



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

240965

(11)

(B3)

/22/ Přihlášeno 28 06 83
/21/ PV 4790-83
/32/ /31//33/ Právo přednosti od 30 06 82
/P 32 24 322.7 a P 32 24 323.5/
Německá spolková republika

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 23/66,
C 07 D 301/10,
C 07 D 303/04

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) 14 08 87

(72) Autor vynálezu

REBSDAT SIEGFRIED dr., BURG, NEUÖTTING, MAYER SIGMUND ing.,
BURGKIRCHEN/ALZ; ALFRANSEDER JOSEF, HOFSCHELLERN, /NSR/

(73) Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT AM MAIN /NSR/

(54) Stříbrný katalyzátor a způsob jeho výroby

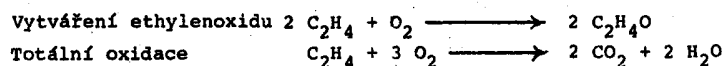
Nový stříbrný katalyzátor obsahuje hmotnostně 3 až 20 % stříbra a 0,003 až 0,05 % draslíku, rubidia, cesia nebo jejich směsi jakožto promotor na žáruvzdorném, porézním nosiči, přičemž se hmotnostní procenta vztahují vždy na hmotnost katalyzátoru a přičemž se celkové množství stříbra a promotoru nanáší na nosič v několika impregnačních stupních. Nových katalyzátorů se s výhodou používá pro výrobu ethylenoxidů.

Vynález se týká stříbrného katalyzátoru sestávajícího ze stříbra a promotoru a z porézního žáruvzdorného nosičového materiálu. Týká se také způsobu výroby tohoto katalyzátoru, kterého se používá pro výrobu ethylenoxidu oxidací ethylenu kyslíkem.

Ethylenoxid se velkoprovodně vyrábí přímou oxidací ethylenu kyslíkem v přítomnosti stříbrného katalyzátoru. Obecný popis tohoto způsobu je v publikaci Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, svazek 9, str. 432 až 471, John Wiley, London-NY, 1980.

Plyn, obsahující ethylen a kyslík, se zavádí nahoře do reaktoru. Reaktor sestává ze svazku několika tisíc trubek o délce 6 až 10 m. Plyn proudí přes katalyzátor, který je v trubkách, s výhodou při teplotě 200 až 300 °C a za tlaku 1 až 2 MPa, přičemž zreaguje 5 až 20 % použitého ethylenu.

Vedle vytváření ethylenoxidu se značná část ethylenu, totiž přibližně 25 %, oxiduje na oxid uhličitý a na vodu /totální oxidace/, jak je zřejmé z následujících rovnic:



K řízení teploty a k odvádění tepla je kolem trubek prostředí pro převod tepla, které odvádí uvolněné teplo z reaktoru. Reakční plyn, obsahující ethylenoxid a oxid uhličitý, opouští reaktor a zavádí se do zpracovatelské jednotky, kde se odděluje ethylenoxid a oxid uhličitý. Plyn, zbavený ethylenoxidu a oxidu uhličitého, se znovu obohacuje ethylenem a kyslíkem a opět se zavádí do reaktoru. Jde o kontinuální oběh s heterogenní katalýzou.

Jakožto katalyzátoru se používá stříbrného katalyzátoru na nosiči. Kvalita takového katalyzátoru se v podstatě charakterizuje jeho selektivitou, jeho aktivitou a jeho životností.

Selektivitou se rozumí molární procentové množství zreagovaného ethylenu na ethylenoxid.

Aktivita neboli účinnost se charakterizuje koncentrací ethylenoxidu při výstupu z reaktoru za jinak stejných podmínek /jako jsou například teplota, tlak, množství plynu, množství katalyzátoru/.

Čím vyšší je koncentrace ethylenoxidu, tím vyšší je aktivita. Nebo jinak řečeno, čím nižší je teplota k dosažení určité koncentrace ethylenoxidu, tím vyšší je aktivita katalyzátoru.

Vedle aktivity a selektivity je důležitou charakteristikou kvality katalyzátoru jeho životnost. Účinnost katalyzátoru se s postupující dobou použití zhoršuje, to znamená, že aktivita a selektivita stále klesají, takže v závislosti na rychlosti stárnutí se katalyzátor dříve nebo později musí vyměnit.

Taková výměna katalyzátoru je svízelná, drahá a je spojena se ztrátami materiálu. Starý katalyzátor se musí odstraňovat z několika tisíců trubek, z trubky po trubce a trubky se potom musí naplnit novým katalyzátorem.

Taková výměna probíhá několik týdnů a dochází při ní k odpovídajícím výrobním ztrátám. Starý katalyzátor se dále musí znova zpracovávat pro regeneraci stříbra. Přitom dochází nevyhnutelně ke ztrátám stříbra. Nosičového materiálu nelze opětne použít.

Také při výrobě nového stříbrného katalyzátoru dochází ke ztrátám stříbra. Musí se transportovat velká množství stříbra, stříbro se musí zajišťovat, zdaňovat a případně proclívat. Dobrý stříbrný katalyzátor pro výrobu ethylenoxidu přímou oxidací ethylenu kyslíkem by tedy měl mít po možnosti vysokou aktivitu a selektivitu a také vysokou životnost.

Výroba stříbrného katalyzátoru na nosiči je o sobě již dlouho známa. Stříbrné katalyzátory na nosiči se s výhodou vyrábějí tímto způsobem:

Nosičový materiál se napustí roztokem stříbrné soli. Napuštěný nosičový materiál se usuší, přičemž se vysráží stříbrná sůl na nosičovém materiálu.

Takto stříbrnou solí napuštěný nosičový materiál se podrobí podmínkám, za kterých dochází k rozkladu stříbrné soli, přičemž se vytváří elementární stříbro, které je na nosiči v jemně rozptýlené formě. Tento pochod může být čistě tepelný zahřátím na teplotu 170 až 400 °C nebo může probíhat za použití redukčních činidel, například formaldehydu.

Již dlouho je známo, že lze účinnost stříbrných katalyzátorů zlepšit takzvanými promotory. Jakožto promotory se označují takové chemické prvky, které přispívají ke zvýšení účinnosti katalyzátoru již v množstvích 10 až 1 000 mg/kg, vztaheno na množství stříbra. Jakožto obzvláště účinné promotory se osvědčily draslík, rubidium a cesium. Při jejich použití lze dosáhnout při dobré aktivitě selektivity přibližně 80 %.

Nověji se zjistilo, že při výrobě stříbrných katalyzátorů na nosiči s vysokou účinností má důležitý význam nejen promotor sám, ale také druh a způsob jeho nanášení na nosičový materiál, totiž chvíle jeho nanášení se zřetelem na nanášení stříbra. Přitom se zdá, že má určitý význam, kdy se provádí redukce nanesené sloučeniny stříbra na kovové stříbro.

