

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②

N° 81 24323

⑤④ Procédé de préparation d'un catalyseur à l'argent pour la production d'oxyde d'éthylène.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 D 303/04; B 01 J 23/08, 23/50.

②② Date de dépôt..... 28 décembre 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : Japon, 26 décembre 1980, n° 183935/80.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 28 du 16-7-1982.

⑦① Déposant : Société dite : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD, résidant au Japon.

⑦② Invention de : Shinichi Nagase, Masashi Mitsuhashi, Takahiko Nakai et Toshihiko Kumazawa.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Plasseraud,
84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

Procédé de préparation d'un catalyseur à l'argent pour la production d'oxyde d'éthylène.

La présente invention concerne un procédé pour la préparation d'un catalyseur à l'argent pour la production d'oxyde d'éthylène.

5 Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé pour la préparation d'un catalyseur à l'argent utile pour la production d'oxyde d'éthylène par oxydation catalytique en phase vapeur de l'éthylène avec de l'oxygène moléculaire.

10 Il est bien connu que pratiquement tous les catalyseurs utilisés pour la production, à l'échelle industrielle, de l'oxyde d'éthylène par oxydation catalytique en phase vapeur de l'éthylène avec de l'oxygène moléculaire, sont des catalyseurs à dépôt d'argent présentant de l'argent déposé sur des supports minéraux poreux. Il
15 est également bien connu que pratiquement tous ces catalyseurs à dépôt d'argent ont des promoteurs ou accélérateurs de réaction déposés en plus de l'argent sur les supports dans le but d'acquérir une activité, une sélectivité et une durabilité importantes en tant que perfor-
20 mances exigées du point de vue industriel.

Bien que les promoteurs ou accélérateurs de réaction semblent très simples, ils peuvent beaucoup varier. Une revue des brevets publiés à ce jour dans ce domaine montre que pratiquement tous les éléments métalliques
25 apparaissant dans la classification périodique des éléments sont utilisés dans l'un ou l'autre de ces brevets. Seule une petite proportion des nombreux promoteurs ou accélérateurs de réaction mis au point à ce jour ont reçu une application industrielle réelle. Entre autres,
30 les métaux alcalins connus depuis longtemps comme accélérateurs de réaction ont récemment suscité un intérêt croissant comme le montre le grand nombre de demandes récentes de brevets couvrant des inventions portant sur

les accélérateurs de réaction. On peut en citer comme
exemples, les brevets U.S. N° 3 962 136, N° 4 033 903,
N° 4 066 575, N° 4 212 772 et N° 4 168 247. Les cataly-
seurs que proposent de telles inventions ont plus ou
5 moins atteint le niveau exigé du point de vue industriel
et certains d'entre eux ont des performances remarqua-
bles. Néanmoins, ils laissent encore à désirer ou peu-
vent être améliorés. Par exemple, l'addition de métaux
alcalins entraîne une baisse d'activité dans certaines
10 inventions et l'amélioration de la sélectivité par addi-
tion de métaux alcalins n'a pas permis d'atteindre l'ob-
jectif visé dans certaines autres inventions. En parti-
culier, la baisse rapide des performances propres aux
catalyseurs à l'argent à dépôt de métal alcalin et la
15 diminution progressive des performances lors du stockage
sont des problèmes importants qui restent à résoudre.

Plus particulièrement, l'emploi de métaux alcalins
comme accélérateurs de réaction dans les cataly-
seurs à l'argent pour la production d'oxyde d'éthylène
20 a le long passé précédemment décrit. L'emploi de sulfates
de tels métaux alcalins, tels que le potassium, le rubi-
dium et le désium, apparaît déjà dans le brevet U.S.
N° 2 671 764. Depuis, les catalyseurs à dépôt de métal
alcalin ont souvent été décrits dans les brevets. Les
25 catalyseurs décrits dans de tels brevets ont constitué
des perfectionnements techniques par rapport à l'époque
où ces brevets ont été demandés. En particulier, le ca-
talyseur décrit dans le brevet U.S. N° 3 962 136 mérite
une attention spéciale car, contrairement aux cataly-
30 seurs à dépôt de métal alcalin antérieurs, la quantité
de métal alcalin à ajouter est limitée à une gamme par-
ticulière, ce qui provoque une amélioration considérable
de la sélectivité.

Dans beaucoup des catalyseurs à l'argent décrits
35 dans les brevets antérieurs, les quantités de métal alcalin
déposées et diverses autres conditions sont limitées

pour que les performances du catalyseur soient améliorées. Des catalyseurs présentant des performances nettement améliorées ont commencé à apparaître.

Malgré ces améliorations notables, la sélectivité
5 de ces catalyseurs reste à améliorer et ils ont toujours pour défaut de présenter une diminution des performances au cours de l'emploi. En particulier, les catalyseurs à l'argent à dépôt de métal alcalin, malgré l'amélioration initiale notable de la sélectivité due à l'addition
10 des métaux alcalins, continuent à présenter une dégradation rapide indésirable des performances. Dans le cas de catalyseurs pour lesquels on espère une utilisation pratique de plusieurs années, cette diminution rapide des performances a un grand impact économique et demeure
15 un problème important à résoudre. Lorsqu'on laisse, sans les utiliser, des catalyseurs à l'argent à dépôt de métal alcalin que l'on a activés, pendant une durée prolongée par exemple six mois à un an, par exemple pour les stocker, leur activité et leur sélectivité se dégradent.
20 Cette diminution progressive des performances ne peut pas être négligée du point de vue pratique.

Pour expliquer ces inconvénients, on peut faire intervenir divers facteurs tels que la migration du métal alcalin dans l'argent ou le support, le frittage des
25 particules d'argent, une modification de l'état chimique du métal alcalin, un empoisonnement du catalyseur pendant son emploi et un empoisonnement du catalyseur pendant son stockage. Cependant, on n'a pas identifié de façon certaine le mécanisme responsable de la baisse
30 des performances.

Un des objets de l'invention est donc un procédé de préparation d'un catalyseur amélioré à l'argent pour la production de l'oxyde d'éthylène.

L'invention a également pour objet un procédé de
35 préparation d'un catalyseur à l'argent pour la production d'oxyde d'éthylène ayant une activité, une sélec-

tivité et une durabilité améliorées.

Le procédé amélioré pour la préparation d'un catalyseur à l'argent formé d'argent déposé en association avec au moins un accélérateur de réaction choisi dans
5 le groupe constitué par les métaux alcalins et le thallium sur un support minéral poreux et utilisé pour la production d'oxyde d'éthylène, est caractérisé en ce qu'il comprend la préparation d'un catalyseur à l'argent activé présentant de l'argent déposé sur un support
10 minéral poreux en association avec au moins un accélérateur de réaction choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalins et le thallium et finalement le traitement du catalyseur à l'argent précité dans une atmosphère gazeuse inerte ayant une concentration en
15 oxygène ne dépassant pas 3 % en volume à une température élevée comprise dans la gamme de 550 à 950°C.

