



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **173219**

(13) B

(51) Int Cl⁵ B 01 J 23/68, C 07 D 301/10

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	874528	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	30.10.87	(85) Videreføringssdag	31.10.86, US, 926025
(24) Løpedag	30.10.87	(30) Prioritet	31.10.86, US, 926026
(41) Alm. tilgj.	02.05.88		
(44) Utlegningsdato	09.08.93		

(71) Patentsøker Shell Internationale Research Maatschappij BV, Carel van Bylandtlaan 30, NL-2596 HR Haag, NL

(72) Oppfinner Ann Marie Lauritzen, Houston, TX, US

(74) Fullmektig Dag Dawes, Bryn & Aarflot AS, Oslo

(54) Benevnelse **Etylenoksydkatalysator og fremgangsmåte ved katalytisk fremstilling av etylenoksyd**

(56) Anførte publikasjoner E A3 172565, US 4548921, 4350616, 3449078.

(57) Sammendrag

Blanding inneholdende sølv, et underlag, rhenium og minst et annet metall, karakterisert ved at de valgte mengder av metallene eller forbindelsene er slik at under betingelser for katalytisk fremstilling av etylenoksyd fra etylen og oksygen omfatter blandingen en katalytisk mengde av sølv, en fremskyndende mengde av rhenium eller en forbindelse derav og en fremskyndende mengde av minst et videre metall eller forbindelse derav.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en katalysatorblanding egnet for katalytisk fremstilling av etylenoksyd fra etylen og oksygen, hvilken inneholder sølv og en bærer, en fremgangsmåte for fremstilling av denne, og en fremgangsmåte hvori den anvendes for fremstilling av etylenoksyd.

Sølv-katalysatorer på bærerne har lenge vært brukt ved omdannelsen av etylen og oksygen til etylenoksyd. Bruken av mindre mengder av alkalimetaller, dvs. K, Rb og C har vært angitt som fordelaktige aktivatorer ved underlags-støttede sølv-katalysatorer i U.S. patentene US-A 3.962.136 og US-A 4.010.115.

US-A 3.844.981; 3.962.285 og GB-A 1.325.715 beskriver bruken av sølv-rhenium-etylenoksyd-katalysatorer. I disse patenter blir et sølv-derivat med høyt overflateareal, f.eks. sølvoksyd, impregnert med en rhenium-oppløsning og deretter redusert til metallisk rhenium legert med sølvet, men det benyttes intet underlag. U.S.-A 4.548.921 beskriver bruken av rhenium i sølv-underlags-støttede etylenoksyd-katalysatorer, hvor nevnte rhenium først plasseres på underlaget i form av finfordelte metallpartikler, hvoretter sølvet deretter avsettes på den ytre overflaten av partiklene. U.S.-A 3.972.829 beskriver en fremgangsmåte for å fordele katalytiske aktive metallkomponenter eller forbindelser på underlag hvor man bruker en impregnerende oppløsning av en katalysator-forløperforbindelse og en organisk tiosyre eller en merkapto-karbonsyure. Katalytisk aktive metaller innbefatter metaller fra gruppene IVA, IB, VIB, VIIB og VIII og innbefatter bl.a. rhenium som enten kan være i en oksydert eller redusert tilstand. Det er imidlertid ikke antydning av bruk av aktiverende mengder av rhenium i kombinasjon med sølv og aktiverende mengder av alkalimetall på et porøst ildfast underlag. U.S.-A 4.459.372 beskriver bruken av rhenium-metall i kombinasjon med et aluminiumoksyd eller siliciumdioksyd som er på overflaten belagt med metaller (idet man kan bruke Ti, Zr, Hf, V, Sb, Pb, Ta, Nb, Ge og/eller Si). Ingen av disse patenter beskriver bruken av en aktiverende mengde av rhenium som er tilstede på en sølvbasert, alkali-dopet understøttet katalysator.

US-A 3,449,078 beskriver forsvovlede hydrokarbonomdannelseskatalysatorer for fremstilling av hydrogen, som omfater sølv, en bærer, rhenium og kalium, anvendelse av en aluminiumoksydbærer med et overflateområde på $255\text{m}^2/\text{g}$ har blitt eksemplifisert. US-A 4,350,616 vedrører etylenoksyd-katalysatorer omfattende sølv, en bærer, cesium, men ikke rhenium. Det samme gjelder EP-A 172.565.

Mens alkali-dopet underlagstøttede sølvkatalysator-sammensetninger er kommersielt tilgjengelige og har god effektivitet, da spesielt når det gjelder selektivitet, så viser en rekke nylig inntatte patenter at det er et behov for en forbedret katalysator-sammensetning. Det har spesielt vært et problem at det ikke har vært mulig å fremstille katalysatorer med optimal selektivitet dvs. bedre enn den man finner i alkali-dopede katalysatorer, da spesielt i kombinasjon med forbedret stabilitet.

Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer katalysatorblandinger som er egnet for katalytisk fremstilling av etylenoksyd fra etylen og oksygen, hvilke inneholder sølv og en bærer. De er karakterisert ved at de omfatter en bærer med et overflateområde på mindre enn $20\text{m}^2/\text{g}$ og en aktiverende mengde av rhenium eller en forbindelse derav, og en aktiverende mengde av minst ett ytterligere metall eller en forbindelse derav.

I den mest foretrukne utførelsen er sistnevnte ytterligere metall kalium, rubidium, cesium eller blandinger av disse, og er tilstede i mengder varierende fra 20 til 1500 ppm pr. vekt av den totale katalysatoren, og nevnte rhenium er tilstede i mengder fra 0,2 til 5, mest foretrukket fra 0,3 til 3,5 mmol rhenium pr. kg total-katalysator. Nevnte rhenium kan hensiktsmessig være i form av rhenium som lar seg ekstrahere i en fortynnet vandig alkalimetall-hydroksydoppløsning, da spesielt en 20 mmolar natriumhydroksydoppløsning. I en annen foretrukket utførelse vil foreliggende kombinasjon av sølv, en alkalimetall-aktivator, en rhenium-aktivator og et underlag gi høyere selektiviteter, da spesielt høyere begynnende selektivitet for etylenoksyd ved et gitt oksygen-omdannelsesnivå enn

det som oppnås under de samme reaksjonsbetingelser med samme kombinasjon av sølv, et underlag og ingen eller bare en av aktivatorene valgt fra rhenium og nevnte andre metall.

Figur 1 viser optimalisert begynnende selektivitet i forhold til cesium-aktivator-konsentrasjonen for en katalysator ifølge foreliggende oppfinnelse som inneholder rhenium og for en katalysator som ikke inneholder rhenium, hvorved figuren illustrerer den bedre begynnende selektiviteten man oppnår ved hjelp av foreliggende katalysator. Figur 2 viser en ytterligere forbedret selektivitet som lar seg oppnå med katalysatorer som innbefatter svovel eller en svovel-forbindelse som en ytterligere aktivator (samaktivator). Figurene 3 til 8 viser porestørrelsesfordelingskurver for underlagene A til F slik disse er angitt i tabell 1.

Ved en dampfase-reaksjon mellom etylen og oksygen for fremstilling av etylenoksyd, vil vanligvis nevnte etylen være tilstede i en dobbel mengde (på mol-basis) sammenlignet med oksygenet, men ofte er mengden langt høyere. Omdannelsen blir derfor beregnet på basis av mol-prosentsats oksygen som er blitt brukt under reaksjonen. Oksygenomdannelsen er avhengig av reaksjonstemperaturen som igjen er et mål for aktiviteten for den anvendte katalysatoren. Verdien T_{40} indikerer den temperatur ved hvilken man får 40 mol% omdannelse av oksygen i reaktoren og verdien T er uttrykt i °C. Denne temperatur er høyere når omdannelsen av oksygen er høyere. Videre er denne temperaturen sterkt avhengig av den brukte katalysator og reaksjons-betingelsene. Selektiviteten (overfor etylenoksyd) indikerer den molare mengde etylenoksyd i reaksjonsproduktet sammenlignet med den totale molare mengde av etylen som er blitt omdannet. Her er selektiviteten angitt som S_{40} , og dette betyr at selektiviteten ligger på 40 mol% oksygen-omdannelse. Selektiviteten for sølvbaserte etylenoksyd-katalysatorer kan avta over lengre tids bruk. Når man sammenligner selektivitetseffekten for forskjellige sølvbaserte etylenoksydkatalysatorer, er det viktig at selektivitetsverdien måles på omtrent det samme tidspunkt og under de samme reaksjonsbetingelsene. Med begrepet "begynnende selektivitet" forstås selek-

tiviteten for etylenoksyd-katalysatorer når denne måles ved et gitt oksygenomdannelsesnivå på 40 % og en gass-time-rom hastighet på ca. 3300 og når den måles etter at katalysatoren har vært brukt i ca. 16 ± 4 timer. Hvis intet annet er angitt er alle de selektiviteter som er nevnt i eksemplene, angitt som begynnende selektiviteter.

Katalysatorer ifølge foreliggende oppfinnelse kan generelt fremstilles ved å impregnere underlag, da spesielt forskjellige porøse ildfaste underlag med sølv-ioner eller forbindelser, komplekser og/eller salter som er oppløst i et passende oppløsningsmiddel, og så er tilstrekkelig til at det på underlaget avsettes fra 1 til 30 vekt%, fortrinnsvis fra 5 til 20 vekt% basert på den totale katalysator, av sølv. Det således impregnerte underlaget skilles derfra fra oppløsningen, og den avsatte sølvforbindelsen blir deretter redusert til metallisk sølv. På underlaget avsettes også, enten før, sammen med eller etter avsetningen av sølvet, egnete ioner eller forbindelser og/eller salter av andre metaller eller metallforbindelser oppløst i et egnet oppløsningsmiddel. Også avsatt på underlaget, enten før, sammen med eller etter avsetningen av sølvet og/eller et annet metall, er egnete mengder av rhenium-ioner, forbindelser, komplekser og/eller salter oppløst i et passende oppløsningsmiddel. Detaljert teknikk med hensyn til denne fremstilling er angitt i det etterfølgende. Vektforholdet sølv til rhenium i katalysatoren er fortrinnsvis høyere enn 1,0.

Underlaget eller bæreren som anvendes i disse katalysatorer er generelt valgt fra en rekke forskjellige vanlige kjente porøse ildfaste katalysator-underlag som er relativt inerte i nærvær av etylenoksydasjons-utgangsmaterialet, produktene og under de anvendte reaksjonsbetingelser. Slike vanlige kjente materialer er velkjente i industrien, og kan være naturlige eller syntetiske og har fortrinnsvis en makroporøs struktur, dvs. en struktur med et overflateareal under $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Meget godt egnede underlag er de som inneholder aluminium. Eksempler på underlag som har vært brukt for forskjellige katalysatorer og som også kan brukes som underlag

for etyl-enoksyd-katalysatorer, er aluminiumoksyder (heri inngår forskjellige materialer som selges under varemerket "Alundum"), trekull, pimpestein, magnesiumoksyd, zirkonoksyd, kiselguhr, fullers jord, silisiumkarbid, porøse agglomerater som består av silisiumdioksyd og/eller silisiumkarbid, silisiumdioksyd, magnesiumoksyd, utvalgte leirer, kunstige eller naturlige zeolitter og keramiske stoffer. Ildfaste underlag som er spesielt fordelaktige ved fremstillingen av katalysatorer ifølge foreliggende oppfinnelse, inneholder aluminiumholdige forbindelser, da spesielt alfa-aluminium-oksyd. I forbindelse med slike underlag, er det foretrukket å bruke de som har et spesifikt overflateareal slik dette måles ved den såkalte B.E.T.-metoden, fra 0,01 m²/g til 10 m²/g, fortrinnsvis 0,02 - 15, mest foretrukket fra 0,05 til 5 og aller mest foretrukket fra 0,1 til 3 m²/g, og et vannporevolum målt ved den vanlige kjente vannabsorpsjons-teknikken, fra 0,1 til 0,75 ml/g. B.E.T.-metoden for måling av spesifikt overflateareal er beskrevet detaljert i Brunauer, S., Emmet, P.Y. og Teller E., J. Am. Chem. Soc., 60, 309-16 (1938).

Visse typer alfa-aluminiumoksyd-holdige underlag er spesielt foretrukket. Disse alfa-aluminiumoksyd-underlagene har relativt ensartede pore-diametere og er mer detaljert karakterisert ved å ha (1) et B.E.T.-spesifikt overflateareal fra 0,1 til 3,0 m²/g, fortrinnsvis 0,1 - 2,0 m²/g, og (2) vannporevolumer fra 0,10 ml til 0,75 ml/g, fortrinnsvis fra 0,25 til 0,55 ml/g. Typiske egenskaper for visse underlag som med fordel kan brukes i foreliggende oppfinnelse, er vist i tabell 1. Fabrikanter for bærere av den type som er angitt i tabell 1, innbefatter Norton Company og United Catalysts, Inc.

TABELL 1

Underlag	A	B	C	D	E	F
B.E.T overflateareal, m ² /g ^(a)	0,21	0,42	0,42	0,48	0,57	2,06
Vannporevolum, ml/g	0,26	0,36	0,41	0,49	0,44	0,65
5 Knusestyrke, FPCS, kg ^(b)	100%	97%	midl.21	90%	90%	ingen data
	9,0	6,8	område 6,8-13,6	6,4	6,8	
Totalt porevolum, Hg, ml/g ^(c)	0,26	0,42	0,42	0,46	0,42	0,65
Midlere porediamter, Hg, Å ^(c)	620	560	640	550	770	1000
10 Median porediameter, Hg, mikron ^(c,e)	3,7	2,7	3,4	3,4	2,4	2,5
Prosent porevolum i porer større enn 350 Å ^(c)	90,0%	88,5%	89,5%	89,1%	91,5%	94,1%
Prosent porevolum i porer større enn 1 mikron ^(c)	87,0%	82,5%	83,4%	82,3%	83,5%	61,0%
15 Vekt% alfa-aluminiumoksyd	99,5	98	98,5	98,5	98	70-75
Vann-utluttbart Na, ppmw	12	53	21	24	18	ingen data
Syre-utluttbart Na, ppmw	40	96	87	51	45	ingen data
Vann-utluttbart K, ppmw	5	22	21	22	10	ingen data
25 Syre-utluttbart Fe, ppmw	2	5	ingen data	1	5	ingen data
Vekt% SiO ₂	,5	2	1,5	15	2	25-30

6

173219

- (a) Metoden til Brunauer, Emmet og Teller, se ref. ovenfor
(b) Flatplate-knusestyrke, enkelt pellet
(c) Bestemt ved hjelp av kvikksølv-inntregning til et trykk på
3928 kg/cm² idet man brukte Micrometrics Autopore 9200 eller
5 9210 (130° kontaktvinkel, 0,473 N/m overflatespenning av Hg)
(e) Median porediameter representerer den porediameter, hvor
50 % av det totale porevolumet finnes i porer som har
mindre
enn (eller større enn) den mediane porediameter.

10

Porestørrelsesfordelingskurver målt ved kvikksølv-inntregnings-teknikken angitt i fotnote (c) i ovennevnte tabell 1 for underlagene A-F, er vist på figurene 3-8.

15 Av de underlag som er angitt i tabell 1, er B og D foretrukket, ettersom disse gir katalysatorer som viser total bedre begynnende effektivitet med hensyn til begynnende selektivitet og begynnende aktivitet.

