



⑫ A Terinzagelegging ⑪ 8501862

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 Werkwijze ter bereiding van een zilver-houdende katalysator.
- ⑤1 Int.Cl⁴.: B01J 23/66, C07D 301/10.
- ⑦1 Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.
- ⑦4 Gem.: Drs. O. Aalbers c.s.
Postbus 302
2501 CH 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8501862.
- ②2 Ingediend 28 juni 1985.
- ③2 - -
- ③3 - -
- ③1 - -
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 januari 1987.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

WERKWIJZE TER BEREIDING VAN EEN
ZILVER-HOUDENDE KATALYSATOR

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van een zilver-houdende katalysator, geschikt voor de bereiding van etheenoxide, op de bereide katalysator en op het gebruik van de katalysator bij de bereiding van etheenoxide en het aldus verkregen
5 etheenoxide.

Het is algemeen bekend, dat bij de bereiding van etheenoxide uit etheen een zilver-houdende katalysator wordt toegepast. Verwezen wordt bijvoorbeeld naar de Nederlandse octrooiaanvraag 7300162 en eveneens naar de daarin vermelde literatuur. Ten einde over
10 verbeterde zilverkatalysatoren te beschikken is jarenlang getracht de zilverkatalysatoren met behulp van promotoren te modificeren. Zo wordt bijvoorbeeld in de bovengenoemde Nederlandse octrooiaanvraag 7300162 een werkwijze beschreven, waarbij een zilverterbinding op een drager wordt aangebracht, waarna de aangebrachte zilverterbin-
15 ding wordt gereduceerd tot zilver en waarbij tevens een promotor in de vorm van kaliumoxide, rubidiumoxide of cesiumoxide of een mengsel daarvan op de drager aanwezig is. Commercieel beschikbare zilverkatalysatoren zijn bekend onder de handelsnaam Shell S809, S829 en S839.

20 Aanvraagster heeft nieuwe zilverkatalysatoren gevonden met een hogere selectiviteit.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van een zilver-houdende katalysator, geschikt voor de oxidatie van etheen tot etheenoxide, met het kenmerk, dat een zilverterbinding
25 en eventueel een promotor op een drager worden aangebracht, waarna de zilverterbinding wordt gereduceerd tot metallisch zilver, en waarbij de drager is bereid door een aluminiumverbinding te mengen met een zout van een metaal van Groep 1^A van het Periodiek Systeem en met een siliciumverbinding en door het verkregen mengsel te
30 calcineren.

7501632

Het behandelen van een aluminiumoxide met siliciumverbindingen ter verbetering van de mechanische en thermale eigenschappen van het aluminiumoxide is bekend uit de US octrooischriften 4,013,589 en 4,013,590. Het betreft hier niet de bereiding van alpha-
5 aluminiumoxide. In het US octrooischrift 4,392,988 wordt vermeld, dat geactiveerd aluminiumoxide in een siliconen vloeistof gedrenkt wordt, het aluminiumoxide afgescheiden en verhit wordt op een temperatuur tussen 350 °C en 1100 °C. Bij deze werkwijze wordt geen alpha-aluminiumoxide gevormd. In het US octrooischrift 4,379,134
10 wordt gewezen op het gebruik van siliciumdioxide en alkalimetaal-oxiden als vloeimiddelen, maar dit gebruik wordt direct afgekeurd, aangezien deze vloeimiddelen ongewenste onzuiverheden in aluminium-oxide zouden kunnen brengen. Het is verrassend, dat bij toepassing van met behulp van alkalimetalen en silicium gemodificeerde dragers
15 de zilverkatalysatoren een verhoogde selectiviteit bezitten, indien toegepast bij de bereiding van etheenoxide.

De aluminiumverbindingen kunnen bij voorkeur modificaties van aluminiumoxide zijn, die bij calcineren tussen 1200 °C en 1700 °C alpha-aluminiumoxide kunnen opleveren, zoals bijvoorbeeld gamma-
20 aluminiumoxide. Ook kan een gehydrateerd aluminiumoxide, zoals boehmiet, gebruikt worden dat bij calcinering tot 1100 °C gamma-aluminiumoxide en bij verdere calcinering bij temperaturen tussen 1200 °C en 1700 °C alpha-aluminiumoxide kan opleveren.