Selon l'invention, les divers défauts des catalyseurs des techniques classiques sont supprimés et la sélectivité est portée à un excellent niveau par le
20 procédé qui comprend les stades de dépôt d'argent et d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalins et le thallium sur un support minéral poreux puis le chauffage des dépôts et du support pour décomposer et activer les composés portés par le
25 support, puis le traitement à une température élevée des dépôts et du support dans une atmosphère gazeuse inerte ayant une concentration en oxygène ne dépassant pas 3 % en volume à une température élevée comprise dans la gamme de 550 à 950°C.

30 L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui suit faite en regard des dessins annexés dans lesquels :

La figure 1 est un chromatogramme obtenu en soumettant à une méthode de désorption à température programmée le gaz libéré lorsque l'on chauffe en continu
35 un catalyseur à l'argent activé sans traitement à tempé-

rature élevée, dans une atmosphère gazeuse d'hélium à des températures atteignant 700°C ;

La figure 2 est un chromatogramme obtenu lorsqu'on soumet en continu à la méthode de désorption à température programmée le gaz libéré lorsque l'on chauffe en continu le catalyseur de l'invention obtenu par traitement à température élevée, dans une atmosphère gazeuse d'hélium à des températures atteignant 700°C ; et

La figure 3 est un graphique montrant les variations au cours du temps de la sélectivité d'un catalyseur à l'argent produit selon l'invention et d'un catalyseur à l'argent produit selon un procédé classique.

L'invention va être maintenant décrite de façon détaillée.

Pour préparer un catalyseur selon le procédé de l'invention, on peut effectuer la portion des opérations précédant le traitement à température élevée selon le procédé classique pratiquement non modifié. On peut utiliser par exemple un procédé qui consiste à imprégner d'une solution aqueuse ou d'une solution dans un solvant organique d'un sel d'argent organique ou minéral, telle que par exemple une solution aqueuse de lactate d'argent, ou une solution dans une amine d'un sel d'argent d'acide organique et une solution aqueuse ou une solution dans un solvant organique d'un métal alcalin et/ou de thallium à l'état métallique ou de composé, telle que par exemple une solution aqueuse de nitrate de césium ou une solution alcoolique de carbonate de césium, un support minéral poreux tel que par exemple un support formé de façon prépondérante d' α -alumine, sécher le support imprégné d'une des solutions précitées, élever la température du support pour décomposer ou réduire le sel d'argent pour obtenir un support sur lequel l'argent métallique et le métal alcalin et/ou le thallium ou le composé de thallium sont déposés par précipitation, puis élever encore la température des dépôts sur le support

pour effectuer le traitement dit d'activation provoquant la décomposition thermique et l'expulsion de l'excès des composants organiques ou minéraux.

On peut utiliser dans ce procédé pratiquement
5 toutes les solutions de sels d'argent connues à ce jour dans l'art. Entre autres, on peut utiliser de façon avantageuse des solutions aqueuses de nitrate d'argent et de lactate d'argent, des solutions dans une amine d'oxalate d'argent, d'acétate d'argent et de carbonate
10 d'argent et une solution de nitrate d'argent dans un glycol.

On doit préparer le catalyseur de telle sorte que le rapport de l'argent déposé au catalyseur produit soit compris dans la gamme de 5 à 25 % en poids, essen-
15 tiellement de 8 à 20 % en poids.

Pratiquement dans tous les cas, les métaux alcalins et/ou le thallium sont utilisés sous forme de sels organiques ou de sels minéraux. Pour des raisons pratiques, il est particulièrement souhaitable de les utiliser
20 sous forme de sels solubles dans l'eau. Par exemple, les nitrates, sulfates, hydroxydes, oxydes et acétates peuvent, si on le désire, être utilisés en solution dans l'eau. Eventuellement, on peut utiliser ces composés en solution dans des alcools inférieurs, tels que le méthanol et l'éthanol.
25

Il est souhaitable que le métal alcalin utilisé dans l'invention soit choisi dans le groupe constitué par le potassium, le rubidium et le césium. Dans ce groupe, le césium constitue le meilleur choix.

30 Eventuellement, on peut utiliser une combinaison de deux ou plusieurs de ces métaux alcalins.

La quantité efficace de métal alcalin à déposer dans le catalyseur est comprise dans la gamme de 0,005 à 0,05 équivalent-gramme, de préférence de 0,0085 à 0,03
35 équivalent-gramme par kg du catalyseur total. On notera que cette quantité ne comprend pas la quantité des métaux

alcalins qui pénètrent dans le système réactionnel lors de la fabrication habituelle du support ou qui sont ajoutés accidentellement ou volontairement au système réactionnel lors de la fabrication du support. La quantité efficace de thallium à déposer dans le catalyseur est comprise dans la gamme de 0,001 à 0,03 équivalent-gramme, de préférence de 0,002 à 0,02 équivalent-gramme par kg de catalyseur total. Même lorsqu'on dépose sur le support deux ou plusieurs métaux choisis parmi les métaux alcalins et/ou le thallium, leurs quantités respectives doivent être limitées dans les gammes précitées.

Dans le procédé précédemment décrit, on peut également préparer de façon efficace le catalyseur en déposant le métal alcalin et/ou le thallium sur le support avant de déposer le composé d'argent. Eventuellement, on peut de plus déposer le métal alcalin et/ou le thallium sur le support après le stade d'activation. Dans ce cas, on soumet les dépôts et le support à un traitement à température élevée après que le métal alcalin et/ou le thallium aient été déposés par précipitation sur le support.

On peut utiliser dans l'invention tous les supports minéraux poreux connus dans l'art. On peut en citer comme exemples des supports réfractaires poreux utilisant de l'alumine, de la silice, du carbure de silicium, de la terre de diatomées, de la zircone et de la magnésie. On utilise de façon particulièrement avantageuse un support réfractaire poreux formé essentiellement d' α -alumine. En ce qui concerne les propriétés physiques supposées des supports, la surface spécifique mesurée selon la méthode BET est comprise dans la gamme de 0,1 à 5,0 m²/g, de préférence de 0,2 à 3,0 m²/g, et la porosité apparente est comprise dans la gamme de 25 à 70 %, de préférence de 35 à 70 %. Le support que l'on utilise dans l'invention est un support minéral réfrac-

taire poreux préparé sous forme de particules telles que des pastilles ou des anneaux. Le diamètre équivalent moyen des particules est compris dans la gamme de 3 à 20 mm, de préférence de 3 à 10 mm.

5 Le traitement d'activation de l'invention que l'on effectue dans ce stade peut être réalisé selon l'un quelconque des procédés habituellement utilisés dans ce domaine. On peut choisir un procédé selon lequel on effectue la décomposition thermique dans l'air ou dans
10 un gaz inerte à des températures d'environ 150 à 400°C, qui varient plus ou moins selon les natures particulières du sel d'argent et du solvant utilisés en pratique. La décomposition thermique d'une solution aqueuse de lactate d'argent ou d'une solution dans une amine d'un
15 sel d'argent d'acide organique constitue un exemple d'application avantageuse d'un tel procédé. On peut utiliser le procédé d'activation par réduction avec un courant d'hydrogène lorsque l'on utilise du nitrate d'argent aqueux comme source d'argent. De plus, on peut ci-
20 ter comme cas particulier un procédé d'activation par rinçage avec de l'eau ou un alcool inférieur. On peut également utiliser ce procédé dans l'invention. On notera cependant que lorsqu'on utilise un procédé faisant appel à la technique de rinçage, le dépôt du métal al-
25 calin et/ou du thallium doit s'effectuer après l'achèvement de l'activation par rinçage.