Uansett hvilken type underlag man bruker, er dette fortrinnsvis formet til partikler, klumper, stykker, pellets,
20 ringer, kuler, hjul eller lignende av en egnet størrelse som kan brukes i reaktorer med faste skikt. Vanlige kommersielle etylenoksyd-reaktorer med faste skikt har vanligvis en rekke parallelle forlengede rør (i et egnet skall) med en ytre diameter fra 1,8 - 6,8 cm og en indre diameter fra 1,3 - 6,4 cm og en lengde
25 på 4,5 - 13,5 m fylt med katalysator. I slike reaktorer er det ønskelig å anvende et underlag av en eller annen rund form, f.eks. kuler, pellets, ringer, skiver eller lignende, med en diameter fra 0,25 - 2 cm.

Partikkelformede underlag kan velges slik at de har forskjellige egenskaper, f.eks. overflateareal og porevolum for å gi en spesiell katalytisk egenskap. Med hensyn til overflateareal (B.E.T.) er mulige nedre grenser f.eks. 0,01, 0,05 og 0,2 m²/g mens mulige øvre grenser f.eks. er 1, 3, 5, 10, 15 og 20 m²/g. Med hensyn til vannporevolumet er mulige nedre grenser
35 f.eks. 0,05, 0,2 og 0,35 ml/g, mens mulige øvre grenser f.eks. er fra 0,6 og 0,8 ml/g.

Katalysatoren ifølge foreliggende oppfinnelse fremstilles ved en teknikk hvor nevnte andre metall-aktivatorer og rhenium i form av oppløselige salter og/eller forbindelser avsettes på katalysatoren og/eller underlaget før, samtidig med eller etter at man har avsatt sølv. Nevnte ytterligere metaller kan avsettes i et trinn av prosessen og nevnte rhenium i et eller flere andre trinn. Den foretrukne fremgangsmåten er å avsette sølv, nevnte andre metall og rhenium samtidig på underlaget, dvs. i et enkelt impregneringstrinn, skjønt man antar at individuell eller etterfølgende avsetning av nevnte ytterligere metall og rhenium før og/eller etter avsetningen av sølv, også gir egnede katalysatorer.

Skjønt de ytterligere andre metaller kan eksistere i ren metallisk tilstand, er denne formen ikke særlig godt egnet for bruk. Nevnte metaller brukes i form av ioner, salter eller forbindelser av metallene oppløst i et egnet oppløsningsmiddel for en impregnering. Det porøse underlaget impregneres med en oppløsning av metall-aktivator-ioner, salter og/eller forbindelser før, under eller etter avsetningen av sølv-ioner, salter, komplekser og/eller forbindelser. En ytterligere metall-aktivator kan avsettes på underlaget etter at man har redusert det metalliske sølv. Den fremmede eller aktiverende mengde av nevnte ytterligere metall vil avhenge av flere variabler, f.eks. overflatearealet og porestruktur og overflatekjemiske egenskaper for det anvendte underlaget, katalysatorens sølv-innhold og de andre ioner som brukes sammen med nevnte ytterligere metallkation eller rhenium og mengden av tilstedeværende rhenium. Mengden av nevnte andre ytterligere metallaktivator som avsettes på underlaget eller er tilstede på katalysatoren ligger vanligvis mellom 10 og 3000, fortrinnsvis mellom 15 og 2000, mest foretrukket mellom 20 og 1500 vektdeler (beregnet som et metall) pr. million vektdeler av den totale katalysator. Mest foretrukket er det at mengden varierer fra 50 til 1000 deler pr. million vektdeler av den totale katalysator. Graden av fordeler man oppnår innenfor de ovennevnte grenser vil være avhengig av visse spesielle egenskaper, f.eks. reaksjonsbetingelser, den teknikk som brukes for fremstilling av katalysatoren, overflatearealet

og porestrukturen samt overflatens kjemiske egenskaper på det
anvendte underlaget, katalysatorens sølvinnhold og innhold av
andre forbindelser, kationer eller anioner som kommer i tillegg
til nevnte ytterligere metall-ioner, og som måtte være tilsatt
5 sammen med nevnte andre metall og rhenium fra oppløsningen, og
de ovennevnte definerte grenser velges slik at man får den
videst mulige variasjon med hensyn til egenskaper. Effekten av
disse variasjoner kan lett bestemmes ved eksperimenter. De
nevnte andre metall-aktivatorer som er tilstede på katalysatoren
10 kan være det i form av kationer eller forbindelser eller kom-
plekser eller overflate-forbindelser eller overflate-komplekser
mer enn aktive frie metaller. Uten at oppfinnelsen er begrenset
til en eller flere teorier, antar man at nevnte ytterligere
metall-aktivatorer er tilstede som oksydiske forbindelser. Mer
15 spesielt antar man at disse metall-forbindelsene fortrinnsvis er
i form av blandete overflateoksyder eller dobbelt-overflate-
oksyder eller komplekser med aluminium i underlaget og/eller
sølv på katalysatoren, også muligens i kombinasjon med andre
forbindelser som finnes eller dannes fra reaksjonsblandingen så
20 som klorider eller karbonater eller gjenværende forbindelser fra
impregnerings-oppløsningen.

Det vil fremgå av det ovenstående at katalysatorer ifølge
foreliggende oppfinnelse angår forskjellige typer aktivatorer,
og den første er rhenium mens den annen velges fra en annen
25 metallforbindelse. Med nevnte rekkefølge "først" og "andre"
refererer seg ikke til viktigheten av den effekten med hensyn
til katalysatorens virkemåte. Viktigheten kan reverseres, dvs.
at bidraget med hensyn til katalysatorens selektivitet for den
andre aktivatoren kan være betydelig større enn den man får fra
30 nevnte rhenium.

Man kan bruke en rekke forskjellige metall-aktivatorer i
foreliggende oppfinnelse, og egnede metaller er f.eks. molybden,
wolfram, krom, titan, hafnium, thorium, zirkon, vanadium, thal-
lium, tantal, niob, gallium og germanium. Forbindelser av
35 molybden, wolfram og krom har den evnen at de virker som sam-
aktivatorer i forhold til andre metall-aktivatorer som måtte
velges.

Foretrukne andre aktivatorer velges fra gruppen bestående jordalkalimetaller hvor magnesium, barium og kalsium er av spesiell interesse. Enda mer foretrukket er alkalimetaller, da spesielt de som velges fra gruppen bestående av kalium, rubidium, cesium og blandinger av disse, og hvor cesium er det beste valget. I denne meget foretrukne utførelsen består alkalimetallene av høyere alkalimetaller. Ved begrepet "høyere alkali-

metall" forstås her alkalimetaller valgt fra gruppen bestående av kalium, rubidium, cesium og blandinger av disse. Med begrepet "blandinger av alkalimetaller" eller "blandinger av høyere alkalimetaller" forstås to eller flere av alkali eller høyere alkalimetaller slik at de gir en aktiverende effekt. Ikke begrensede eksempler innbefatter cesium pluss rubidium, cesium pluss kalium, cesium pluss natrium, cesium pluss litium, cesium pluss rubidium pluss natrium, cesium og kalium og natrium, cesium pluss litium pluss natrium, cesium og rubidium og kalium og natrium, cesium og rubidium og kalium og litium, cesium pluss kalium pluss litium og lignende. Da alkalimetallet består av en blanding av høyere alkalimetaller, må minst to av de følgende brukes: kalium, eller rubidium eller cesium. I en foretrukket utførelse hvor de nevnte høyere alkalimetaller består av kalium, rubidium, cesium eller blandinger av disse, kan kalium brukes med cesium eller rubidium kan brukes med cesium, eller kalium kan brukes sammen med rubidium eller alle tre kan brukes sammen. Når f.eks. kalium brukes sammen med cesium, vil vekt% forholdet kalium til cesium kunne variere fra 0/100 til 100/0, og dette innbefatter alle variasjoner mellom verdier som f.eks. 20/80, 50/50, 75/25 etc., og lignende forhold. En spesielt foretrukken alkalimetall-aktivator er cesium.

Det er klart at de mengder av alkalimetall-aktivatorer som forefinnes på katalysatoren nødvendigvis ikke er den totale mengde av disse metaller i katalysatoren. De er de mengder som er blitt tilsatt katalysatoren ved en impregnering med egnede oppløsninger av ioner, salter og/eller forbindelser og/eller komplekser av alkalimetaller. Disse mengder inkluderer ikke de mengder av alkalimetallene som er bundet i underlaget, f.eks. ved kalsinering, og som ikke lar seg ekstrahere i et egnet

oppløsningsmiddel så som vann eller en lavere alkanol eller et amin eller blandinger av disse, og hvor nevnte metaller ikke gir noen aktiverende effekt. Det er også underforstått at kilden for alkalimetall-aktivator-ionene, saltene og/eller forbindelsene som brukes for å impregnere katalysatoren, kan være selve bærestoffet. Dette betyr at bærestoffet i så tilfelle inneholder ekstraherbare mengder av alkalimetall som kan ekstraheres med et egnet oppløsningsmiddel, f.eks. vann eller en lavere alkanol, slik at man fremstiller en impregnerende oppløsning fra hvilken alkalimetall-ionene, saltene og/eller forbindelsene avsettes eller avsettes på ny på underlaget.

Begrepet "forbindelse" refererer seg til kombinasjonen av et spesielt element med ett eller flere andre elementer med en overflate og/eller kjemisk binding, så som en ionisk og/eller kovalent og/eller koordinerende binding. Begrepet "ionisk" eller "ion" refererer seg til en elektrisk ladet kjemisk gruppe, og begrepet "kationisk" eller "kation" er da positivt ladet mens "anion" eller "anionisk" betyr negativ ladning. Det er underforstått at ioner ikke eksisterer i vakuum, men finnes i kombinasjon med ladnings-balanserende motioner. Begrepet "oksydisk" refererer seg til en ladet eller nøytral forbindelse hvor minst et element er bundet til oksygen, og et eller flere andre forskjellige elementer ved overflate og/eller kjemisk binding, det være seg ionisk, kovalent eller koordinert binding. En oksydisk forbindelse er således en oksygenholdig forbindelse som kan være blandet, dobbelt eller et komplekst overflateoksyd. Illustrerende oksydiske forbindelser innbefatter, uten at dette begrenser oppfinnelsen til slike forbindelser, oksyder (som bare inneholder oksygen som det andre element), hydroksyder, nitrater, sulfater, karboksylater, karbonater, bikarbonater, oksyhalogenider etc., såvel som overflateforbindelser hvor det angivende element er bundet direkte eller indirekte til et oksygen enten inne i selve underlaget eller på overflaten.

Med begrepet "aktiverende mengde" av en viss komponent i katalysatoren, forstås en mengde av denne komponenten som effektivt bidrar til en forbedring for en eller flere av katalysatorens egenskaper sammenlignet med en katalysator som ikke innehol-

der denne komponenten. Eksempler på katalytiske egenskaper innbefatter bl.a. anvendbarhet (motstand mot nedbrytning), selektivitet, aktivitet, omdannelse, stabilitet og utbytte. Det er underforstått at en eller flere individuelle katalytiske egenskaper kan forbedres ved en "aktiverende mengde" mens andre katalytiske egenskaper kan forbli nøytrale eller kan endog svekkes. Det er videre underforstått at forskjellige katalytiske egenskaper kan forbedres ved forskjellige driftsbetingelser. Således kan en katalysator som har forbedret selektivitet ved et sett av driftsbetingelser, kan anvendes ved andre betingelser hvor forbedringen oppstår i aktivitet mer enn selektivitet, og driften av et etylenoksyd-anlegg vil derfor kunne anvende driftsbetingelsene for å ta fordel av de katalytiske egenskaper selvom dette går på bekostning av andre egenskaper for å få maksimalt utbytte når man tar hensyn til prisen på råvarene, prisen på energien, fjerning av biprodukter og lignende. Den spesielle kombinasjonen av sølv, underlag, alkali-metall og rhenium ifølge foreliggende oppfinnelse vil imidlertid gi en forbedring med hensyn til en eller flere katalytiske egenskaper i forhold til samme kombinasjon av sølv og underlag og ingen eller bare en av aktivatorene valgt fra gruppen bestående av rhenium og alkalimetall. Mer foretrukket vil man få en forbedring i forhold til samme kombinasjon av sølv, underlag og en annen aktivator, men som ikke inneholder en aktiverende mengde av rhenium.

Det vil være klart at katalysatorene i denne oppfinnelsen bør inneholde en "katalytisk effektiv mengde av sølv", hvilket uttrykk betyr en sølvmengde som gir en målbar omdannelse av etylen og oksygen til etylenoksyd.

En foretrukket utførelse av foreliggende oppfinnelse angår katalysatorer slik disse er definert her, hvor etylenoksyd-produksjonen gir en egnet selektivitet som enten er a) minst 20 % ved 20 % oksygen-omdannelsesnivå eller b) minst 10 % ved 40 % oksygen-omdannelsesnivå. En egnet fremgangsmåte for å prøve effekten av katalysatorene er angitt i eksempel 1, og en positiv effekt som viser seg i denne fremgangsmåten, kan brukes som et

mål for å definere katalysatorer som ligger innenfor denne foretrukne utførelse.

En annen foretrukken utførelse av foreliggende oppfinnelse angår en trangere definisjon av begrepet "effektiv aktiverende mengde" i forhold til den mengde rhenium og/eller et annet fremmede metall man bruker, for derved å kunne definere slike mengder som vil føre til en forbedring av katalysatorens effekt enten dette gjelder selektivitet, omdannelse eller stabilitet. En egnet fremgangsmåte for prøving av katalysatoren i så hense-
10 ende er samme fremgangsmåte som beskrevet i eksempel 1, og en forbedring som viser seg under de betingelser som der er beskrevet kan brukes som et mål for å definere katalysatorer som hører til sistnevnte foretrukne gruppe. Det er underforstått at en angitt forbedring er en forbedring oppnådd sammenlignet med den
15 effekten man har ved de samme reaksjonsbetingelser ved samme kombinasjon av sølv og underlag og ingen av aktivatorene eller bare en av dem valgt fra gruppen bestående av rhenium og et annet aktiverende metall.

De mest foretrukne forbedringene er de som oppnås med
20 katalysatorer som inneholder rhenium sammenlignet med effekten som vises i samme reaksjonsmedium og ved de samme reaksjonsbetingelser av den samme kombinasjon av sølv-underlaget og nevnte andre metall-aktiverende forbindelser, men hvor det ikke er noe innhold av rhenium.

De mest foretrukne katalysatorer i denne gruppen, er de hvor man kan oppnå en forbedring med hensyn til selektivitet, fortrinnsvis med minst 0,1 poeng, spesielt minst 0,3 poeng. En annen meget foretrukken gruppe katalysatorer innbefatter de hvor man kan oppnå en forbedring både med hensyn til selektivitet
30 eller stabilitet eller i balansen mellom disse egenskaper.

Underlaget impregneres med rhenium-ioner, salter, forbindelser eller komplekser. Dette kan gjøres samtidig som alkali-metallaktivatoren tilsettes, før eller senere, eller samtidig som sølvet tilsettes eller før eller senere. Fortrinnsvis blir
35 nevnte rhenium, alkalimetall og sølvet brukt i samme impregnerende oppløsning, skjønt man antar at deres nærvær i forskjellige oppløsninger ikke desto mindre vil gi egnede katalysatorer. Den

foretrukne mengde av rhenium beregnet som rent metall, som avsettes eller er tilstede på underlaget eller katalysatoren, varierer fra 0,01 mmol til 15 mmol, fortrinnsvis 0,2 mmol til 5 mmol, og mest foretrukket fra 3 til 3,5 mmol pr. kg total-katalysator. Graden av effekt-forbedring som oppnås innenfor de ovennevnte grenser, vil være avhengig av egenskaper som f.eks. reaksjonsbetingelser, betingelser under katalysatorens fremstilling, overflateareal, porestruktur og overflate-kjemiske egenskaper på det anvendte underlaget, inneholdet av sølv, alkali og evt. andre metall-aktivatorer i katalysatoren, og andre forbindelser, anioner eller kationer som måtte være tilstede foruten de som inneholder rhenium eller alkalimetall, f.eks. ioner tilsatt sammen med alkalimetallet eller nevnte rhenium, eller forbindelser som blir igjen fra selve impregneringen, og de ovenfor angitte grenser velges slik at man får den bredest mulige variasjon med hensyn til egenskaper. Slike variasjoner kan lett bestemmes ved eksperimentering. Av hensiktsmessighetsgrunner vil mengden av tilstedeværende rhenium på katalysatoren bli angitt som metallet uansett i hvilken form rheniumet er til stede.

