

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 151961 B



(21) Patentansøgning nr.: 1752/79

(22) Indleveringsdag: 27 apr 1979

(41) Alm. tilgængelig: 29 okt 1979

(44) Fremlagt: 18 jan 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 28 apr 1978 FR 7812628 27 jul 1978 FR 7822214

(71) Ansøger: *PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN; Tour Manhattan - La Defense 2; 5 & 6, Place de l'Iris; 92400 Courbevoie,

FR

(72) Opfinder: Jean-Marie *Cognion; FR, Jacques *Kervennal; FR

(51) Int.Cl.⁴ C 07 D 301/10
B 01 J 23/50

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

(54) Heterogene sølvkatalysatorer til brug ved fremstilling af ethylenoxid samt fremgangsmåde til fremstilling af ethylenoxid ved brug af katalysatorerne

(56) Fremdragne publikationer

FR pat. nr. 2117183

(57) Sammendrag:

1752-79

Katalysator til brug ved syntese af ethylenoxid i gasfase ud fra ethylen og oxygen eller en oxygenholdig gasblanding fremstilles ved imprægnering af et ildfast bærestof med en kompleks sølvforbindelse, der er dannet ud fra et sølvsalt eller sølvoxid og en syre og en eventuelt alkylsubstitueret oxazol, oxazolidin, isoxazol eller isoxazolidin, og varmebehandling af det således imprægnerede bærestof.

Den omhandlede katalysator har stor selektivitet med hensyn til dannelse af ethylenoxid.

DK 151961 B

Den foreliggende opfindelse angår heterogene sølvkatalysatorer til brug ved fremstilling af ethylenoxid ved gasfaseoxidation af ethylen ved hjælp af oxygen eller en oxygenholdig gasblanding. Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af ethylenoxid ved brug af katalysatorerne.

I almindelighed udføres fremstillingen af ethylenoxid i gasfase i rørformede reaktorer med faste lag ved omsætning mellem oxygen og ethylen på sølvbase-rede katalysator-faser, der er aflejret sammen med eventuelle aktiverende forbindelser på inerte og ild-faste bærestoffer, der i hovedsagen er dannet ud fra aluminiumoxid, siliciumoxid/aluminiumoxid, magnesiumoxid, pimpsten, zircon, ler, keramiske stoffer, naturlig eller kunstig grafit, asbest, naturlige eller kunstige zeolitter eller siliciumcarbid. I den hidtil kendte teknik foretrækkes i almindelighed faste stoffer med ringe specifik overflade, mindre end $10 \text{ m}^2/\text{g}$, og med højt porevolumen, som kan gå helt op til 60 volumenprocent. De specifikke overflader bestemmes i størstedelen af tilfældene ved nitrogenadsorptionsmetoden, der betegnes som B.E.T.-metoden, og som er beskrevet af BRUNAUER, EMMET og TELLER i "The Journal of American Chemical Society", bind 60, side 309, 1938, medens målingen af porositeten udføres ved den metode, som kaldes kviksølv-porosimeter-metoden, som anbefales af E.W. WASHBURN i "Proceedings of the National Academy of Sciences of USA", bind 7, side 115, 1927, og som er beskrevet af L.C. DRAKE i "Industrial and Engineering Chemistry", bind 41, side 780, 1949, og i "Industrial and Engineering Chemistry - Analytical Edition, bind 17, side 782, 1945.

Valget af et bærestof med passende tekstur og i overensstemmelse med de oven for beskrevne karakteristiske egenskaber er i sig selv ikke tilstrækkeligt, for kata-

lysatorernes aktivitet, selektivitet med hensyn til ethylenoxid og holdbarhed i tid afhænger ligeledes af arten af udgangsmaterialet for den anvendte aktive fase og af den fremgangsmåde, der anvendes for at udfælde denne på bærestofferne.

Man ved, at de sølvkatalysatorer, der anvendes ved epoxydering af ethylen, kan fremstilles ud fra metalforbindelser gennem to forskellige fremgangsmåder:

- a) Beklædning af bærestoffet med metalforbindelsen i suspension i en væske.
- b) Imprægnering af bærestoffet med metalforbindelsen i opløsning i et hensigtsmæssigt valgt opløsningsmiddel.

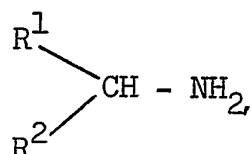
I begge tilfælde bør sølvforbindelserne være let nedbrydelige og i stand til let at frigive sølvet på bærestoffet. Arten af sammensætningen af metalforbindelsen og opløsningsmidlet, som man anvender, er meget betydningsfuld, den kan i forbindelse med bærestoffets tekstur og den behandling, der fører til metaludskillelsen, udøve en betydelig indflydelse på katalysatorens aktivitet og selektivitet. Til opnåelse af sølvkorn eller af agglomerater af sølvkorn af en form og størrelse, der er gunstig for aktiviteten og selektiviteten med hensyn til ethylenoxid, imprægnerer man bærestofferne med opløsninger af organometalsølvforbindelser, hvori det eller de anvendte organiske substrater indeholder en reaktionsdygtig gruppe med syrekarakter, der er i stand til at danne et sølvsalt, samt et eller flere nitrogenatomer eller oxygenatomer, der er egnet til at danne en koordinations-binding med metalatomet.