Le catalyseur à l'argent contenant le métal alcalin et/ou le thallium qui a subi l'activation précédemment décrite, est soumis à un traitement à une tem-
30 pérature élevée comprise dans la gamme de 550 à 950°C dans une atmosphère gazeuse inerte ayant une concentration en oxygène ne dépassant pas 3 % en volume, mieux ne dépassant pas 1 % en volume et tout particulièrement ne dépassant pas 0,1 % en volume.

35 On peut citer comme exemples de gaz inertes susceptibles d'être utilisés de façon efficace dans ce

stade, l'azote, l'hélium, l'argon, le dioxyde de carbone et le néon. Dans ce groupe, on préfère l'azote, l'hélium et l'argon. Comme l'azote est peu coûteux et facile à obtenir, il est pratique de choisir l'azote.

5 La température du traitement à température élevée est dans la gamme de 550 à 950°C, de préférence de 600 à 800°C.

La durée de chauffage doit être d'au moins 3 minutes. Il est souhaitable qu'elle soit comprise dans
10 la gamme de 3 à 1 440 minutes, et de préférence de 20 à 900 minutes. Le temps nécessaire à l'élévation de la température à la valeur indiquée et le temps nécessaire au refroidissement ne font pas partie du temps de chauffage précédemment indiqué. Généralement, comme le mon-
15 trent les exemples ci-après, la durée du traitement à température élevée peut être faible pour des températures relativement élevées et doit être longue pour des températures relativement basses lorsqu'on dépose le métal alcalin et/ou le thallium en quantités égales.

20 On notera également que le catalyseur à l'argent de l'invention est efficace lorsque les quantités de métal alcalin et/ou de thallium qu'on y dépose sont supérieures aux quantités classiques.

Dans le catalyseur à l'argent contenant un métal
25 alcalin et/ou du thallium que l'on produit en l'absence du traitement à température élevée indispensable dans le procédé de l'invention, les quantités efficaces de métal alcalin et/ou de thallium sont faibles. Lorsqu'on soumet un catalyseur dans lequel on a déposé de petites
30 quantités de métal alcalin et/ou de thallium à un traitement à température élevée dans un gaz inerte, ce traitement n'apporte pas d'avantages et au contraire réduit les performances par rapport à celles existant avant ce traitement à température élevée. Ce résultat
35 du traitement à température élevée qui vient juste d'être décrit peut faire penser que ce traitement pro-

voque une dispersion du métal alcalin et/ou du thallium. Cependant, le fait que les quantités de métal alcalin et/ou de thallium déposées dans le catalyseur sont absolument les mêmes avant et après le traitement thermique 5 que montre que cette hypothèse est fausse. Parmi d'autres métaux alcalins, le potassium, le rubidium, et le césium donnent les meilleurs résultats. En particulier, le césium conduit aux résultats les plus souhaitables.

Le dépôt du métal alcalin et/ou du thallium dans 10 le catalyseur peut être effectué selon un procédé simple convenant à cet effet, qui comprend les stades d'immersion du support pour l'imprégner dans une solution aqueuse d'un composé de métal alcalin et dans la solution d'argent, de concentration des solutions alors qu'elles contiennent le support et le séchage du support imprégné 15 par les solutions.

Il est également important de noter que le traitement à température élevée n'est pas efficace si on ne l'effectue pas dans un gaz inerte ayant une concentration en oxygène ne dépassant pas 3 % en volume et mieux ne dépassant pas 1 % en volume et tout particulièrement ne dépassant pas 0,1 % en volume. Lorsqu'on effectue le traitement à température élevée dans un gaz ayant une concentration élevée en oxygène, on n'obtient pas de 25 résultat souhaitable. Le catalyseur obtenu par ce traitement a des performances inférieures à celles du catalyseur contenant un métal alcalin et/ou du thallium produit selon un procédé classique. Donc, dans le traitement à température élevée du procédé de l'invention, 30 la concentration en oxygène du gaz inerte constitue un facteur important.

On notera dans les exemples de mise en oeuvre et les témoins ci-après que l'importance de la concentration en oxygène du gaz utilisé dans le traitement à température élevée a une grande influence sur les performances du catalyseur produit. Une raison possible de cet 35

effet important de la concentration en oxygène peut être que par suite d'un traitement à température élevée, l'argent, le métal alcalin et le thallium subissent une certaine forme de changement attribuable à l'état particulier de l'oxygène et par conséquent sont fixés ou épurés.

Cette hypothèse peut être expliquée en regard des chromatogrammes des figures 1 et 2 obtenus selon la méthode de désorption à température programmée. Plus particulièrement, la figure 1 est un chromatogramme obtenu lorsqu'on soumet en continu à une désorption à température programmée, le gaz libéré lorsqu'on chauffe en continu dans une atmosphère d'hélium à des températures atteignant 700°C un catalyseur à l'argent, activé selon le procédé classique ne comportant pas de traitement à température élevée (témoin 5). On notera sur la figure 1 que le chromatogramme du gaz obtenu avec le détecteur à ionisation de flammes à l'hydrogène (courbe W) et le chromatogramme du gaz obtenu avec le détecteur de conductivité thermique (courbe X) indiquent tous deux la présence de certaines impuretés dans le gaz. La figure 2 est un chromatogramme obtenu lorsqu'on soumet en continu à une désorption à température programmée, le gaz libéré lorsque l'on chauffe dans une atmosphère d'hélium à des températures atteignant 700°C un catalyseur de l'invention obtenu avec traitement à température élevée (exemple 1). On notera sur la figure 2 que le chromatogramme obtenu avec le détecteur d'ionisation de flammes (courbe Y) et celui obtenu avec le détecteur à conductivité thermique (courbe Z) sont tous deux plats et que par conséquent le gaz est totalement dépourvu d'impuretés. On considère que cette différence entre les chromatogrammes de la figure 1 et ceux de la figure 2 reflète dans une certaine mesure les différences de performances des catalyseurs. Les chromatogrammes illustrés par la figure 1 ont des formes variables selon le procédé adopté pour la fabrication du catalyseur. Quel que soit le

procédé que l'on adopte, des pics dûs à des impuretés apparaissent sur les courbes lorsque le catalyseur ne subit pas un traitement à température élevée.

L'observation au microscope électronique à balayage d'un catalyseur à l'argent montre une modification nette de la taille des particules d'argent du catalyseur avant et après le traitement à température élevée dans un gaz ayant une concentration élevée en oxygène. Cette modification provoque certainement une dégradation de l'activité du catalyseur. Dans le cas du catalyseur préparé selon le procédé de l'invention, la taille des particules d'argent est pratiquement la même avant et après le traitement thermique à température élevée.