Den aktiverende effekten av nevnte rhenium vil være avhengig av en rekke variabler så som reaksjonsbetingelsene, den teknikk som brukes ved fremstillingen av katalysatoren, overflatearealet og porestrukturen samt underlagets overflate-kjemiske egenskaper, innholdet av sølv og nevnte andre metallkomponent, nærværet av andre forbindelser, kationer eller anioner enten på katalysatoren alene eller i kombinasjon med alkalimetallet og/eller rhenium, f.eks. ioner tilsatt sammen med alkalimetallet eller rhenium eller forbindelser som er blitt igjen fra den impregnerende oppløsningen. Nærværet av andre aktivatorer, stabilisatorer eller andre forbindelser eller komplekser som brukes for å forbedre katalysatoren, kan også påvirke rheniumets aktiverende effekt. Det er underforstått at foreliggende forbindelse innbefatter enhver underlags-støttet sølvbasert, alkalimetall-aktivert etylenoksyd-katalysator som inneholder andre kationer og/eller anioner eller eventuelle andre aktivatorer, katalysatorforbedrende forbindelser eller

stabilisatorer og som inneholder en mengde rhenium som gir en aktiverende effekt, fortrinnsvis en som gir høyere etylenoksydasjonsselektivitet overfor etylenoksyd ved et gitt oksygenomdannelsesnivå, og mest foretrukket som gir høyere begynnende etylenoksydasjonsselektivitet enn det som oppnås under de samme reaksjonsbetingelser med den samme katalysator, men som ikke inneholder noen aktiverende mengde rhenium.

De rheniumforbindelser, salter og/eller komplekser som brukes ved fremstillingen av foreliggende katalysatorer er rheniumforbindelser, salter og/eller komplekser som kan oppløses i et passende oppløsningsmiddel. Oppløsningsmiddelet er fortrinnsvis et vannholdig oppløsningsmiddel. Oppløsningsmiddelet er fortrinnsvis det samme som brukes for å avsette sølvet og alkalimetall-aktivatoren. Eksemplet på rheniumforbindelser innbefatter salter så som er rhenium-halogenider, rhenium-oksyhalogenider, rhenater, perrhenater, oksyder og syrer av rhenium. En foretrukket forbindelse for bruk i den impregnerende oppløsningen er pernat. Man kan imidlertid også bruke alkalimetallperrhenater, alkalijordmetallperrhenater, sølvperrhenat eller andre perrhenater eller rheniumheptaoksyd. Rheniumheptaoksyd Re_2O_7 , vil når forbindelsen oppløses i vann, hydrolyseres til perrheniumsyre $HReO_4$ eller hydrogenperrhenat. I den foreliggende beskrivelse vil man derfor kunne anse rheniumheptaoksyd å være det samme som perrhenat, dvs. ReO_4 . Det er videre underforstått at det er mange rheniumforbindelser som ikke er oppløselige som sådan i vann. Disse forbindelser kan imidlertid gjøres oppløselige ved hjelp av forskjellige syrer, baser, peroksyder, alkoholer etc. Etter at disse forbindelser er gjort oppløselige kan de f.eks. brukes sammen med en passende mengde vann eller et annet egnet oppløsningsmiddel for å impregnere underlaget. Det er også underforstått at ved oppløslighetsgjøring av mange av disse forbindelser, vil den opprinnelige forbindelsen ikke lenger eksistere. For eksempel vil rheniummetall ikke være oppløselig i vann. Imidlertid er metallet oppløselig i konsentrert salpetersyre så vel som i en hydrogenperoksydoppløsning. Ved således å bruke en passende reaktiv oppløsning kan man bruke

rheniummetall for å fremstille en rheniumholdig impregnerende oppløsning.

I en foretrukket utførelse av foreliggende oppfinnelse er nevnte rhenium til stede på katalysatoren i en form som lar seg ekstrahere med en fortynnet vandig basisk oppløsning. For dette formål kan man bruke en 20 mmolar vandig natriumhydroksyd-oppløsning som standard oppløsning for å prøve ekstraherbarheten av rhenium på katalysatoren. Det er imidlertid underforstått at man også kan bruke andre konsentrasjoner av natriumhydroksyd så vel som andre baser for å undersøke denne egenskapen. Man kan f.eks. bruke andre alkalimetallhydroksyder, andre alkali-jordmetallhydroksyder, ammoniumhydroksyd, organiske baser egnet oppløst i et passende oppløsningsmiddel for derved å ekstrahere rhenium og ved en sammenligning med nevnte 20 mmolare vandige natriumhydroksyduppløsning kan man bestemme hvor vidt rheniumens ekstraherbarhet med andre basiske oppløsningsmidler vil være den samme som i nevnte natriumhydroksyd-oppløsning.

I den ovenfor angitte foretrukne utførelsen er nevnte rhenium ikke tilstede i fri metallisk tilstand, men snarere i form av en forbindelse, et kompleks eller et ion. I en spesiell foretrukket utførelse er nevnte rhenium på katalysatoren i en form som lar seg ekstrahere med en fortynnet basisk oppløsning, og da spesielt med den 20 mmolare fortynnede natriumhydroksyduppløsning som er beskrevet ovenfor. Selve ekstraksjonen kan anvendes på en frisk katalysator, dvs. en katalysator som har gått gjennom alle preparative teknikker, og som er ferdig til å plasseres i en etylenoksydreaktor, eller på en brukt katalysator, dvs. en som har vært brukt for fremstilling av etylenoksyd og deretter tatt ut fra reaktoren. I en typisk fremgangsmåte kan man anvende en prøve med en vekt fra 1 til 10 g på en frisk eller reaktorprøvet katalysator, og denne ekstraheres med fra 10 til 50 ml av nevnte 20 mmolare vandige natriumhydroksyduppløsning ved 100°C i 10 minutter. Rhenium-mengden i en porsjon av det avkjølte ekstrakt kan så bestemmes spektrofotometrisk idet man bruker fremgangsmåten til V.W. Meloche et al., Analytical Chemistry, 29, 527 (1957). I denne fremgangsmåten får man dannet et farget rheniumkompleks med alfa-furildioksim ved en

reduksjon av rheniumforbindelsen med tinn (II) klorid i en fortynnet saltsyreoppløsning inneholdende et stort overskudd av alfa-furildioksim.

Vanligvis vil underlaget bli kontaktet med et sølvsalt, en sølvforbindelse eller et sølvkompleks som er blitt oppløst i en vandig oppløsning, slik at underlaget impregneres med nevnte vandige oppløsning, hvoretter det impregnerte underlaget blir skilt fra oppløsningen, f.eks. ved sentrifugering eller filtrering, og deretter tørket. Det impregnerte underlaget blir så oppvarmet for å redusere sølvet til metallisk sølv. Man kan hensiktsmessig oppvarme det til temperaturer fra 50 til 600°C i tilstrekkelig langt tidsrom til at man får redusert sølv-saltet, komplekset eller forbindelsen til metallisk sølv slik at man får dannet et lag av finfordelt sølv som er bundet til overflaten av underlaget, både på de ytre overflater og i porenes indre overflater. Luft eller andre oksygenholdige gasser, reduserende gasser eller inerte gasser eller blandinger av slike kan føres over underlaget under dette oppvarmings-trinnet.

Det er flere kjente fremgangsmåter for å tilsette sølv til underlaget. Det kan impregneres med en vandig oppløsning inneholdende oppløst sølvnitrat og deretter tørkes hvoretter nitrattet reduseres med hydrogen eller hydrazin. Underlaget eller bærestoffet kan også impregneres med en ammoniakal oppløsning av sølvoksalat eller sølvkarbonat, hvoretter underlaget kan tørkes og sølvoksalatet eller sølvkarbonatet reduseres til metallisk sølv ved oppvarming til f.eks. 600°C. Spesifikke oppløsninger av sølvsalter med oppløseliggjørende og reduserende midler kan anvendes, f.eks. i kombinasjon av alkalnolaminer, alkylendiaminer og ammoniak.

Et eksempel på en oppløsning av sølvsalter som utgjør en impregnerende oppløsning er følgende:

- A. Et sølvsalt av en karboksylsyre,
- B. et organisk amin alkalisk oppløseliggjørende/reduserende middel,
- C. et vandig oppløsningmiddel.

Egnete karboksylsyre-sølvsalter innbefatter sølvkarbonat og sølvsaltene av mono- og poly-funksjonelle karboksylsyrer og

hydroksykarboksylsyrer med opp til 16 karbonatomer. Sølvkarbonat og sølvoksalat er spesielt fordelaktige sølvsalter, og sølvoksalat er det mest foretrukne.

5 Et organisk amin-oppløsningsgjørende/reduserende middel er tilstede i den impregnerende oppløsningen. Egnede organiske amin-sølv-oppløseliggjørende/reduserende midler innbefatter lavere alkylendiaminer med fra 1 til 5 karbonatomer, blandinger av et lavere alkanolamin med fra 1 til 5 karbonatomer med et lavere alkylendiamin med fra 1 til 5 karbonatomer, såvel som 10 blandinger av ammoniak og lavere alkanolaminer eller lavere alkylendiaminer med fra 1 til 5 karbonatomer. Fire grupper av organiske amin-oppløseliggjørende/reduserende midler er spesielt brukbare. Disse er følgende:

- A. Nærstående alkylendiaminer med fra 2 til 4 karbonatomer;
- 15 B. Blandinger av (1) nærstående alkanolaminer fra 2 til 4 karbonatomer og (2) nærstående alkylendiaminer fra 2 til 4 karbonatomer;
- C. Blandinger av nærstående alkylendiaminer med fra 2 til 4 karbonatomer og ammoniak; og
- 20 D. Blandinger av nærstående alkanolaminer med fra 2 til 4 karbonatomer og ammoniak. Disse oppløseliggjørende/reduserende midler tilsettes vanlige mengder fra 0,1 til 10 mol pr. mol tilstedeværende sølv. Spesielt foretrukne oppløseliggjørende/reduserende midler er følgende:
- 25 A. Etylendiamin,
- B. Etylendiamin i kombinasjon med etanolamin,
- C. Etylendiamin i kombinasjon med ammoniak, og
- D. Etanolamin i kombinasjon med ammoniak.

30 Etylendiamin er mest foretrukket. Denne forbindelsen i kombinasjon med etanolamin gir sammenlignbare resultater, men man antar at de urenheter som er til stede i visse kommersielt tilgjengelige etanolpreparater kan gi uregelmessige resultater.

35 Når etylendiamin brukes som eneste oppløseliggjørende/reduserende middel, er det nødvendig å tilsette visse mengder av aminet varierende fra 0,1 til 5,0 mol av etylendiamin pr. mol sølv.

Når etylendiamin og etanolamin sammen brukes som nevnte oppløseliggjørende/reduserende middel, er det egnet å bruke fra 0,1 til 3,0 mol etylendiamin pr. mol sølv og fra 0,1 til 2,0 mol etanolamin pr. mol sølv.

5 Når etylendiamin og etanolamin brukes sammen med ammoniak, er det fordelaktig å tilsette minst ca. 2 mol ammoniak pr. mol sølv og mest egnet er det å tilsette fra 2 til 10 mol ammoniak pr. mol sølv. Den mengde etylendiamin eller etanolamin som brukes vil da være fra 0,1 til 2,0 mol pr. mol sølv.

10 En fremgangsmåte for fremstilling av sølvholdig katalysator er angitt i U.S.-A 3.702.259. Andre fremgangsmåter for fremstilling av sølvholdige katalysatorer kan finnes i U.S.-A 4.010.115, 4.356.312, 3.962.136 og 4.012.425, som alle her inngår som referanser.

15 Den foretrukne mengde av alkali eller andre metall-aktivatører som avsettes eller er tilstede på overflaten av underlaget eller katalysatoren, ligger vanligvis mellom 10 og 3000, fortrinnsvis mellom 15 og 2000 og mest foretrukket mellom 20 og 1500 ppm pr. vekt av alkalimetall beregnet på vekten av den
20 totale katalysator. Mengder mellom 50 og 1000 ppm er mest å foretrekke. Egnede forbindelser av alkalimetall eller andre aktiverende metaller, kan f.eks. være nitrater, karbonater, bikarbonater, oksalater, karboksylsyresalter eller hydroksyder i oppløsning, fortrinnsvis i en vandig oppløsning. Den mest
25 foretrukne alkali-aktivatøren er cesium, fortrinnsvis anvendt som en vandig oppløsning av cesiumnitrat eller cesiumhydroksyd. Skjønt de høyere alkalimetallene gir den mest betydelige effekten når det gjelder selektivitet, da spesielt begynnende selektivitet, så ligger de innenfor den foreliggende oppfinnelse at
30 både litium og/eller natrium også kan være tilstede i tillegg til de høyere alkalimetallene for å gi forbedrede resultater med hensyn til andre effekter.

35 Det er kjent utmerkede fremgangsmåter for å tilføre aktivatører samtidig med sølvet på underlaget. Egnede alkalimetallsalter er vanligvis de som er oppløselige i den sølv-impregnerende flytende fasen. Foruten de ovennevnte forbindelser kan man nevne nitriter, halogenider så som fluorider, klorider, jodider,

bromider; oksyhalogenider; bikarbonater; borater; sulfater; sulfitter; bisulfater; acetater; tartrater; laktater og isopropoksyder etc. Bruken av rhenium eller alkalimetall-salter som har ioner som reagerer med sølvionene i oppløsningen bør man fortrinnsvis unngå, dvs. bruken av cesiumklorid sammen med sølvnitrat i en vandig oppløsning, ettersom sølvkloridet da blir utfelt for tidlig. I dette tilfelle vil det være bedre å bruke cesiumnitrat i stedet for cesiumklorid. Cesiumklorid kan imidlertid brukes sammen med sølv-salt-amin-komplekser i vandig oppløsning, ettersom sølvklorid da ikke felles for tidlig ut av oppløsningen.

Aktivatorene kan avsettes på underlaget (bæreren) eller på katalysatoren avhengig av den spesielle impregnerings-teknikk eller rekkefølge som brukes. Med begrepet "på katalysatoren" forstås avsetningen eller nærværet av aktivatorer og/eller samaktivatorer på katalysatoren som er en kombinasjon av underlaget og sølvet. Således kan aktivatorene, dvs. alkalimetall og rhenium finnes individuelt eller i en blanding på katalysatoren, på underlaget eller både på katalysatoren og underlaget. Man kan f.eks. ha alkali og rhenium på katalysatoren, alkali og rhenium på underlaget, alkali på underlaget og rhenium på katalysatoren; alkali på underlaget og en blanding av alkali og rhenium på katalysatoren; rhenium på underlaget og en blanding av alkali og rhenium på katalysatoren; rhenium på underlaget og alkali på katalysatoren; en blanding av alkali og rhenium på underlaget og en blanding av alkali og rhenium på katalysatoren; en blanding av alkali og rhenium på underlaget og alkali på katalysatoren; og en blanding av alkali og rhenium på underlaget og rhenium på katalysatoren.