Den første type af sådanne anvendte forbindelser består af intramolekylære sølvkomplekser, hvori syregruppen og de reaktionsdygtige grupper, der er i stand til at kompleksbinde metal, udgør en del af det samme molekyle. Man kan nævne som eksempler imprægnering af bærestoffer med en vandig opløsning af søvlactat, der omtales i fransk patentskrift nr. 1 295 395 af 23/3-1961. Den heri beskrevne proces er kompliceret og ømtålelig, og de derved opnåede katalysatorer har kun ringe produktivitet. Eller imprægnering med en pyridinopløsning af sølvderivater af anthranilsyre, picolininsyre eller salicylsyre, der omtales i beskrivelsen til dansk patentansøgning nr. 4989/78 (fransk patentansøgningskrift nr. 77.33 866 af 10/11-1977 i ansøgerens navn). Ved denne metode opnås katalysatorer, der kun er lidt følsomme over for CO_2 , men udbytterne ved anvendelsen af disse katalysatorer er kun middelhøje, og de er dårligere end udbytter opnået ved brug af katalysatorer indeholdende promotorer. Den i fransk patentskrift nr. 2 023 986 af 21/11-1969 omtalte fremgangsmåde er forskellig derfra, men man kan formode, at den består i, at man imprægnerer bærestofferne i vandigt miljø med sølvderivater af vinsyre, citronsyre, æblesyre eller isoæblesyre. Der indgår her promotorer, men udbytterne af ethylenoxid er stadig lave.

Den anden type af disse anvendte forbindelser består af forbindelser mellem et uorganisk eller organisk sølvsalt og et molekyle, som rummer en eller flere kompleksdannende grupper, der er i stand til at skabe en koordinationsbinding med metallet. Man kan nævne fransk patentskrift nr. 2 117 183 og nr. 2 271 869 af 30/11-1971 og 16/5-1975, hvori omtales imprægnering ved hjælp af vandige opløsninger, som eventuelt kan indeholde ammoniumhydroxid, af sølvoxalat eller sølvcarbonat knyttet til forbindelser såsom ethylendiamin og ethanolamin. Et eksempel på fremstillingen er beskrevet

udfra forbindelsen $\text{Ag}_2(\text{CH}_2\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Anvendelse af disse katalysatorer fører trods tilstedeværelsen af promotorer ikke til særligt høje udbytter, og for først-nævntes vedkommende består stor CO_2 -følsomhed.

- 5 - Fransk patentskrift nr. 2 253 747 af 4/12-1978, som synes at foretrække ammoniak som kompleksdannende middel for sølvcarboxylater, men som understreger betydningen af tilsætningen til den vandige im-
 10 prægneringsvæske af en reducerende amin. Der opnås her en temmelig høj selektivitet, som imidlertid kræver at katalysatoren har en meget finfordelt form, samt tilstedeværelsen af promotorer, og udbyttet af ethylen-oxid er ikke særlig højt.
- 15 - Fransk patentskrift nr. 2 351 700 af 18/5-1977, som anvender vandige kompleksopløsninger af typen $\text{Ag}(\text{amin})_2\text{NO}_3$, idet man foretrækker for aminerne den almene formel:



hvor R_1 og R_2 er alifatiske rester.

Disse katalysatorer kræver anvendelse af flere promotorer.

- 20 - Fransk patentskrift nr. 2 336 974 af 23/11-1976, som søger at vise, at man til fremstilling af katalysatorer ud fra sølvcarboxylater kan anvende særlige amino-gruppeholdige kompleksdannere, der ligeledes kan udfylde rollen som opløsningsmiddel. Det drejer sig om alifa-
 25 tiske polyaminer og om særlige aminoethere såsom di-ethylentriamin eller bis-(2-aminoethyl)oxid. Disse kata-

lysatorer omtales i flere sammenhænge som kendt teknik, der kan forbedres.

- 5 - Fransk patentskrift nr. 2 215 267 af 24/1-1974, der som kompleksdanner og opløsningsmiddel for sølvacetat anvender pyridinforbindelser. Ved fremstillingen fore-
- 10 ligger risiko for dannelse af keten-sølv-forbindelser, og produktiviteten er lav.

Den store betydning af de karakteristiske egenskaber for de således fremstillede, i katalysatoren indgående, små sølvkrystaller og særligt af deres størrelse, deres

10 form og deres fordeling på bærestoffet er tydeligt blevet påvist i fransk patentskrift nr. 2 271 869 af 16/5-1975, nr. 2 148 028 af 26/7-1972, nr. 2 352 810 af 25/7-1977 og i belgisk patentskrift nr. 852 123 af 4/3-1977, i

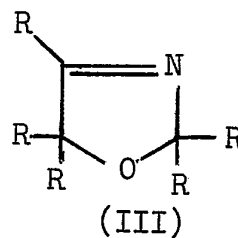
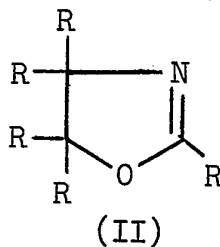
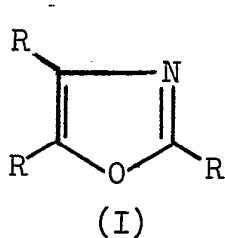
15 artikler publiceret af Peter HARRIOTT og medarbejdere i "Journal of Catalysis" bind 39 (3) side 395 (1975), bind 21 (1) side 56 (1971) og i disputatser af J. Wu (1973): "The effect of cristallite size on the activity and selectivity of silver catalysts" ved Cornell Univer-

20 sity (USA) og af M.M. JARJOUI (1976): "Etude de l'oxydation partielle de l'éthylène au contact des catalyseurs supportés à base d'argent" ved Lyon Universitetet (Frankrig).

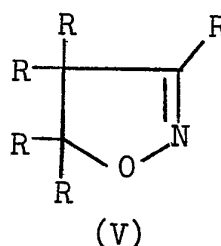
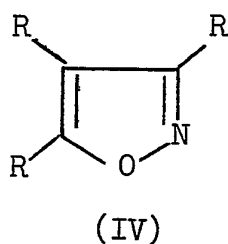
25 Virkningen af sølvkatalysatorerne ifølge opfindelsen beror alene på sølvet, og der opnås uden promotorer selektivitet lige så god som ved den kendte teknik. Samtidig undgås CO₂-følsomheden, hvilket har stor betydning ved industriel udførelse indebærende luft-recirkulation.

