comme le rapport des moles d'éthylène mis en réaction dans le ou les réacteurs: nombre de moles d'éthylène contenus dans le gaz d'alimentation du réacteur, calculé sans tenir compte si l'éthylène est obtenu comme composé frais introduit ou de courants de recyclage, de nouveau exprimé habituellement comme pourcentage du maximum théorique de 100%). En outre, le catalyseur doit être actif, notamment à des températures réactionnelles relativement basses et il doit posséder une longue durée de vie du moment que le remplacement du catalyseur exige habituellement l'interruption de la production commerciale pour remplacer le catalyseur. L'activité à basse température est un caractère avantageux, puisque plus la température réactionnelle nécessaire avec une nouvelle charge de catalyseur est faible, plus il est possible que la température augmente pour compenser la détérioration du catalyseur en fonction du temps. Cela est particulièrement significatif lorsqu'on se rend compte que la production commerciale d'oxyde d'éthylène à des températures d'entrée dans le réacteur au-dessus d'environ 300°C est plus difficile qu'une telle production à des températures d'entrée du réacteur plus basses, entre autres raisons à cause d'une tendance à la décomposition thermique de l'oxyde d'éthylène qui est le produit désiré. Une opération à des températures de 200°C à 300°C laisse une marge importante pour la variation des conditions d'opération du réacteur, tandis qu'une opération au-dessus d'environ 300°C donne moins de flexibilité pour compenser sûrement de telles variations.

Au vu de ces facteurs, on a consacré beaucoup d'efforts à l'amélioration des catalyseurs pour l'oxyde d'éthylène au cours des années et on a accordé une attention particulière à des procédés de préparation du catalyseur ainsi qu'au développement d'additifs qui augmenteraient la performance des catalyseurs pour l'oxyde d'éthylène. Parmi les additifs connus comme étant utiles pour obtenir une meilleure performance, il y a les métaux alcalino-

terreux (voir brevet US N° 3725307) et les métaux alcalins (voir brevet US N° 3563914). Ce dernier brevet insiste sur l'importance d'ajouter le métal alcalin favorisant la réaction au support du catalyseur avant le dépôt de l'argent et montre clairement que des catalyseurs d'une performance inférieure sont obtenus lorsqu'on tente d'ajouter un métal alcalin comme agent favorisant la réaction, à un catalyseur qui contient déjà l'argent.

Des travaux plus récents ont insisté sur l'efficacité des métaux alcalins, notamment le potassium, le rubidium et le césium comme activateurs pour des catalyseurs pour l'oxyde d'éthylène. Par exemple, le brevet britannique N° 1413251 divulgue le procédé pour obtenir des catalyseurs ayant une meilleure sélectivité par l'incorporation de poids de potassium, de rubidium et/ou de césium de $3,5 \times 10^{-4}$ à 3×10^{-3} g équivalents par kg de catalyseur total à condition que ces activateurs soient simultanément déposés avec l'argent sur le support et le brevet US N° 3962136 insiste sur le même point pour ce qui est du dépôt simultané, mais il enseigne une gamme plus large de métal alcalin comme activateur à utiliser. Cependant, les températures nécessaires pour obtenir des conversions satisfaisantes à l'échelle industrielle avec de telles catalyseurs sont aussi élevées. Bref, ces catalyseurs, tout en étant sélectifs, semblent avoir une activité relativement faible.

Un autre exemple de l'utilisation de métaux alcalins comme activateurs se trouve dans le brevet belge N° 821439. Cependant, le procédé de ce brevet, comme celui du brevet US N° 3563914, nécessite que le métal alcalin soit déposé sur le support avant de déposer l'argent sur le support. De nouveau, on obtient des catalyseurs ayant des propriétés d'une bonne sélectivité, mais d'une faible activité. En outre, il est difficile de voir comment le procédé de ce brevet belge diffère de façon importante du brevet britannique discuté plus haut, du moment que la grande solubilité des composés de métal alcalin et la solubilité relativement faible d'un grand nombre de composés d'argent suggère que le composé au métal alcalin serait lessivé du support puis redéposé sur celui-ci lorsque, par la suite, on introduit l'argent sur le support. Ainsi, il ne semble pas praticable de distinguer entre le procédé du brevet belge et le procédé du brevet britannique et la comparaison de la performance sélectivité/activité des catalyseurs préparés par ces deux procédés semblerait le confirmer.

Des procédés de préparation de catalyseurs contenant un métal alcalin, comme exposé dans les brevets cités plus haut, présentent des difficultés lorsqu'on les applique à la fabrication de lots importants de catalyseurs nécessaires pour la production d'oxyde d'éthylène à l'échelle industrielle. La quantité de métal alcalin doit être réglée dans des limites relativement étroites. Un tel réglage est difficile à fournir pour la production à l'échelle industrielle du catalyseur, ce qui est généralement une opération en lot. Ainsi, des analyses répétées sont nécessaires pour s'assurer que l'on atteint la teneur en métal alcalin critique désirée. En outre, des techniques sont aussi nécessaires pour le lessivage des excès de métal alcalin pouvant être déposés soit par inadvertance, soit à cause des différences d'absorbabilité entre l'ion argent et l'ion de métal alcalin. Ainsi, le procédé de préparation du catalyseur devient plus complexe et coûteux qu'il ne serait désirable sans cela.