La caractéristique prédominante de l'invention est le traitement à température élevée des dépôts et du support dans le stade final de la préparation du catalyseur. On entend par "stade final" l'intervalle entre le moment où le traitement dit d'activation, c'est-à-dire le traitement à température élevée effectué dans l'air ou dans un gaz contenant de l'oxygène à des températures relativement basses de 150 à 400°C par exemple, pour décomposer et chasser les substances organiques et les substances minérales inutiles et activer le composé d'argent et l'accélérateur de réaction, utilisé dans la préparation du catalyseur selon le procédé classique, est achevé et le moment où le catalyseur produit est sur le point de subir une dégradation.

L'étude effectuée par la demanderesse a établi que bien que le moment auquel un catalyseur présentant de l'argent et un métal alcalin et/ou du thallium placé sur un support commence à se dégrader varie selon la nature du catalyseur, la dégradation devient importante lorsque l'âge du catalyseur dépasse six mois. Donc, on peut effectuer le traitement à température élevée dans un intervalle de plusieurs mois après le moment de l'activation. Généralement, pour éviter une complication

inutile, il est cependant souhaitable d'effectuer le traitement à température élevée immédiatement ou peu après l'achèvement de l'activation.

La même règle s'applique lorsque l'on effectue
5 l'activation selon un autre procédé. Si l'on effectue le traitement à température élevée dans une période autre que le stade final, on ne peut pas espérer que ce traitement ait un effet.

La "température élevée" utilisée ici diffère
10 nettement de la température du traitement d'activation précité qui est de l'ordre de 150 à 400°C. Il s'agit d'une température bien plus élevée comprise dans la gamme de 500 à 950°C, de préférence de 600 à 800°C.

Des traitements d'activation dans lesquels on
15 effectue une décomposition ou une réduction à des températures extrêmement élevées de 400 à 800°C pendant des périodes brèves sont décrits dans la littérature. Ces traitements diffèrent bien sûr nettement du traitement à température élevée envisagé dans l'invention.
20 En effet, le traitement à température élevée du procédé de l'invention ne doit pas être effectué dans une atmosphère ayant une concentration élevée en oxygène telle que l'air car ce traitement à température élevée, contrairement au traitement d'activation, n'a pas le même
25 effet lorsqu'on l'effectue dans l'air ou dans un gaz inerte. De plus, on doit effectuer le traitement à température élevée à des températures élevées pendant des durées prolongées telles que 700°C pendant 30 minutes ou 600°C pendant 720 minutes et de plus la teneur en
30 alcali du catalyseur produit est très élevée par rapport à celle de l'un quelconque des catalyseurs obtenus selon les procédés classiques. En ce qui concerne la sélectivité et la durabilité, parmi les autres performances du catalyseur, le catalyseur produit par le traitement d'activation à température élevée est nettement
35 inférieur au catalyseur produit par le traitement à

température élevée selon l'invention. Ce fait indique nettement que le traitement d'activation diffère du traitement à température élevée effectué selon l'invention.

5 Pour la quantité déterminée de métal alcalin et/ou de thallium et la quantité déterminée d'argent déposées dans le catalyseur, la durée du traitement à température élevée peut être brève pour des températures relativement élevées et doit être longue pour des températures
10 relatives relativement basses. Cette relation entre le temps et la température ressort de façon évidente des exemples 5 et 6 ci-après.

Naturellement, les caractéristiques précitées de l'invention ne se manifestent jamais lorsqu'on ne res-
15 pecte pas rigoureusement les conditions de l'invention selon lesquelles le catalyseur à l'argent présentant le métal alcalin et/ou du thallium déposé à raison de 0,005 à 0,05 équivalent-gramme et de 0,0001 à 0,03 équivalent-gramme par kg de catalyseur total doit être soumis, après
20 le stade d'activation, à un traitement à une température élevée de 550 à 950°C dans une atmosphère gazeuse inerte. Uniquement dans le cas où l'on effectue l'activation par rinçage de l'argent ou d'un composé d'argent avec de l'eau ou un alcool inférieur, le traitement à tempé-
25 rature élevée doit être exceptionnellement effectué après le dépôt du métal alcalin et/ou du thallium par précipitation sur le support après l'activation.

On n'obtient pas l'effet de l'invention lorsque l'on effectue le traitement à température élevée dans de
30 l'air qui est un gaz ayant une concentration élevée en oxygène, et non dans un gaz inerte, lorsqu'on effectue le traitement à température élevée sur un catalyseur à l'argent présentant un métal alcalin et/ou du thallium déposé en des quantités inférieures à celles indiquées
35 ou sur un catalyseur à l'argent ne contenant absolument pas de métal alcalin et/ou de thallium et constitué

uniquement d'argent, lorsqu'on effectue le traitement à température élevée à une température inférieure à 550°C, ou lorsque le traitement à température élevée précède le dépôt du métal alcalin et/ou du thallium.

5 Ce fait ressort de l'examen des exemples 1 à 6 et des témoins 1 à 5 ci-après.

Dans le témoin 1, le traitement à température élevée a été effectué dans l'air tandis que dans l'exemple 1 le même traitement a été effectué dans l'azote.

10 Les résultats figurent dans le tableau I. Dans le témoin 2, on a suivi le mode opératoire de l'exemple 1, si ce n'est que l'addition de la solution aqueuse de nitrate de césium au bain d'imprégnation du catalyseur a été effectuée après l'achèvement du traitement à tem-

15 pérature élevée. Les résultats figurent également dans le tableau I. Dans le témoin 3, on a suivi le mode opératoire de l'exemple 1, si ce n'est que la quantité du métal alcalin ajouté a été portée à la quantité qui correspondrait à la teneur maximale possible d'un sys-

20 tème catalytique avec dépôt d'argent et de métal alcalin sans traitement à température élevée et qu'après cette addition, le catalyseur a été soumis au traitement à température élevée. Les résultats figurent dans le tableau I. Dans le témoin 6, le catalyseur obtenu selon le mode

25 opératoire du témoin 3 à l'exception du traitement à température élevée, a été soumis à une réaction d'essai prolongée. Les résultats sont comparés à ceux de l'exemple 14 du tableau II. La comparaison montre nettement que le catalyseur obtenu selon le procédé de l'invention

30 possède une durabilité remarquable.

Comme le montre la figure 3, le catalyseur de l'exemple 3 (courbe A) et le catalyseur de l'exemple 14 (courbe B) présentent tous deux des modifications très progressives de la sélectivité au cours du temps. Ces

35 résultats constituent une amélioration notable par rapport aux résultats du catalyseur du témoin 6 (courbe C)

qui est un catalyseur additionné de métal alcalin selon le procédé classique. La comparaison montre la supériorité économique décisive du catalyseur de l'invention.