De zouten van metalen van Groep 1^A van het Periodiek Systeem
25 kunnen bijvoorbeeld fluoriden, nitraten, chloriden of sulfaten zijn, die met de aluminiumverbinding worden gemengd. Bij voorkeur worden lithium- of cesiumzouten gebruikt. De hoeveelheid zout van het alkalimetaal, dat met aluminiumverbinding wordt gemengd, wordt zodanig gekozen, dat de atoomverhouding metaal van Groep 1^A van het
30 Periodiek Systeem/Al ligt tussen 0,001 en 0,1.

De siliciumverbinding, welke eveneens met de aluminiumverbin-
ding wordt gemengd, is bijvoorbeeld siliciumdioxide, maar kan ook een hydrolyseerbare siliciumverbinding of een polysiloxaan zijn of kan door silylering worden aangebracht.

35 De hoeveelheid siliciumverbinding, die met de aluminium-

verbinding wordt gemengd, wordt zodanig gekozen dat de atoomverhouding Si/Al ligt tussen 0,1 en 0,5.

5 Ter bereiding van de gerede drager wordt bij voorkeur een aluminiumverbinding gemengd met water en een zout of hydroxide van een metaal van Groep I^A van het Periodiek Systeem en met een siliciumverbinding, het verkregen mengsel wordt geëxtrudeerd tot gevormde deeltjes, die vervolgens gecalcineerd worden. De calcineringsring kan in één of meer trappen verlopen, al naar gelang de keuze van het uitgangsmateriaal. In het algemeen wordt voldoende
10 water toegevoegd om het mengsel extrudeerbaar te maken. De verkregen extrudeerbare pasta wordt vervolgens in een extrusiepers geëxtrudeerd tot vormstukken. De aldus gevormde stukken worden verhit waarbij het nog aanwezige water wordt verdampt. De vaste stukjes worden gecalcineerd bij een temperatuur tussen 1200 °C en
15 1700 °C. Geschikte uitgangsmaterialen zijn poeders van gamma-aluminiumoxide, alpha-aluminiumoxide monohydraat, alpha-aluminiumoxide trihydraat en beta-aluminiumoxide monohydraat, welke tijdens de calcineringsring gesinterd worden, waarbij fusie van de poederdeeltjes optreedt.

20 Het werkzame katalysatoroppervlak kan variëren tussen 0,2 en 5 m²/g. Verder is gebleken, dat bij het gevormde materiaal het alkalimetaal (cesium) aan het oppervlak in een hogere concentratie voorkomt dan verwacht mag worden op grond van de ingewogen hoeveelheid alkalimetaal.

25 Ten einde een katalysator te bereiden wordt de gerede en gemodificeerde drager geïmpregneerd met een oplossing van een zilververbinding, voldoende om al naar gelang de keuze, 1 tot 25 gewichtsprocent zilver, berekend op het gewicht van de totale katalysator, op de drager aan te brengen, wordt de geïmpregneerde
30 drager gescheiden van de oplossing en de neergeslagen zilververbinding gereduceerd tot zilver.

Bij voorkeur wordt nog een promotor toegevoegd, bijvoorbeeld één of meer van de alkalimetalen kalium, rubidium of cesium. De promotoren kunnen vóór, tijdens of na de impregnatie met zilver-
35 verbinding op de drager worden aangebracht. De promotor kan even-

eens op de drager gebracht worden, nadat de zilververbinding al tot zilver gereduceerd is.

In het algemeen wordt de drager gemengd met een zilverzout of -complex bevattende oplossing in water, zodat de drager wordt
5 geïmpregneerd met die oplossing, waarna de drager wordt afgescheiden van de oplossing en vervolgens wordt gedroogd. De geïmpregneerde drager wordt vervolgens verhit tot een temperatuur tussen 100 °C en 400 °C, gedurende een tijd die nodig is om het zilverzout (complex) te ontleden en een fijn verdeelde laag metallisch zilver
10 te vormen, welke zich op de oppervlakken vasthecht. Een reducerend of inert gas kan tijdens de verhitting over de drager worden geleid.