Les tentatives à ce jour pour surmonter les défauts cités plus haut sont indiquées par exemple dans le brevet belge N° 822857 mais présentent aussi des difficultés importantes. Les systèmes activateurs de ce brevet sont très complexes et entraînent des associations jusqu'à 20 matières différentes. Les complexités associées à l'utilisation de tels activateurs, en quantités définies, sont évidentes. En outre, le procédé de préparation du catalyseur selon ce brevet exige l'utilisation de solutions alcalines pour l'imprégnation du support, ce qui à son tour nécessite soit la préparation d'un catalyseur revêtu plutôt qu'imprégné, soit nécessite l'emploi d'agents formateurs de complexe d'argent pour solubiliser le composé d'argent si on désire un catalyseur imprégné vrai. Des catalyseurs revêtus sont généralement reconnus aujourd'hui

comme donnant moins satisfaction que des catalyseurs imprégnés parce que, entre autres facteurs, l'argent dans un catalyseur revêtu semble, lors de l'utilisation industrielle, avoir plus tendance à se séparer par abrasion ou d'autre manière, du support. Les expressions «catalyseur imprégné» et «catalyseur revêtu» ont des significations connues du métier. Les premiers sont préparés par des techniques d'imprégnation tandis que les seconds sont généralement préparés par des techniques mécaniques de mélange et/ou de pulvérisation; voir Emmet, éd., «Catalysis» vol. I, Reinhold Pub. Co., New York (1954) pp. 247-248, pour les descriptions générales de ces techniques.

On a maintenant trouvé qu'on peut préparer des catalyseurs actifs pour la préparation sélective d'oxyde d'éthylène par le procédé défini dans la revendication 1. L'addition de sel de métal alcalin après l'activation est appelée désormais «post-dépôt» et le métal alcalin ainsi ajouté est appelé «post-déposé». On a trouvé que, contrairement à ce qui est connu avec le «post-dépôt» du métal alcalin, ce «post-dépôt» est tout à fait efficace pour la production de catalyseurs actifs et sélectifs à condition qu'on conduise l'activation dans un milieu inerte, c'est-à-dire pratiquement exempt d'oxygène. En fait, des catalyseurs préparés par les présentes techniques semblent être tout aussi sélectifs et souvent plus actifs que les catalyseurs connus, l'activité étant mesurée par la conversion d'éthylène par passe obtenue à une température réactionnelle donnée.

On ne sait pas pourquoi l'association d'une activation dans un gaz inerte avec le «post-dépôt» de sels de métal alcalin renforce à la fois la sélectivité et l'activité dans le procédé de préparation d'oxyde d'éthylène. Cependant, on a observé certains phénomènes physiques. Des études au microscope électronique à balayage de segments de particules de catalyseurs préparées par le présent procédé indiquent que l'argent est présent sous forme de masses de très petites particules d'argent, tandis que les techniques standards de préparation du catalyseur semblent donner des agglomérats de particules d'argent plus grosses. En outre, les mesures de la surface spécifique (surface area) en utilisant le procédé de Brunauer, Emmet et Teller décrit dans «J. Am. Chem. Soc.», 60, 309-16 (1938) et appelé désormais le procédé «BET» conduit sur les présents catalyseurs, indiquent une surface spécifique sensiblement plus élevée pour ces catalyseurs que pour les catalyseurs connus standards, approximativement 50% plus élevée. Ainsi, il existe des différences nettes de structures entre les catalyseurs préparés par le présent procédé lorsqu'on les compare à ceux des procédés connus, mais la nature de ces différences n'est pas parfaitement comprise et il est difficile selon les techniques actuelles de la quantifier et de la décrire avec précision. Ainsi, les produits obtenus par le présent procédé sont revendiqués comme matières nouvelles de caractères nettement différent et nouveau, mais qu'on ne peut définir autrement que par leur procédé de préparation.

Le procédé de préparation du catalyseur selon la présente invention implique ainsi une suite d'étapes de traitement conduite dans l'ordre suivant:

1° On imprègne un support réfractaire poreux avec un liquide contenant un composé ou un complexe d'argent. L'imprégnation est conduite en immergeant le support dans le liquide contenant l'argent et en maintenant le liquide et le support en contact jusqu'à ce que la solution ait pénétré (c'est-à-dire soit absorbée dans) les pores du support.

2° On sépare éventuellement les particules du support imprégnées du liquide non absorbé. Bien entendu cette étape n'est pas nécessaire s'il ne reste pas de liquide non absorbé. On peut conduire la séparation par toute technique commode, par exemple par décantation, par filtration ou par centrifugation ou par toute technique analogue.

3° On active les particules du support imprégnées en décomposant thermiquement le composé ou le complexe d'argent sous au moins une des formes suivantes: des oxydes d'argent et

l'argent élémentaire, au moins une partie de l'argent étant sous forme élémentaire. En d'autres termes, la totalité du composé ou du complexe d'argent peut être convertie en argent élémentaire bien que parfois il puisse se former un mélange d'oxydes d'argent et d'argent élémentaire, mais au moins une partie du produit de décomposition doit être l'argent élémentaire. Ce qui est critique pour le présent procédé est que la décomposition ait lieu en présence d'une atmosphère gazeuse inerte pratiquement exempte d'oxygène. Dans la présente invention on admet que des atmosphères de gaz inertes contenant de petites concentrations d'oxygène, 3 mol % ou moins, sont des atmosphères gazeuses inertes pratiquement exemptes d'oxygène. Des gaz riches en oxygène, par exemple l'air, ne conviennent pas. Des atmosphères réductrices, par exemple d'hydrogène ou d'oxyde de carbone, sont des milieux d'activation appropriés mais on les préfère moins. Cependant, la nature du gaz inerte ne semble pas être critique et des gaz inertes appropriés comprennent l'azote, la vapeur d'eau surchauffée, l'anhydride carbonique, les gaz nobles (hélium, néon, argon, etc.) et des hydrocarbures à poids moléculaire bas (notamment des hydrocarbures paraffiniques en C₁-C₃ et des oléfines en C₂-C₃), et des mélanges d'un ou de plusieurs des gaz cités. L'azote est un milieu de gaz inerte préféré pour l'activation.