Mengden av alkalimetall og/eller rhenium aktivatorer på det porøse underlaget eller på katalysatoren kan også reguleres innenfor visse grenser ved å vaske ut overskuddet av aktiverende materiale med et passende oppløsningsmiddel, f.eks. metanol eller etanol.

En spesiell foretrukken fremgangsmåte for å impregnere underlaget består i at dette impregneres med en vandig oppløsning inneholdende et sølvsalt av en karboksylsyre, et organisk

amin, et salt av cesium og oppløst ammoniumperrhenat. Sølvoksalatet er et foretrukket sølvsalt. Det kan fremstilles ved at man reagerer sølvoksyd (suspensjon i vann) med (a) en blanding av etylendiamin og oksalsyre, eller (b) oksalsyre og deretter etylendiamin, og sistnevnte er foretrukket, slik at man får fremstilt en vandig oppløsning av et sølvoksalat-etylendiamin-kompleks som så tilsettes en viss mengde av cesiumforbindelsen og ammoniumperrhenat. Mens tilsetningen av aminet til sølvoksydet før tilsetning av oksalsyre er mulig, så er det ikke foretrukket ettersom dette kan gi opphav til oppløsninger som er utstabile eller endog eksplosive. Andre diaminer eller andre aminer såvel som etanolamin kan tilsettes. En cesiumholdig sølv-oksalat-oppløsning kan også fremstilles ved å utfylle sølv-oksalat fra en oppløsning av cesiumoksalat og sølvnitrat, hvorefter det fremstilte sølvoksalatet vaskes med vann eller alkohol for å fjerne tilfestet cesiumsalt inntil man oppnår det forønskede cesiuminnhold. Det cesiumholdige sølvoksalatet blir deretter oppløseliggjort med ammoniak og/eller et amin i vann hvorefter man tilsetter ammoniumperrhenat. Rubidium, kalium, natrium, litium og blandinger av alkalimetallholdige oppløsninger kan også fremstilles på disse måter. Det impregnerte underlaget kan så oppvarmes til temperaturer mellom 50 og 600°C, fortrinnsvis mellom 75 og 400°C for å fordampe væsken og gi metallisk sølv.

Generelt vil impregneringsprosessen innbefatte at man impregnerer underlaget med en eller flere oppløsninger som inneholder sølv, et annet aktiverende metall og rhenium. Med begrepet "impregnering av underlaget med ett eller flere oppløsninger inneholdende sølv, et annet aktiverende metall og/eller rhenium" forstås at underlaget impregneres ved en enkelt eller flertrinns impregnering med en oppløsning inneholdende sølv, et annet aktiverende metall, f.eks. alkalimetall og rhenium, og i en flertrinns impregnering med to eller flere oppløsninger inneholdende sølv, et annet aktiverende metall og rhenium i varierende mengder, eller en flertrinns impregnering med to eller flere oppløsninger hvor hver oppløsning inneholder minst en komponent valgt fra gruppen bestående av sølv, et annet

aktiverende metall og rhenium, under den forutsetning at alle komponentene dvs. sølv, et annet aktiverende metall og rhenium individuelt vil finnes i minst en av oppløsningene. Konsentrasjonen av sølv (målt som metall) i den den sølvholdige oppløsningen vil variere fra 1 g/l opp til oppløselighetsgrensen for sølv i oppløsningen, fortrinnsvis fra 10 g/l opp til oppløselighetsgrensen når man bruker en enkelt impregnering. Konsentrasjonen av nevnte andre aktiverende metall (målt som metall) vil variere fra 1×10^{-3} g/l opp til 12 g/l, fortrinnsvis fra 10×10^{-3} g/l til 12 g/l når man bruker en enkelt impregnering. Konsentrasjonen av rhenium (målt som metall) vil variere fra 5×10^{-3} g/l til ca. 20 g/l, fortrinnsvis fra ca. 50×10^{-3} g/l til ca. 20 g/l når man bruker et enkelt impregneringstrinn. Konsentrasjoner som velges innenfor de angitte variasjonsområder vil være avhengig av katalysatorens porevolum, den endelige mengde som er ønskelig på katalysatoren og hvorvidt impregneringen skjer en enkelt gang eller ved en flertrinnsprosess. Passende konsentrasjoner kan lett bestemmes ved rutineeksperimentering.

Det kan angis at uavhengig av den form i hvilken sølvet er tilstede i oppløsningen før utfellingen på underlaget, brukes begrepet "reduksjon til metallisk sølv", skjønt man ofte har en dekomponering ved oppvarmingen. Det er imidlertid foretrukket å bruke begrepet "reduksjon" ettersom det er det positivt ladede Ag^+ ion som omdannes til metallisk Ag atom. Reduksjons-tiden vil vanligvis variere fra ca. 0,5 minutt til 8 timer avhengig av omstendighetene.

Sølv-katalysatorer ifølge foreliggende oppfinnelse har vist seg å ha en spesielt høy begynnende selektivitet for etylenoksyd ved en direkte oksydasjon av etylen med molekylært oksygen. Betingelsene for gjennomføring av en slik oksydasjons-reaksjon i nærvær av sølv-katalysatorer ifølge foreliggende oppfinnelse, vil vanligvis være de samme som allerede brukes i kjente fremgangsmåter. Dette innbefatter f.eks. egnede temperaturer, trykk, oppholdstider, fortynnende materialer f.eks. nitrogen, karbondioksyd, damp, argon, metan eller andre mettede hydrokarboner, nærvær av modererende midler for å regulere den katalytiske virkningen, f.eks. 1-2-dikloretan, vinylklorid eller

klorinerte polyvinylforbindelser, ønskeligheten å bruke resirkulering eller anvende suksessive omdannelser i forskjellige reaktorer for å øke utbyttet av etylenoksyd, eller eventuelle andre spesielle betingelser som kan velges i fremgangsmåter for fremstilling av etylenoksyd. Man vil vanligvis bruke trykk fra atmosfærisk trykk til 35 bar. Høyere trykk kan man også bruke hvis dette er ønskelig. Molekylært oksygen som brukes som reaktanten kan oppnås fra vanlig kjente kilder. Egnet oksygentilsetning kan i alt vesentlig bestå av relativt rent oksygen, en konsentrert oksygenstrøm inneholdende oksygen i større mengder samt mindre mengder av et eller flere fortynningsmidler, f.eks. nitrogen eller argon, eller en annen oksygenholdig strøm, f.eks. luft. Det er derfor underforstått at bruken av foreliggende sølvkatalysatorer i etylenoksydasjons-reaksjoner ikke på noen måte er begrenset til de kjente spesifikke betingelser man ofte anvender, for at katalysatorene skal være effektive. For illustrerende formål er det f.eks. i tabell 2 angitt reaksjonsområder med hensyn til betingelser som ofte brukes i kommersielle etylenoksydreaktor-enheter.

TABELL 2

	*GHSV	1500 - 10.000
	Innløps-trykk	10,7 - 28,57 kg/cm ²
	<u>Tilførsel</u>	
25	etylen	1 - 40 %
	O ₂	3 - 12 %
	CO ₂	2 - 40 %
	etan	0 - 3 %
	Argon og/eller metan og/eller nitrogenfortynningsmiddel	
30	klorhydrokarbonmoderator	0,3 - 20 ppmv totalt
	temperatur på kjølemiddel	180 - 315°C
	katalysator-temperatur	180 - 325°C
	O ₂ omdannelsesnivå	10 - 60 %
35	EO produksjon (arbeidsproduksjon)	31,8 g/l/t - 254,4 g etylenoksyd/l katalysator/t

* Liter gass ved standard temperatur og trykk som føres over i en liter pakket katalysator pr. time.

I en foretrukket anvendelse av sølvkatalysator ifølge foreliggende oppfinnelse blir etylenoksyd produsert når en oksygenholdig gass kontaktes etylen i nærvær av foreliggende katalysatorer ved temperaturer fra 180 til 320°C, fortrinnsvis 200 - 325°C.

I en ytterligere foretrukken utførelse vil katalysatoren i tillegg til første aktiverende metall (rhenium) og andre aktiverende metall (et alkalimetall f.eks.) inneholde svovel som et ytterligere aktiverende additiv.

Den eksakte formen av en slik tredje samaktivator på katalysatoren er ikke kjent. Man antar at den ikke er tilstede på katalysatoren i elementær form, ettersom en slik samaktivator påføres katalysatoren i form av ioner, salter, forbindelser og/eller komplekser, og at de reduserende betingelser som vanligvis brukes for å redusere sølvet til metallisk sølv, ikke er tilstrekkelig under normale omstendigheter til å redusere svovelet til elementær form. Man antar at når samaktivatoren er avsatt på underlaget eller er tilstede på katalysatoren forefinnes den i form av en forbindelse, mest sannsynlig i form av en oksygenholdig forbindelse. I en foretrukken utførelse vil samaktivatoren påføres katalysatoren i oksy-anionisk form, dvs. i form av en anion eller et negativt ion som inneholder oksygen. Eksempler på anioner av svovel som egnet kan anvendes innbefatter sulfat, sulfit, bisulfit, bisulfat, sulfonat, persulfat, tiosulfat, ditionat, ditionit etc. Foretrukne forbindelser som påføres er ammoniaksulfat og alkalimetallsulfat. Forbindelser av molybden, wolfram og krom kan også brukes som samaktivator slik det er nevnt tidligere. Egnede forbindelser i så henseende er molybdat, dimolybdat, paramolybdat eller andre iso- og hetero-polymolybdater, etc.; wolframmat, parawolframmat, metawolframmat og andre iso- og hetero-polywolframater, foruten kromat, dikromat, kromit, halogenkromat etc. Foretrukket er sulfater, molybdater, wolframater og kromater. Anionene kan tilføres med forskjellige mot-ioner. Foretrukket er ammonium, alkalimetall

og hydrogen (dvs. i syreform). Anionene kan fremstilles ved reaktiv oppløsning av forskjellige ikke-ioniske forbindelser så som oksyder, f.eks. SO_2 , SO_3 , MoO_3 , WO_3 , Cr_2O_3 , etc., foruten andre forbindelser som halogenider, oksyhalogenider, hydrokshalogenider, hydroksyder, sulfider etc., av metallene.

Underlaget impregneres med rhenium sam-aktiverende ioner, salter, forbindelser og/eller komplekser. Dette kan gjøres samtidig som de andre komponentene tilsettes, eller før eller senere. Fortrinnsvis bør svovel, molybden, wolfram eller krom sam-aktivatorer rhenium, alkalimetall og sølv være i den samme impregnerende oppløsningen, skjønt man antar at deres nærvær i forskjellige oppløsninger vil gi egnede katalysatorer.

Den foretrukne mengde av nevnte sølv sam-aktiverende forbindelse som er tilstede på eller blir avsatt på underlaget eller katalysatoren, vil variere fra 0,1 til 10 mmol, fortrinnsvis fra 0,2 til 5 mmol målt som element, pr. kg total katalysator. Foretrukne sam-aktiverende forbindelser er oksyanioniske forbindelser av nevnte sam-aktiverende elementer, fortrinnsvis ammonium og alkalimetall-oksyanyonater, f.eks. ammoniumsulfat, kaliumsulfat, cesiumkromat, rubidiumwolframmat, ammoniummolybdat, litiumsulfat, natriumwolframmat, litiumkromat o.l.

En fremgangsmåte for fremstilling av etylenoksyd ved katalytisk omsetning av etylen og oksygen i dampfase i nærvær av en katalysatorblanding omfattende sølv, en bærer, en aktiverende mengde av rhenium eller en forbindelse derav, og en aktiverende mengde av minst ett ytterligere metall eller en forbindelse derav er også gjenstand for oppfinnelsen. I denne fremgangsmåten er de foretrukne katalysatorer slike som omfatter en bærer med et overflateområde på mindre enn $20\text{m}^2/\text{g}$.

Et annet aspekt av oppfinnelsen angår en etylenoksyd-katalysator som består av et porøst underlag, fra 1 til 10 vekt% sølv, fra 0,01 til 15 mmol pr. kg katalysator av rhenium og fra 10 til 3000 ppm av et annet metall eller en metallforbindelse.

I sistnevnte katalysator vil foretrukne underlag, foretrukne porevolumer og overflateareal på underlaget, foretrukne mengde-forhold av rhenium-aktivatoren, av nevnte andre metall-aktivator evt. av svovel som en sam-aktivator og sølv, være som

angitt tidligere. Innenfor sistnevnte gruppe katalysatorer er det foretrukket å bruke katalysatorer som gir en høyere selektivitet ved et gitt oksygenomdannelses-nivå, enn det som oppnås under de samme reaksjonsbetingelser med den samme kombinasjon av sølv og underlag, men ingen eller bare en av aktivatorene valgt fra gruppen bestående av rhenium og et annet metall eller metallforbindelse.

Det mest foretrukket av denne gruppe katalysatorer er de som er i stand til å gi en høyere selektivitet ved et gitt oksygen-omdannelsesnivå enn det som oppnås under de samme reaksjonsbetingelser med samme kombinasjon av sølv, underlag og en annen metall-aktivator, men uten et nærvær av rhenium.

Reaksjonsbetingelsene for å prøve selektivitets-effekten er fortrinnsvis de som er angitt i eksempel 1.

EKSEMPEL 1

Den følgende illustrerende utførelse beskriver typiske fremgangsmåter for fremstilling av katalysatorer ifølge foreliggende oppfinnelse (og sammenlignende katalysatorer), og den typiske teknikk for å måle disse katalysatorers egenskaper.

Del A: Fremstilling av en stamoppløsning av sølvoksalat/etylendiamin for bruk under katalysatorfremstilling.

1) Oppløs 415 g NaOH i 2340 ml deionisert vann. Juster temperaturen til 50°C.

2) Oppløs 1699 g "spektrorent" (høy-rent) AgNO₃ i 2100 ml deionisert vann. Juster temperaturen til 50°C.

3) Tilsett NaOH oppløsning langsomt til AgNO₃ oppløsningen under røring mens temperaturen holdes på 50°C. Rør i 15 minutter etter tilsetningen, senk deretter temperaturen til 40°C.

4) Sett inn rene filterputer og ta ut så mye vann som mulig fra det bunnfall man har fått i trinn 3) for å fjerne natrium og nitrater. Mål ledningsevnen for det vann som er fjernet og tilsett så mye friskt deionisert vann som det som ble fjernet av filterputene. Rør i 15 minutter ved 40°C. Gjenta denne fremgangsmåten inntil ledningsevnen for det vann som

fjernes, er mindre enn 90 $\mu\text{ohm/cm}$. Tilsett deretter 1500 ml deionisert vann.

5) Tilsett 630 g høy-ren oksalsyredihydrat i porsjoner på ca. 100 g. Hold temperaturen på 40°C og bland skikkelig.

5 Tilsett siste porsjon av oksalsyredihydratet langsommere og mål pH for å sikre at den ikke faller under 7,8. Prøv å nå et pH sluttpunkt som ligger mellom 8,0 og 8,4. Tilsett høyrent sølvoksyd om nødvendig for å få dette sluttpunktet.

10 6) Fjern så mye vann som mulig fra blandingen ved å bruke rene filterputer for derved å få en høykonsentrert sølvholdig suspensjon. Avkjøl sølvoksalat-suspensjonen til 30°C.

7) Tilsett 699 g 92 vekt% etylendiamin (8% deionisert vann). Temperaturen må ikke overskride 30°C under tilsetningen.

15 Den ovennevnte fremgangsmåten gir en oppløsning som inneholder ca. 27 - 33 vekt% Ag.

Del B: Fremgangsmåter for katalysator-impregnering

20 Katalysator-underlag eksempel B angitt i tabell 1, er det foretrukne underlag ifølge foreliggende oppfinnelse og brukes i de følgende eksempler og de illustrerende utførelser hvis intet annet er angitt.