Er zijn verschillende methoden bekend voor het toevoegen van het zilver. De drager kan worden geïmpregneerd met een waterige
15 oplossing van zilvernitraat, vervolgens worden gedroogd, waarna het zilvernitraat wordt gereduceerd met waterstof of hydrazine. De drager kan ook worden geïmpregneerd met een ammoniakale oplossing van zilveroxalaat of zilvercarbonaat, waarbij de afzetting van zilvermetaal wordt verkregen door het zout thermisch te ontleden.
20 Speciale oplossingen van een zilverzout met zekere solubiliseer- en reductiemiddelen, zoals combinaties van vicinale alkanolaminen, alkyldiaminen en ammonia, voldoen eveneens.

De hoeveelheid toegevoegde promotor ligt in het algemeen tussen 20 en 1000 gewichtsdelen alkalimetaal, zoals kalium, rubidium of cesium (als metaal) per miljoen gewichtsdelen totale
25 katalysator. In het bijzonder zijn 50 tot 300 gewichtsdelen alkalimetaal geschikt. Geschikte verbindingen om als uitgangsstof voor promotoren te dienen zijn bijvoorbeeld nitraten, oxalaten, carboxylzouten of hydroxiden. De meeste voorkeur geniet cesium als
30 promotor en het cesium wordt bij voorkeur als cesiumhydroxide of cesiumnitraat toegepast.

Er zijn uitstekende methodes bekend voor het toevoegen van de alkalimetalen waarbij deze tegelijk met het zilver kunnen worden
aangebracht. Geschikte alkalimetaalzouten zijn in het algemeen
35 zouten die oplosbaar zijn in de zilverafzettende vloeistoffase.

8501862

Behalve de hierboven genoemde kunnen nog worden genoemd nitrieten, chloriden, jodiden, bromiden, bicarbonaten, acetaten, tartraten, lactaten en isopropoxiden. Het gebruik van alkalimetaalzouten die met het in de oplossing aanwezige zilver reageren waardoor zilver-
5 zouten voortijdig uit een impregneeroplossing worden neergeslagen, dient echter vermeden te worden. Zo dient geen kaliumchloride te worden gebruikt bij impregneertechnieken waarin een waterige zilvernitraatoplossing wordt gebruikt, maar men kan dan kalium-
10 nitraat gebruiken. Kaliumchloride kan geschikt worden gebruikt bij een werkwijze waarbij een waterige oplossing van zilveramine-
complexen, waaruit geen zilverchloride zal neerslaan, wordt gebruikt.

Voorts kan men de op de drager afgezette hoeveelheid alkali-
metaal binnen zekere grenzen regelen door een gedeelte van het
15 alkalimetaal uit te wassen met bij voorkeur watervrij methanol of ethanol. Deze methode zal men achteraf toepassen indien men van mening is, dat de concentratie opgebracht alkalimetaal te hoog is. De temperaturen, contacttijden en het drogen met gassen kunnen worden geregeld. Er dient echter vermeden te worden dat sporen
20 alcohol in de drager achterblijven.

Een bij voorkeur toegepaste werkwijze bestaat daaruit, dat men de drager impregneert met een waterige oplossing die zowel alkali-
metaalzout als zilverzout bevat en waarbij de impregneeroplossing
is samengesteld uit een zilverzout van een carbonzuur, een orga-
25 nisch amine, een zout van kalium, rubidium of cesium en een waterig oplosmiddel. Zo kan bijvoorbeeld een kalium bevattende zilver-
oxalaatoplossing op twee manieren worden bereid. Zilveroxide kan in reactie worden gebracht met een mengsel van etheendiamine en
oxaalzuur, waardoor een oplossing wordt verkregen die een zilver-
30 oxalaatetheendiaminecomplex bevat, waaraan vervolgens een bepaalde hoeveelheid kalium en eventueel andere aminen zoals ethanolamine, wordt toegevoegd. Ook kan zilveroxalaat worden neergeslagen uit een
oplossing van kaliumoxalaat en zilvernitraat en daarna herhaalde-
lijk het verkregen zilveroxalaat worden gespoeld om de vasthech-
35 tende kaliumzouten te verwijderen, tot het gewenste kaliumgehalte

is verkregen. Het kalium bevattende zilveroxalaat wordt vervolgens
gesolubiliseerd met ammoniak en/of amine. Ook rubidium en cesium
bevattende oplossingen kunnen op deze manier bereid worden. Aldus
geïmpregneerde dragers worden vervolgens verhit tot een temperatuur
5 tussen 100 °C en 400 °C, bij voorkeur tussen 125 °C en 325°C.