4° On dépose un ou plusieurs sels de métal alcalin sur la matière activée obtenue comme produit lors de la troisième étape. Les métaux alcalins utilisables sont le potassium, le rubidium ou le césium ou des mélanges d'un ou de plusieurs de ceux-ci. On préfère utiliser le césium plutôt que le rubidium et on préfère le rubidium au potassium. Les quantités déposées sont exprimées en atome-gramme de métal alcalin déposé par kilo de catalyseur final (abrégé comme at-g/kg) et elles varient de 4×10^{-5} à 4×10^{-3} at-g/kg.

Avantageusement, on utilise des quantités de métal alcalin de 8×10^{-5} à $1,5 \times 10^{-3}$ at-g/kg et de préférence d'environ $1,6 \times 10^{-4}$ à $7,5 \times 10^{-4}$ at-g/kg. L'anion du sel de métal alcalin peut être organique ou inorganique (ou des mélanges des deux) mais de préférence il ne doit pas contenir des proportions majeures d'halogène soit sous forme libre (c'est-à-dire un halogénure) ni sous forme combinée (par exemple sous forme d'oxyhalogénure). De préférence, on n'utilise pas des sels de métal alcalin avec des anions contenant le soufre (par exemple des sulfures, des sulfates, des sulfites, des composés thio-, etc.).

Les quatre étapes qu'on vient de décrire sont appelées désormais pour des raisons de commodité, respectivement: l'imprégnation 1, la séparation 2, l'activation 3, et le post-dépôt 4.

En plus des étapes décrites plus haut, avantageusement on peut incorporer d'autres caractères dans le procédé de préparation du catalyseur. Par exemple, on peut déposer des métaux activateurs (promoteur) sur le support pendant l'étape d'imprégnation, le plus commodément en incorporant un sel du ou des activateurs dans le liquide contenant l'argent, le sel choisi étant bien entendu soluble dans le liquide. Des métaux activateurs préférés pour l'incorporation de cette manière comprennent l'or, le platine et les métaux alcalino-terreux ainsi que des mélanges de deux ou de plusieurs de ceux-ci. On préfère particulièrement ajouter le calcium et le baryum et surtout le baryum pour l'incorporation de cette manière. Lorsqu'on utilise ces activateurs, on préfère les utiliser en des quantités telles que le catalyseur fini contienne de 10 à 5000 parties d'activateurs (en poids, exprimé en métal) par partie par million en poids du catalyseur fini. Avantageusement, on utilise des quantités d'activateurs de 50 à 1000 ppm et de préférence de 100 à 500 ppm. Bien qu'on ajoute l'activateur sous forme d'un sel soluble, au cours de l'activation ou pendant l'utilisation ultérieure pour la production d'oxyde d'éthylène, il est probablement converti essentiellement en un oxyde ou un mélange d'oxydes.

Une autre étape qu'on utilise de préférence, au cours du procédé de préparation du catalyseur est l'incorporation d'une étape d'oxydation après l'activation mais avant le post-dépôt. Lors de cette étape, les particules imprégnées contenant de

l'argent élémentaire sont chauffées en présence d'un gaz contenant de l'oxygène, de préférence l'air à une température de 160 à 300°C, avantageusement de 180 à 250°C et de préférence de 200 à 230°C. Cette étape ne remplace pas l'activation qui, comme on l'a 5 indiqué plus haut, est conduite dans une atmosphère gazeuse inerte, pratiquement exempte d'oxygène. Cette étape d'oxydation semble convertir le catalyseur depuis une substance assez hydrophobe en une substance hydrophyle et ainsi facilite l'étape de post-dépôt. Sans le traitement avec l'oxygène, on a trouvé que le 10 catalyseur activé peut absorber environ 3 à 10% de son poids lorsqu'on l'immerge dans l'eau. Avec le traitement à l'oxygène, l'absorption d'eau augmente de manière marquée jusqu'à environ 20% en poids ou même plus.

Une activation supplémentaire après le post-dépôt, n'est pas 15 nécessaire. Le métal alcalin post-déposé est efficace sous forme de sel sans autre traitement. Cependant, on soupçonne que, lors de l'utilisation pour la préparation d'oxyde d'éthylène, le métal alcalin subit graduellement une conversion en oxyde et demeure efficace sous cette forme.

20 Les catalyseurs préparés selon le présent procédé contiennent de 3 à 25% en poids d'argent (calculé en métal) déposés à la surface du support réfractaire poreux et à travers les pores de celui-ci: Des teneurs en argent au-dessus de 25% en poids du catalyseur total sont efficaces, mais il en résulte des catalyseurs 25 qui sont inutilement coûteux. Des teneurs en argent (calculées en métal) de 7 à 20% calculées par rapport au poids du catalyseur total sont avantageuses tandis qu'on préfère particulièrement des teneurs en argent de 8 à 15%.

La nature du support réfractaire poreux n'est pas critique 30 pour le présent procédé. Ainsi, le présent procédé s'applique à n'importe quel support classique connu. Cela ne signifie pas que des propriétés du support n'aient pas d'effets sur la performance du catalyseur; il est connu que des relations entre les propriétés du support et la performance existent, par exemple voir brevet US 30 N° 3664970. Cependant, le présent procédé s'applique à tous les supports classiques pour la catalyse de l'oxyde d'éthylène en ce sens qu'en utilisant le présent procédé, on obtient un catalyseur ayant une meilleure performance, quel que soit le support comparé à un catalyseur obtenu avec le même support mais en utilisant des procédés de préparation de catalyseurs connus.

On obtient des catalyseurs ayant une bonne performance avec des supports comprenant l'alumine, la silice, des mélanges de silice et d'alumine, la silice-alumine et le carbure de silicium, qu'on les obtienne de sources naturelles ou qu'on les prépare 45 synthétiquement.