Fremstillingen av en udopet impregnerende oppløsning er følgende:

25 Lageroppløsningen av Ag-oksalat/etylendiamin fremstilt som beskrevet under del A, fortynnes fortrinnsvis med deionisert vann, eller kan alternativt fortynnes med monoetanolamin, eller en blanding av deionisert vann og monoetanolamin for å få en Ag-konsentrasjon på ca. 27,6 vekt%. Bruken av monoetanolamin eller monoetanolamin og vann for å fortynne lageroppløsningen gir
30 katalysatorer som lar seg sammenligne med det man får ved å bruke rent vann. Man antar imidlertid at visse urenheter som er tilstede i monoetanolaminet kan forårsake uregelmessige resultater i katalysatoren fremstilt med dette stoffet. Det er naturlig foretrukket å bruke vann og dette blir brukt i alle de
35 etterfølgende eksempler.

Fremstillingen av en dopet impregnerende oppløsning er som følger:

For katalysator A (bare Cs): Tilsett 46,4 mg vandig CsOH-oppløsning (50,7 vekt% Cs) direkte til 50 g udopet impregnerende oppløsning.

5 For katalysator B (bare Cs - Re): Oppløs 55,0 mg NH_4ReO_4 i et minimalt volum av en 50/50 (vekt/vekt) etylendiamin/deionisert vannblanding og tilsett 50 g udopet impregnerings-oppløsning. Tilsett deretter 84,7 mg av en vandig CsOH oppløsning (50,7 vekt% Cs) til samme oppløsning.

10 For katalysator C (Cs-Re-S): Oppløs 27,4 mg NH_4ReO_4 plus 13,5 mg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i et minimalt volum 50/50 (vekt/vekt) av blanding av etylendiamin/deionisert vann, og tilsett deretter 50 g udopet impregnerende oppløsning. Tilsett deretter 82,7 mg vandig CsOH oppløsning (50,7 vekt% Cs) til samme oppløsning.

15 Den vandige cesiumhydroksyd-oppløsningen som ble brukt for katalysator-fremstillingen i dette og i de følgende utførelser og eksempler var dopet med en radioaktiv isotop av cesium (^{134}Cs) slik at cesiuminnholdet i de ferdige katalysatorer lett kunne bestemmes ved hjelp av radioaktivitetsanalyse. (Alternativt kan innholdet av Cesium og andre alkali-aktivatorer på de ferdige
20 katalysatorer bestemmes ved den vannutlutnings-metoden som er beskrevet i det etterfølgende). Konsentrasjonen av cesium i denne vandige radiomerkede cesium-hydroksyd-oppløsningen var 50,7 vekt% slik dette kunne bestemmes ved en neutron-aktiverings-analyse, noe som ble gjort ved Nuclear Science Center,
25 Texas A&M University, College Station, Texas, idet en brukte en TRIGA reaktor, en Ortec høy-ren Germanium Model BA-GEM-25185 detektor, og en Tracor Northern Model 4000 flerkanal analysator.

Alle målsatte og virkelige cesium-nivåer som er angitt for katalysatorer i denne og de følgende illustrerende utførelser,
30 er basert på en verdi av 50,7 vekt% for konsentrasjonen av cesium i lageroppløsningen av radiomerket cesiumhydroksyd. Når imidlertid samme cesiumhydroksyduppløsning etterpå ble analysert ved såkalt induktiv koblet plasma jet-masse spektrometri idet man brukte et SCIEX Elan 250 instrument, fant man at cesium-
35 konsentrasjonen var 45 vekt%. Hvis den sistnevnte verdien for cesium-konsentrasjonen i oppløsningen er nærmere den virkelige verdi, vil den absolute konsentrasjonen av cesium i de her

angitte katalysatorer og i denne og de etterfølgende illustrerende utførelser være ca. 11,2 lavere enn det som er angitt.

Del C: Katalysator-impregnering og herding

5 Ca. 30 g av underlag B ble plassert i et vakuum på 25 mm i 3 minutter ved romtemperatur. Ca. 50 g dopet impregnerende oppløsning ble så tilført for neddykking av underlaget, og vakuemet ble holdt på 25 mm i ytterligere 3 minutter. Deretter ble vakuemet frigjort og overskudd av impregnerende oppløsning 10 ble fjernet fra underlaget ved sentrifugering i 2 minutter ved 500 opm. Hvis den impregnerende oppløsning var fremstilt uten monoetanolamin, ble det impregnerte underlaget deretter herdet ved kontinuerlig risting i en luftstrøm på 8490 l/time og et tverrsnittsareal på ca. $1,93-3,22 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ ved 250°C i 5 minut- 15 ter. Hvis betydelige monoetanolamin-mengder var tilstede i den impregnerende oppløsningen, ble det impregnerte underlaget herdet ved kontinuerlig risting i en luftstrøm på 8490 l/timer ved 250°C i 2,5 min, fulgt av en herding i en luftstrøm på 2830 l/time ved 270°C i 7,5 min. (alle over et tverrsnittsareal på 20 $1,93 \times 10^{-1} \text{ m}^2 - 3,22 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. Den herdede katalysatoren var så ferdig for prøving.

Denne fremgangsmåten gir katalysatorer på dette underlaget som inneholder ca. 13,5 vekt% Ag med de følgende innhold av 25 aktivatorer eller dopingsmidler, og som er omtrent optimal med hensyn til cesium for et gitt innhold av sølv, rhenium, svovel og underlag med hensyn til begynnende selektivitet ved de prøve- betingelser, som er beskrevet i det etterfølgende.

	<u>Cs, ppmw</u>	<u>Re, ppmw</u>	<u>S, ppm</u>
30 Katalysator A	230	0	0
B	420	372	0
C	410	186	32

35 Det virkelige sølvinnholdet i katalysatoren kan bestemmes ved hjelp av en rekke kjente standardmetoder. Det virkelige innholdet av rhenium på katalysatorene fremstilt ved ovennevnte fremgangsmåte, kan bestemmes ved en ekstraksjon med 20 mM vandig

natriumhydroksyd fulgt av en spektrofotometrisk bestemmelse av rhenium i ekstraktet slik det er beskrevet ovenfor. Det virkelige innholdet av cesium på katalysatoren kan bestemmes ved å bruke en lageroppløsning av cesiumhydroksyd som er blitt merket med en radioaktiv isotop av cesium under katalysator-fremstillingen. Cesiuminnholdet i katalysatoren kan så bestemmes ved å måle katalysatorens radioaktivitet. Alternativt kan cesiuminnholdet i katalysatoren bestemmes ved å utlute katalysatoren med kokende deionisert vann. I denne ekstraksjons-prosessen vil cesium såvel som andre alkalimetaller kunne måles ved at katalysatoren ekstraheres med å koke 10 g hel katalysator i 20 ml vann i 5 minutter, gjenta dette 2 ganger, slå de ovennevnte ekstraherende oppløsninger sammen og bestemme mengden av tilstedeværende alkalimetall ved en sammenligning med standardoppløsninger av referanse-alkalimetaller, idet man bruker atomabsorpsjonsspektroskopi (man kan bruke en Varian Techtron Model 1200 eller tilsvarende instrument).

Del D: Standardbetingelser og fremgangsmåter for en mikro-reaktor katalysatorprøve

3 til 5 g knust katalysator (14 - 20 mesh) ble plassert i et U-formet rør av rustfritt stål med en diameter på 12,5 mm. U-røret ble nedsatt i et smeltet metallbad (varme-medium) og endene av røret knyttet til et gass-system. Vekten av katalysatoren og strømmen av tilført gass ble justert slik at man fikk en såkalt gass-time-hastighet på 3300 cm³ pr. cm³ katalysator pr. time. Gassens innløpstrykk var 15 kg/cm².

Den gassblanding som ble ført gjennom katalysator-skiktet (i en engangs-operasjon) under hele forsøket (heri inngår oppstartingen) besto av 30 % etylen, 8,5 % oksygen, 7 % karbondioksyd, 54,5 % nitrogen og fra 4,4 til 5,6 ppmv vinylklorid.

Den begynnende reaktor-temperaturen (i varmemediet) var 180°C. Etter 1 time var temperaturen øket til 190°C, fulgt av 200°C (1 time), 210°C (1 time), 220°C (1 time), 227°C (2 timer), 235°C (2 timer) og 242°C (2 timer). Temperaturen ble så justert slik at man fikk et konstant oksygenomdannelses-nivå på 40 %. Stabile data på dette omdannelsesnivå ble vanligvis oppnådd når

katalysatoren hadde vært brukt i totalt 16 ± 4 timer og er angitt som "begynnende yte-evne data" i de angitte eksempler. På grunn av meget små forskjeller med hensyn til sammensetning av tilført gass, gassgjennomstrømnings-hastigheter og kalibrering av de analytiske instrumenter som ble brukt for å bestemme sammensetningen på tilført gass og produktgass, kan den målte selektivitet og aktivitet for en gitt katalysator variere noe fra et forsøk til et annet. For å få en meningsfull sammenligning av yteevnen for de prøvede katalysatorer på forskjellige tidspunkt, ble alle de katalysatorer som er beskrevet i dette og i de følgende eksempler prøvet samtidig med en standard katalysator som hadde samme sammensetning som katalysator A eller med en annen katalysator som var standardisert med referanser til katalysator A. Alle data med hensyn til yteevnen som er angitt i dette og i de følgende eksempler er korrigert og angitt i forhold til en midlere begynnende yteevne for katalysator A. ($S_{40} - 80,0 \%$; $T_{40} - 242^{\circ}\text{C}$).

Typisk begynnende yteevne ved et omdannelsesnivå på 40 % for O_2 for de ovennevnte katalysatorer er som følger:

20	Katalysator A	selektivitet - 80,0 %	temperatur - 242°C
	B	81,9 %	248°C
	C	82,9 %	253°C

EKSEMPEL 2

25 Ved å bruke samme generelle teknikk som angitt i eksempel 1, ble det fremstilt en serie katalysatorer ved å bruke underlag eller bærestoff B slik dette er angitt i tabell 1. Katalysatoren ble fremstilt uten å bruke monoetanolamin. En serie katalysatorer inneholdt 2 mmol rhenium pr. kg katalysator, den andre serien inneholdt 1 mmol rhenium og 1 mmol svovel pr. kg katalysator, mens den tredje serie katalysator ble fremstilt på en identisk måte bortsett fra at den ikke inneholdt noe rhenium eller svovel. I alle tre seriene varierte man konsentrasjonen av cesium i de individuelle katalysatorene. Disse ble prøvet som angitt i eksempel 1, og resultatene vist i tabell 3. Det cesium-innhold som er angitt i tabell 3, ble oppnådd ved hjelp av den radioaktivitets-analyse-teknikk som er beskrevet i eksem-

pel 1, idet man antok at det var en konsentrasjon på 50,7 vekt% cesium i den radiomerkede vandige cesiumhydroksyd-oppløsningen som ble brukt for katalysator-fremstillingen. Videre er resultatene fra disse prøver i form av begynnende selektivitet i forhold til cesium-konsentrasjonen, angitt på fig. 1. På denne figuren kan man se de fordelaktige effektene av rhenium som er angitt over det forstørrede området mellom de to kurvene til høyre for deres krysningspunkt. Det fremgår fra fig. 1 at bruken av rhenium ikke bare gir en økning i den absolutte verdien for den begynnende selektiviteten som oppnås ved optimal cesium-konsentrasjon, men også en betydelig bedret begynnende selektivitet for katalysatorer ved høye cesium-konsentrasjoner, dvs. 300 ppm cesium eller høyere. Fig. 2 viser på lignende måte begynnende selektivitet i forhold til cesium-konsentrasjonen. På denne figuren kan man se de fordelaktige effektene av rhenium og svovel som er angitt i området mellom de to kurvene A og C til høyre for deres krysningspunkt. Det fremgår fra figuren at bruken av rhenium og svovel ikke bare gir en økning i den absolutte verdien for begynnende selektivitet som oppnås ved optimal cesium-konsentrasjon, men man får også en betydelig forbedret begynnende selektivitet for katalysatoren ved høye cesium-konsentrasjoner, f.eks. 300 ppm cesium og høyere, når denne verdi sammenlignes med katalysatorer som ikke inneholder noe rhenium. Tilsetningen av svovel sam-aktivatoren også gir høyere begynnende selektivitet i forhold til det tilfelle hvor man ikke bruker noen samaktivator.

EKSEMPEL 3

En serie katalysatorer ble fremstilt på samme måte som beskrevet i eksempel 1, idet man brukte forskjellige underlag med de egenskaper som er angitt i tabell 1. Katalysatorene ble fremstilt uten monoetanolamin. De ble prøvet som beskrevet i eksempel 1, og resultatene er vist i tabell 4. Hvis intet annet er angitt har alle katalysatorer i tabell 4 et cesiuminnhold som gir optimal (høyeste) begynnende selektivitet under de betingelser som er angitt for en katalysator fremstilt på det angitte underlag med det angitte mengder av sølv og rhenium. Det

cesiuminnhold som er angitt i tabell 4 ble oppnådd ved hjelp av den radioaktivitetsanalyseteknikk som er beskrevet i eksempel 1, idet man antar at den vandige cesiumhydroksydoppløsningen hadde en konsentrasjon på 50,7 vekt% radioaktivt cesium. Katalysator 4 - 6 ble ikke fremstilt ved å bruke det samme underlaget som katalysator 4 - 5 men ved å bruke et sammenlignbart underlag fra en annen porsjon som hadde et overflateareal på 0,44 m²/g, et vannporevolum på 0,42 ml/g, et vann-utlutbart natriuminnhold som var ca. 50 % høyere og et syreutlutbart natriuminnhold som var ca. 100 % høyere. (Dette underlaget er i det etterfølgende betegnet som C').

EKSEMPEL 4

Det ble fremstilt en serie katalysatorer på samme måte som beskrevet i eksempel 1, idet man brukte underlaget fra eksempel 2, men ved å bruke forskjellige konsentrasjoner av rhenium og svovel. Katalysatorene ble prøvet som angitt i eksempel 1, og resultatene er vist i tabell 5. Hvis intet annet er angitt, inneholder alle katalysatorer fra tabell 5 et cesiuminnhold som gir den høyeste begynnende selektivitet som var mulig å oppnå under nevnte prøvebetingelser for en katalysator fremstilt på dette underlaget med angitte konsentrasjoner av sølv, rhenium og svovel. Cesiuminnholdet som er angitt i tabell 5, ble oppnådd ved hjelp av den radioaktivitets-analyseteknikk som er beskrevet i eksempel 1, idet man antar at den vandige cesium-hydroksydoppløsningen hadde en konsentrasjon på 50,7 vekt% radioaktivt cesium.

EKSEMPEL 5

Det ble fremstilt en serie katalysatorer på samme måte som i eksempel 1, idet man brukte det underlag, som er beskrevet i eksempel 2. Katalysatorene ble fremstilt uten monoetanolamin. I denne serien ble forskjellige alkalimetaller brukt som nevnte alkalimetall-hydroksyder. Katalysatorene ble prøvet som beskrevet i eksempel 1, og resultatene er vist i tabell 6. Hvis intet annet er angitt har alle katalysatorene i tabell 6 et alkaliinnhold som gir den optimale (høyeste) begynnende selektivitet

som ble oppnådd under de nevnte prøvebetingelser for en katalysator fremstilt med det angitte alkalimetall-hydroksyd på nevnte underlag for de angitte nivåer med hensyn til sølv, rhenium og svovel. Alkalikonsentrasjonene som er angitt representerer de

5 ønskede nivåer.