30 Man har nu fundet, at den termiske behandling i inert, reducerende eller oxiderende atmosfære af bærestoffer, der er imprægneret med komplekser af sølvsalte med cykliske imino-ethere af typen oxazol (I), 2-

oxazolin (II) og 3-oxazolin (III):



eller med cykliske alkyloxyiminer af typen isoxazol(IV) og 2-isoxazolin (V):



førte til meget aktive katalysatorer, hvis høje selektivitet med hensyn til ethylenoxid kun i ringe udstrækning var influeret af indholdet af CO_2 i reaktionskomponenterne og af forøgelsen af produktiviteten. I de almene formler for sådanne forbindelser (I - V) betyder R hydrogen, en alkylgruppe med fra 1 - 10 carbonatomer eller en phenylgruppe. Iagttagelser med scanning elektronmikroskop af de katalysatorer, der er genstand for den foreliggende opfindelse, har påvist en homogen og regulær fordeling af sølvkornene, der synes halvkugleformige og med en ækvivalent diameter på mellem 0,1 og 1 μm .

Den foreliggende opfindelse angår således heterogene sølvkatalysatorer af den i krav 1's indledning nævnte art, og disse katalysatorer er ejendommelige ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af ethylenoxid af den i krav 15's indledning nævnte art, og fremgangsmåden er ejendommelig ved det i krav 15's kendetegnende del anførte.

Katalysatorerne ifølge den foreliggende opfindelse fremstilles fortrinsvis ved en totrinsfremgangsmåde:

- 5 a) imprægnering af bærestoffet med en opløsning af den valgte sølvforbindelse. Denne imprægnering kan udføres enten ved neddykning af bærestoffet i opløsningen efterfulgt af afdrypning eller afdestillation af opløsningsmidlet, eller ved kontinuert overrisling af bærestoffet under sådanne tryk-og temperaturforhold, at det tillader umiddelbar bortskaffelse af opløsningsmidlet.
- 10 b) varmebehandling af det således fremstillede produkt således, at man frigør sølvet fra den på bærestoffet aflejrede forbindelse.

15 De sølvsalte, som man kan anvende, er talrige: nitrat, sulfat, carbonat, formiat, lactat, citrat, salicylat, maleat, malat, malonat, phthalat, tartrat, picolinat, anthranilat, salicylaldehydkompleks, men man foretrækker klart sølvcarboxylater indeholdende fra 1 til 10 carbonatomer og 1 til 2 syregrupper pr. molekyle såsom

20 acetat, propionat, benzoat, oxalat eller pivalat.

Disse salte kan erstattes af tilsætning til imprægneringsopløsningen af sølv i form af oxid samt en mængde syre, der er lig med eller fortrinsvis lidt større end den til metalsaltdannelsen svarende teoretiske mængde. Man anvender i almindelighed et moloverskud

25 fra 5 til 25 % af syren i forhold til den støkiometriske mængde.

Som opløsningsmiddel anvender man med fordel de side

5 - 6 nævnte kompleksdannere med de almene formler (I) - (V), men man har ligeledes fundet, at disse heterocykliske forbindelser udgør fremragende solubilisatorer for sølvforbindelserne i et stort antal opløsningsmidler eller

30

blandinger af opløsningsmidler. Da således de mindste mængder cykliske iminoethere eller cykliske alkyloxyiminer, som man kan anvende, er 2 mol heterocyklisk forbindelse pr. sølvatom, kan man udføre imprægnering med opløsninger med høj sølvkoncentration, som kan nå op på 300 til 400 g pr. liter, og som er fremstillet med ikke særligt kostbare almindelige opløsningsmidler som vand, der eventuelt er gjort ammoniakalsk, nitriler, f.eks. acetonitril, acrylonitril, propionitril, ketoner som acetone og methylethylketon, lette alkoholer, ethylen-glykol og diethylenglykol og aminer.

Alle fremgangsmåder, som tillader dekomponering af organo-sølvforbindelserne, kan anvendes på de imprægnerede bærestoffer. En særlig egnet behandling består i en termisk nedbrydning under følgende betingelser:

- opvarmning fra 20 til 280°C med en hastighed på 20°/h efterfulgt af et ophold fra 10 til 50 timer ved 280-300°C. Behandlingen udføres under skylning med nitrogen og ved eventuel tilsætning i løbet af behandlingen af oxyderende eller reducerende forbindelser som f.eks. luft, oxygen, hydrogen, formaldehyd.

Katalysatorerne indeholder fra 5 til 25 vægt% sølv, fortrinsvis fra 8 til 20 vægt%.

Det anvendte bærestofs art og tekstur er af stor betydning. Man anvender hovedsagelig ildfaste bærestoffer som α -aluminiumoxyd, siliciumoxyd/aluminiumoxyd, siliciumcarbid eller zirkon. Disse bærestoffer bør have en ret stor kornstørrelse, som er egnet til anvendelse i industrielle reaktorer som faste lag. De forefindes i form af ringe, pastiller, brokker, kugler eller ekstruderede former i dimensioner mellem 3,2 og 13 mm (1/8 og 1/2 tomme) og med tilfredsstillende mekaniske egen-

skaber, som ikke i noget tilfælde fører til dannelsen af støv under fremstillingen af katalysatoren, under håndteringen eller anvendelsen af denne. De specifikke overflader af disse produkter er mindre end 10 m²/g, men man foretrækker endnu mindre overflader, mindre end 2 m²/g og særligt sådanne, der ligger mellem 0,1 og 1 m²/g.

De tilsyneladende porositeter, der udgøres af porer med radius større end 0,25 µm, bør mindst være fra 40 til 50 volumenprocent.

Til de foretagne forsøg har man i hovedsagen anvendt et siliciumoxid/aluminiumoxid-bærestof, der forhandles af firmaet NORTON i form af kugler med en kornstørrelse på 6,5 til 4,9 mm (1/4 eller 3/16 tomme), med specifik overflade 0,30 m²/g og med samlet porevolumen på 0,34 cm³/g.