Des supports préférés sont des substances contenant de l' α -alumine, par exemple comportant jusqu'à 15 à 20% en poids de silice. Des supports qu'on préfère particulièrement ont une porosité apparente d'au moins 30% et de préférence une porosité 50 apparente de 40 à 60%. Des supports avantageux ont au moins 30% et de préférence au moins 50% de leurs pores avec des diamètres de 10 à 100 μ . Les supports préférés ont aussi une surface spécifique faible. Par l'expression «surface spécifique faible», on veut dire que le support a une surface spécifique inférieure à 10 m²/g avantageusement moins que 1,0 m²/g et de préférence de 0,005 à 1,0 m²/g, et notamment de 0,01 à 0,10 m²/g. Les surfaces spécifiques sont mesurées par le procédé «BET». Les porosités apparentes sont mesurées par la méthode de porosité au mercure; voir Drake et Ritter, «Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.», 17, 60 787 (1945). On détermine le diamètre des pores et les répartitions des diamètres des pores d'après les mesures de surfaces spécifiques et les mesures de porosité apparente en utilisant des techniques de porosimétrie au mercure. On trouve dans le commerce plusieurs supports ayant les propriétés préférées, par exemple celles de la 65 «Norton Company». Des exemples des matières contenant l' α -alumine à surfaces spécifiques faibles qu'on trouve dans le commerce chez «Norton Company» sont vendues sous les désignations suivantes: «SA-5203», «SA-5218», «SA-5121», «SA-5223»

et «SA-5252» qui possèdent les propriétés indiquées dans le tableau suivant. On trouve des matières analogues d'utilité analogue dans le commerce d'autres sources.

Désignation	SA-5203	SA-5218	SA-5121	SA-5223	SA-5252
Alumine, % en poids	86,9	86,1	89,4	87,2	93,1
Silice, % en poids	11,6	12,0	9,3	11,1	5,6
Porosité apparente, %	40-45	38-42	41-46	34-38	51-57
% des pores ayant des diamètres (en microns) de:					
1-10	20	—	15	20	50*
10-100	70	80	75	60	34
> 100	10	20	10	20	6
Surface spécifique (m ² /g)	0,02-0,08	0,005-0,04	0,02-0,07	0,02-0,06	0,2-0,5
Volume des pores (cm ³ /g)	0,21	0,19	0,22	0,17	0,31

* 10% des pores ont des diamètres <1,0 μ.

Pour l'utilisation industrielle dans des applications de production d'oxyde d'éthylène, avantageusement les supports sont façonnés en pastilles, sphères, anneaux, etc., de forme régulière, du moment que des particules de forme régulière généralement donnent des chutes de pression plus faibles ou du moins plus prévisibles. Avantageusement, les particules du support utilisées ont des diamètres équivalents de 2 à 12 mm, et de préférence de 4 à 10 mm. Le terme diamètre équivalent est un terme du métier (voir brevet US N° 3725307) et se rapporte au diamètre d'une sphère ayant la même surface externe (c'est-à-dire en négligeant la surface à l'intérieur des pores de la particule) par rapport au volume que les particules de support qu'on utilise.

Grâce au présent procédé quelque soit le support utilisé, on ajoute l'argent au support en immergeant le support dans un liquide contenant un composé ou un complexe d'argent permettant ainsi au liquide contenant l'argent de pénétrer par absorption et/ou action capillaire dans les pores du support. On peut utiliser une seule immersion ou plusieurs immersions avec ou sans séchage intermédiaire. La concentration du composé ou du complexe d'argent dans le liquide dans une large mesure dicte la teneur en argent du catalyseur fini à moins qu'on utilise plusieurs imprégnations. Pour obtenir des catalyseurs ayant des teneurs en argent dans la gamme préférée, des solutions d'imprégnation appropriées contiennent généralement de 5 à 50% en poids d'argent (calculé en métal), mais fourni sous forme de composés ou de complexes d'argent. Bien entendu, les concentrations exactes utilisées dépendent, entre autres facteurs, de la teneur en argent désirée, de la nature du support et de la viscosité du liquide. Des procédés pour faire varier la teneur en argent sont connus, ainsi que le dosage analytique de la quantité d'argent déposée réellement.

Ici on appelle le milieu d'imprégnation, un liquide contenant un composé ou un complexe d'argent. Cela est sensé englober des solutions et des complexes de sels d'argent, aqueux et non aqueux, ainsi que des sels d'argent fondus avec ou sans autres agents diluants ajoutés.

Une forme de liquide courante appropriée et facilement préparée, contenant un composé ou un complexe d'argent approprié pour l'utilisation dans le présent procédé, est un sel d'argent fondu d'un acide organique seul ou en association avec un excès de l'acide organique. L'anion carboxylate associé à ces sels d'argent n'est pas critique. On peut tout aussi facilement utiliser des anions hydrocarbyles, aliphatiquecarboxyliques, aliphatique carboxyliques, mono-basiques, bibasiques ou tribasiques, les valences pouvant être satisfaites entièrement ou partiellement par le cation argent. Ainsi, par exemple, on peut utiliser l'acétate, le benzoate, l'oxalate, le malonate, le succinate, le glutarate et le maléate d'argent. On peut aussi utiliser des anions carboxyliques hydroxy-substitués, par exemple des ions malates, lactates, citrates, glycolates, tartrates, etc. On préfère particulièrement des