Opgemerkt dient te worden, dat onafhankelijk van de aard van
het zilver in de oplossing vóór de neerslag op de drager, steeds
gesproken wordt over reductie tot (metallisch) zilver, terwijl ook
van ontleding bij verhitting sprake is. Het liefst spreekt men over
10 reductie omdat positief geladen Ag-ion wordt omgezet in metallisch
Ag. De reductietijden kunnen zonder meer aan de toegepaste uitgangs-
stoffen worden aangepast.

Zoals reeds hierboven is vermeld, wordt bij voorkeur een
promotor aan het zilver toegevoegd. De meeste voorkeur gaat uit
15 naar het gebruik van cesium als promotor, aangezien de selectivi-
teit tot etheenoxide de hoogste is vergeleken bij het gebruik van
kalium of rubidium als promotor.

Zoals verder reeds is vermeld heeft de drager een voorbehan-
deling ondergaan, welke deze drager nog meer geschikt maakt voor de
20 bereiding van een katalysator ter bereiding van etheenoxide uit
etheen. Het blijkt, dat indien reeds cesium en een silicium verbin-
ding tijdens de voorbehandeling aan de drager is toegevoegd, het
cesium bij voorkeur in de vorm van cesiumfluoride of cesiumnitraat,
de katalysator het meest geschikt is.

25 De zilverkatalysatoren bereid met behulp van de werkwijze
volgens de onderhavige uitvinding blijken bijzonder selectieve
katalysatoren te zijn voor de directe katalytische oxidatie van
etheen tot etheenoxide met behulp van moleculaire zuurstof. De
omstandigheden voor het uitvoeren van de oxidatiereactie in
30 aanwezigheid van de zilverkatalysatoren volgens de uitvinding komen
in grote lijnen overeen met die welke reeds in de literatuur zijn
beschreven. Dit betreft bijvoorbeeld geschikte temperaturen,
drukken, verblijftijden, verdunningsstoffen, zoals stikstof,
kooldioxide, stoom, argon, methaan of andere verzadigde kool-
35 waterstoffen, het al of niet aanwezig zijn van moderatief werkende

middelen om de katalytische werking in de hand te houden, bijvoorbeeld 1,2-dichloorethaan, vinylchloride of gechloreerde polyfenylverbindingen, de wenselijkheid om recirculatiebehandelingen dan wel achtereenvolgende omzettingen in verschillende
5 reactoren ter vergroting van de opbrengst aan etheenoxide toe te passen, alsmede eventuele andere bijzondere omstandigheden die kunnen worden gekozen bij werkwijzen voor de bereiding van etheenoxide. Gewoonlijk worden drukken toegepast variërend van ongeveer atmosferische druk tot ongeveer 35 bar. Hogere drukken zijn echter
10 geenszins uitgesloten. De als reactiecomponent toegepaste moleculaire zuurstof kan uit conventionele bronnen worden verkregen. De zuurstofvoeding kan in hoofdzaak bestaan uit betrekkelijk zuivere zuurstof, een geconcentreerde zuurstofstroom die bestaat uit een grote hoeveelheid zuurstof met kleinere hoeveelheden van één of
15 meer verdunningsmiddelen, zoals stikstof, argon, enz., of een andere zuurstof bevattende stroom, zoals lucht.

In een bij voorkeur gebezigde toepassing van de zilverkatalysatoren volgens de onderhavige uitvinding wordt etheenoxide bereid door een zuurstof bevattend gas dat is afgescheiden van lucht en
20 dat niet minder dan 95% zuurstof bevat, met etheen in aanraking te brengen in aanwezigheid van de onderhavige katalysatoren bij een temperatuur in het traject van 210 °C-285 °C en bij voorkeur van 225 °C-270 °C.