Man har ligeledes eftervist i overensstemmelse med den kendte teknik:

a) at visse forbindelser såsom halogenerede hydrocarbonderivater forøger selektiviteten af disse katalysatorer, når de er tilsat i små mængder til reaktionskomponenterne. 1,2-dichlorethan i en maximal koncentration på 1 ppm i det samlede gasrumfang frembyder en særlig interessant anvendelse.

b) at det er muligt at tilsætte disse katalysatorer de sædvanlige indhold på fra 0 til 2 vægtprocent af alle klassiske sølv-aktivatorer såsom: K, Ca, Cs, Ba, Pt, Ni, Sn, Cd, Sr, Li, Mg, Na, Rb, Au, Cu, Zn, La, Ce, Rh, Be, Sb, Bi, Ti, Pd, Ir, Os, Ru, Fe, Al.

Disse grundstoffer kan være til stede i de færdige katalysatorer på metalform eller i form af et oxid eller en forbindelse.

5 De neden for anførte eksempler 1 til 12 belyser fremstillingen og anvendelsen af katalysatorer ifølge opfindelsen. De i disse eksempler opnåede resultater er udtrykt ved totalomdannelsesgrad for ethylen og ved selektiviteten. Gassammensætninger er i vol%, og forsøgene udføres ved atmosfæretryk, med mindre andet er angivet.

10 - Totalomdannelsesgrad for ethylen (T.T.G.):

$$\text{T.T.G.} = \frac{\text{Antal mol ethylen omdannet}}{\text{Antal mol ethylen tilført}} \times 100$$

- Selektivitet for omdannelsen til ethylenoxid (S.O.E.):

$$\text{S.O.E.} = \frac{\text{Antal mol ethylenoxid dannet}}{\text{Antal mol ethylen omdannet}} \times 100.$$

EKSEMPEL 1

15 Man anbringer i en kolbe beregnet til faste stoffer, som er monteret på en rotationsfordamper, 42,6 g af bærestoffet NORTON SA 5239 (varemærke) med kornstørrelse 6,5 mm (4/16 tomme). Man hæver temperaturen på fordamperens oliebad til 130°C, og man lader bærestoffet blive afgasset

20 i 1 time under vakuum. Derpå tilsættes dråbe for dråbe til det under omrøring værende bærestof en opløsning af 16,5 g sølvacetat i 108 g 2-methyl-2-oxazolin. Under disse reaktionsbetingelser er afdampningen af opløsningsmidlet øjeblikkelig. Efter tilsætningen af den samlede mængde opløsning overføres bærestoffet, der er imprægneret og tørret, til en rørformet reaktor for i denne at undergå en varmebehandling til dekomponering af acetatet og til frigørelse af metallisk sølv. Denne behandling udføres under en nitrogenstrøm

25

- med en temperaturstigning på 20° /time op til 270°C , ved hvilken temperatur man forbliver gennem 18 timer. Sølvindholdet i katalysatoren bestemt ved analyse er 17 vægtprocent. En undersøgelse med scanning elektronmikroskop i forbindelse med en anordning til røntgen-mikroanalyse giver som resultat en regelmæssig fordeling på bærestoffet af sølvkrystalenheder af halvkugleformig udseende med ækvivalentdiameter på mellem 0,2 og 0,4 μm .
- 10 Man anbringer 30 ml af denne katalysator i en reaktor bestående af et rustfrit stålør 600 mm langt og med 16 mm indre diameter. Reaktionskomponenterne, der tilføres i rørets bund, forvarmes gennem et lag af porcelænsringe af 200 mm højde, som ligeledes understøtter katalysatorlaget. Opvarmningen af den samlede udrustning sikres ved cirkulation af olie i en varmekappe. De til reaktoren tilsatte og fra reaktoren strømmende gasarter analyseres on line ved hjælp af en chromatograf med dobbelt detektorsystem: en flammeionisations-
- 15 detektor for ethylenoxyd, methan, formaldehyd, propylen, propan, methanol og acetaldehyd, samt en termisk varmeledningsdetektor for oxygen, nitrogen, carbon-
- 20 dioxyd, ethylen og vand. To kolonner med diameter på 3,2 mm ($1/8$ tomme) og en længde på 2,5 m monteret i serie fyldes, den ene med fyldematerialet Chromosorb 101 (varemærke), den anden med Porapak Q (varemærke).
- 25
- Igennem katalysatorlaget anbragt i reaktionsbeholderen fører man en blanding luft-ethylen 50 % - 50 % ved atmosfæretryk i 47 timer mellem 177°C og 185°C . Derpå
- 30 leder man igennem reaktionsbeholderen en gasstrøm på 9000 l i normaltilstanden pr. time og pr. liter katalysator bestående af en blanding af 13 % ethylen, 5 % oxygen, 82 % nitrogen og 35 ppb 1,2-dichlorethan. Ved 206°C og ved en total omdannelsesgrad for ethylen

på 5 % er selektiviteten i forhold til ethylenoxid 78,5 %.

EKSEMPEL 2

- 5 Til 42,6 g af bærestoffet NORTON SA 5239 (varemærke) med kornstørrelsen 6,5 mm (4/16 tomme), og som er anbragt i en kolbe beregnet til faste stoffer og monteret på en rotationsfordamper, og som forinden er afgasset ved 100 °C i 1 time under vakuum, tilsætter man dråbevis en opløsning af 16,5 g sølvacetat i 108 g oxazol. Eftersom temperaturen af oliebadet i fordamperen er 100°C afdestilleres oxazolen, efterhånden som den tilsættes. Det imprægnerede bærestof behandles derpå termisk analogt med den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde. Analyse viser et sølvindhold i katalysatoren på 16,5 vægtprocent. En undersøgelse med scanning elektronmikroskop i forbindelse med en anordning til røntgen-mikroanalyse viser en regulær fordeling på bærestoffet af sølvkrystaller med halvkugleformet udseende og ækvivalentdiameter på mellem 0,3 og 0,5 µm.
- 10
- 15
- 20 Man anbringer 30 ml af katalysatoren i den i forbindelse med eksempel 1 beskrevne reaktor. Man tilfører en gasstrøm af luft-ethylen 50 % - 50 % i 30 timer mellem 138°C og 184°C. Derpå tilsættes under et tryk på 20 bar en gasformig blanding af 9000 l i normaltilstanden pr. time og pr. liter katalysator sammensat af 13 % ethylen, 5 % oxygen, 35 ppb 1,2-dichlorethan samt varierende indhold af CO₂ og nitrogen.
- 25

De opnåede resultater er anført i nedenstående tabel 1.