sels d'acides carboxyliques hydroxy-substitués et d'acides bibasiques. Pour permettre à des niveaux relativement élevés en argent, sur le catalyseur, de se développer avec un nombre d'immersions minimum, des anions contenant plus que 12 atomes de carbone généralement sont moins avantageux que ceux contenant 12 atomes de carbone ou moins. Cependant, on préfère éviter des ions carboxylates contenant des substituants halogénés et/ou de soufre. Ainsi, des exemples des sels d'argent qu'on préfère particulièrement seraient l'acétate d'argent, l'oxalate d'argent, le citrate d'argent, le lactate d'argent, le benzoate d'argent, etc. On utilise tout aussi bien des complexes d'argent tels que l'acétylacétonate ou des complexes analogues d'argent avec un fragment organique. On peut utiliser des solutions aqueuses de composés inorganiques d'argent, par exemple de nitrate d'argent et de carbonate d'argent ammoniacal. De préférence, de telles solutions contiennent aussi un composé organique tel que les acides précités, des alcoylamines telles que des alcoyldiamines et l'éthanolamine, etc. Comme indiqué, l'argent est déposé sur le support par immersion du support dans un liquide contenant un composé ou un complexe d'argent jusqu'à ce que la solution soit absorbée dans les pores du support. Le temps et la température d'immersion ne sont pas critiques, à condition qu'on laisse suffisamment de temps pour l'absorption désirée, et ne sont pas critiques du tout si on envisage plusieurs absorptions. En supposant une seule absorption, le temps nécessaire pour cette absorption dépend de la forme d'argent utilisée, de sa concentration dans le liquide et de la température à laquelle on maintient la solution pendant l'immersion. Par exemple, des temps d'immersion de 1 à 60 mn à des températures de 30 à 120°C sont généralement suffisantes pour obtenir des teneurs en argent aussi élevée que 10-25% en poids sous forme d'argent avec de préférence des systèmes où on utilise un carboxylate d'argent fondu avec un excès de l'acide carboxylique contenant de 30 à 60% d'argent (calculé en métal). Bien entendu, des températures plus élevées sont en corrélation avec des temps de contact plus courts et vice versa.

Si on utilise des systèmes aqueux, on préfère conduire l'immersion à des températures (et/ou des pressions) telles qu'une évaporation importante de l'eau ne se produit pas, ce qui signifie que la mise en contact est conduite, de préférence, à des pressions au-dessus de la pression atmosphérique si les températures d'immersion doivent dépasser 95-100°C, tandis que la pression atmosphérique est suffisante si la température de mise en contact est de la température ordinaire jusqu'à environ 95°C.

En plus du composé ou du complexe d'argent, le liquide dans lequel on immerge le support peut contenir avantageusement d'autres ingrédients. Par exemple, si on doit incorporer un activateur à base de métal alcalino-terreux dans le catalyseur avantageusement on incorpore lors de cette étape, en ajoutant au liquide, un sel du métal activateur qui est soluble dans le liquide en

une quantité suffisante pour donner la teneur désirée en métal actif dans le catalyseur fini. L'anion associé au métal actif n'est pas critique et on peut utiliser les mêmes anions ou des anions analogues à ceux cités pour le composé ou le complexe d'argent.

En outre, du moment qu'il est avantageux de maintenir l'argent à l'état oxydé pendant cette étape, on utilise souvent des additifs. Parmi les additifs les plus courants utiles dans ce but, se trouve l'eau oxygénée.

On évite le dépôt prématuré de l'argent, ainsi que le renforcement du pouvoir du composé ou du complexe d'argent d'imprégner le support si on maintient la solution de sel d'argent à l'état acide, de préférence en incorporant un acide carboxylique libre, de préférence celui qui correspond à l'anion du sel d'argent. Ces liquides sont facilement préparés, par exemple en mélangeant l'oxyde d'argent avec un acide carboxylique tel que l'acide lactique, puis en chauffant et en faisant réagir l'oxyde avec l'acide pour former le carboxylate d'argent, dissous dans un excès d'acide carboxylique, libérant de l'eau qui est un sous-produit qu'il n'est pas nécessaire de séparer du liquide.

En procédant ainsi, et en supposant qu'on désire utiliser le lactate d'argent comme sel d'argent et incorporer le baryum (sous forme d'acétate de baryum) comme activateur, un exemple typique d'un liquide approprié, après la réaction de l'oxyde d'argent avec l'acide lactique, contiendrait ce qui suit:

Composant	% en poids
Lactate d'argent	de 55 à 73
Acide lactique	de 15 à 45
Acétate de baryum	de 0,05 à 0,30
Eau oxygénée (calculée par rapport à 100%)	de 0 à 0,5
Eau	de 0 à 20

L'eau oxygénée serait ajoutée comme indiqué plus haut pour maintenir l'argent à l'état oxydé.

Des liquides des concentrations indiquées plus haut donnent aisément des catalyseurs finis ayant des teneurs en argent (calculé en métal) de 8 à 15%, calculé par rapport au poids du catalyseur total et des teneurs en baryum dans la gamme préférée de 100 à 500 ppm avec une seule étape d'immersion.

Après l'imprégnation, on sépare le support de la solution non absorbée éventuelle. Le procédé pour cette séparation n'est pas critique et on peut utiliser toute technique commode y compris par exemple la décantation, la filtration ou la centrifugation. Si on conduit l'immersion par la technique simple de placer le support dans un récipient perforé et de descendre le récipient dans un récipient qui contient la solution, la séparation est aisément obtenue simplement en retirant le récipient perforé du récipient contenant la solution et en permettant à la solution en excès de s'égoutter librement pendant 3 à 5 mn ou plus.

On active alors le catalyseur en chauffant les particules imprégnées jusqu'à une température suffisante pour décomposer le composé ou le complexe d'argent, du moins partiellement, en argent élémentaire dans une atmosphère de gaz inerte pratiquement exempte d'oxygène. Avantageusement, on chauffe graduellement les particules séchées jusqu'à une température d'environ 300 à 400°C ou même plus et on les maintient à cette température pendant un temps suffisant pour terminer l'activation. A environ 350°C, on le fait aisément en 0,2 à 3,0 h. Une atmosphère gazeuse inerte pratiquement exempte d'oxygène doit être présente pendant cette étape. De préférence on fait passer un courant de gaz inerte à travers les particules du catalyseur à un débit d'au moins 0,0015 m³ normaux (volume de gaz mesuré à 0°C/760 mm de Hg) par heure par kilo de particules (abrégé comme suit: m³ normaux/h/kg (NM³/h-kg)) pour faciliter la séparation des produits

de décomposition volatils des particules pendant l'activation. On peut utiliser le gaz inerte en le faisant passer une fois ou on peut le refaire circuler en partie ou totalement suivant les désirs.