Dans le témoin 7, on a suivi le mode opératoire
5 du témoin 3, si ce n'est que l'addition de la solution aqueuse de nitrate de césium a été effectuée après l'achèvement du traitement à température élevée. Les résultats sont pratiquement les mêmes que ceux du témoin 6 et indiquent que la durabilité du catalyseur est médiocre.
10 Dans le témoin 8, on a suivi le mode opératoire du témoin 6, si ce n'est que l'activation a été effectuée dans de l'azote gazeux et que la solution aqueuse de nitrate de césium a été ensuite ajoutée et déposée sur le support. Les résultats sont également pratiquement
15 les mêmes que ceux du témoin 6, ce qui indique que la durabilité du catalyseur est médiocre.

Dans le témoin 9, on a suivi le mode opératoire du témoin 3, si ce n'est que le catalyseur avant d'être soumis au traitement à température élevée a été conservé
20 sans être utilisé dans un sac en polyéthylène pendant douze mois. Les résultats de la réaction effectuée avec ce catalyseur sont comparés à ceux de l'exemple 15 dans le tableau II. La comparaison montre que le catalyseur obtenu selon le procédé de l'invention a une aptitude
25 à la conservation supérieure à celle du catalyseur du témoin 9.

Les conditions que l'on peut adopter pour produire de l'oxyde d'éthylène par oxydation de l'éthylène avec de l'oxygène moléculaire en présence du catalyseur
30 à l'argent préparé selon le procédé décrit ci-dessus, sont celles que l'on a auparavant régulièrement utilisées dans l'art. On peut de façon avantageuse utiliser les conditions générales de la production industrielle de l'oxyde d'éthylène, c'est-à-dire un gaz d'alimenta-
35 tion constitué de 0,5 à 40 % en volume d'éthylène, 3 à 10 % en volume d'oxygène, 5 à 30 % en volume de dioxyde

de carbone, le complément à 100 % en volume étant constitué d'autres composés y compris un gaz inerte tel que l'azote, l'argon ou la vapeur d'eau, un hydrocarbure inférieur tel que le méthane ou l'éthane et 0,1 à 10
5 ppm d'un halogénure tel que le dichlorure d'éthylène ou le chlorure de diphényle, jouant le rôle d'inhibiteur de la réaction, une vitesse spatiale du gaz d'alimentation comprise dans la gamme de 3 000 à 10 000 h⁻¹ (dans les conditions standards de température et de pression)
10 et une pression comprise dans la gamme de 2 à 40 bars manométriques.

L'invention va maintenant être décrite de façon plus détaillée au moyen des exemples et témoins suivants. L'invention qui est illustrée par ces exemples non limitatifs, est susceptible de modifications et de variantes
15 ne sortant pas de son cadre.

Les valeurs numériques de la conversion et de la sélectivité données dans la présente description, en particulier relativement aux exemples et aux témoins,
20 ont été calculées à partir des formules suivantes.

$$\text{conversion (\%)} = \frac{\text{moles d'éthylène transformées}}{\text{moles d'éthylène introduites}} \times 100$$

$$\text{sélectivité (\%)} = \frac{\text{moles d'oxyde d'éthylène formées}}{\text{moles d'éthylène transformées}} \times 100$$

25

Exemple 1.

On mélange 830 g d'oxalate d'argent avec 200 ml d'eau pour obtenir un mélange pâteux. On refroidit ce mélange pâteux et on lui ajoute 700 ml de monoéthanol-
30 amine et on agite énergiquement jusqu'à dissolution. On agite énergiquement avec la solution résultante, une solution obtenue par dissolution de 10,7 g de nitrate de césium dans 200 ml d'eau. On immerge dans le mélange obtenu 4 000 ml d'un support constitué d' α -alumine ayant
35 une porosité apparente de 56 % et une surface spécifique de 1,2 m²/g et préalablement chauffés à environ 100°C

pour les imprégner. On concentre le mélange et le support combinés et on sèche par chauffage puis on chauffe au bain d'air à 120°C pendant 3 heures et on active ensuite dans un courant d'air à 260°C pendant 24 heures.

5 On garnit du catalyseur ainsi obtenu un récipient fermé en acier inoxydable conçu pour permettre l'entrée d'un gaz inerte provenant d'une source extérieure. Avec un apport continu d'azote gazeux dans un four électrique, on soumet le lit de catalyseur maintenu
10 dans le récipient à un traitement à température élevée par chauffage à 700°C pendant 30 minutes.

On garnit du catalyseur un tube réactionnel à double parois en acier inoxydable à chauffage extérieur ayant un diamètre intérieur de 25 mm et une longueur du
15 tube de 11 000 mm. On introduit dans le lit de catalyseur pour provoquer une réaction, un mélange gazeux constitué de 20 % en volume d'éthylène, 8 % en volume d'oxygène, 7 % en volume de dioxyde de carbone, le complément à 100 % en volume étant constitué de méthane,
20 d'azote, d'argon et d'éthane en entraînant de plus 1 ppm de dichlorure d'éthylène, et en maintenant la pression réactionnelle à 23,5 bars manométriques, la vitesse spatiale à 5 500 h⁻¹ et la température du milieu du chauffage à 211°C. Les résultats figurent dans le tableau I.

25 Exemples 2 à 11.

On prépare des catalyseurs selon le mode opératoire de l'exemple 1, si ce n'est que l'on modifie les conditions comme indiqué dans le tableau I. On effectue les réactions avec ces catalyseurs dans les mêmes con-
30 ditions que celles de l'exemple 1, si ce n'est que l'on modifie la température du milieu de chauffage comme indiqué. Les résultats figurent dans le tableau I.

Témoin 1.

35 On répète le mode opératoire de l'exemple 1, si ce n'est que l'on effectue le traitement à température élevée dans de l'air et non dans de l'azote gazeux. Les

résultats de la réaction effectuée avec le catalyseur obtenu figurent dans le tableau I.

Témoin 2.

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, si ce n'est que l'on effectue l'addition de la solution aqueuse de nitrate de césium après que le catalyseur ait subi le traitement à température élevée. Les résultats de la réaction effectuée avec le catalyseur obtenu figurent dans le tableau I.

10 Témoin 3.

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, si ce n'est que l'on modifie la quantité de nitrate de césium comme indiqué dans le tableau I. Les résultats de la réaction effectuée avec le catalyseur obtenu figurent dans le tableau I.

Témoin 4.

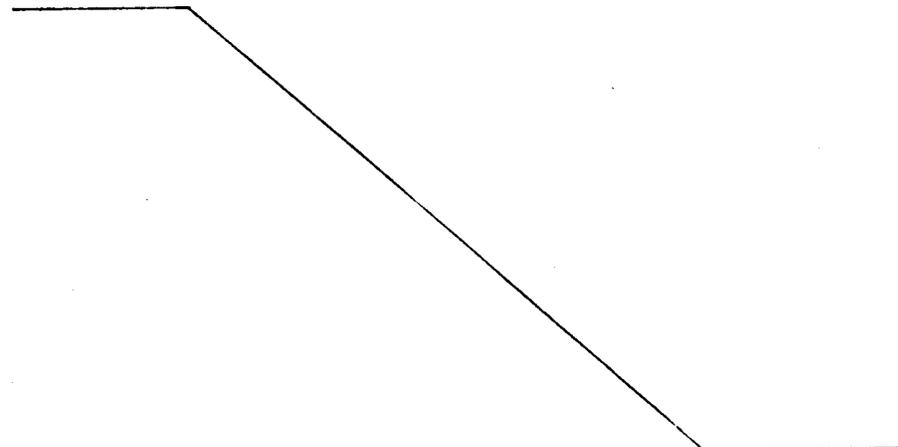
On répète le mode opératoire de l'exemple 1, si ce n'est que la température du traitement à température élevée est de 400°C. Les résultats de la réaction effectuée avec le catalyseur obtenu figurent dans le tableau I.