For forsøkene 6 - 19 og 6 - 20 var det ønskede cesiuminnhold 160 ppm, og rubidium-konsentrasjonen ble optimalisert for å gi den høyeste begynnende selektivitet under de angitte prøvebetingelser ved det angitte nivå av sølv og rhenium. Også for

10 disse to eksemplene har underlaget, som ellers lot seg sammenligne med underlag B, et overflateareal på 0,45 m²/g ostedet for 0,42 m²/g, og ca. 10 - 15 % lavere innhold av utlutbart natrium (dette underlaget er i det etterfølgende angitt som underlag B').

15

EKSEMPEL 6

To sett av katalysatorer ble fremstilt på samme måte som beskrevet i eksempel 1, idet man brukte underlag eksempel B fra

20 tabell 1 med unntak at ammoniummolybdat ((NH₄)₆ Mo₇O₂₄·4H₂O) ble tilsatt impregneringsoppløsningen i tilstrekkelig mengde til å gi 96 ppm pr. vekt av Mo i den endelige katalysator. Katalysatorene ble fremstilt uten monoetanolamin. Katalysatorene inneholdt kaliumkonsentrasjoner (ønskede konsentrasjoner) som ga den

25 optimale begynnende selektivitet under de prøvebetingelser som er angitt i eksempel 1 med de angitte konsentrasjoner av sølv, rhenium og molybden. Katalysator eksempel VI-1 (fremstilt ved å bruke underlag B') som inneholdt 13,2 vekt% sølv, intet rhenium, 180 ppm K (ønskbart nivå) og 96 ppm Mo, hadde en begynnende S₄₀

30 på 77,0 % og en begynnende T₄₀ på 261°C, og katalysatoren i eksempel VI-2 som inneholdt 14,5 vekt% sølv, 186 ppm pr. vekt av rhenium (ønsket nivå), 160 ppm K (ønsket nivå) og 96 ppm Mo (ønsket nivå) hadde en begynnende S₄₀ på 81,1 % og en begynnende T₄₀ på 279°C. Som en sammenligning kan man nevne at en katalysator som ikke inneholdt rhenium eller molybden, men ellers hadde

35 samme sammensetning, hadde en S₄₀ på 79,4 og en T₄₀ på 240°C.

EKSEMPEL 7

Det ble fremstilt to katalysatorer på samme måte som angitt i eksempel 1, idet man brukte underlag fra eksempel B tabell 1. Begge katalysatorene inneholdt cesium-konsentrasjoner som var optimalisert til at man fikk de høyeste begynnende selektiviteter under de angitte prøvebetingelser. Begge katalysatorene ble fremstilt uten å bruke monoetanolamin.

Katalysator VII-1 ble fremstilt ved å bruke 2 $\mu\text{mol/g}$ av både NH_4ReO_4 og $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Katalysator VII-2 ble fremstilt ved å bruke 2 $\mu\text{mol/g}$ av både $(\text{NH}_4)\text{ReO}_4$ og Na_2SO_4 . Katalysatorene ble prøvet som beskrevet i eksempel 1, og resultatene står nedenfor:

Katalysator	Vekt% Ag	Cs* ppmw	Na** ppmw	Re** $\mu\text{mol/g}$	S ₄₀	T ₄₀
VII-1	12,8	513	0	2	81,7%	274°C
VII-2	13,5	424	92	2	83,9%	253°C

* ved hjelp av radioaktivitet idet man antok at man hadde en konsentrasjon på 50,7 vekt% radioaktivt cesium i den vandige cesiumhydroksyd-oppløsningen som ble brukt for katalysatorfremstillingen.

** målsatte nivåer.

Det fremgår fra de ovennevnte resultater at katalysatoren som inneholdt blandingen av cesium og natrium som alkalimetall-aktivatorer, er mer selektiv og mer aktiv enn katalysatoren som bare inneholder cesium som alkalimetall-aktivatoren.

EKSEMPEL 8

Det ble fremstilt tre katalysatorer som beskrevet i eksempel 1, (ikke noe monoetanolamin) idet man brukte underlaget fra eksempel B, tabell 1. Katalysatorene inneholdt cesium-konsentrasjoner som var optimalisert for å gi den høyeste begynnende selektivitet under de prøvebetingelser, som er beskrevet i eksempel 1. Katalysator VIII-1 ble fremstilt ved å bruke 1 $\mu\text{mol/g}$ av NH_4ReO_4 og 2 $\mu\text{mol/g}$ av $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Katalysator VIII-2

ble fremstilt ved å bruke 1 $\mu\text{mol/g}$ av NH_4ReO_4 og 2 $\mu\text{mol/g}$ av Li_2SO_4 . Katalysator VIII-3 ble fremstilt ved å bruke 1 $\mu\text{mol/g}$ NH_4ReO_4 og 2 $\mu\text{mol/g}$ Na_2SO_4 . Katalysatorene ble prøvet som beskrevet i eksempel 1, og resultatene er angitt nedenfor:

5

Katalysator	Vekt% Ag	Cs* ppmw	Li* ppmw	Na* ppmw	Re $\mu\text{mol/g}$	S_{40}	T_{40}
VIII-1	13,8	505	0	0	1	82,0%	273°C
VIII-2	13,9	398	28	0	1	83,1%	249°C
VIII-3	14,8	411	0	92	1	80,9%	248°C

10

* Ved måling av radioaktivitet idet man antok en konsentrasjon

15

på 50,7 vekt% radioaktivt cesium i den vandige cesium-hydroksyd-oppløsning, som ble brukt under katalysatorfremstillingen.

** Målsatte nivåer.

20

Det fremgår av de ovennevnte resultater, at katalysator VIII-2 som inneholder en blanding av cesium og litium som alkalimetall-aktivatorer, er mer selektiv og mer aktiv enn katalysatoren som bare inneholdt cesium som alkaliaktivatoren. På dette konsentrasjonsnivå av rhenium (halvparten av det som er i eksempel 7), viser katalysator VIII-3 som inneholder både cesium og natrium som alkaliaktivatorer, en bedret aktivitet i forhold til en sammenlignbar katalysator, som bare inneholder cesium som alkaliaktivatoren og hvor selektiviteten avtok.

25

30

EKSEMPEL 9

Det ble fremstilt en serie katalysatorer på samme måte som beskrevet i eksempel 1, idet man brukte det underlag som er angitt i eksempel 2. I denne serie brukte man forskjellige kombinasjoner av alkaliaktivatorer, rhenium og rhenium-samaktivatorer. Katalysatorene ble prøvet som beskrevet i eksempel 1, og resultatene er vist i tabell 7.

35

Hvis intet annet er angitt, inneholder alle katalysatorer i tabell 7 en cesium-konsentrasjon (eller andre alkalimetaller) som gir optimal (høyeste) begynnende selektivitet som var mulig å oppnå under de angitte prøvebetingelser for en katalysator fremstilt ved hjelp av dette underlaget og med de angitte konsentrasjoner av sølv, rhenium og rhenium-sam-aktivator og (hvis tilsatt) andre alkalimetaller. De cesium-konsentrasjoner som er angitt i tabell 7, ble oppnådd ved hjelp av den radio-aktivitets-analyseteknikk, som er beskrevet i eksempel 1. Man antok at konsentrasjonen av radioaktivt cesium var 50,7 vekt% i den vandige cesiumhydroksyd-oppløsningen som ble brukt under katalysatorfremstillingen. Konsentrasjonen av de andre alkali-metallene som er angitt i tabell 7, representerer målsatte nivåer. Katalysator 7-31 brukte et underlag som er sammenlignbart med underlaget fra eksempel B, men som hadde et overflateareal på 0,45 m²/g istedet for 0,42 m²/g, og som inneholdt 10 - 15 % mindre utlutbart natrium.

EKSEMPEL 10

Det ble fremstilt en katalysator ved å impregnere et underlag av samme type som underlag B i tabell 1 med en oppløsning som inneholdt sølvioner, cesiumioner, rhenium-holdige ioner og svovelholdige ioner ved hjelp av den fremgangsmåte som er beskrevet i eksempel 1, del C. Katalysatoren inneholdt ca. 13,5 % sølv, 500 ppm cesium (målt ved hjelp av radioaktivitets-analyse), 260 ppm rhenium og 35 ppm S. Denne katalysatoren ble prøvet over ca. 2 måneder i en U-rørformet reaktor under samme driftsbetingelser som angitt i del D i eksempel 1. Resultatene (maksimal selektivitet og tilsvarende aktivitet målt som kjølemiddel-temperatur, begge målt ved en oksygenomdannelse på 40% er vist i tabell 8.

Tabell 8

	<u>Tid (dager)</u>	<u>Selektivitet, %</u>	<u>Kjølemiddel temperatur, °C</u>
5	1	86,1	249
	8	86,1	250
	20	86,5	251
	30	86,4	252
	39	86,2	253
10	47	86,6	254
	59	86,1	256

EKSEMPEL 11

Underlag D ble impregnert med bariumacetat til at man fikk 2 mmol/kg av barium på underlaget. Deretter ble det impregnerte underlaget tørket og kalsinert ved ca. 800°C i 3 timer. Dette barium-behandlede underlag ble så brukt for å fremstille en katalysator ved hjelp av fremgangsmåten fra eksempel 1. Katalysatoren inneholdt ca. 14,8 % Ag, 2 mmol/kg Ba, 1 mmol/kg Re, 1 mmol/kg S og 549 ppm Cs (analyse ved hjelp av radioaktivitet). En sammenlignings-katalysator ble fremstilt ved å bruke underlag D uten barium-behandling. Denne katalysatoren inneholdt ca. 14,5 % Ag, 1 mmol/kg Re, 1 mmol/kg S og 570 ppm Cs (analysert ved hjelp av radioaktivitetsmåling). Disse katalysatorene ble prøvet for etylenoksyd-syntese ved hjelp av en fremgangsmåte, som tilsvarer den som er beskrevet i del D i eksempel 1. Mens den ikke-barium-holdige katalysatoren hadde en høyere begynnende selektivitet ved en 40 % oksygen-omdannelse til etylenoksyd enn den barium-holdige katalysatoren, viste det seg at etter 4 til 5 døgn ved en 40 % oksygenomdannelse hadde den barium-holdige katalysatoren en selektivitet som var ca. 0,5 % større enn den ikke-barium-holdige katalysatoren.

TABELL 3

CS optimalisering i katalysatorer som bare inneholdt Cs, Cs/Re og Cs/Re+S

5	Eksperiment nr.	Vekt% Ag	Re målset- ningsnivå ppmw	S målset- ningsnivå ppmw	Cs, ppmw (radiaktivitet- analyse)	Begynnende S ₄₀ , %	Begynnende T ₄₀ , °C
	3-1***	13,6	0	0	0	74,6	229
	3-2***	13,6	0	0	104	77,6	232
	3-3	14,3	0	0	236	80,0	242
10	3-4	14,3	0	0	301	79,4	243
	3-5***	13,6	0	0	416	77,0	259
	3-6	14,3	372*	0	0	54,3	236
	3-7	14,3	372	0	110	69,9	243
	3-8	14,3	372	0	209	75,8	239
15	3-9	14,3	372	0	327	79,8	240
	3-10	14,2	372	0	403	81,8	245
	3-11	14,2	372	0	438	81,9	248
	3-12	14,2	372	0	488	81,4	250
	3-13	14,2	372	0	512	81,0	251
20	3-14	14,2	372	0	561	80,3	256
	3-15***	13,8	186**	32	0	61,2	232

* 2,0 μmol/g

** 1,0 μmol/g

*** Yteevne data ved 40 % oksygenomdannelse oppnådd når katalysatoren hadde vært i bruk i 32 ± 4 timer.

173219

39

TABELL 3

CS optimalisering i katalysatorer som bare inneholdt Cs, Cs/Re og Cs/Re+S (fortsatt)

Eksperiment nr.	Vekt% Ag	Re målsetningsnivå ppmw	S målsetningsnivå ppmw	Cs, ppmw (radiaktivitet-analyse)	Begynnende S ₄₀ , %	Begynnende T ₄₀ , °C
3-16***	13,8	186	32	101	70,5	235
3-17***	13,8	186	32	208	77,	241
3-18***	13,8	186	32	303	80,8	247
3-19	12,7	186	32	372	82,4	250
3-20***	13,8	186	32	402	83,0	253
3-21	12,7	186	32	421	82,9	253
3-22	12,7	186	32	450	82,7	255
3-23***	13,8	186	32	515	81,7	261

* 2,0 μmol/g

** 1,0 μmol/g

*** Yteevne data ved 40 % oksygenomdannelse oppnådd når katalysatoren hadde vært i bruk i 32 ± 4 timer.

173219

TABELL 4

Cs-optimiserte katalysatorer på forskjellige underlag med og uten Re/S

5	Eksperiment nr.	Vekt% Ag	Underlag	Cs, ppmw (analyse ved radioaktivitet)	Re målsatt nivå ppmw	S målsatt nivå ppmw	Begynnende S ₄₀ , %	Begynnende T ₄₀ , °C
	4-1	10,3	A	162	0	0	80,1	248
	4-2	10,6	A	234	93*	16*	82,9	262
10	4-3	14,3	B	236	0	0	80,3	240
	4-4	12,7	B	421	186**	32**	82,9	253
	4-5	14,1	C	256	0	0	80,3	240
	4-6	14,4	C	395	186	32	83,4	255
	4-7	15,0	D	309	0	0	80,9	240
15	4-8	14,9	D	482	186	32	84,1	260
	4-9	14,6	E	386	0	0	80,0	241
	4-10	14,1	E	540	186	32	83,3	264
	4-11	19,0	F	637	0	0	80,4	235
	4-12	18,2	F	899***	186	32	81,2	241

41

173219

* 0,5 μmol/g

** 1,0 μmol/g

*** er muligens ikke fullt optimalisert med hensyn til Cs.

TABELL 5

Effekt av forskjellige relative og absolutte mengder av Re og S på yteevnen for cesiumoptimaliserte katalysatorer

Eksperiment Nr.	Vekt% Ag	Cs, ppmw (radioaktivitetetsanalyse)	Re målsatt nivå ppmw, ($\mu\text{mol/g}$)	S målsatt nivå ppmw ($\mu\text{mol/g}$)	Begynnende S_{40} , %	Begynnende T_{40} , °C
5						
10	5-1	14,3	236	0	80,0	242
	5-2	13,8	297	93(0,5)	80,4	246
	5-3	13,9	360	186(1,0)	80,6	241
	5-4	14,2	438	372(2,0)	81,9	248
	5-5	14,5	486	465(2,5)	82,3	248
	5-6	14,1	567	558(3,0)	82,5	248
	5-7	14,0	634	744(4,0)	80,2	248
	5-8	14,2	341	0	80,8	243
	5-9	12,7	421	186(1,0)	82,9	254
	5-10	14,1	552	372(2,0)	84,3	254
20	5-11	13,8	505	186(1,0)	82,0	273
	5-12	12,8	513	372(2,0)	81,7	274

42

173219

TABELL 6

Optimalisering med forskjellige alkalimetaller, med og uten Re og Re+S

5	Eksperiment	Vekt% Ag	Tilsatt alkali-dope middel	Målsatt nivå ppmw av alkalimetall	Re målsatt nivå, ppmw	S målsatt nivå, ppmw	Begynnende S ₄₀ , %	Begynnende T ₄₀ , °C
	6-1	13,6	Ingen	0	0	0	74,6	229
	6-2	14,3	Ingen	0	372*	0	54,3	236
10	6-3	13,8	Ingen	0	186**	32*	61,2	232
	6-4	14,3	CS	230	0	0	80,0	242
	6-5	14,2	CS	420	372	0	81,9	248
	6-6	12,7	CS	410	186	32	82,9	253
	6-7	14,0	Rb	170	0	0	79,4	238
15	6-8	14,6	Rb	305	372	0	80,0	246
	6-9	14,3	Rb	325	186	32	81,2	248
	6-10	14,6	K	13	0	0	79,4	240
	6-11	14,5	K	200	372	0	78,1	239