Podle německé zveřejněné přihlášky vynálezu DOS číslo 24 48 449 by mělo být výhodné vyloučit na nosiči nejprve celé množství promotoru a potom celé množství stříbra, přičemž se následně provede redukce vyloučené sloučeniny stříbra na kovové stříbro. Na rozdíl od toho se podle německého zveřejněného patentového spisu DOS číslo 27 33 688 a 30 11 717 a podle britského patentového spisu číslo 20 02 252 doporučuje při výrobě stříbrného katalyzátoru na nosiči se zlepšenou účinností při první impregnaci nanášet veškeré množství stříbra a v následující druhé impregnaci veškeré množství promotoru, přičemž se redukce nanesené sloučeniny stříbra provádí po první impregnaci za zčásti zvláštních podmínek.

Vedle těchto obou dříve známých způsobů je dále znám způsob současného nanášení stříbra a promotoru na nosičový materiál. Tento způsob výroby nového stříbrného katalyzátoru se zvýšenou účinností je popsán v německé zveřejněné přihlášce vynálezu DOS číslo 23 00 512, 27 34 912, 29 51 969 a 29 51 970.

Z německé zveřejněné přihlášky vynálezu DOS číslo 23 00 512 známý stříbrný katalyzátor sestává ze hmotnostně 1,5 až 20 % stříbra a ze hmotnostně 0,001 až 0,05 % draslíku, rubidia a/nebo cesia jakožto promotoru na žáruvzdorném, porézním nosičovém materiálu, přičemž se hmotnostní procenta vztahují na hmotnost katalyzátoru /celkovou hmotnost katalyzátoru/ a přičemž se stříbro a promotor nanáší na nosič současně. Nanášení se provádí impregnací nosičového materiálu odpovídajícím impregnačním roztokem. Sloučenina stříbra na nosiči se tepelně převádí /redukuje/ na kovové stříbro.

Tento stříbrný katalyzátor má na základě použitého draslíku, rubidia a cesia jakožto promotorů poměrně dobrou selektivitu. Přesto se prováděly další pokusy ještě k dalšímu zvýšení selektivity a ke zlepšení i dalších důležitých vlastností, jako například aktivity a životnosti při způsobu současného vylučování těchto promotorů se stříbrem na nosičovém materiálu.

Za tímto účelem se podle německé zveřejněné přihlášky vynálezu číslo 27 34 912 a 29 51 969 používá zvláštního způsobu impregnace a podle uvedené německé zveřejněné přihlášky vynálezu DOS číslo 29 51 970 se impregnovaný a aktivovaný katalyzátor zpracovává v mlýnu k odstranění hmotnostně 1 až 10 % jeho povrchu, čímž se má také dosáhnout dlouhé životnosti.

Konečně je známa řada publikací, například německé zveřejněné přihlášky vynálezu DOS číslo 24 54 972, 26 40 540, 27 23 918, 28 19 595 a 28 20 170, kde se uvádí, že se získají

nové stříbrné katalyzátory na nosiči s vysokou účinností, jestliže se kromě stříbra na nosičový materiál nanáší více speciálních promotorových kovů, přičemž je lhostejno, v jakém sledu se stříbro a promotor na nosičovém materiálu vylučují.

Známy stav techniky, týkající se způsobu nanášení stříbra a promotoru na nosičový materiál, a redukce nanesené sloučeniny stříbra na kovové stříbro, ukazuje, že jsou známy již četné způsoby, které by měly vést k účinným stříbrným katalyzátorům na nosiči.

Je však stále potřeba vyvíjet nové stříbrné katalyzátory na nosiči s dobrými vlastnostmi, zvláště stříbrné katalyzátory, které mají vysokou aktivitu, selektivitu a životnost, jelikož známé výrobní postupy vyžadují zčásti speciální impregnační postupy, speciální způsoby redukce a/nebo dodatečné speciální zpracování hotového katalyzátoru.

Nyní se s překvapením zjistilo, že se mohou získat stříbrné katalyzátory na nosiči s vysokou aktivitou, selektivitou a životností, jestliže se současné nanášení stříbra a promotoru v potřebných množstvích na nosičový materiál neprovádí najednou, nýbrž ve dvou stupních, přičemž se v každém stupni na nosič nanáší zcela určité dílčí množství stříbra a promotoru.

Nebylo lze očekávat, že právě při této variantě současného nanášení stříbra a promotoru se dosáhne tak vysoké účinnosti, jelikož se podle německé zveřejněné přihlášky vynálezu DOS číslo 29 51 970 opakovaně impregnaci nosiče za použití odpovídajících impregnačních roztoků k současnému nanášení potřebného množství stříbra a promotoru nepřičítá žádný význam a údajně se zvýšení účinnosti katalyzátoru může dosáhnout jen při tam popsaném dodatečném zpracování katalyzátoru k odstranění jeho povrchové vrstvy.

Dále se zjistilo, že se stříbrné katalyzátory s vysokou aktivitou, selektivitou a životností mohou získat také tehdy, jestliže se nanášení stříbra, draslíku, rubidia a/nebo cesia jakožto promotorů na nosičový materiál provádí tak, že se nanese nejdříve veškeré množství stříbra a jen část veškerého množství promotoru a pak se nanese zbytkové množství /z celkového množství promotoru/.

Stříbrný katalyzátor podle vynálezu sestává hmotnostně z 3 až 20 % stříbra a z 0,003 až 0,05 % draslíku, rubidia a/nebo cesia jakožto promotoru na žáruvzdorném porézním nosiči, přičemž se hmotnostní procenta vždy vztahují na hmotnost katalyzátoru /hmotnost hotového katalyzátoru nebo celkovou hmotnost katalyzátoru, přičemž se stříbro a promotor nanáší na materiál nosiče použitím impregnačního roztoku a nanesená sloučenina stříbra se redukuje na kovové stříbro a je vyznačený tím, že se nanášení stříbra a redukce provádějí jedním z dále uvedených způsobů:

- a/ nanáší se současně hmotnostně 55 až 85 % celkového množství stříbra a 15 až 45 % celkového množství promotoru v prvním impregnačním stupni
- b/ suší se produkt získaný podle odstavce a/
- c/ současně se nanáší zbytek celkového množství stříbra a promotoru na produkt získaný podle odstavce b/ ve druhém impregnačním stupni a
- d/ zahřívá se produkt získaný podle odstavce c/ k redukci nanesené sloučeniny stříbra na kovové stříbro nebo
- a'/ současně nebo následně se nanáší celkové množství stříbra a hmotnostně 15 až 45 % celkového množství promotoru v jednom nebo případně ve dvou impregnačních stupních,
- b'/ zahřívá se produkt získaný podle odstavce a'/ k redukci nanesené sloučeniny stříbra na kovové stříbro,
- c'/ nanáší se zbytek celkového množství promotoru na produkt získaný podle odstavce b'/ v dalším impregnačním stupni a
- d'/ suší se produkt získaný podle odstavce c'/.