Témoin 5.

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, si ce n'est que l'on supprime totalement le traitement à température élevée. Les résultats de la réaction effectuée avec le catalyseur obtenu figurent dans le tableau I.

30

35



T A B L E A U I

Exemple	Support minéral poreux		Métal alcalin et/ou thallium		Teneur en argent (% en poids)	Traitement à température élevée	
	Porosité apparente (%)	Surface spécifique (m ² /g)	Composé	Equivalent-gramme par kg de catalyseur total		Nature du gaz ambiant	Température de chauffage (°C)
1	56	1,2	CsNO ₃	0,0116	12,5	azote	700 30
2	56	1,2	CsNO ₃	0,0116	12,5	argon	700 30
3	57	0,34	CsNO ₃	0,0087	12,5	hélium	700 30
4	57	0,34	CsNO ₃	0,0087	12,5	hélium contenant 1,0% en vol. d'O ₂	700 30
5	57	0,34	CsNO ₃	0,0087	12,5	hélium	600 720
6	56	1,2	CsNO ₃	0,0116	12,5	hélium	800 5
7	56	1,2	Rb ₂ SO ₄	0,0257	12,5	azote	700 30
8	57	0,34	KNO ₃	0,0198	12,5	azote	700 30
9	60	2,6	CsNO ₃	0,0300	12,5	azote	700 30
10	57	0,34	TlNO ₃	0,0041	12,5	hélium	700 30
11	56	1,2	TlNO ₃	0,0104	12,5	hélium	600 720
témoin							
1	56	1,2	CsNO ₃	0,0116	12,5	air	700 30
2	56	1,2	CsNO ₃	0,0116	12,5	hélium	700 30
3	56	1,2	CsNO ₃	0,0044	12,5	hélium	700 30
4	56	1,2	CsNO ₃	0,0116	12,5	hélium	400 30
5	56	1,2	CsNO ₃	0,0116	12,5	-	-

T A B L E A U I (suite)

Exemple	Résultats de la réaction			Remarques
	Température de réaction (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)	
1	211	7,5	83,4	Traitement à température élevée effectué dans l'air. Addition de $CsNO_3$ effectuée après le traitement à température élevée. Diminution de la quantité de métal alcalin déposée. Traitement à température élevée effectué à une température plus basse. Traitement à température élevée totalement supprimé.
2	212	7,5	83,3	
3	222	7,5	82,7	
4	225	7,5	81,2	
5	220	7,5	82,2	
6	218	7,5	81,9	
7	223	7,5	79,9	
8	235	7,5	78,3	
9	207	7,5	80,4	
10	220	7,5	79,6	
11	209	7,5	79,9	
Témoin				
1	229	7,5	77,1	
2	265	-	presque pas de réaction	
3	202	7,5	77,4	
4	265	-	presque pas de réaction	
5	265	-	presque pas de réaction	

(Nota) Pureté du gaz ambiant utilisé pour le traitement thermique.
 (1) Dans les exemples 1, 7, 8 et 9 et les témoins 2, 3 et 4, on utilise de l'azote contenant 0,1 % en volume d'oxygène.
 (2) Dans l'exemple 2, on utilise de l'argon ayant une pureté de 99,99 % en volume.
 (3) Dans les exemples 3, 5, 6, 10 et 11, on utilise de l'hélium ayant une pureté de 99,99 % en volume.

Exemple 12.

Par chauffage, on transforme en une solution une pâte de lactate d'argent formée par mélange de 800 g de lactate d'argent avec 1 100 g d'eau. On agite énergiquement cette solution et une solution obtenue par dissolution de 6,9 g de sulfate de césium dans 100 ml d'eau et on concentre simultanément à un volume total d'environ 1 200 ml. On immerge et on imprègne dans la solution concentrée obtenue 4 000 ml d'un support constitué d' α -alumine ayant une porosité apparente de 57 % et une surface spécifique de $0,34 \text{ m}^2/\text{g}$ préalablement chauffé à une température de 100 à 120°C. On concentre la solution contenant le support et on sèche par chauffage, on chauffe au bain d'air à une température de 130 à 180°C pendant 3 heures, puis on active dans un courant d'air à 240°C pendant 24 heures.

On soumet le catalyseur obtenu au même traitement à température élevée que dans l'exemple 1. On soumet ensuite le catalyseur à la même réaction que dans l'exemple 1. La température de réaction est de 226°C, la conversion de 7,5 % et la sélectivité de 81,1 %.

Exemple 13.

On dissout 725 g de nitrate d'argent dans 1 100 g de monoéthylèneglycol. On mélange énergiquement la solution obtenue avec 290 g de formamide. On immerge dans la solution mélangée 4 000 ml d'un support constitué d' α -alumine ayant une porosité apparente de 56 % et une surface spécifique de $1,2 \text{ m}^2/\text{g}$ préalablement chauffés et en poursuivant l'agitation, on chauffe à 120-130°C pendant deux heures, puis à 150-160°C pendant deux heures. On lave trois fois le catalyseur obtenu par ébullition dans 3 000 ml d'eau puis on sèche.

On immerge le catalyseur dans une solution obtenue par dissolution de 9,7 g de carbonate de césium dans 1 500 ml d'alcool éthylique. On agite le catalyseur dans la solution et on chauffe pour sécher par évapora-

tion.

On soumet le catalyseur obtenu au traitement à température élevée de l'exemple 1. On soumet ensuite à la même réaction que dans l'exemple 1. La température de réaction est de 217°C, la conversion de 7,5 % et la sélectivité de 83,1 %.

Exemples 14 et 15.

On prépare des catalyseurs en suivant rigoureusement le mode opératoire de l'exemple 1 et on soumet ces catalyseurs au traitement à température élevée de l'exemple 1. On soumet le catalyseur de l'exemple 14 à la même réaction que dans l'exemple 1. On conserve le catalyseur de l'exemple 15 dans un sac de polyéthylène pendant 12 mois, puis après stockage, on le soumet à la même réaction que dans l'exemple 1. Les résultats figurent dans le tableau II.

Témoin 6.

On répète le mode opératoire du témoin 3, si ce n'est que l'on ne soumet pas le catalyseur obtenu au traitement à température élevée. On soumet le catalyseur à la même réaction que dans l'exemple 1. Les résultats figurent dans le tableau II.

Témoin 7.