A ce moment du procédé de préparation du catalyseur, le composé ou le complexe d'argent est converti en argent élémentaire, peut-être accompagné d'un ou plusieurs des oxydes d'argent. Cependant, comme on l'a indiqué plus haut, le catalyseur est nettement hydrophobe. Ainsi, facultativement mais de préférence, on traite le catalyseur avec de l'oxygène à haute température pour enlever toute substance organique résiduelle éventuelle qui pourrait se trouver sur ou dans les particules de catalyseur. De préférence, on l'effectue en chauffant les particules de catalyseur dans une atmosphère contenant de l'oxygène (par exemple l'air, bien que de l'air enrichi en oxygène ou de l'air dilué convienne aussi) à une température de 160 à 300°C pendant 0,5 à 24 h. Si on utilise cette étape, on préfère utiliser des températures de 200 à 230°C du moment que l'utilisation prolongée de températures au-dessus d'environ 250°C a tendance à diminuer dans une certaine mesure la sélectivité du catalyseur fini, peut-être à cause de l'agglomération de particules d'argent finement divisées. En supposant qu'on utilise l'air, on préfère faire passer un courant d'air à travers le catalyseur, le débit d'air étant réglé de manière à régler la température au niveau désiré. On utilise généralement un débit d'air de 0,005-0,5 m³ normaux/h/kg ou plus.

L'étape finale du procédé de préparation du présent catalyseur nécessite le post-dépôt d'un sel de métal alcalin de sorte que le catalyseur final contient de 4×10^{-5} à 4×10^{-3} at-g/kg du métal alcalin. On peut facilement conduire le post-dépôt par un procédé analogue à celui utilisé pour le dépôt de l'argent, c'est-à-dire l'immersion des particules de catalyseur activées dans une solution de préférence aqueuse d'un sel de métal alcalin, suivie alors d'une étape de séparation. Le catalyseur contenant un métal alcalin est alors séché pour enlever le solvant adsorbé dans des conditions qui ne paraissent pas critiques, et des températures de 80 à 250°C ou plus et des temps de 0,5 à 24 h ou plus conviennent tout à fait bien. En variante, on peut immerger le catalyseur dans une solution contenant un métal alcalin et le maintenir en contact avec la solution sous l'effet de la chaleur jusqu'à ce que le solvant soit évaporé. Des deux procédés décrits on préfère le premier. Cependant, le dernier procédé est tout à fait efficace et si on choisit ce dernier procédé il serait avantageux d'utiliser un solvant non aqueux, par exemple un alcool inférieur (par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, etc.) parce que les alcools inférieurs sont plus volatils que l'eau à des températures plus basses.

Egalement comme indiqué plus haut, le métal alcalin est post-déposé sur le support sous forme d'un sel. L'anion associé à ce sel peut-être organique ou inorganique, mais de préférence ne contient pas un halogène et de préférence ne contient pas non plus de soufre. Les sels de métal alcalin appropriés comprennent les sels carboxyliques cités plus haut pour le sel d'argent, par exemple l'acétate, le benzoate, le lactate et l'oxalate, mais comprennent aussi par exemple le carbonate, le bicarbonate, le cyanure, le nitrate, le nitrite, l'oxyde et l'hydroxyde.

Les catalyseurs préparés par les procédés décrits plus haut, conviennent particulièrement pour la préparation de l'oxyde d'éthylène par l'oxydation en phase vapeur de l'éthylène avec l'oxygène moléculaire. Avec ces catalyseurs on peut utiliser des conditions réactionnelles d'oxydation telles que celles connues. Ces conditions impliquent habituellement des températures réactionnelles d'environ 150 à 400°C, habituellement de 200 à 300°C et des pressions réactionnelles absolues de 1,5 à 35 kg/cm². Les mélanges de corps réagissant qu'on introduit contiennent habituellement de 0,5 à 20% d'éthylène, de 3 à 15% d'oxygène, le solde comprenant des substances relativement inertes telles que l'azote, l'anhidride carbonique, le méthane, l'éthane, l'argon, etc. On utilise classiquement des opérations de recyclage où seulement

une partie de l'éthylène est mise en réaction par passe. Après séparation de l'oxyde d'éthylène, qui est le produit désiré, et la séparation des courants de purge appropriés et de l'anhydride carbonique pour empêcher l'accumulation non réglée des substances inertes et/ou de sous-produits, on retourne les substances n'ayant pas réagi dans le système de réaction d'oxydation.

Les exemples suivants illustrent l'invention. Sauf indication contraire, pour les liquides et les solides toutes les parties et pourcentages sont en poids; pour les gaz, on exprime les compositions en mole pour-cent et les débits en m³ normaux/h (c'est-à-dire des volumes de gaz mesurés à 0° C/760 mm de Hg).

Exemple 1:

a) Préparation du catalyseur

A 3,30 parties d'eau, on ajoute 60 parties d'acide lactique à 88% en poids, les 12% restant de l'acide lactique étant de l'eau. On chauffe alors le mélange à 85-95° C et pendant qu'on agite on ajoute lentement à ce mélange, 35 parties d'oxyde d'argent. Après l'addition d'oxyde d'argent, on agite la solution légèrement trouble pendant encore 30 mn et on ajoute lentement 0,12 partie d'eau oxygénée à 30% en poids en solution aqueuse pour obtenir une solution jaune limpide de lactate d'argent dans l'acide lactique aqueux. On analyse la solution obtenue et on trouve qu'elle contient 37,2% en poids d'argent calculé en métal.

On prépare une solution d'acétate de baryum en mélangeant 12,1 parties d'acétate de baryum et 50 parties d'eau et en agitant jusqu'à ce qu'on obtienne une solution limpide. On ajoute alors 0,6 partie de la solution obtenue à la solution de lactate d'argent.