TABEL 1.

Sammensætning af indgangsgas i %				Temperatur (°C)	T.T.G. C ₂ H ₄ (%)	Selektivitet S.O.E. (%)
C ₂ H ₄	O ₂	CO ₂	Nitrogen			
13	5	0	82	218	5	75
13	5	10	72	229	5	77,5
13	5	14	68	225	5	77

EKSEMPEL 3

I en kolbe til faste stoffer anbragt på en rotationsfordamper anbringes 36 g af bærestoffet NORTON SA 5239 (varemærke) med kornstørrelsen 4,9 mm (3/16 tomme), som man lader

5 afgasse i en time ved 120°C under vakuum. Sideløbende hermed blander man 5 g eddikesyre med 100 g 2-methyl-2-oxazolin, og man opløser deri 8,5 g sølvoxid. Derpå tilsætter man dråbevis denne opløsning til bærestoffet.

10 Analyse efter en varmebehandling udført analogt med den i eksempel 1 beskrevne viser et sølvindhold i katalysatoren på 13,5 vægtprocent. Man anbringer 30 ml af denne i den i eksempel 1 beskrevne reaktionsbeholder. Efter en aktiveringsforbehandling med en blanding af luft og ethylen 50 % - 50 % i 48 timer mellem 182°C og

15 218°C udført ved atmosfæretryk, tilsætter man reaktionskomponenterne under et tryk på 20 bar i følgende indbyrdes forhold og betingelser:

Ethylen 13 %, oxygen 5%, nitrogen 82 %, 1,2-dichlorethan 35 ppb, gashastighed 9000 liter i normaltilstanden pr.

20 time og pr. liter katalysator. Ved 218°C efter 58 timers drift er selektiviteten med hensyn til ethylenoxid 77 % ved en total omdannelsesgrad for ethylen på 5 %.

EKSEMPEL 4

Man anbringer i en kolbe beregnet til faste stoffer og monteret på en rotationsfordamper 37,5 g af bærestoffet NORTON SA 5239 (varemærke) med kornstørrelsen 4,9 mm (3/16 tomme). Idet man går frem analogt med eksempel 1, fremstiller man en katalysator ved at imprægnere dette bærestof ved hjælp af en forinden fremstillet opløsning af 8,9 g sølvoxid i 10,3 g benzoesyre og 120 g 2-methyl-2-oxazolin. Analyse efter termisk behandling viser et sølvindhold i katalysatoren på 14,2 vægtprocent.

Man anbringer 30 ml af denne katalysator i den i eksempel 1 beskrevne reaktor. Efter en forudgående aktiveringsbehandling med en blanding luft-ethylen 50 % - 50 % i 114 timer mellem 198°C og 213°C ved atmosfæretryk tilsætter man reaktionskomponenterne under et tryk på 20 bar i følgende mængdeforhold: Ethylen 13 %, oxygen 5 %, nitrogen 82 %, 35 ppb 1,2-dichlorethan. Den totale gashastighed er på 9000 l i normaltilstanden pr. time og pr. liter katalysator. Ved 232°C er selektiviteten i forhold til ethylenoxyd 76,5 % ved en total omdannelsesgrad for ethylen på 5 %.

EKSEMPEL 5

Man anbringer i en kolbe beregnet til faste stoffer og monteret på en rotationsfordamper 36,5 g af bærestoffet NORTON SA 5239 (varemærke) med kornstørrelsen 4,9 mm (3/16 tomme). Idet man går frem analogt med eksempel 1, fremstiller man en katalysator ved imprægnering af dette bærestof ved hjælp af en forinden fremstillet opløsning af 8,6 g sølvoxid, 8,33 g pivalinsyre og 104 g 2-methyl-2-oxazolin. Analyse efter termisk behandling viser, at sølvindholdet i katalysatoren er 16,6 vægtprocent. Man anbringer 30 ml af denne i den

i eksempel 1 beskrevne reaktor. Efter en aktiveringsforbehandling, der udføres ved atmosfæretryk med en blanding luft-ethylen 50 % - 50 % i 48 timer mellem 184°C og 200°C, sender man de gasformige reaktionskomponenter igennem i følgende mængdeforhold:

5 Ethylen 13 %, oxygen 5 %, nitrogen 82 %, 1,2-dichlor-ethan 35 ppb, idet den samlede hastighed er på 9000 l i normaltilstanden pr. time og pr. liter katalysator. Under disse omstændigheder er selektiviteten ved 224°C

10 i forhold til ethylenoxid 77 % ved en total omdannelsesgrad for ethylen på 3,4 %.

EKSEMPEL 6

Man anbringer 29,5 g af bærestoffet NORTON 5239 (varemærke) med kornstørrelsen 6,5 mm (4/16 tomme) i en kolbe beregnet til faste stoffer monteret på en rotationsfordamper.

15 Idet man går frem analogt med fremgangsmåden i eksempel 1, fremstiller man en katalysator ved imprægnering af bærestoffet ved hjælp af en opløsning af 9 g sølvoxid i 5 g eddikesyre, 28,2 g 2-methyl-2-oxazolin og

20 220 ml acetonitril. Efter termisk behandling viser analysen, at sølvindholdet i katalysatoren er 19 vægtprocent. Man anbringer 30 ml af denne katalysator i en reaktionsbeholder bestående af et rustfrit stålrør 355 mm langt og med indre diameter 16 mm , som opvarmes af et bad af smeltede nitrater. Reaktionskomponenterne, der tilsættes i bunden af reaktoren, forvarmes gennem en fyldning af porcelæn på 42 mm højde.