Způsob podle vynálezu pro výrobu stříbrného katalyzátoru, při kterém se stříbro a promotor nanáší na materiál nosiče za použití impregnačního roztoku a nanesená sloučenina

stříbra se redukuje na kovové stříbro, je vyznačený tím, že se postupuje jedním z těchto způsobů:

- a/ současně se nanáší hmotnostně 55 až 85 % celkového množství stříbra a 15 až 45 % celkového množství promotoru v prvním impregnačním stupni,
- b/ produkt získaný podle odstavce a/ se usuší,
- c/ současně se nanáší zbytek celkového množství stříbra a celkového množství promotoru na produkt získaný podle odstavce b/,
- d/ zahřívá se produkt získaný podle odstavce c/ k redukci nanesené sloučeniny stříbra na kovové stříbro, nebo
- a'/ současně nebo postupně se nanáší celkové množství stříbra a hmotnostně 15 až 45 % celkového množství promotoru v jednom nebo případně ve dvou impregnačních stupních,
- b'/ zahřívá se produkt, získaný podle odstavce a'/ k redukci nanesené sloučeniny stříbra na kovové stříbro,
- c'/ nanáší se zbytek celkového množství promotoru na produkt získaný podle odstavce b'/ v dalším impregnačním stupni,
- d'/ usuší se produkt získaný podle odstavce c'/.

Množství stříbra je s výhodou hmotnostně 7 až 14 % a množství promotoru je s výhodou 0,008 až 0,035 %, vždy vztaženo na hmotnost katalyzátoru. Promotorem je s výhodou cesium.

Při prvním způsobu podle vynálezu se ve stupni a/ nanáší s výhodou hmotnostně 60 až 75 % celkového množství stříbra a 25 až 40 % celkového množství promotoru a ve stupni c/ se nanáší zbytek celkového množství stříbra a celkového množství promotoru. Při druhém způsobu podle vynálezu se ve stupni a'/ nanáší s výhodou hmotnostně 20 až 35 % celkového množství promotoru.

Jakožto nosičový materiál stříbrných katalyzátorů podle vynálezu přicházejí v úvahu běžné, obchodně dostupné, žáruvzdorné a porézní materiály. Jsou to materiály, které jsou inertní také v přítomnosti reakčních podmínek při oxidaci ethylenu a k chemickým sloučeninám při této oxidační reakci.

Nosičový materiál pro výrobu stříbrných katalyzátorů podle vynálezu nemá rozhodujícího významu, vhodnými nosiči jsou například uhlí, korund, karbid křemíku, oxid křemičitý, oxid hlinitý a směsi oxidu hlinitého a oxidu křemičitého.

Výhodným je alfa oxid hlinitý, jelikož má ve velké míře rovnoměrný průměr pórů. Má specifický povrch 0,1 až 1 m²/g, s výhodou 0,2 až 0,6 m²/g /měřeno známým způsobem B.E.T./, specifický objem pórů 0,1 až 1 cm³/g, s výhodou 0,2 až 0,6 cm³/g /měřeno známým způsobem adsorpce rtuti nebo vody/, zdánlivou porozitu objemově 20 až 70 %, s výhodou objemově 40 až 60 % /měřeno známým způsobem adsorpce rtuti nebo vody/, střední průměr pórů 0,3 až 15 mikrometrů, s výhodou 1 až 10 mikrometrů a procentuální podíl pórů s průměrem 0,03 až 10 mikrometrů alespoň hmotnostně 50 % /průměr pórů a rozdělení průměru pórů se zjišťují, jak je známo, ze specifického povrchu a zdánlivé porozity/.

Materiál nosiče se používá s výhodou ve formě granulátu, kuliček, prstenců, palet a podobných tvarů. Jakožto příklady výhodného alfa oxidu hlinitého nebo materiálu obsahujícího alfa oxid hlinitý se uvádějí produkty společnosti Norton Company obchodního označení SA 5551 a SA 5552 nebo produkt společnosti United Catalyst obchodního typu SAHM.

Nanášení stříbra a promotoru na materiál nosiče se při způsobu podle vynálezu provádí o sobě známými způsoby impregnace. Materiál nosiče se uvádí do styku s roztoky, s výhodou se napouští máčením, přičemž roztoky sestávají z rozpouštědla a z dostatečného množství sloučeniny stříbra a/nebo sloučeniny promotoru pro vyloučení stříbra a promotoru, načež se nosičový materiál oddělí od nadbytku roztoku a usuší se.

Podle prvního způsobu podle vynálezu se materiál nosiče nejdříve impregnuje tak, že se do něj nanáší hmotnostně 55 až 85 %, s výhodou 60 až 75 % celkového množství stříbra a 15 až

45 %, s výhodou 25 až 40 % celkového množství promotoru. Po této první impregnaci se na usušený materiál nosiče při druhé impregnaci nanáší zbytek /vždy z celkového množství/ stříbra a promotoru. Roztoky pro oba impregnační stupně podle vynálezu proto sestávají v podstatě z rozpouštědla a z dostatečného množství sloučeniny stříbra a sloučeniny promotoru.

Podle druhého způsobu podle vynálezu se materiál nosiče při stupni a' impregnuje tak, že se nanáší celkové množství stříbra, ale jen hmotnostně 15 až 45 % celkového množství promotoru, s výhodou hmotnostně 20 až 35 % celkového množství promotoru.

Toho se může dosáhnout tím, že se nosičový materiál impregnuje nejdříve roztokem alespoň jedné sloučeniny stříbra a pak roztokem alespoň jednoho promotoru /varianta 1/ nebo roztokem, který obsahuje zároveň alespoň jednu sloučeninu stříbra a alespoň jednu sloučeninu promotoru /současné vylučování sloučeniny stříbra a promotoru, varianta 2/.

Roztoky pro impregnační stupeň a' sestávají tudíž v podstatě z rozpouštědla a vždy z dostatečného množství sloučeniny stříbra a sloučeniny promotoru. Z obou variant stupně a' je výhodou současné nanášení sloučeniny stříbra a sloučeniny promotoru. Vždy podle použitého nosičového materiálu mohou být účelně použitelné koncentrace sloučeniny stříbra a promotoru v roztocích stanoveny předběžnou zkouškou a analytickým stanovením množství skutečně vysrážené sloučeniny; je to rychlé a snadné.

Impregnace se mohou provádět o sobě známými způsoby. S výhodou se provádějí tak, že se nosičový materiál napouští /máčí nebo přelévá/ impregnačním roztokem v nádobě přičemž roztok pronikne absorpcí a/nebo kapilárním působením do pórů nosičového materiálu a vyloučí se sloučeniny stříbra a promotoru.

Nadbytek impregnačního roztoku se pak oddělí /například odlitím, odkapáním, odfiltráním nebo odstředěním/, načež se plně napuštěný nosičový materiál usuší. Množství impregnačního roztoku se obecně volí tak, aby existoval objemový nadbytek impregnačního roztoku se zřetelem na objem impregnovaného nosičového materiálu.

Obecně se používá 0,5 až třináásobku, s výhodou 1 až dvounásobku objemu impregnačního kapaliny, vztaženo na objem nosičového materiálu. Doba impregnace, to znamená čas, po který zůstává materiál nosiče ve styku s impregnační kapalinou, se volí přirozeně tak, aby se na neslo potřebné množství k vyloučení sloučeniny stříbra a sloučeniny promotoru na nosič.