On chauffe alors la solution de lactate d'argent-acétate de baryum jusqu'à 85-95° C. Puis on abaisse un panier perforé contenant 60 parties de support de catalyseur Norton SA-5121 (ayant la composition et les propriétés physiques indiquées dans le tableau ci-dessus) sous forme de sphères de 4,76 mm préalablement chauffées à 110° C dans la solution. Après 30 mn à 85-95° C, on enlève le panier et le laisse s'égoutter pendant 10 mn pour séparer les particules imprégnées du reste de la solution aqueuse de lactate d'argent.

On transfère alors une partie des particules ainsi imprégnées dans un récipient d'acier comportant un tamis perforé suffisamment fin pour retenir les particules au fond du récipient. On couvre alors le récipient avec un couvercle ayant des moyens pour laisser échapper les vapeurs du récipient; on purge le récipient avec son couvercle contenant les particules avec de l'azote, puis on le place dans un four.

b) Activation en présence de gaz inerte

Puis, sans enlever les particules du récipient ni le récipient du four, on augmente graduellement la température jusqu'à 350° C et on la maintient à 350° C pendant 1 1/2 h en maintenant le débit d'azote à 0,1 m³ normaux/h/kg. On enlève le catalyseur qui est maintenant activé du four et on le laisse refroidir.

Ensuite, on place le catalyseur dans un four à circulation forcée et on le traite dans une atmosphère d'air pendant 12 h à 200° C.

c) Post-dépôt

On prépare une solution d'acétate de césium dans l'eau contenant 293 ppm (en poids) de césium sous forme de métal. On ajoute à 45 parties de cette solution 32 parties de la substance obtenue comme produit à l'étape b) ci-dessus. Après 30 mn à 30° C, on sépare le catalyseur de la solution restante et on le sèche dans une atmosphère d'air à 130° C pendant 3 h.

L'analyse du catalyseur fini montre qu'il contient 13,4% en poids d'argent, 270 ppm de baryum et 53 ppm de césium. Cette teneur en césium équivaut approximativement à 4×10^{-4} at-g/kg.

d) Essai du catalyseur

On charge un tube réacteur muni d'un manchon à huile d'un diamètre intérieur de 21,8 mm avec 2900 g du catalyseur préparé comme décrit plus haut, de sorte que la hauteur du lit de catalyseur est d'environ 7,3 m. Au moyen de l'huile chaude, on élève la température du lit jusqu'à 240° C et on introduit un gaz contenant 15% d'éthylène, 7% d'oxygène, 4% d'anhydride carbonique et 0,1% d'éthane, le solde étant de l'azote dans le réacteur, ensemble avec une petite quantité de dichlorure d'éthylène (0,25 mol par million de moles du gaz total) à un débit de 6000 m³ normaux/h/kg de catalyseur. On maintient la température à 240° C et la pression absolue à 22,1 kg/cm². On observe les résultats suivants: une conversion d'éthylène par passe d'environ 14%, une sélectivité de 77,6% et une concentration en oxyde d'éthylène dans le gaz de sortie du réacteur de 1,60 mol/%.

Exemple 2 (à titre comparatif et non illustratif)

On sèche une deuxième portion des particules imprégnées de l'exemple 1 et on les active comme dans l'exemple 1 mais on ne conduit pas de post-dépôt de métal alcalin. Le catalyseur obtenu contient 13,4% en poids d'argent sous forme de métal, 270 ppm de baryum et il n'a pas de teneur de césium détectable. Lorsqu'on essaie ce catalyseur à 234° C comme il est décrit dans l'exemple 1, on observe une conversion d'éthylène par passe d'environ 14%, une sélectivité de 75,3% et une teneur en oxyde d'éthylène de 1,60% dans le gaz de sortie du réacteur. Lorsqu'on soumet ce catalyseur à des essais au même niveau de production que celui utilisé dans l'exemple 1, on trouve ainsi qu'il est sensiblement moins sélectif.

Dans les exemples restants, le terme % O.E. se rapporte à la teneur en oxyde d'éthylène dans le gaz de sortie du réacteur et sélectivité en % se rapporte à la sélectivité du catalyseur pour la formation de l'oxyde d'éthylène.

Exemple 3

On prépare une série de catalyseurs ayant une teneur variable en césium avec le support et selon le procédé de l'exemple 1. On soumet ces catalyseurs à des essais comme il est décrit dans l'exemple 1. La composition du catalyseur et les résultats d'essais obtenus sont les suivants:

Essai	Ag (% en poids)	Teneur en Ba (ppm)	Teneur en Cs (at-g/kg)	Teneur en Cs (ppm)	T (° C)	O.E. (%)	Sélectivité (%)
3A	13,2	264	$7,7 \times 10^{-4}$	102	239	1,6	77,5
3B	13,4	270	$3,9 \times 10^{-4}$	52	240	1,6	77,6
3C	12,9	260	$1,8 \times 10^{-4}$	24	233	1,6	76,9

Exemple 4

On prépare une série de catalyseurs ayant diverses teneurs en baryum comme il est décrit dans l'exemple 1 en utilisant le même

support que dans l'exemple 1. Les catalyseurs ainsi préparés ont la composition suivante et lorsqu'on les soumet aux essais comme décrit dans l'exemple 1, on obtient les résultats suivants:

Essai	Ag (% en poids)	Teneur en Ba (ppm)	Teneur en Cs (at-g/kg)	Teneur en Cs (ppm)	T (°C)	O.E. (%)	Sélectivité (%)
4A	13,6	544	$3,9 \times 10^{-4}$	52	231	1,6	76,3
4B	13,2	528	$7,3 \times 10^{-4}$	97	247	1,6	76,6
4C	13,1	131	$1,7 \times 10^{-4}$	23	234	1,6	77,6