On répète le mode opératoire du témoin 3, si ce n'est que l'on effectue l'addition et le dépôt de nitrate de césium après achèvement du traitement à température élevée. Les résultats de la réaction effectuée avec le catalyseur figurent dans le tableau II.

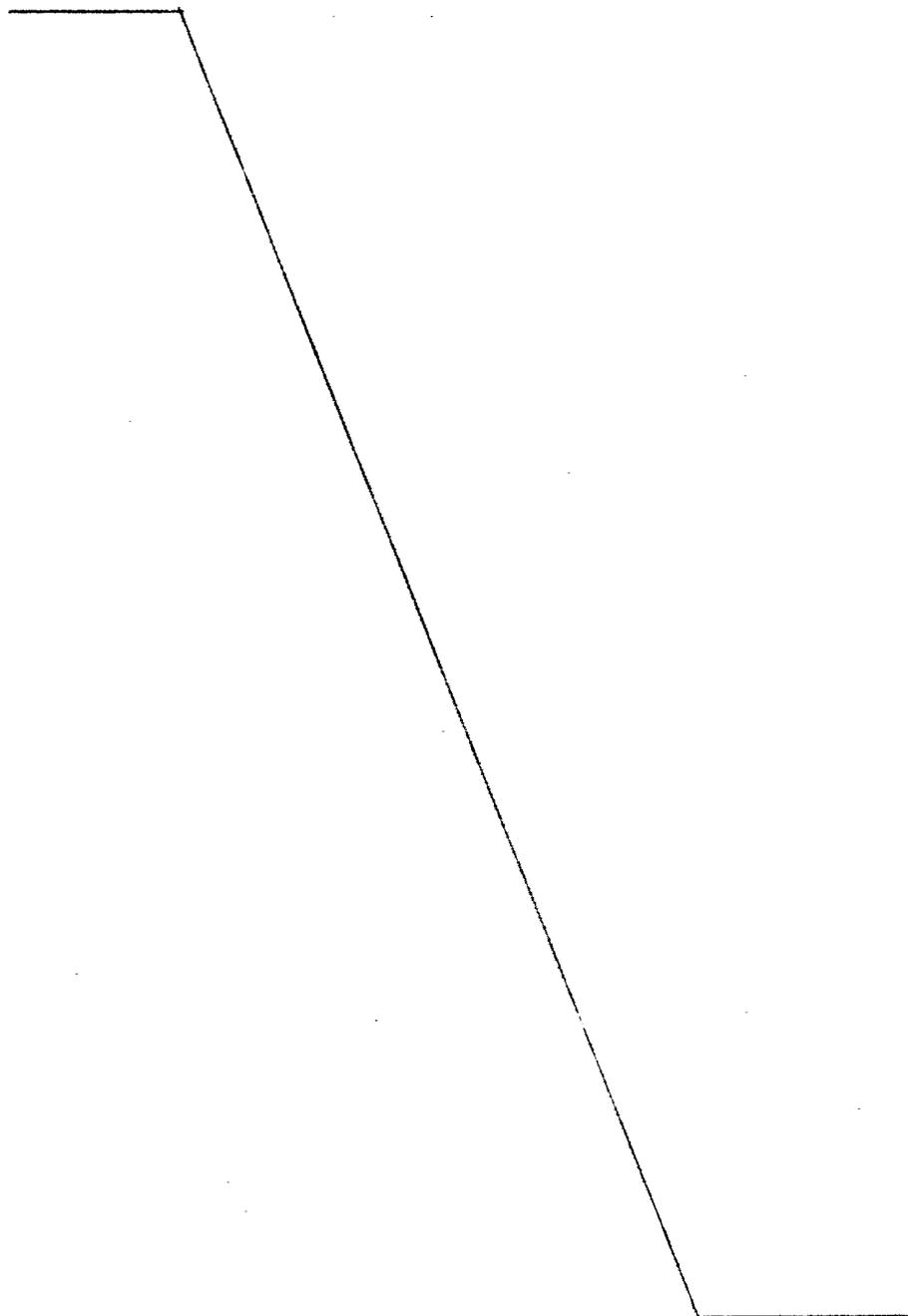
Témoin 8.

On répète le mode opératoire du témoin 6, si ce n'est que l'on effectue le traitement d'activation dans de l'azote gazeux et que l'on effectue l'addition et le dépôt du nitrate de césium après le traitement d'activation. Les résultats figurent dans le tableau II.

Témoin 9.

On répète le mode opératoire du témoin 6, si ce

n'est que l'on conserve le catalyseur obtenu dans un sac de polyéthylène pendant 12 mois et, après stockage, on le soumet à la même réaction que dans l'exemple 1. Les résultats figurent dans le tableau II.



T A B L E A U II

Exemple	Support minéral poreux		Métal alcalin et/ou thallium		Teneur en		Traitement à température élevée		
	Porosité apparente (%)	Surface spécifique (m ² /g)	Composé	Equivalent-gramme par kg de catalyseur total	argent (%)	en poids)	Nature du gaz ambiant	Température de chauffage (°C)	Durée de chauffage (min.)
14	56	1,2	CsNO ₃	0,0116	12,5	12,5	azote	700	30
15	56	1,2	CsNO ₃	0,0116	12,5	12,5	azote	700	30
Témoin									
6	56	1,2	CsNO ₃	0,0044	12,5	12,5	-	-	-
7	56	1,2	CsNO ₃	0,0044	12,5	12,5	azote	700	30
8	56	1,2	CsNO ₃	0,0044	12,5	12,5	-	-	-
9	56	1,2	CsNO ₃	0,0044	12,5	12,5	-	-	-

T A B L E A U II (suite)

Exemple	Résultats de 30 jours de réaction			Résultats d'un an de réaction			Remarques
	Température de réaction (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)	Température de réaction (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)	
14	211	7,5	83,4	215	7,5	82,9	
15	213	7,5	83,2	-	-	-	Réaction effectuée après 12 mois de conservation.
Témoin							
6	219	7,5	82,7	226	7,5	80,3	
7	220	7,5	82,2	228	7,5	80,0	L'addition de CsNO_3 est effectuée après le traitement thermique.
8	223	7,5	81,5	231	7,5	79,0	L'addition de CsNO_3 est effectuée après l'activation dans l'azote gazeux.
9	228	7,5	80,1	-	-	-	Réaction effectuée après 12 mois de conservation.

(Nota) Nature et pureté du gaz ambiant utilisé pour le traitement à température élevée. Dans les exemples 14, 15 et 16 et le témoin 7, on utilise de l'azote contenant 0,1 % en volume d'oxygène.

Exemple 16.

On prépare un catalyseur selon le mode opératoire de l'exemple 1. On soumet ce catalyseur à la réaction décrite dans l'exemple 1, si ce n'est que la teneur en éthylène est de 30 % en volume, la teneur en dichlorure d'éthylène est de 1,7 ppm, la vitesse spatiale est fixée à 6 600 h⁻¹ et la température du milieu chauffant est de 226°C. La conversion est de 5 %, la sélectivité de 80,7 %.

Exemple 17.