Tato doba je obecně 5 až 60 minut a závisí zvláště na koncentraci sloučeniny stříbra a sloučeniny promotoru v impregnačním roztoku, na použitém nosičovém materiálu a na jeho své schopnosti.

Při impregnaci používaná teplota může kolísat v širokých hranicích. Obecně se impregnace provádí za teploty místnosti. K urychlení impregnace se také může použít vyšších teplot. Impregnační teplota je tedy zpravidla 15 až 80 °C, s výhodou 20 až 50 °C. Impregnace se zpravidla provádí za atmosférického tlaku.

Sušení produktů získaných impregnací /impregnovaného nosičového materiálu/ se provádí obecně při teplotě 20 až 150 °C, s výhodou při teplotě 50 až 120 °C. Odpaření rozpouštědla je možné například v liskových sušičkách, v otáčivých trubkových sušárnách nebo vedením horkých inertních plynů, jako je dusík a/nebo oxid uhličitý. Teplota se řídí přirozeně teplotou varu rozpouštědla použitého a impregnační kapaliny.

Redukce na nosičovém materiálu vyloučené sloučeniny stříbra na kovové stříbro se provádí zahříváním. K tepelné redukci sloučeniny stříbra na kovové stříbro je obecně zapotřebí teploty 170 až 400 °C, s výhodou 200 až 350 °C.

Zahřívání na tuto teplotu je možné například v liskové sušičce, v otáčivé trubkové su-

šárně, v elektricky vyhřívané troubě nebo vedením inertních plynů zahřátých na odpovídající teplotu, například vzduchu, dusíku, oxidu uhličitého nebo jejich směsi. Převedení sloučeniny stříbra na kovové stříbro je také možné přehřátou vodní párou. Při uvedené teplotě je potřebná doba zahřívání obecně 0,2 až 5 hodin, s výhodou má být 0,3 hodin až 1 hodinu.

Rozložením sloučeniny stříbra se vytváří pevně přilnutá sraženina kovových částic stříbra na nosičovém materiálu /sloučeniny promotoru se neredukují na odpovídající kov, alkalické kovy draslík, rubidium a cesium jsou tedy v podstatě ve formě svých kationtů a nikoliv ve formě volných kovů/. Stříbro /částice stříbra/ jsou zpravidla ve formě pevně přilnutých, v podstatě rovnoměrně rozdělených, nesouvisejících oddělených částic o průměru menším než 1,5 mikrometrů, Obecně mají tyto částice stříbra průměr 0,1 až 1 mikrometr a střední průměr 0,2 až 0,7 mikrometrů.

Následně se uvádějí vhodné sloučeniny stříbra, komplexotvorných látek stříbra, sloučenin promotorů a vhodná rozpouštědla, jakož také účelné impregnační roztoky.

Jakožto sloučenin stříbra se s výhodou používá stříbrných solí. Vhodnými anorganickými solemi jsou například dusičnan a uhličitán stříbrný. Vhodnými organickými solemi jsou například soli jednosytných nebo několikasytných karboxylových kyselin a hydroxykarboxylových kyselin s až 6 atomy uhlíku, jako je acetát, laktát a oxalát stříbra. Sloučeniny stříbra jsou rozpustné ve vodě a za tepla jsou rozložitelné na kovové stříbro.

Je výhodné používat komplexotvorných látek pro stříbro ke zvýšení rozpustnosti sloučenin stříbra. Takovými komplexotvornými látkami jsou, jak známo, amoniak, aminokyseliny a/nebo aminy, jako alkyldiaminy s 2 až 4 atomy uhlíku, například ethylendiamin, alkanolaminy s 2 až 4 atomy uhlíku, například ethanolamin, monoalkylaminy, dialkylaminy a trialkylaminy s 1 až 4 atomy uhlíku /v alkylovém podílu/, například methylamin, isopropylamin, isobutylamin a sekundární butylamin a polyaminy.

Z uvedených komplexotvorných látek jsou výhodnými alkylaminy, zvláště monoalkylaminy s 1 až 4 atomy uhlíku. Komplexotvorných látek se používá v dostatečném množství k převedení sloučeniny stříbra kvantitativně na aminokomplex stříbra. K tomu je zpravidla zapotřebí nepatrný molární nadbytek aminoskupin. Jelikož kationt stříbra váže dvě aminoskupiny, je zapotřebí používat alespoň 2 aminoskupin na mol kationtu stříbra.

Jakožto promotorové sloučeniny jsou vhodné soli, hydroxidy a oxidy jmenovaných kovů draslík, rubidium a cesium. Soli jsou výhodné, přičemž aniont soli nemá rozhodujícího významu.

Jakožto anorganické soli se uvádějí dusičnan, chlorid, uhličitán a fosforečnan. Jakožto organické soli se uvádějí soli jednosytných a několikasytných karboxylových a hydroxykarboxylových kyselin s 1 až 6 atomy uhlíku, například formiát, acetát, oxalát, citrát a laktát. Sloučeniny promotoru jsou stejně tak jako sloučeniny stříbra rozpustné ve vodě.

Vhodnými rozpouštědly pro sloučeniny stříbra a promotoru jsou voda, alifatické alkoholy s 1 až 5 atomy uhlíku, s výhodou s 1 až 3 atomy uhlíku, jako je methanol, ethanol, propanol a isopropanol, alifatické ketony s 3 až 5 atomy uhlíku, jako je aceton, alifatické a cyklické ethery, jako jsou dietylexer, methylethylether, dipropylether a dioxan, estery, jako jsou methylacetát a ethylacetát, amidy kyselin například dimethylformamid a nitrily, jako acetonitril a jejich směsi.

V případě přítomnosti sloučenin stříbra a sloučenin stříbra a promotoru je výhodným rozpouštědlem voda a v případě přítomnosti samotné sloučeniny promotoru jsou výhodnými rozpouštědly alifatické alkoholy s 1 až 3 atomy uhlíku /popřípadě s malým množstvím vody jakožto zprostředkovače rozpouštění/.

Pro stupeň a/ způsobu výroby katalyzátoru podle vynálezu sestává impregnační roztok v podstatě /1/ z /ve vodě rozpustné a teplem rozložitelné/ soli stříbra, obsažené v množství hmotnostně 30 až 40 %, /2/ z alespoň jedné /ve vodě rozpustné/ sloučeniny promotoru, s výhodou ze soli cesia, obsažené v množství hmotnostně 0,02 až 0,04 %, /3/ z vody ve množství hmotnostně 20 až 30 % a /4/ z monoalkylaminu s 1 až 4 atomy uhlíku jakožto komplexotvorné látky pro sůl stříbra v množství hmotnostně 30 až 40 %, vztaženo vždy na hmotnost roztoku.