Exemple 5

On prépare les catalyseurs suivants selon le procédé de l'exemple 1, mais en utilisant différents supports de catalyseur. On les soumet à des essais dans un réacteur ayant un diamètre intérieur de 12,7 mm avec un lit de catalyseur de 45,7 cm à une

pression absolue de 22 kg/cm^2 , 3000 h^{-1} SV, avec un mélange gazeux qui consiste en 6% d'oxygène, 5% d'éthylène, 3% d'anhydride carbonique, 0,2 ppm de dichlorure d'éthylène, le solde étant de l'azote. Les compositions du catalyseur et les résultats des 15 essais sont les suivants :

Essai	Désignation du support *	Ag (% en poids)	Teneur en Ba (ppm)	Teneur en Cs (at-g/kg)	Teneur en Cs (ppm)	T (°C)	O.E. (%)	Sélectivité (%)
5A	SA-5218	14,0	280	—	0	225	1,0	72
5B	SA-5218	14,0	280	$3,4 \times 10^{-4}$	45	231	1,0	78
5C	SA-5223	12,1	270	—	0	228	1,0	73
5D	SA-5223	12,1	270	$3,5 \times 10^{-4}$	47	232	1,0	77
5E	SA-5252	13,6	290	—	0	216	1,0	70
5F	SA-5252	13,6	290	$3,3 \times 10^{-4}$	44	223	1,0	75

* Fourni par Norton Company. Les propriétés sont comme indiquées dans le tableau ci-dessus.

Remarque: Les essais 5A, 5C et 5E sont des témoins n'illustrant pas l'invention.

Exemple 6

On prépare une série de catalyseurs en utilisant le procédé et le support de l'exemple 1, mais en utilisant divers métaux alcalins

comme activateurs. Le procédé d'essai utilisé est celui de l'exemple 5. Les compositions du catalyseur et les résultats des essais obtenus sont les suivants :

Essai	Ag (% en poids)	Teneur en Ba (ppm)	(at-g/kg)	Métal alcalin (ppm)	O.E. (%)	Sélectivité (%)
6A	13,6	280	Cs $3,4 \times 10^{-4}$	45	1,0	78
6B	13,6	280	Rb $3,4 \times 10^{-4}$	29	1,0	76
6C	13,6	280	K $3,6 \times 10^{-4}$	14	1,0	73
6D	13,6	280	—	—	1,0	71

Remarque: L'essai 6D est un témoin n'illustrant pas l'invention.

Exemple 7

On prépare le catalyseur A comme décrit dans l'exemple 1, mais on l'active dans une atmosphère d'air à 350°C et il ne contient pas de métal alcalin post-déposé. On prépare le catalyseur B par l'imprégnation du catalyseur A avec une solution d'acétate de césium, c'est-à-dire qu'il contient un métal alcalin

post-déposé. On prépare le catalyseur C comme dans l'exemple 1. Pour chacun des catalyseurs, le support utilisé dans l'exemple 1 est utilisé de nouveau. Chacun des catalyseurs est soumis aux 55 essais comme il est décrit dans l'exemple 1 et les résultats sont les suivants :

Essai	Ag (% en poids)	Teneur en Ba (ppm)	Teneur en Cs (at-g/kg)	Teneur en Cs (ppm)	T (°C)	O.E. (%)	Sélectivité (%)
7A	15	1000	—	—	240	1,6	73,5
7B	15	1000	4×10^{-4}	53	247	1,6	73,7
7C	15	1000	$3,8 \times 10^{-4}$	50	234	1,6	77,1

Remarque: L'essai 7A est un témoin n'illustrant pas l'invention.

Exemple 8

On prépare une série de catalyseurs en utilisant le procédé et le support de l'exemple 1; cependant, on conduit l'activation avec différents gaz inertes, mais par ailleurs, au même débit et à approximativement la même température que dans l'exemple 1. On les soumet aux essais comme dans l'exemple 1 et on obtient les résultats suivants:

Essai	Gaz utilisé	T (°C)	O.E. (%)	Sélectivité (%)
8A	CO ₂	243	1,6	77,4
8B	Vapeur d'eau	240	1,6	77,7
8C	CH ₄	238	1,6	77,5

Exemple 9A

A 100 parties de catalyseur préparé comme dans l'exemple 1, aux parties a) et b), on ajoute une solution de 0,0072 parties d'acétate de césium dans 30 parties d'eau. On place alors le mélange dans un évaporateur rotatif qu'on chauffe pour enlever l'eau et on prépare un catalyseur contenant 50 ppm de césium.

Exemple 9B

On répète le processus de l'exemple 9A, sauf qu'on utilise le méthanol comme solvant au lieu de l'eau. Puis on soumet les catalyseurs A et B aux essais, comme il est décrit dans l'exemple 1 et on obtient les résultats suivants:

Essai	Ag (% en poids)	Teneur en Ba (ppm)	Teneur en Cs (at-g/kg)	Teneur en Cs (ppm)	T (°C)	O.E. (%)	Sélectivité (%)
9A	13,4	270	4×10^{-4}	53	240	1,6	77,4
9B	13,4	270	4×10^{-4}	53	241	1,6	77,7

Exemple 10

On répète l'exemple 1, sauf qu'on dilue la solution de lactate d'argent avec de l'acide lactique pour obtenir une solution contenant 30% d'argent. On ajoute l'acétate de baryum en des quantités suffisantes pour donner 450 ppm de baryum dans la solution. Le catalyseur ainsi produit contient 10,2% d'argent, 150 ppm de baryum et $3,91 \times 10^{-4}$ at-g/kg (52 ppm) de césium. Lorsqu'on le

soumet aux essais, comme il est décrit dans l'exemple 1, partie d), on obtient les résultats suivants:

T (°C)	O.E. (%)	Sélectivité (%)
244	1,6	76,5