25 Det analytiske udstyr er identisk med det, der er beskrevet i eksempel 1.

30 Efter en aktiveringsforbehandling med en blanding luft-ethylen 50 % - 50 % i 30 timer mellem 157°C og 175°C ved atmosfæretryk tilsætter man reaktionskomponenterne under et tryk på 20 bar i følgende mængdeforhold:

Ethylen 13 %, oxygen 5 %, nitrogen 82 %, 1,2-dichlor-ethan 35 ppb. Med en totalhastighed på 9000 liter i normalttilstanden pr. time og pr. liter katalysator opnår man ved 195°C en selektivitet i forhold til ethylen-oxid på 77 % ved en omdannelsesgrad for ethylen på 5 %.

EKSEMPEL 7

I en kolbe beregnet til faste stoffer monteret på en rotationsfordamper anbringes 36 g af bærestoffet NORTON SA 5239 (varemærke) med kornstørrelsen 0,48 mm (3/16 tomme). Man hæver temperaturen på oliebadet i fordamperen til 100°C , og man lader bærestoffet afgasse i 1 time og 30 minutter under vakuum. Sideløbende hermed hældes man i en Erlenmeyer-kolbe indeholdende 90 g oxazol 5 g ren eddikesyre; dertil sætter man i små fraktioner 8,6 g sølv-oxid. Man omrører blandingen i 1 time for at lette opløsningen, derpå lader man den henstå i en halv time. Derpå tilsætter man dråbevis denne opløsning til det under omrøring værende bærestof således, at afdampning af opløsningsmidlet er øjeblikkelig. Efter tilsætning af den samlede mængde opløsning overføres bærestoffet, der er imprægneret og tørret, til en rørformet reaktor for deri at undergå en termisk behandling bestemt til frigørelse af metallisk sølv. Denne behandling udføres under en nitrogenstrøm ved en temperaturstigning på $20^{\circ}\text{C}/\text{time}$ op til 270°C , ved hvilken temperatur man holder den i 18 timer. Katalysatorens sølvindhold bestemt ved analyse er 12 vægtprocent.

Man anbringer 30 ml af denne katalysator i en reaktor bestående af et rustfrit stålrør 600 mm langt og med indre diameter 16 mm. Reaktionskomponenterne, der tilføres i bunden af røret, forvarmes gennem et lag af porcelænsringe af 200 mm højde, som ligeledes

understøtter katalysatorlaget. Opvarmningen af det samlede system sikres ved oliecirculation i en varmekappe. De til reaktoren kommende og fra reaktoren udstrømmende gasarter analyseres on line ved hjælp af

5 en chromatograf med dobbelt detektionssystem: en flammeionisationsdetektor for ethylenoxid, methan, formaldehyd, propylen, propan, methanol og acetaldehyd, samt en varmeledningsevnedetektor for oxygen, nitrogen, carbondioxyd, ethylen og vand. To kolonner med

10 diameteren 0,32 mm (1/8 tomme) og længden 2,5 m monteret i serie fyldes, den ene med fyldmaterialet Chromosorb 101 (varemærke), den anden med Porapak Q (varemærke).

Igennem det i reaktoren anbragte katalysatorlag sender man blandingen luft-ethylen 50 % - 50 % ved atmosfæretryk i 48 timer mellem 156°C og 178°C. Man tilføjer derpå til reaktionsbeholderen en gasstrøm på 9000 l i normaltilstanden pr. time og pr. liter katalysator

15 bestående af en blanding af 13 % ethylen, 5 % oxygen, 82 % nitrogen og 35 ppm 1,2-dichlorethan. Efter 45

20 timer med reaktionskomponenter ved 217°C er den totale omdannelsesgrad for ethylen på 5% og selektivitet med hensyn til ethylenoxid 77,5%.

EKSEMPEL 8

Man tilføjer dråbevis på 36,5 g af bærestoffet NORTON SA 5251

25 (varemærke) med kornstørrelsen 0,48 mm (3/16 tomme) anbragt i en kolbe beregnet til faste stoffer og monteret på en rotationsfordamper og forinden afgasset ved 100°C i en time under vakuum en filtreret opløsning af 13,5 g sølvpropionat i 87 g oxazol. Idet man holder temperaturen på fordamperens oliebad på 100°C afdestillerer

30 oxazolen, efterhånden som den tilsættes. Det imprægnerede bærestof behandles derpå termisk analogt med den i eksempel 7 beskrevne fremgangsmåde. Katalysa-

torens sølvindhold er 12,5 vægt%.

Man anbringer 30 ml katalysator i den i eksempel 7 beskrevne reaktor. Man sender igennem denne ved atmosfæretryk en gasformig strøm af luft og ethylen i forholdet 50 % - 50 % i 46 timer mellem 140°C og 161°C. Derpå tilsætter man under et tryk på 20 bar en gasformig blanding på 9000 liter i normaltilstanden pr. time og pr. liter katalysator bestående af 13 % ethylen, 5 % oxygen, 82 % nitrogen, hvortil er tilsat 35 ppb 1,2-dichlorethan. Ved 185°C ved en total omdannelsesgrad for ethylen på 5 % er selektiviteten med hensyn til ethylenoxyd 80 %.