20 * 2,0 μmol/g

** 1,0 μmol/g

*** 1,0 μmol/g

173219

TABELL 6

Optimalisering med forskjellige alkalimetaller, med og uten Re og Re+S (fortsatt)

5	Eksperiment	Vekt%	Tilsatt Ag	alkali-dope middel	Målsatt nivå ppmw av alkalimetall	Re målsatt nivå, ppmw	S målsatt nivå, ppmw	Begynnende S ₄₀ , %	Begynnende T ₄₀ , °C
10	6-12	14,1	K		250	186	32	78,6	241
	6-13	14,4	Na		207	0	0	76,5	234
	6-14	14,7	Na		92	372	0	74,3	246
	6-15	14,5	Na		253	186	32	75,9	241
	6-16	13,9	Li		40	0	0	74,8	233
	6-1	14,2	Li		120	372	0	63,5	239
	6-18	13,7	Li		100	186	32	68,2	234
	6-19	13,2	Cs + Rb		160 + 110	0	0	79,4	245
	6-20	13,2	Cs + Rb		160 + 195	372	0	81,3	256
	15								

173219

TABELL 7

Effekt av forskjellige rhenium sam-aktivatorer på katalysator-yte-evne

5 Nr.	Eksperiment	Vekt% Ag	Alkali- metall ^{a)} ppmw	Re målsatt ^{b)} nivå ppmw ($\mu\text{mol/g}$)	Re sam- aktivator (tilsatt salt)	Sam-aktivator element, målsatt nivå, ppmw ($\mu\text{mol/g}$)	Begynnende S_{40} , %	Begynnende T_{40} , °C
10	7-1	14,3	236 Cs	0	Ingen	0	80,0	242
	7-2	13,9	360 Cs	186(1,0)	Ingen	0	80,6	241
	7-3	14,2	438 Cs	372(2,0)	Ingen	0	81,9	248
	7-4	13,3	405 Cs ^{b)}	186(1,0)	(NH ₄) ₂ SO ₄	S, 32(1,0)	83,1	259
	7-5	13,7	392 Cs	186(1,0)	(NH ₄) ₂ SO ₃	S, 32(1,0)	82,9	250
	7-6	12,7	421 Cs	186(1,0)	(NH ₄) ₂ SO ₄	S, 32(1,0)	82,9	253
	7-7	13,8	505 Cs	186(1,0)	(NH ₄) ₂ SO ₄	S, 64(2,0)	82,0	273
	7-8	13,7	419 Cs	186(1,0)	p-toluen- sulfonsyre	S, 32(1,0)	83,6	256
20	7-9 ¹⁾	13,1	394 Cs	186(1,0)	(NH ₄) ₂ CrO ₄	Cr, 52(1,0)	82,9	269
	7-10	13,9	393 Cs	186(1,0)	(NH ₄) ₂ Mo ₂ O ₇	Mo, 96(1,0)	83,5	267
	7-11 ¹⁾	14,1	389 Cs	186(1,0)	H ₂ WO ₄	W, 184(1,0)	83,0	259
	7-12	13,5	338 Cs	186(1,0)	KMnO ₄	Mn55(1,0)	80,8	242
15	7-13	13,5	391 Cs	186(1,0)	NH ₄ ClO ₄	Cl, 35,5(1,0)	80,6	244
	7-14	14,3	463 Cs	186(1,0)	NH ₄ VO ₃	V, 51(1,0)	79,5	277

TABELL 7

Effekt av forskjellige rhenium sam-aktivatorer på katalysator-tyte-evne (fortsatt)

Eksperiment Nr.	Vekt% Ag	Alkali-metall ^{a)} ppmw	Re målsatt ^{b)} nivå ppmw ($\mu\text{mol/g}$)	Re sam-aktivator (tilsatt salt)	Sam-aktivator element, målsatt nivå, ppmw ($\mu\text{mol/g}$)	Begynnende $S_{4,0}$, %	Begynnende $T_{4,0}$, °C
7-15	13,8	375 Cs	186(1,0)	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	P, 31(1,0)	80,4	252
7-16	14,5	160 K	186(1,0)	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mo, 96(1,0)	81,1	279
7-17	14,1	200 K	186(1,0)	H_2WO_4	W, 184(1,0)	79,3	260
7-18	14,4	160 K	186(1,0)	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	Cr, 52(1,0)	78,9	273
7-19	14,6	138 Na	186(1,0)	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mo, 96(1,0)	75,3	257 ⁴
7-20	14,3	255 Rb	186(1,0)	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mo, 96(1,0)	82,8 ^{e)}	269 ^{e)}
7-21 ¹⁾	14,1	138 Cs+120K	186(1,0)	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mo, 96(1,0)	82,6	270
7-22	12,9	384Cs + 46Na ^{d)}	186(1,0)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	S, 64(2,0)	83,3	260
7-23	13,3	383Cs + 46Na ^{d)}	186(1,0)	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	Cr, 52(1,0)	83,0	269
7-24	13,6	404Cs + 46Na ^{d)}	186(1,0)	H_2WO_4	S, 32(1,0) W, 184(1,0)	83,8	260
7-25	13,4	394Cs + 78K ^{d)}	186(1,0)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	S, 64(2,0)	83,1	258
7-26	14,7	387Cs + 78K ^{d)}	186(1,0)	HWO_4	W, 184(1,0) S, 32(1,0)	83,8	266
7-27	14,3	293Cs + 7Li ^{d)}	186(1,0)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	S, 32(1,0)	82,4	245

173219

TABELL 7

Effekt av forskjellige rhenium sam-aktivatorer på katalysator-yte-evne (fortsett)

Eksperiment Nr.	Vekt% Ag	Alkali- metall ^{a)} ppmw	Re målsatt ^{b)} nivå ppmw ($\mu\text{mol/g}$)	Re sam- aktivator (tilsatt salt)	Sam-aktivator element, målsatt nivå, ppmw ($\mu\text{mol/g}$)	Begynnende S_{40} , %	T ₄₀ , °C
7-28	13,7	407Cs + 7Li ^{d)} + 46Na ^{d)}	186(1,0)	(NH ₄) ₂ SO ₄	S, 64(2,0)	84,9	259
7-29	13,9	380Cs + 28Li ^{e)}	186(1,0)	(NH ₄) ₂ CrO ₄	Cr, 52(1,0)	83,6	272
7-30	13,6	380Cs + 7Li ^{e)}	186(1,0)	(NH ₄) ₂ SO ₄	S, 32(1,0)	83,6	253
7-31	13,3	354Cs + 39K ^{f)}	372(2,0) ^{f)}	(NH ₄) ₂ SO ₄	S, 32(1,0)	83,1	260
7-32	13,7	393Cs + 14Li ^{g)}	186(1,0)	(NH ₄) ₂ SO ₄	S, 32(1,0)	83,8	257

a) radioaktivt Cs, målsatt nivå på de andre alkalimetaller, alkali tilsatt som hydroksyd hvis intet annet er angitt.

b) rhenium tilsatt impregneringsoppløsning som NH₄ReO₄ hvis intet annet er angitt

c) data ved 38 % omdannelse

d) som sulfat

e) som nitrat

f) 1 $\mu\text{mol/g}$ av både NH₄ReO₄ og KReO₄

g) som LiBo₂

h) CsNO₃ i stedet for CsOH i impregneringsoppløsningen, målsatt nivå angitt

i) er eventuelt ikke fullt ut optimalisert med hensyn til cesium

j) er muligens ikke fullt ut optimalisert med hensyn til kalium

173219

P A T E N T K R A V

1. Katalysatorblanding egnet for katalytisk fremstilling av etylenoksyd fra etylen og oksygen, hvilken inneholder sølv og en bærer,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at katalysatorblandingen også omfatter en aktiverende mengde av rhenium eller en forbindelse derav, en aktiverende mengde av minst ett ytterligere metall eller en forbindelse derav, og bæreren har et overflateareal på 10 mindre enn $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

2. Blanding ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte ytterligere metall er valgt fra gruppen bestående av alkalimetaller, jord- 15 alkalimetaller, molybden, wolfram, krom, titan, hafnium, zirkonium, vanadium, tallium, torium, tantal, niob, gallium og germanium.

3. Blanding ifølge krav 2, 20 k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte ytterligere metall er et jordalkalimetall.

4. Blanding ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte ytterligere 25 metall er et alkalimetall.

5. Blanding ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte metall er kalium, rubidium eller cesium. 30

6. Blanding ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at bæreren har et overflateareal fra $0,01$ til $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

7. Blanding ifølge krav 6, 35 k a r a k t e r i s e r t v e d at bæreren har et overflateareal fra $0,1$ til $3 \text{ m}^2/\text{g}$.

8. Blanding ifølge ethvert av kravene 1 til 7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at bæreren er alfa-alu-
miniumoksyd.

5 9. Blanding ifølge ethvert av kravene 1 til 7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder fra 1 til
30 vekt% sølv.

10 10. Blanding ifølge krav 9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder fra 5
til 20 vekt% sølv.

15 11. Blanding ifølge ethvert av kravene 1 til 10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at vektforholdet rhenium
til sølv er mindre enn 1.

20 12. Blanding ifølge ethvert av kravene 1 til 11,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder fra 0,2
til 5 mmol rhenium/kg katalysator.

25 13. Blanding ifølge ethvert av kravene 1 til 12,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder fra 50
til 1000 ppm av nevnte ytterligere metall eller metallforbind-
else beregnet som metall basert på vekten av katalysatoren.

14. Blanding ifølge ethvert av kravene 1 til 13,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den også inneholder
svovel eller en svovelforbindelse.

30 15. Blanding ifølge ethvert av kravene 1 til 14,
k a r a k t e r i s e r t v e d at svovelinneholdet er fra
0,2 til 5 mmol/kg katalysator.

35 16. Blanding ifølge ethvert av kravene 1 til 15,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder sølv,
rhenium og cesium.

17. Blanding ifølge krav 16, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den inneholder sølv, rhenium, cesium og svovel.

18. Blanding ifølge krav 17, k a r a k t e r i s e r t
5 v e d at den inneholder sølv, rhenium, rubidium og svovel.

19. Blanding ifølge krav 18, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den dessuten inneholder cesium.

10 20. Blanding ifølge krav 1-19, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den består av en porøs bærer med et overflateareal
fra 0,01 til 10 m²/g, inneholder fra 1 til 30 vekt% sølv, fra
0,01 til 15 mmol/kg katalysator av rhenium eller en forbindelse
15 av dette metallet, og fra 10 til 3000 ppm av et ytterligere
alkalimetall, fortrinnsvis cesium, eller en forbindelse av dette
metallet, og at den eventuelt inneholder svovel.

21. Fremgangsmåte for fremstilling av en katalysator-blanding
ifølge ethvert av kravene 1 til 20, k a r a k t e r i s e r t
20 v e d at man påfører et underlag tilsvarende mengder av
sølv, rhenium, et annet metall og eventuelt svovel ved impregne-
ring.

22. Fremgangsmåte for fremstilling av etylenoksyd ved at man
25 reagerer etylen med oksygen,
k a r a k t e r i s e r t v e d at reaksjonen utføres i
nærvær av en katalysatorblanding ifølge ethvert av kravene 1 til
20.