Pro stupeň c/ sestává impregnační roztok v podstatě /1/ z /ve vodě rozpustné a teplem rozpokožitelné/ soli stříbra, obsažené v hmotnostním množství 30 až 40 %, /2/ z alespoň jedné /ve vodě rozpustné/ soli promotoru, s výhodou soli cesia, obsažené v hmotnostním množství 0,045 až 0,07 %, /3/ z hmotnostně 20 až 30 % vody a /4/ z monoalkylaminu s 1 až 4 atomy uhlíku jakožto komplexotvorné látky pro stříbrnou sůl, obsažené ve hmotnostním množství 30 až 40 %, vztaženo vždy na hmotnost roztoku. /Rozumí se samo sebou, že skutečná koncentrace soli stříbra a soli promotoru se řídí množstvím stříbra a promotoru, které se má na nosičový materiál nanést./ Není důležité sušit produkt získaný podle odstavce c/ před prováděním způsobu podle odstavce d/. K odpaření rozpouštědla dochází při zahřívání na redukční teplotu při stupni podle odstavce d/.

Pro stupeň podle odstavce a' / způsobu výroby katalyzátoru podle vynálezu se účelně používá následujících impregnačních roztoků: Roztok pro nanášení stříbra na nosičový materiál podle varianty 1 sestává v podstatě /1/ z /ve vodě rozpustné a teplem rozložitelné/ soli stříbra, obsažené ve hmotnostním množství 30 až 40 %, /2/ z hmotnostně 20 až 30 % vody a /3/ z monoalkylaminu s 1 až 4 atomy uhlíku jakožto komplexotvorné látky pro stříbrnou sůl, obsažené ve hmotnostním množství 30 až 40 %; roztok pro nanášení promotoru podle varianty 1 sestává v podstatě /1/ z alespoň jedné /ve vodě rozpustné a/nebo v alkoholu rozpustné/ soli promotoru, s výhodou ze soli cesia, obsažené ve hmotnostním množství 0,01 až 0,03 %, /2/ z hmotnostně 0 až 5 % vody a /3/ z alifatického alkoholu s 1 až 3 atomy uhlíku v množství doplňujícím roztok na hmotnostně 100 %; roztok k současnému nanášení sloučeniny stříbra a promotoru podle varianty 2 způsobu podle odstavce a' / sestává v podstatě /1/ z /ve vodě rozpustné a teplem rozložitelné/ soli stříbra, obsažené ve hmotnostním množství 30 až 40 %, /2/ z alespoň jedné /ve vodě rozpustné/ soli promotoru, s výhodou ze soli cesia, obsažené ve hmotnostním množství 0,01 až 0,03 %, /3/ ze hmotnostně 20 až 30 % vody a /4/ z monoalkylaminu s 1 až 4 atomy uhlíku jakožto komplexotvorné látky pro stříbrnou sůl, obsažené ve hmotnostním množství 30 až 40 %, vztaženo vždy na hmotnost roztoku.

Účelný impregnační roztok pro způsob podle odstavce c' / sestává v podstatě /1/ z alespoň jedné /ve vodě a/nebo v alkoholu rozpustné/ soli promotoru, s výhodou ze soli cesia, obsažené ve hmotnostním množství 0,04 až 0,08 %, /2/ ze hmotnostně 0 až 5 % vody a /3/ z alifatického alkoholu s 1 až 3 atomy uhlíku doplňujícího roztok na 100 %, přičemž se procenta vždy vztažují na hmotnost roztoku. /Rozumí se samo sebou, že se skutečná koncentrace soli stříbra a soli promotoru v impregnačních roztocích řídí množstvím stříbra a promotoru, které se má nanést na nosičový materiál./

Při variantě 1. stupně a' / se účelně provádí mezisušení, to znamená, že se po impregnaci roztokem sloučeniny stříbra a před impregnací sloučeninou promotoru provádí sušení. Není důležité sušit produkt získaný podle odstavce a' / před zpracováním způsobem podle odstavce b' /. Odpaření rozpouštědla z nosičového materiálu může se totiž provádět také při stupni b' /, při kterém se ostatně provádí zahřívání na vyšší teploty.

Při druhém způsobu podle vynálezu se v mnoha případech ukázalo jako výhodné stříbrný katalyzátor, získaný podle stupňů a' / až d' / podrobovat praní, při kterém se katalyzátor uvádí do styku s rozpouštědlem, ve kterém je rozpustná sloučenina promotoru, nanesená na nosič.

Praní se provádí především tehdy, jestliže hotový katalyzátor obsahuje příliš velké množství promotoru. Praním je totiž možné jednoduše odstranit nadbytečné množství promotoru.

Praní se také může provádět proto, aby se jednoduše a rychle dosáhlo určité, optimální koncentrace alkalického kovu v hotovém katalyzátoru.

Jakožto prací kapalinu se s výhodou používá vody, alifatických alkoholů s 1 až 4 atomy uhlíku nebo jejich směsí. Obzvláště výhodná prací kapalina sestává z methanolu, ethanolu, propanolu a/nebo isopropanolu a z vody v množství hmotnostně 0 až 20 %, vztaženo na hmotnost prací kapalinu.

Praní samo se může provádět o sobě známým způsobem, přičemž se katalyzátor uvádí do styku s prací kapalinou a pak se od ní oddělí a usuší se. Výhodně se praní provádí tak, že se katalyzátor nasype do nádoby obsahující prací kapalinu a pak se od ní oddělí odstředěním, odfiltrováním, odsátím na nuči nebo jednoduchým slitím /oddekantováním/.

Doba, po kterou se katalyzátor ponechává ve styku s prací kapalinou, není sama o sobě rozhodující. Závisí především na množství promotorové sloučeniny, které se má rozpustit, a obecně je 0,2 až 20 minut, s výhodou 0,5 až 5 minut.

Zpravidla stačí provést jedno praní. Může však být výhodné provádět postupné praní, při kterém se katalyzátor propírá dvakrát až pětkrát, účelně dvakrát až třikrát, přičemž se s výhodou vždy používá čerstvé /nové, dosud nepoužité/ prací kapalinu.

Množství prací kapalinu /pro jedno praní nebo pro opakované praní/ se řídí množstvím katalyzátoru a přirozeně se odměřuje tak, aby byl katalyzátor popřípadě za míchání ve styku s kapalinou. Účelně je toto množství /objemově/ asi třetinou množství katalyzátoru /objemového množství/, s výhodou se prací kapalinu používá v množství 1 až 3násobku se zřetelem na množství katalyzátoru.

Teplota a tlak nemají při praní rozhodujícího významu; praní se může provádět bez tlaku nebo pod tlakem. Obecně se praní provádí při teplotě 15 až 80 °C, s výhodou při teplotě 20 až 50 °C.

Praný katalyzátor se může sušit například pomocí inertního plynu, jako dusíku, oxidu uhličitého, vzduchu nebo jejich směsi a/nebo zahříváním katalyzátoru, přičemž se k urychlení sušení může pracovat pod tlakem.

Teplota, při které se sušení provádí, nemá rozhodujícího významu. Řídí se účelně teplotou varu použité prací kapalinu. Účelně je teplota sušení 20 až 150 °C, s výhodou se sušení provádí při teplotě 50 až 120 °C.