10 On prépare un catalyseur selon le mode opératoire de l'exemple 1. On soumet ce catalyseur à la réaction de l'exemple 1, si ce n'est que la teneur en éthylène est de 15 % en volume, la teneur en dichlorure d'éthylène de 0,5 ppm, la conversion de 10 % et la température du mi-
15 lieu chauffant de 212°C. La sélectivité est de 81,8 %.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la préparation d'un catalyseur à l'argent dans lequel de l'argent est déposé sur un support minéral poreux en association avec au moins un accélérateur de réaction choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalins et le thallium, destiné à la production d'oxyde d'éthylène, caractérisé en ce qu'il comprend les stades consistant à : déposer de l'argent sur le support minéral poreux en association avec au moins un accélérateur de réaction choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalins et le thallium pour préparer un catalyseur à l'argent activé puis soumettre ce catalyseur à l'argent à un traitement à température élevée à une température comprise dans la gamme de 550 à 950°C dans une atmosphère gazeuse inerte ayant une concentration en oxygène ne dépassant pas 3 % en volume dans le stade final.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en oxygène dans le gaz inerte ne dépasse pas 1 % en volume et de préférence ne dépasse pas 0,1 % en volume.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le gaz inerte est au moins un membre du groupe constitué par l'azote, le dioxyde de carbone, l'hélium, l'argon et le néon, de préférence au moins un membre choisi dans le groupe constitué par l'azote, l'hélium et l'argon.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on effectue le traitement à température élevée à une température élevée comprise dans la gamme de 600 à 800°C pendant au moins 3 minutes, de préférence 3 à 1 440 minutes et mieux 20 à 900 minutes.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la quantité d'argent déposée dans le catalyseur est comprise dans la gamme de

5 à 25 % en poids par rapport à la totalité du catalyseur.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le support minéral poreux a une surface spécifique comprise dans la gamme de 0,1 à 5 m²/g, de préférence de 0,2 à 3 m²/g.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on ajoute et dépose l'argent et l'accélérateur de réaction sur le support poreux simultanément ou on dépose l'accélérateur avant le dépôt de l'argent ou après le dépôt de l'argent par précipitation.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'accélérateur de réaction est un métal alcalin, de préférence au moins un élément du groupe constitué par le potassium, le rubidium et le césium et mieux le césium.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la quantité de métal alcalin déposée est comprise dans la gamme de 0,005 à 0,05 équivalent-gramme par kg de catalyseur total, de préférence de 0,0085 à 0,03 équivalent-gramme par kg de catalyseur total.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'accélérateur de réaction est le thallium.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la quantité de thallium déposée est comprise dans la gamme de 0,001 à 0,03 équivalent-gramme par kg de catalyseur total, de préférence de 0,002 à 0,02 équivalent-gramme par kg de catalyseur total.

FIG. 1

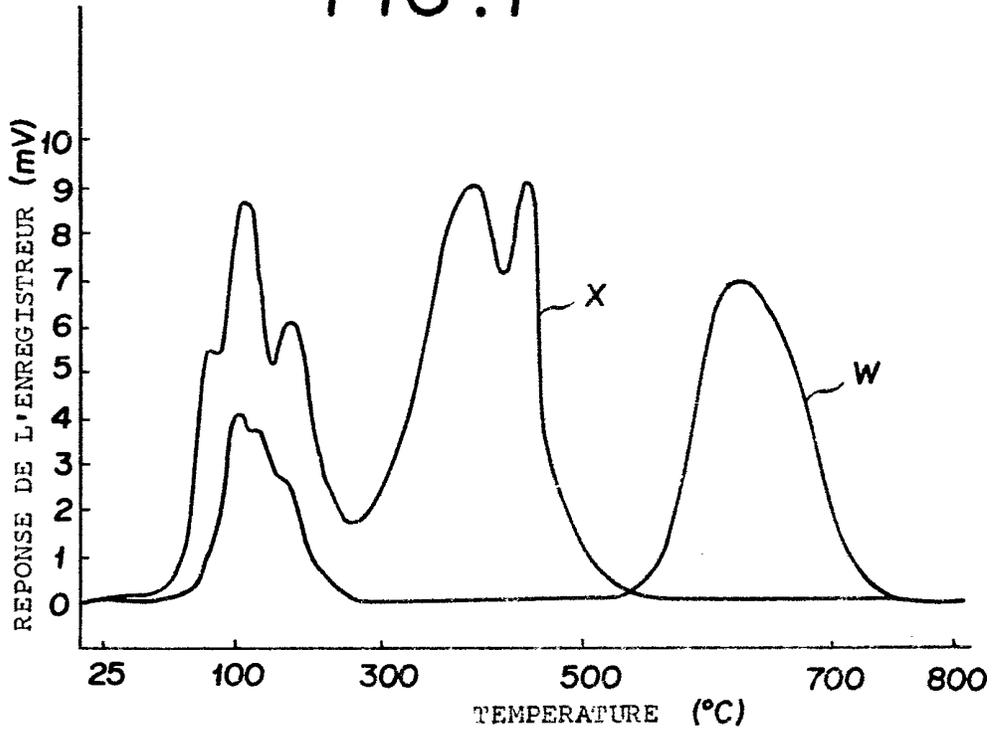


FIG. 2

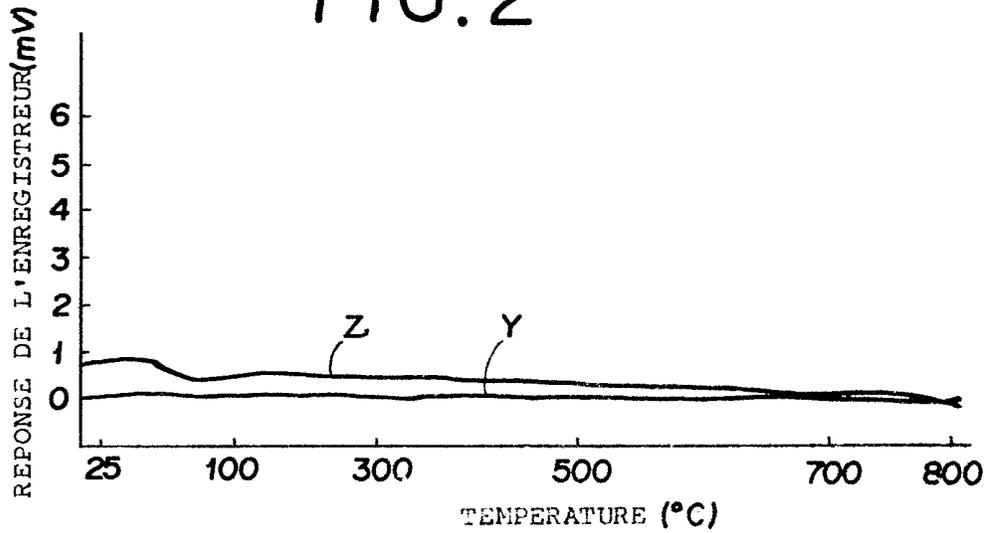


FIG. 3