EKSEMPEL 9

I en kolbe beregnet til faste stoffer og monteret på en rotationsfordamper anbringer man 42,5 g af bærestoffet NORTON SA 5239 (varemærke) med kornstørrelsen 0,64 mm (1/4 tomme). Man hæver temperaturen af fordamperens oliebad til 120°C og lader bærestoffet afgasse i 1 time under vakuum. I løbet af denne tid opløser man under omrøring 16,5 g sølvacetat i en blanding af 92 g vand og 18 g oxazol. Man tilsætter derpå dråbevis opløsningen til det under omrøring værende bærestof. Analyse efter termisk behandling analog med den i eksempel 7 beskrevne viser et sølvindhold i katalysatoren på 11,5 vægtprocent. Man anbringer 30 ml af katalysatoren i den i eksempel 7 beskrevne reaktor. Efter en aktiveringsforbehandling ved hjælp af en blanding luft-ethylen 50 % - 50 % i 48 timer mellem 162°C og 185°C udført ved atmosfæretryk tilsætter man under et tryk på 20 bar og en hastighed på 9000 liter i normaltilstanden pr. time og pr. liter katalysator de gasformige reaktionskomponenter i følgende mængdeforhold:

Ethylen 13 %, oxygen 5 %, nitrogen 82 % og 35 ppb 1,2-dichlorethan. Ved 228°C efter 50 timers drift er selektiviteten med hensyn til ethylenoxyd 77,8 % ved en total omdannelsesgrad for ethylen på 4,5 %.

5 EKSEMPEL 10

Man anbringer i en kolbe beregnet til faste stoffer monteret på en rotationsfordamper 36 g af bærestoffet CARBON-
RUNDON SAHT 96 (varemærke) med kornstørrelsen 0,64 mm (1/4 tomme). Idet
man går frem analogt med eksempel 9 fremstiller man en
10 katalysator, ved at man imprægnerer dette bærestof ved
hjælp af en forud filtreret opløsning af 14 g sølvacetat i 94 g oxazol. Analyse efter termisk behandling viser et sølvindhold i katalysatoren på 16 vægtprocent.

Man anbringer 30 ml af denne katalysator i en under
15 tryk arbejdende laboratoriereaktor, som består af et
rustfrit stålør 355 mm langt og med indre diameter
på 16 mm, som opvarmes af et bad af smeltede nitrater.
Reaktionskomponenterne, der tilsættes i bunden af
reaktoren, forvarmes i en porcelænsfyldning med høj-
20 den 42 mm. Gasblandingen ved indgangen til og ved
udgangen fra reaktoren analyseres ved hjælp af en an-
ordning analogt med den i eksempel 7 beskrevne.

Man fører gennem det katalysatorlag, der er anbragt
i reaktoren, en blanding luft-ethylen 50 % - 50 % ved
25 atmosfæretryk i 48 timer mellem 137°C og 155°C. Derpå
tilsætter man under et tryk på 20 bar 9000 liter i normaltilstanden pr. time og pr. liter katalysator af en
gasformig blanding indeholdende 13 % ethylen, 5 % oxygen,
82 % nitrogen og 35 ppb 1,2-dichlorethan. Ved
30 191°C er selektiviteten med hensyn til ethylenoxyd 77 %
ved en total omdannelsesgrad på 5 %.

EKSEMPEL 11

I en kolbe beregnet til faste stoffer anbragt på en rotationsfordamper og indeholdende 36 g af bærestoffet NORTON SA 5239 (varemærke) med kornstørrelsen 0,64 mm (1/4 tomme) tilsætter man en forud filtreret opløsning af 14 g sølvacetat i 126 g oxazol. Man afgasser det i væsken neddyppede bærestof ved stuetemperatur i 1 time og 30 minutter under vakuum. Man opvarmer fordamperens oliebad til 80°C og afdestillerer oxazolen under et tryk på 40 mm. Efter fuldstændig afdestillation af oxazolen tørrer man det imprægnerede bærestof og lader det derpå undergå en termisk behandling analog med den i eksempel 7 beskrevne. Analyse viser et sølvindhold på 15,8 vægtprocent i katalysatoren. Man anbringer 30 ml af denne i den i eksempel 10 beskrevne reaktor, og efter en aktiveringsbehandling udført ved atmosfæretryk med en strøm luft-ethylen 50 % - 50 % i 48 timer mellem 150°C og 168°C tilfører man under et tryk på 20 bar og en hastighed på 9000 liter i normaltilstanden pr. time og pr. liter katalysator en gasformig blanding indeholdende 13 % ethylen, 5 % oxygen, 82 % nitrogen og 35 ppb 1,2-dichlorethan. Ved 190°C er selektiviteten med hensyn til ethylenoxid 70 % ved en total omdannelsesgrad for ethylen på 4 %.

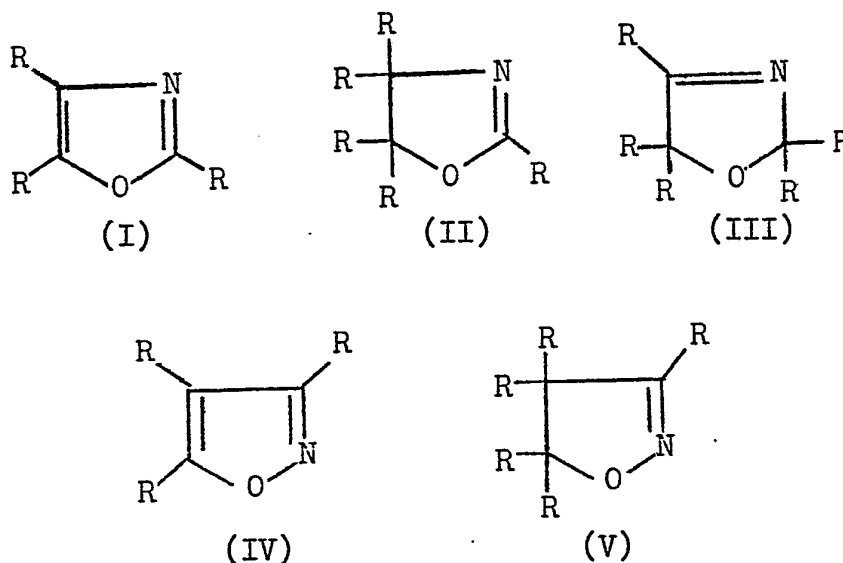
25 EKSEMPEL 12

I en kolbe beregnet til faste stoffer monteret på en rotationsfordamper anbringer man 42,5 g af bærestoffet NORTON SA 5239 (varemærke) med kornstørrelsen 0,64 mm (1/4 tomme). Man afgasser bærestoffet under samme betingelser, som beskrevet i eksempel 7. Man tilsætter dråbevis til dette bærestof en forud filtreret opløsning af 16,5 g sølvacetat i 112 g isoxazol og 27,1 g vand på en sådan måde, at isoxazolen og vandet afdestillerer efterhånden som disse stoffer tilsættes. Efter at man har