Bij de reactie van etheen met zuurstof tot etheenoxide is het
25 etheen in ten minste een dubbele moleculaire hoeveelheid aanwezig, maar de toegepaste hoeveelheid etheen is in het algemeen veel hoger. Daarom wordt de omzetting berekend aan de hand van de hoeveelheid omgezette zuurstof in de reactie en wij spreken derhalve van zuurstofconversie. Deze zuurstofconversie is afhankelijk
30 van de temperatuur van de reactie en is een maat voor de activiteit van de katalysator. De waarden T_{30} , T_{40} en T_{50} beduiden respectievelijk de temperaturen bij 30 mol%-ige, 40 mol%-ige en 50 mol%-ige omzetting van de zuurstof in de reactor. De temperaturen liggen in het algemeen bij een hogere omzetting hoger en zijn sterk afhankelijk
35 van de toegepaste katalysator en reactieomstandigheden. Naast deze

T-waarden treft men ook selectiviteitswaarden aan, waarmee aan-
gegeven wordt het molaire percentage etheenoxide in het verkregen
reactiemengsel. De selectiviteit wordt aangegeven als S_{30} , S_{40} of
 S_{50} , hetgeen betekent de selectiviteit bij respectievelijk 30, 40
5 of 50% zuurstofconversie.

Voorbeeld

0,89 g cesiumfluoride opgelost in 180 ml water werd gemengd
met 133,3 g Kaiser aluminiumoxide (26405) ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) en 27,8 g
siliciumdioxide (25 g droge stof) en het mengsel werd gedurende
10 10 minuten gekneet in een mastikator. De verkregen pasta werd
vervolgens geëxtrudeerd. De ontstane vormstukjes werden gedurende 3
uur gedroogd bij 120 °C en vervolgens bij steeds hogere temperatuur
gecalcineerd. Tot 500 °C werd eerst gecalcineerd bij een tempe-
ratuursverhoging van 200 °C/h, vervolgens werd gedurende 1 uur bij
15 500 °C gecalcineerd, waarna de temperatuur in 2 uur naar 1600 °C
gebracht werd. Tenslotte werd nog gedurende 6 uur bij 1600 °C
gecalcineerd. Het poriënvolume van de vormstukjes bedroeg
0,26 ml.g⁻¹ en de gemiddelde poriëndiameter 1,6 µm. De ingewogen
cesium/aluminium atoomverhouding bedroeg 0,003, terwijl de atoom-
20 verhouding cesium/aluminium aan het poriënoppervlak 0,015 bedroeg.
De silicium/aluminium atoom verhouding aan het poriënoppervlak
week slechts gering af van de ingewogen silicium/aluminium atoom-
verhouding. De verkregen vormstukjes werden geïmpregneerd met een
waterige oplossing van zilveroxalaat, waaraan cesiumhydroxide was
25 toegevoegd. Het impregneren werd uitgevoerd gedurende 10 minuten
onder vacuüm, waarna de vormstukjes werden afgescheiden van de
oplossing, en in een hete luchtstroom geplaatst bij een temperatuur
van 250-270 °C gedurende 10 minuten, ten einde het zilverzout in
zilver om te zetten. De waterige oplossing van zilveroxalaat was
30 een 28 gew%-ige Ag houdende waterige oplossing, waarbij het
zilveroxalaat gecomplexeerd was met ethyleendiamine en aan welke
oplossing cesiumhydroxide toegevoegd was. De aldus geïmpregneerde
vormstukjes bevatten na de hete lucht behandeling 13 gew% Ag
(berekend op totale katalysator) en 490 gewichtsdelen cesium per
35 miljoen gewichtsdelen totale katalysator.

3501802

De verkregen katalysator werd vervolgens gebruikt voor de bereiding van etheenoxide uit etheen en zuurstof. Een stalen cilindervormige reactor met een lengte van 40 cm en een doorsnede van 5 mm werd geheel gevuld met katalysatordeeltjes, welke ongeveer 1 mm groot waren. De reactor werd geplaatst in een bad, waarin zich siliciumoxide en aluminiumoxidedeeltjes in gefluïdiseerde toestand bevonden. Een gasmengsel met de volgende samenstelling werd door de reactor geleid: 30 mol% etheen, 8,5 mol% zuurstof, 7 mol% koolstofdioxide en 54,5 mol stikstof en 5,5 delen, per miljoen delen gas, vinylchloride als moderator. De doorvoersnelheid bedroeg 3300 $\text{l.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$. De druk bedroeg 15 bar en de temperatuur was afhankelijk van de ingestelde zuurstofconversie. De meetapparatuur was aangesloten op de reactor en op een computer, zodanig dat de conversie en de temperatuur nauwkeurig te regelen waren. Met behulp van gaschromatografie en massaspectrometrie werden de gehalten aan reactiecomponenten bepaald. De zuurstofconversie bedroeg 40%. De selectiviteit S_{40} bedroeg 81,3%.