V případě stříbrného katalyzátoru podle vynálezu je stříbro naneseno na vnitřním a venkovním povrchu nosičového materiálu v podstatě rovnoměrně. Naproti tomu alkalický kov /sloučenina alkalického kovu/ je rozdělena nerovnoměrně.

Ve venkovních vrstvách nosičového tělesa je vyšší koncentrace promotoru než ve vnitřních vrstvách. Promotor je tedy ve formě takového koncentračního spádu, že na každém nosičovém tělese je na vnějšku vyšší koncentrace promotoru než ve vnitřku.

Stříbrný katalyzátor podle vynálezu má vysokou aktivitu a selektivitu a dlouhou životnost. Na základě své dlouhé životnosti má vysokou účinnost po poměrně dlouhou dobu použití. To je spojeno s výhodou, že při použití stříbrného katalyzátoru podle vynálezu je jeho výměna nebo regenerace nutná teprve po poměrně dlouhé době použití.

Způsob výroby stříbrného katalyzátoru podle vynálezu je jednoduše a snadno proveditelný. Nezahrnuje žádné komplikované nebo nákladné operace a není zapotřebí ani nějakých zvláštních impregnačních roztoků.

Podmínky při použití katalyzátoru podle vynálezu, jako jsou teplota, tlak, doba prodlení, ředidla, brzdicí látky k řízení katalytické oxidace ethylenu kyslíkem, recyklování, technická opatření ke zvýšení výtěžku ethylenoxidu a podobné faktory, jsou o sobě známy.

Reakční teplota je obecně 150 až 400 °C, s výhodou 200 až 300 °C, reakční tlak 0,15 až 3 MPa, s výhodou 1 až 2 MPa. Použitá nástřiková směs obsahuje obecně molové 5 až 30 % ethyleny, 3 až 15 % kyslíku a jako zbytek inertní plyny, jako je dusík, oxid uhličitý, vodní pára, methan, ethan, argon a jako jsou podobné plyny, jakož také vinylchlorid, 1,2-dichlor-ethan a podobné látky jako brzdicí látky. Z reakčního produktu se ethylenoxid izoluje o sobě známým způsobem a plynná směs se případně, jak je známo, čistí a znovu zpracovává.

Při výhodném použití stříbrného katalyzátoru podle vynálezu se ethylenoxid vyrábí oxidací ethyleny plynou směsí obsahující hmotnostně přibližně 8,5 % kyslíku při teplotě 200 až 270 °C v přítomnosti nového stříbrného katalyzátoru.

Vynález blíže objasňují následující příklady praktického provedení. Příklady 1 až 4 se týkají prvního způsobu a příklady 5 až 8 druhého způsobu výroby katalyzátoru podle vynálezu.

P ř í k l a d 1

Pro výrobu katalyzátoru podle vynálezu se připraví roztok, který obsahuje /procenta jsou míněna vždy hmotnostně/:

13,03 g /37,9441 %/ dusičnanu stříbrného
9,10 g /26,4997 %/ destilované vody
0,01 g / 0,0291 %/ dusičnanu cesia
12,20 g /35,5271 %/ isobutylaminu.

Do tohoto roztoku se dokonale ponoří jakožto nosičový materiál alfa oxid hlinitý ve formě válečků se specifickým povrchem 0,3 m²/g, na dobu 15 minut při teplotě místnosti. Po odkapání nadbytku impregnačního roztoku přes síto se vlhký nosičový materiál suší po dobu 30 minut při teplotě 105 °C v atmosféře vzduchu a dusíku /stupeň a/ a b/.

Po ochlazení se zpola hotový katalyzátor shora popsaným způsobem znovu impregnuje roztokem, který sestává z těchto složek /procenta jsou míněna vždy hmotnostně/:

13,03 g /36,6557 %/ dusičnanu stříbrného
10,00 g /28,1318 %/ destilované vody
0,017 g /0,0478 %/ dusičnanu cesia
12,50 g /35,1647 %/ isobutylaminu,
a usuší se /stupeň c/.

Na sušení navazuje půlhodinová redukce v otáčivé trubkové peci předehřáté na teplotu 300 °C; pecí se vede směs vzduchu a dusíku /stupeň d/. Získá se stříbrný katalyzátor, který obsahuje hmotnostně 11,4 % stříbra a 0,015 % cesia.

První impregnací se nanáší hmotnostně 74 % celkového množství stříbra a hmotnostně 33 % celkového množství cesia a při druhé impregnaci se nanáší vždy zbylé množství.

20 ml takto připraveného katalyzátoru se plní do tlakového reaktoru z ušlechtilé oceli a do tlakového reaktoru se při teplotě 210 °C a za tlaku plynu 1,3 MPa zavádí provozní plyn, sestávající objemově z 30 % ethyleny, 50 % methanu, 8,5 % kyslíku, 0,0003 % vinylchloridu, přičemž zbytek tvoří dusík. Prostorové časová rychlost je 3 000 N l plynu na litr katalyzátoru za hodinu.

Z reaktoru odváděný plyn obsahuje objemově 1,5 % ethylenoxidu. Z toho přepočtena selektivita /to jsou moly vytvořeného ethylenoxidu na mol zreagovaného ethylenu/ 82,1 % při 6% zreagování ethylenu.

Za shora uvedených podmínek byl zjištěn pokles selektivity katalyzátoru po 4 měsících toliko o 0,3 body /to je na 81,8 %/.

P ř í k l a d 2 /srovnávací příklad/

Podle tohoto srovnávacího příkladu se celkové množství cesia a stříbra nanáší jen při jedné impregnaci.

Nosičový materiál podle příkladu 1 se impregnuje jen jednou roztokem sestávajícím z těchto složek /% jsou míněna vždy hmotnostně/:

31,5 g /49,4910 %/ dusičnanu stříbrného

15,6 g /24,5098 %/ destilované vody

0,048 g /0,0754 %/ dusičnanu cesia

16,5 g /25,9238 %/ ethylendiaminu

a suší se a redukuje se způsobem uvedeným v příkladu 1. Hotový katalyzátor obsahuje hmotnostně 11,3 % stříbra a 0,016 % cesia.

Při dlouhodobé zkoušce s tímto katalyzátorem přes 4 měsíce za podmínek podle příkladu 1 zjištěno:

potřebná teplota pro 1,5 % objemových ethylenoxidu	218 °C
selektivita při 6% zreagování ethylenu	79,3 %
selektivita po 1 měsíci	79,1 %

P ř í k l a d 3

Při tomto příkladu, dokládajícím katalyzátor podle vynálezu, se připraví roztok sestávající z těchto složek /% jsou míněna vždy hmotnostně/:

12,000 g /37,4859 %/ dusičnanu stříbrného

9,000 g /28,1145 %/ destilované vody

0,012 g / 0,0375 %/ acetátu cesia

11,000 g /34,3621 %/ sekundárního butylaminu.

Do tohoto roztoku se ponoří jako nosičový materiál alfa oxid hlinitý ve formě kuliček o průměru 8 mm a o specifickém povrchu 0,2 m²/g na dobu 10 minut, jako podle příkladu 1, a usuší se.