tilsat hele opløsningen, tørrer man det imprægnerede bærestof og underkaster det en termisk behandling under de i eksempel 7 beskrevne betingelser. Analyse viser et sølvindhold på 12,7 vægtprocent i katalysatoren. Man anbringer 30 ml af denne i den i eksempel 10 beskrevne reaktor, og efter en aktive-ringsbehandling udført ved atmosfæretryk med en strøm luft-ethylen 50 % - 50 % i 48 timer mellem 150°C og 195°C, tilfører man under et tryk på 20 bar og en hastighed på 9000 liter i normaltilstanden pr. time og pr. liter katalysator en gasformig blanding indeholdende 13 % ethylen, 5 % oxygen, 82 % nitrogen og 35 ppb 1,2-dichlorethan. Ved 217°C er selektiviteten med hensyn til ethylenoxid 75 % ved en total omdannelsesgrad for ethylen på 5 %.

P a t e n t k r a v :

1. Heterogene sølvkatalysatorer til brug ved fremstilling af ethylenoxid ved gasfaseoxidation af ethylen ved hjælp af oxygen eller en oxygenholdig gasblanding, hvilke katalysatorer er fremstillet ud fra opløsninger af organosølvforbindelser, som ved imprægnering er aflejret på ildfaste bærestoffer, hvorefter man ved varmebehandling af det imprægnerede bærestof har frigjort sølv i form af sølvkorn på bærestoffet, k e n d e t e g - n e t ved, at man som organosølvforbindelser har anvendt sølvsaltkomplekser af organiske eller uorganiske sølvsalte med oxazol- eller oxazolinforbindelser med de almene formler:



hvor R betegner et hydrogenatom, en C_1 - C_{10} alkylgruppe eller en phenylgruppe.

2. Katalysatorer ifølge krav 1, k e n d e t e g -
n e t ved, at man til dannelsen af sølvsaltkomplekset
5 har anvendt oxazol.

3. Katalysatorer ifølge krav 1, k e n d e t e g -
n e t ved, at man til dannelsen af sølvsaltkomplekset
har anvendt 2-oxazolin eller 3-oxazolin.

4. Katalysatorer ifølge krav 1, k e n d e t e g -
10 n e t ved, at man til dannelsen af sølvsaltkomplekset
har anvendt isoxazol.

5. Katalysatorer ifølge krav 1, k e n d e t e g -
n e t ved, at man til dannelsen af sølvsaltkomplekset
har anvendt 2-isoxazolin.

15 6. Katalysatorer ifølge ethvert af kravene 1-5,
k e n d e t e g n e t ved, at man til dannelsen af
sølvsaltkomplekset har anvendt de i kravene 1-5 anfør-
te kompleksdannende midler, som er substitueret med én

eller flere C_1 - C_{10} alkylgrupper og/eller med én eller flere phenylgrupper.

7. Katalysatorer ifølge ethvert af kravene 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at de er fremstillet ud fra en opløsning af en sølvforbindelse i et af de omtalte kompleksdannende midler.

8. Katalysatorer ifølge ethvert af kravene 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at de er fremstillet ud fra en opløsning af et af de omtalte organosølvkomplekser i opløsningsmidler, såsom vand, der eventuelt er gjort ammoniakalsk, nitriler, alkoholer, ketoner, lette glycoler og aminer.

9. Katalysatorer ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at man til den anvendte imprægneringsopløsning har tilsat et antal molekyler kompleksdannende middel svarende til mindst to gange det antal sølvatomer, der er taget i anvendelse.

10. Katalysatorer ifølge ethvert af kravene 7-9, k e n d e t e g n e t ved, at man i stedet for den anvendte sølvforbindelse har tilsat sølvoxid samt en mængde af den til forbindelsen svarende syre på mellem 100% og 125% af den støkiometriske mængde, der er nødvendig til den fuldstændige omdannelse af sølvoxidet til forbindelse.

11. Katalysatorer ifølge krav 10, k e n d e t e g n e t ved, at der i stedet for sølvoxid er anvendt et sølvcarboxylat indeholdende 1-10 carbonatomer og 1-2 syregrupper pr. molekyle.

12. Katalysatorer ifølge krav 11, k e n d e t e g n e t ved, at det anvendte sølvcarboxylat er sølvacetat.

13. Katalysatorer ifølge ethvert af kravene 1-12, k e n d e t e g n e t ved, at der ensartet fordelt over bærestoffets overflade forefindes sølvkorn af ensartet form og med en ækvivalent-diameter på 0,1-1 μm .
- 5 14. Katalysatorer ifølge ethvert af kravene 1-13, k e n d e t e g n e t ved, at de indeholder 5-25 vægt% sølv.
- 10 15. Katalysatorer ifølge ethvert af kravene 1-14, k e n d e t e g n e t ved, at man har anvendt bærestoffer af aluminiumoxid og siliciumoxid-aluminiumoxid med specifik overflade mindre end $1 \text{ m}^2/\text{g}$ og med tilsyneladende porøsitet på mindst 40 volumenprocent i hovedsagen dannet af porer med radius større end 0,25 μm .
- 15 16. Fremgangsmåde til fremstilling af ethylenoxid ved gasfaseoxidation af ethylen med oxygen eller med en oxygenholdig gasblanding, ved hvilken man anvender en heterogen sølvkatalysator, k e n d e t e g n e t ved, at man anvender en katalysator ifølge ethvert af kravene 1-15.