Onder dezelfde reactieomstandigheden bedroeg de selectiviteit S_{40} van de standaard S839 katalysator 80,8%.

De activiteit van beide geteste katalysatoren was gelijk.

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze ter bereiding van een zilver-houdende katalysator, geschikt voor de oxidatie van etheen tot etheenoxide met het kenmerk, dat een zilververbinding en eventueel een promotor op een drager worden aangebracht, waarna de zilververbinding wordt geredu-
5 ceerd tot metallisch zilver, en waarbij de drager is bereid door een aluminiumverbinding te mengen met een zout of een hydroxide van een metaal van Groep 1^A van het Periodiek Systeem en met een siliciumverbinding en door het verkregen mengsel te calcineren.
2. Werkwijze volgens conclusie 1 met het kenmerk, dat de alumi-
10 numverbinding een aluminiumoxide of een hydraat van aluminiumoxide is.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2 met het kenmerk, dat de siliciumverbinding siliciumdioxide is.
4. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-3 met het
15 kenmerk, dat het zout een fluoride, chloride, nitraat of sulfaat is.
5. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-4 met het kenmerk, dat het metaal van Groep 1^A van het Periodiek Systeem cesium is.
- 20 6. Werkwijze volgens conclusie 4 of 5 met het kenmerk, dat cesiumfluoride of cesiumnitraat wordt toegepast.
7. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-6 met het kenmerk, dat de aluminiumverbinding wordt gemengd met een hoeveel-
heid zout of hydroxide zodanig dat de atoomverhouding van metaal
25 van Groep 1^A/Al ligt tussen 0,001 en 0,1.
8. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-7 met het kenmerk, dat de aluminiumverbinding wordt gemengd met een hoeveel-
heid siliciumverbinding zodanig dat de atoomverhouding Si/Al ligt
tussen 0,1 en 0,5.
- 30 9. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-8 met het kenmerk, dat de aluminiumverbinding boehmiet of gamma-aluminium-oxide is.

10. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-9 met het kenmerk, dat de aluminiumverbinding wordt gemengd met water, een zout of hydroxide van een metaal van Groep 1^A van het Periodiek Systeem en een siliciumverbinding, het verkregen mengsel wordt
5 geëxtrudeerd tot gevormde dragerdeeltjes, welke vervolgens gecalcineerd worden.
11. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-10 met het kenmerk, dat de drager wordt geïmpregneerd met een oplossing van een zilververbinding, voldoende om 1 tot 25 gewichtsprocent zilver,
10 berekend op het gewicht van de totale katalysator, op de drager aan te brengen, de geïmpregneerde drager wordt gescheiden van de oplossing en de neergeslagen zilververbinding wordt gereduceerd tot zilver.
12. Werkwijze volgens conclusie 11 met het kenmerk, dat naast de
15 zilververbinding welke op de drager wordt aangebracht, al of niet gelijktijdig voldoende van één of meer verbindingen van kalium, rubidium of cesium worden aangebracht om op de drager tussen 20 en 1000 gewichtsdelen alkalimetaal (gemeten als metaal) per miljoen gewichtsdelen totale katalysator af te zetten.
- 20 13. Katalysator bereid met behulp van de werkwijze volgens conclusies 1-12.
14. Werkwijze ter bereiding van etheenoxide door oxidatie van etheen in aanwezigheid van een zilver-houdende katalysator, met het kenmerk, dat de werkwijze wordt uitgevoerd in aanwezigheid van een
25 zilver-houdende katalysator bereid met behulp van de werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-12 of conclusie 13.
15. Etheenoxide bereid met behulp van de werkwijze volgens conclusie 14.