Po vychlazení se polohotový katalyzátor shora popsáním způsobem opět impregnuje roztokem, který sestává z těchto složek /procenta jsou míněna vždy hmotnostně/:

12,000 g /37,4789 %/ dusičnanu stříbrného

9,000 g /28,1092 %/ destilované vody

0,018 g / 0,0562 %/ acetátu cesia

11,000 g /34,3557 %/ sekundárního butylaminu

a katalyzátor se usuší. Na sušení navazuje 20 minut trvající redukce ve skleněné trubici předehřáté na 280 °C jakožto v pícce /píčkou proudí 40 litrů vzduchu a 20 litrů dusíku za hodinu/.

Získá se stříbrný katalyzátor obsahující hmotnostně 11,5 % stříbra a 0,019 % cesia. První impregnací se nanese 68 % celkového množství stříbra a 37 % celkového množství cesia /procenta míněna vždy hmotnostně/ a ve druhé impregnaci se nanese vždy zbylé množství stříbra a cesia.

20 ml hotového katalyzátoru se použije jako podle příkladu 1 po dobu 4 měsíců ve tlakové aparatuře za těchto výsledků:

potřebná teplota pro 1,5 % objemových ethylenoxidu	222 °C
selektivita při 6% zreagování ethylenu	81,8 %
selektivita po 4 měsících	81,5 %

P ř í k l a d 4

Podle tohoto příkladu se jakožto promotoru používá soli cesia a rubidia. Jinak se postupuje způsobem podle příkladu 3.

Roztok pro první impregnaci má toto složení /procenta jsou míněna vždy hmotnostně/:

12,000 g /37,4906 %/ dusičnanu stříbrného
 9,000 g /28,1180 %/ destilované vody
 0,005 g /0,0156 %/ uhličitanu cesia
 0,003 g /0,0094 %/ dusičnanu rubidia
 11,000 g /34,3664 %/ sekundárního butylaminu.

Roztok pro druhou impregnaci má toto složení /procenta jsou míněna vždy hmotnostně/:

12,000 g /36,8992 %/ dusičnanu stříbrného
 9,500 g /29,2119 %/ destilované vody
 0,012 g / 0,0369 %/ uhličitanu cesia
 0,009 g / 0,0277 %/ dusičnanu rubidia
 11,000 g /33,8243 %/ sekundárního butylaminu

Hotový katalyzátor obsahuje hmotnostně 11,2 % stříbra, 0,013 % cesia a 0,008 % rubidia. Při prvním impregnačním stupni se nanáší hmotnostně 71 % celkového množství stříbra a 25 % celkového množství promotoru, přičemž zbytek stříbra a promotoru se nanáší při druhé impregnaci.

Zkušební použití přes 2 měsíce způsobem podle příkladu 1 vykazuje tyto výsledky:

potřebná teplota pro objemově 1,5 % ethylenoxidu	226 °C
selektivita při 6% zreagování ethylenu	81,7 %
selektivita po dvou měsících	81,5 %

P ř í k l a d 5

Pro výrobu katalyzátoru podle vynálezu se použije jako nosičového materiálu alfa oxid hlinitý ve formě kuliček o průměru 8 mm a o specifické hmotnosti 0,3 m²/kg. Ve skleněné baňce evakuovaný nosičový materiál se dokonale přeliže roztokem stříbra a cesia, který má toto složení: /procenta jsou míněna vždy hmotnostně/:

30,000 g /38,4556 %/ dusičnanu stříbrného
 20,000 g /25,6371 %/ destilované vody
 28,000 g /35,8919 %/ isobutylaminu
 0,012 g / 0,0154 %/ dusičnanu cesia

Po 15minutovém stání se nadbytek roztoku oddekantuje. Suší se po dobu 45 minut v sušárně, kterou se vede dusík při teplotě 110 °C /stupeň a'/.

Suchým vzorkem pak ve skleněné trubce proudí směs vzduchu a dusíku /40 litrů vzduchu a 20 litrů dusíku za hodinu/, po dobu 30 minut při teplotě 280 °C. Po proběhlé redukci stříbrné soli se získá katalyzátor obsahující hmotnostně 8,6 % stříbra a 0,0038 % cesia /stupeň b'/.

Na teplotu místnosti ochlazený surový katalyzátor se nyní /stupeň c' / napustí tímto roztokem soli cesia:

methanol	95,000 %
dusičnan cesia	0,045 %
destilovaná voda	4,955 %
/Procenta jsou míněna vždy hmotnostně./	

Za tímto účelem se surový katalyzátor v nádobě dokonale pokryje roztokem a 10 minut se ponechá při teplotě místnosti. Po oddekantování a usušení při teplotě 110 °C v sušičce propláchnuté dusíkem /stupeň d' / se získá katalyzátor s hmotnostním obsahem 0,0125 % cesia a 8,6 % stříbra. /Při první impregnaci se tedy nanese celkové množství stříbra a hmotnostně 30 % celkového množství cesia a ve druhé impregnaci se nanese zbytkové množství cesia./

V reaktoru se zkouší 25 ml takto získaného katalyzátoru při teplotě 200 °C a za normálního tlaku za použití směsi plynu sestávající objemově z 30 % ethylenu, 50 % methanu, 8,5 % kyslíku, 0,0003 % vinylchloridu, přičemž zbytek tvoří dusík.

Rychlost se zřetelem na prostor a čas je 400 Nl plynu na litr katalyzátoru za hodinu. Plyn, opouštějící reaktor, obsahuje objemově 1,3 % ethylenoxidu. Z toho vypočtena selektivita /to je moly vytvořeného ethylenoxidu na mol zreagovaného ethylenu/ 81,5 % při 5% zreagování ethylenu.

Při dlouhodobé zkoušce za uvedených podmínek zjištěn v průběhu tří měsíců pokles selektivity jen o 0,3 body na 81,2 %.

Příklad 6

Při tomto příkladu podle vynálezu se používá jako nosičového materiálu alfa oxid hliníkový ve formě kuliček o průměru 8 mm se specifickým povrchem 0,2 m²/g. V kádince se dokonale přelije roztokem, který sestává z těchto složek /% jsou míněna vždy hmotnostně/:

30,000 g	/39,4659 %/	dusičnanu stříbrného
20,000 g	/26,3106 %/	destilované vody
22,000 g	/28,9417 %/	sekundárního butylaminu
4,000 g	/5,2621 %/	ethylendiaminu
0,015 g	/0,0197 %/	dusičnanu cesia

a ponechá se po dobu 15 minut. Po oddekantování nadbytku impregnačního roztoku se suší po dobu 30 minut v sušičce v atmosféře dusíku při teplotě 100 °C /stupeň a'/.

K redukci dusičnanu stříbrného na nosiči na kovové stříbro se zahřívá v sušičce /kterou se vede 80 litrů vzduchu a 60 litrů dusíku za hodinu/ po dobu jedné hodiny na 250 °C /stupeň b'/.