FIG.1

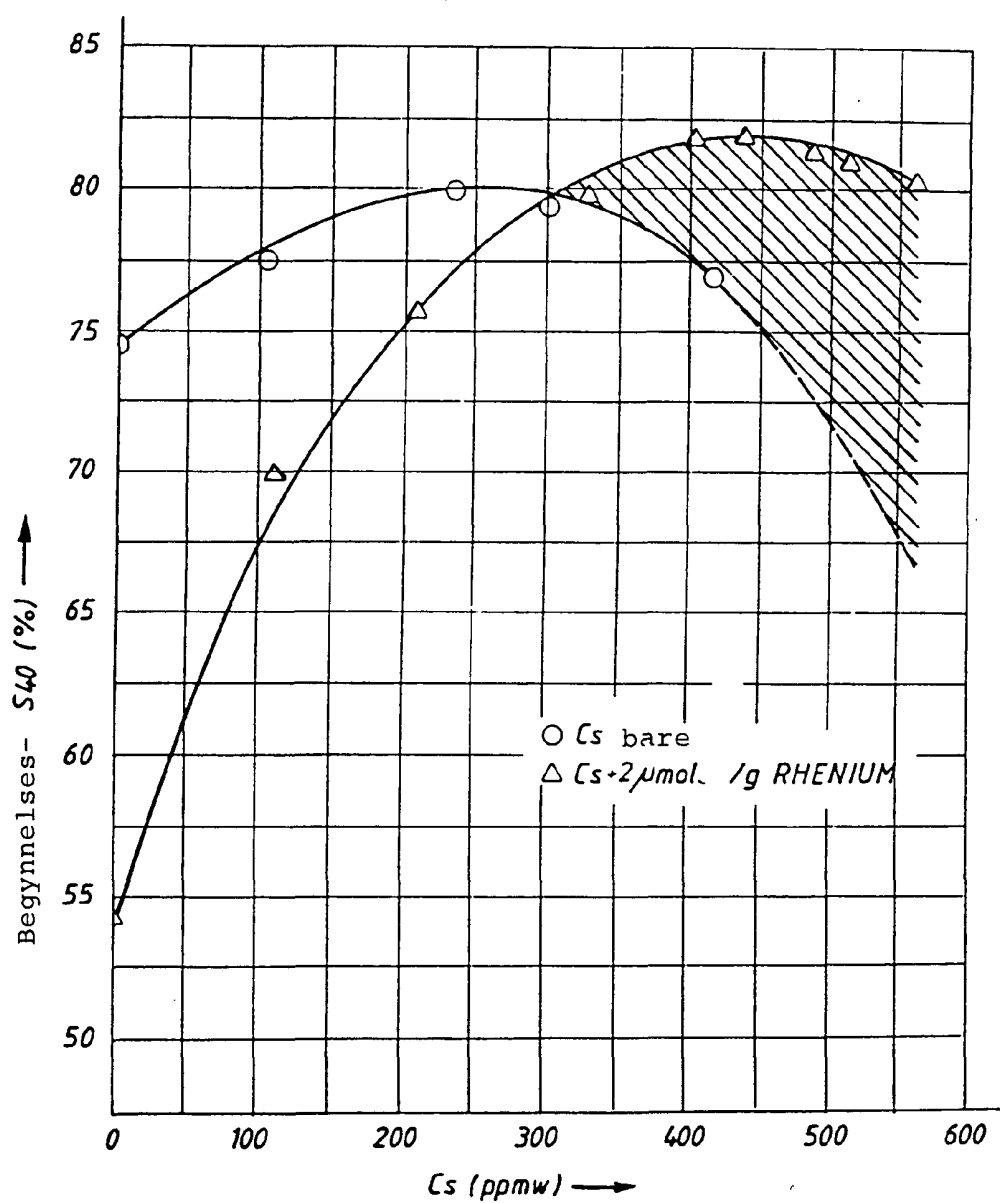


FIG. 2

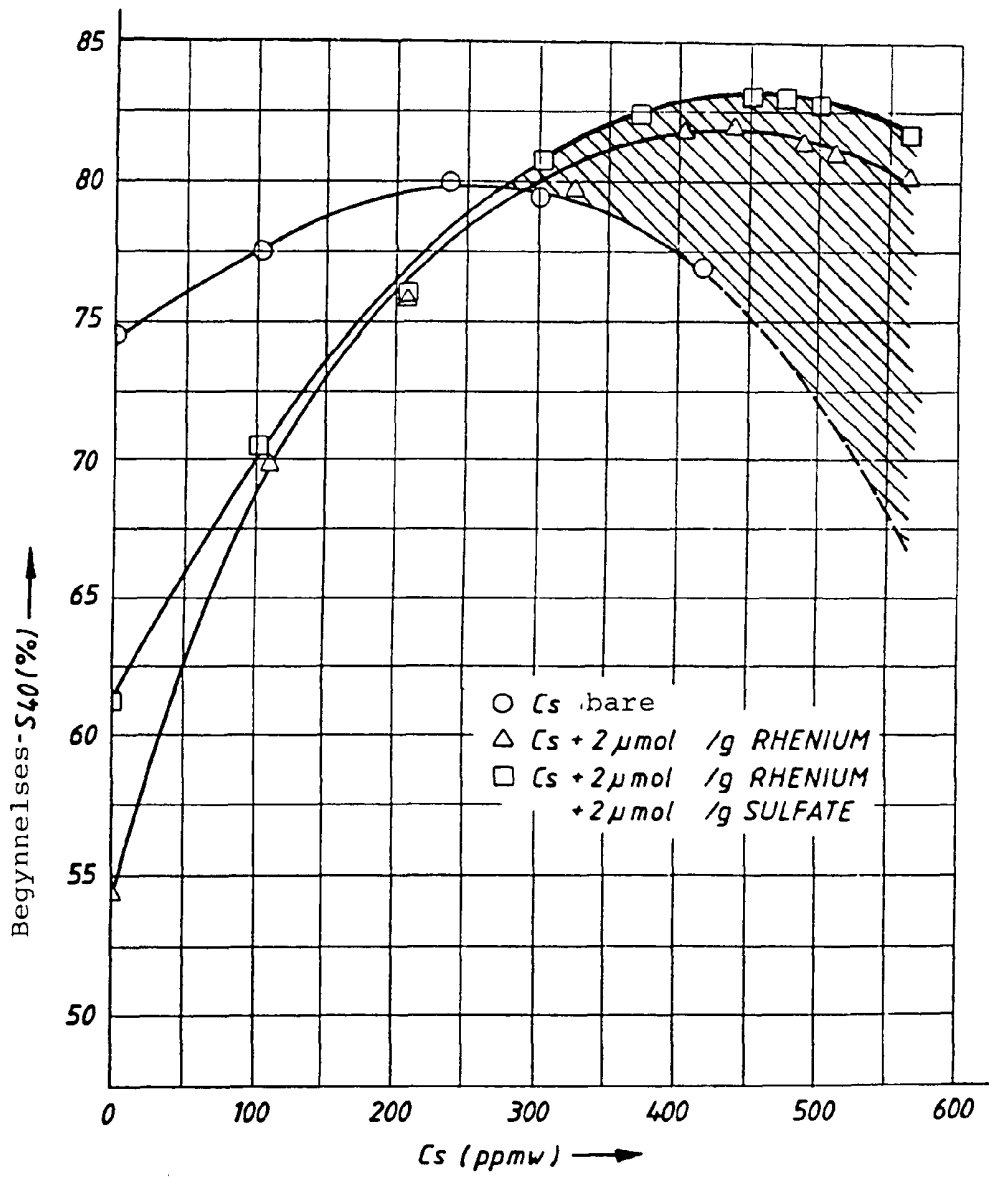


FIG. 3

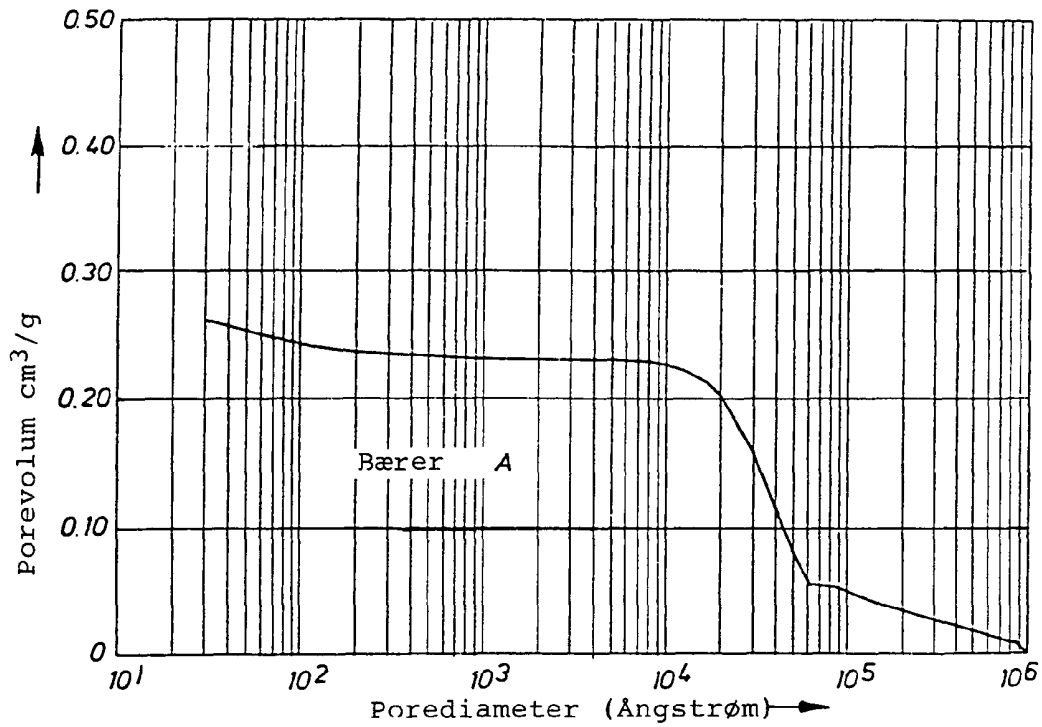


FIG. 4

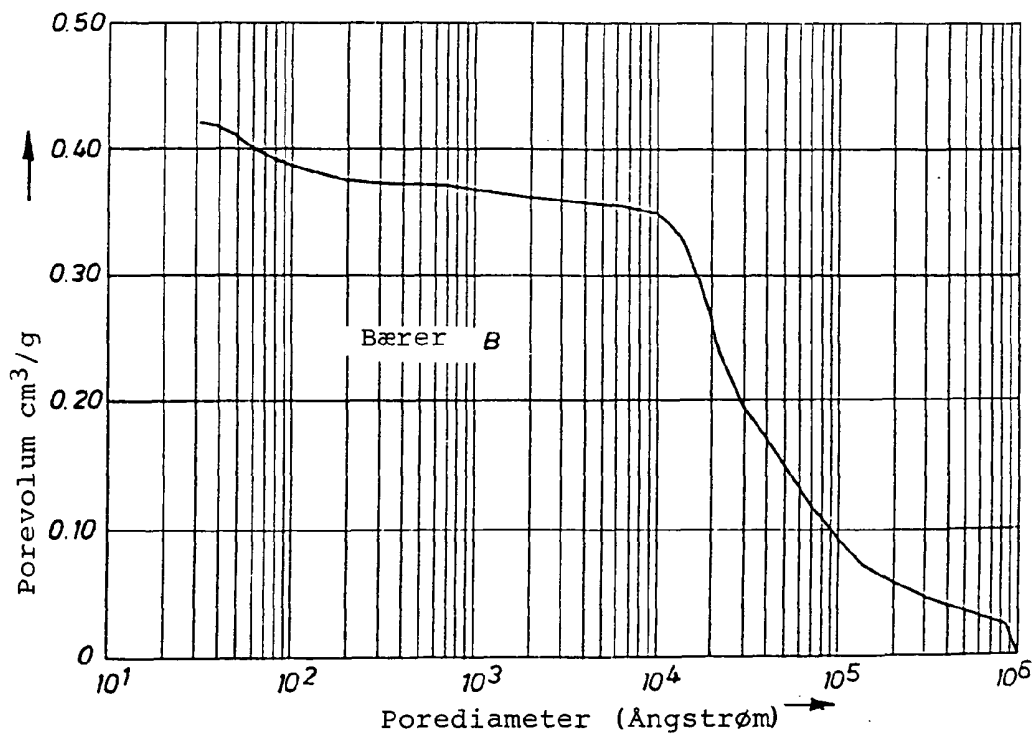


FIG. 5

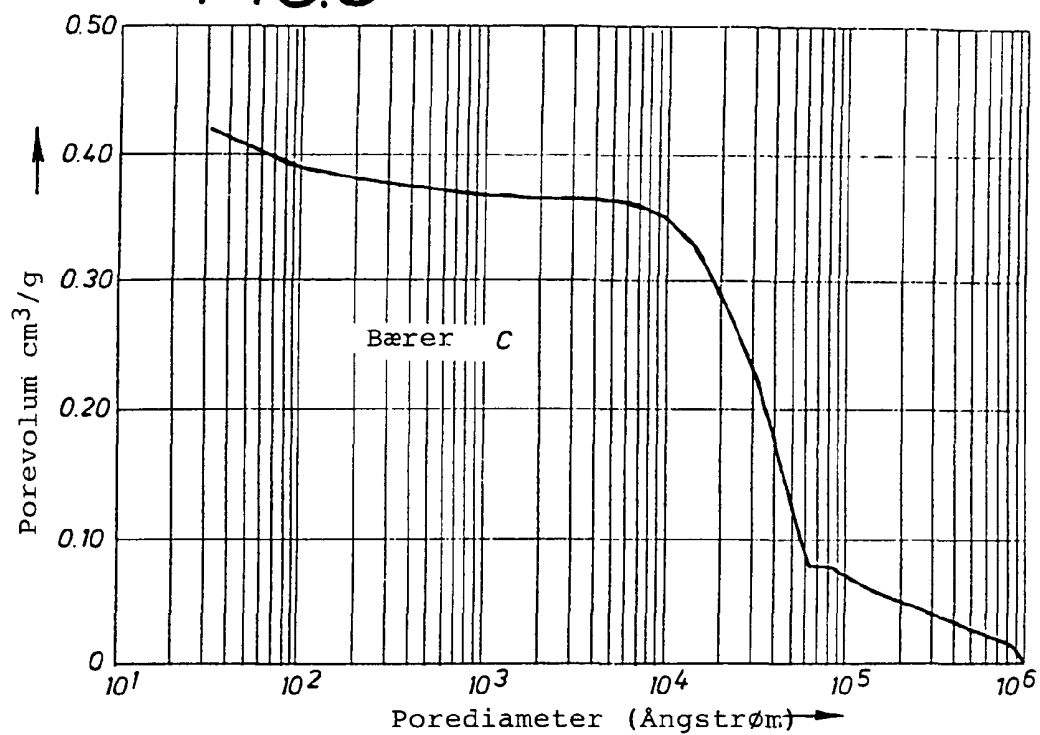


FIG. 6

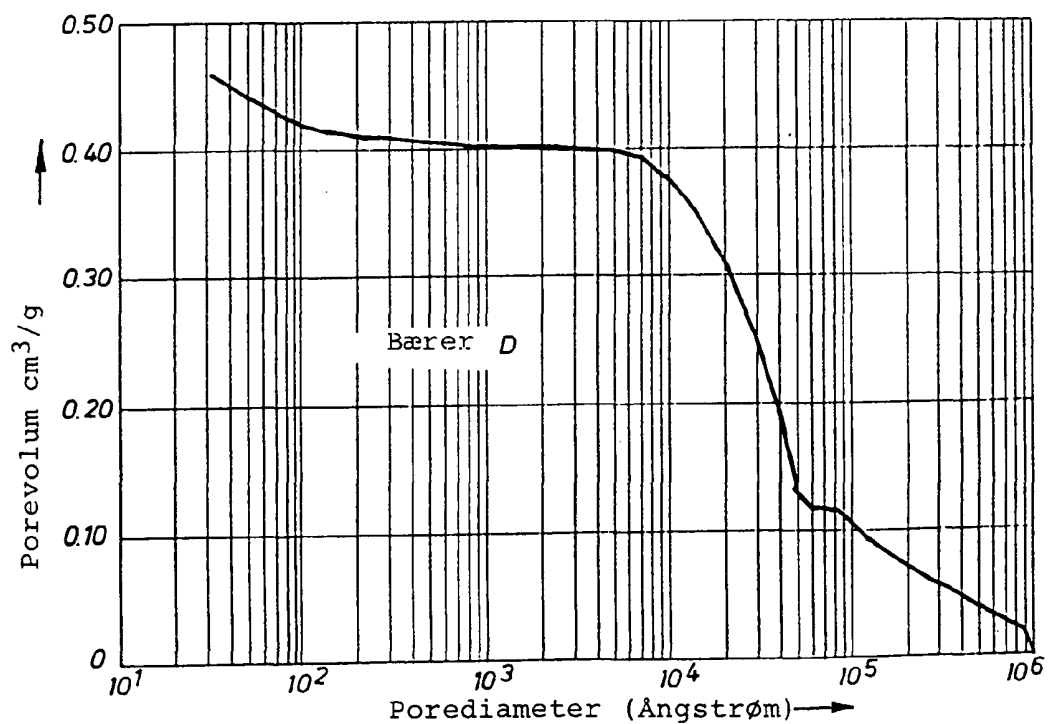


FIG. 7

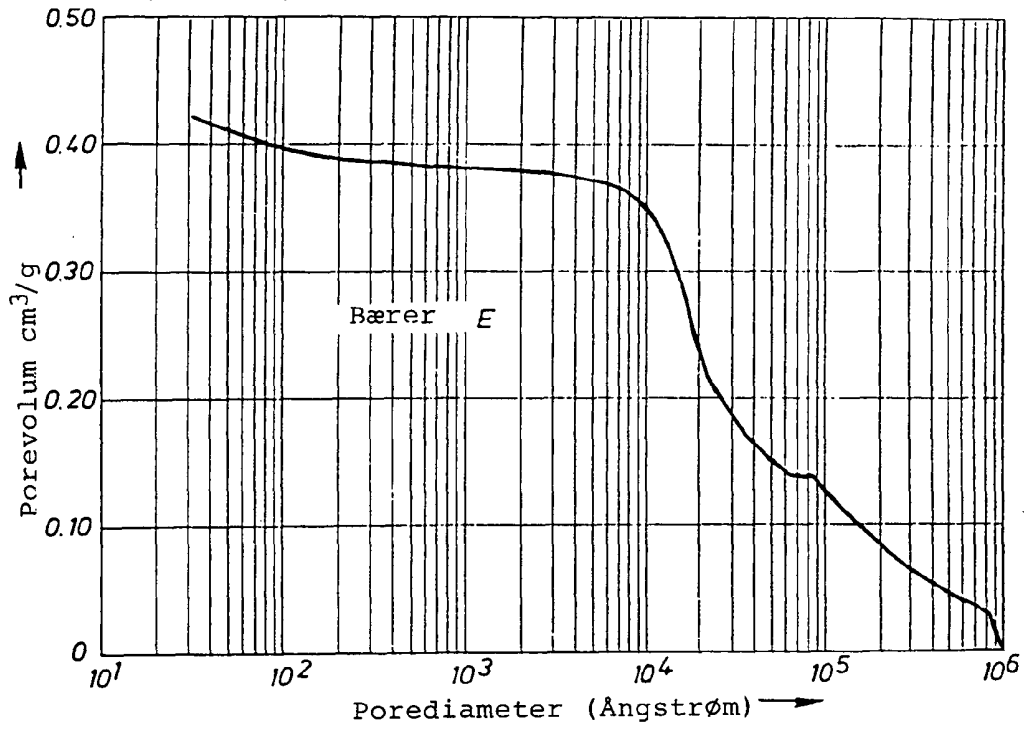


FIG. 8