Získaný surový katalyzátor obsahuje hmotnostně 8,6 % stříbra a 0,0045 % cesia. Surový katalyzátor se napouští po dobu 15 minut tímto roztokem soli cesia /stupeň c' / procenta jsou míněna vždy hmotnostně/:

methanol	95,00 %
destilovaná voda	4,95 %
acetát cesia	0,05 %

Po oddekantování a sušení po dobu 30 minut při teplotě 100 °C /stupeň d' / se získá stříbrný katalyzátor, který obsahuje hmotnostně 8,6 % stříbra a 0,0107 % cesia, přičemž v prvním impregnačním stupni se nanese hmotnostně 40 % celkového množství cesia.

Tento katalyzátor se zkouší způsobem popsaným v příkladu 1, při dlouhodobé zkoušce po dobu 3 měsíců, přičemž se získají tyto výsledky:

potřebná teplota pro objemově 1,3 % ethylenoxidu	196,0 °C
selektivita při 5% zreagování ethylenu	81,6 %
selektivita po 3 měsících	81,3 %

P ř í k l a d 7 /srovnávací/

Při tomto srovnávacím příkladu se celkové množství stříbra a cesia nanáší v jednom impregnačním stupni /jednostupňové současné nanášení celkového množství stříbra a promotoru/. Nosič a pracovní způsob odpovídají příkladu 1.

Roztok pro impregnaci má toto složení /procenta jsou míněna vždy hmotnostně/:

30,000 g /38,4369 %/ dusičnanu stříbrného
20,000 g /25,6246 %/ destilované vody
28,000 g /35,8744 %/ sekundárního butylaminu
0,050 g /0,0641 %/ dusičnanu cesia

Hotový katalyzátor obsahuje hmotnostně 8,5 % stříbra a 0,0130 % cesia.

Zkouška katalyzátoru po dobu dvou měsíců za podmínek podle příkladu 1, přináší tyto výsledky:

teplota potřebná pro objemově 1,3 % ethylenoxidu	193,0 °C
selektivita při 5% zreagování ethylenu	80,2 %
selektivita po dvou měsících	80,1 %

P ř í k l a d 8 /srovnávací příklad/

Podle tohoto srovnávacího příkladu se veškeré množství cesia nanáší ve druhém impregnačním stupni, přičemž se v prvním impregnačním stupni nanáší veškeré množství stříbra. Nosič a pracovní postup odpovídají příkladu 1.

Impregnační roztok pro první impregnaci má toto složení /procenta jsou míněna vždy hmotnostně/:

30,0 g /38,46 %/ dusičnanu stříbrného
20,0 g /25,64 %/ destilované vody
28,0 g /35,90 %/ sekundárního butylaminu

Po zredukování naneseného dusičnanu stříbrného na kovové stříbro obsahuje získaný katalyzátor hmotnostně 8,6 % stříbra. Celkové množství cesia se nyní nanáší v další impregnaci /procenta jsou míněna vždy hmotnostně/:

methanol	95,00 %
destilovaná voda	4,93 %
dusičnan cesia	0,07 %

Hotový katalyzátor obsahuje hmotnostně 8,6 % stříbra a 0,0135 % cesia.

Při zkoušce tohoto katalyzátoru po dobu jednoho měsíce za podmínek podle příkladu 1, zjištěny tyto výsledky:

potřebná teplota pro objemově 1,3 % ethylenoxidu	194,0 °C
selektivita při 5% zreagování ethylenu	79,8 %
selektivita po 1 měsíci	79,6 %

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Stříbrný katalyzátor, sestávající hmotnostně z 3 až 20 % stříbra a z 0,003 až 0,05 % draslíku, rubidia a/nebo cesia jakožto promotoru na žáruvzdorném porézním nosičovém materiálu, přičemž hmotnostní procenta se vztahují vždy na hmotnost katalyzátoru, a přičemž stříbro a promotor jsou na nosičový materiál nanášeny za použití impregnačních roztoků a nanášená sloučenina stříbra se redukuje na kovové stříbro, vyznačený tím, že je připravitelný nanášením stříbra a promotoru a redukcí buď

- a/ současným nanášením hmotnostně 55 až 85 % celkového množství stříbra a hmotnostně 15 až 45 % celkového množství promotoru v prvním impregnačním stupni,
- b/ usušením produktu získaného podle odstavce a/ při teplotě 20 až 150 °C,
- c/ současným nanášením zbytku celkového množství stříbra a celkového množství promotoru na produkt získaný podle odstavce b/ ve druhém impregnačním stupni a
- d/ zahřátím produktu získaného podle odstavce c/ k redukcí nanášené sloučeniny stříbra na kovové stříbro na teplotu 170 až 400 °C, nebo
- a'/ současným nebo postupným nanášením celkovém množství stříbra a hmotnostně 15 až 45 % celkového množství promotoru v jednom popřípadě ve dvou impregnačních stupních,
- b'/ zahřátím produktu získaného podle odstavce a'/ na teplotu 170 až 400 °C k redukcí nanášené sloučeniny stříbra na kovové stříbro,
- c'/ nanášením zbytkového množství promotoru na produkt získaný podle odstavce b'/ ve druhém impregnačním stupni a
- d'/ usušením produktu získaného podle odstavce d'/ při teplotě 20 až 150 °C.

2. Stříbrný katalyzátor podle bodu 1, vyznačený tím, že je připravitelný nanášením při stupni a/ hmotnostně 60 až 75 % celkového množství stříbra a hmotnostně 25 až 40 % celkového množství promotoru nebo při stupni a'/ hmotnostně 20 až 35 % celkového množství promotoru.

3. Způsob výroby stříbrného katalyzátoru podle bodu 1, přičemž se stříbro a promotor nanáší na nosičový materiál a nanášená sloučenina stříbra se redukuje na kovové stříbro, vyznačený tím, že se

- a/ současně nanáší hmotnostně 55 až 85 % celkového množství stříbra a hmotnostně 15 až 45 % celkového množství promotoru v prvním impregnačním stupni,

- b/ získaný produkt se suší při teplotě 20 až 150 °C,
- c/ současně se nanáší zbytek celkového množství stříbra a celkového množství promotoru ve druhém impregnačním stupni na usušený produkt,
- d/ impregnovaný produkt se zahřívá na teplotu 170 až 400 °C k redukci nanesené sloučeniny stříbra na kovové stříbro, nebo se
 - a' / současně nebo postupně nanáší celkové množství stříbra a hmotnostně 15 až 45 % celkového množství promotoru v jednom, popřípadě ve dvou impregnačních stupních,
 - b' / zahřívá se na teplotu 170 až 400 °C získaný produkt k redukci nanesené sloučeniny stříbra na kovové stříbro,
 - c' / nanese se zbytek celkového množství promotoru ve druhé impregnaci a
 - d' / produkt se suší při teplotě 20 až 150 °C.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačený tím, že se při impregnaci podle odstavce a/ nanáší hmotnostně 60 až 75 % celkového množství stříbra a 25 až 40 % celkového množství promotoru a při impregnaci podle odstavce a' / se nanáší hmotnostně 20 až 35 % celkového množství promotoru.