

229858

999858

PATENTE DE INVENCION

YOUR CASE 239.



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de óxido de etileno por oxidación parcial y directa de etileno".

=====

Solicitantes : CHEMPATENTS, Inc., entidad norteamericana, residente en 2, Park Avenue, Nueva York, (N.Y.) EE. UU. de A.

=====

- Este invento se refiere a procedimientos para la preparación de óxido de etileno por la oxidación parcial de etileno mediante oxígeno gaseoso en presencia de catalizadores que contengan plata y, más especialmente,
5. a un procedimiento de esta naturaleza en el que una mezcla gaseosa de reacción de etileno y oxígeno se hace pasar a través de una zona de reacción, a una temperatura del orden de 150 a 400°C. aproximadamente, conteniendo dicha zona partículas de catalizador de un sostén refractario
 10. que contenga plata activa, y estas partículas de



catalizador son prácticamente equivalentes en tamaño, y todas las partículas mencionadas en cualquier región de la sección transversal de la zona de reacción, son de actividad prácticamente igual, y la actividad de las partículas de catalizador es tal que la zona^{es} de actividad catalizadora creciente en la dirección de movimiento de la mezcla gaseosa de reacción a través de la zona de reacción.

La preparación de óxido de etileno por oxidación catalítica del etileno, es conocida y ha conseguido un notable éxito comercial. En general, los procesos de éstanaturaleza implican la reacción del oxígeno con etileno relativamente puro disuelto en un gas inerte, a temperaturas de 150 a 400°C aproximadamente, en presencia de catalizadores de plata activa. El material catalítico puede revestir la pared de la vasija de reacción, o varillas o tubos metálicos, o puede prepararse en forma de gránulos o pastillas de 2'5 mms. de espesor y 5 mms. de diámetro, por ejemplo, o puede distribuirse en la superficie de material de soporte, o mezclarse con él, tal como material de sostén granular tamizado a un tamaño conveniente, tal como de 3 a 8 mallas, (Escala Normal de Tamices, con aberturas de 6,7 a 2,4 mms).

Dado que la reacción de formación del óxido de etileno es oxotérmica, deben disponerse medios para eliminar el calor desarrollado o desprendido por la reacción, a fin de regular la temperatura de ésta. Esto tiene importancia especial en una oxidación parcial y selectiva de este tipo, ya que la elevación de la temperatura de reacción se refleja en un aumento en la



- producción o proporción de la reacción indeseable de combustión total. Esta última reacción, es también exotérmica y en grado muy superior a la reacción deseada a que antes se hace referencia. Así, es evidente que el
5. aumento en la última reacción debido a una ligera elevación de la temperatura de reacción, tenderá rápidamente a aumentar la temperatura de tal modo que solo se obtiene dióxido de carbono e hidrógeno, a través de la reacción indeseable de combustión total. Esta aparición indeseable
10. se cita como formación de "puntos calientes".

- Los descubrimientos asociados con este invento, relacionados con la solución de los problemas anteriores y los objetos conseguidos de acuerdo con este invento tal como se describe a continuación, comprenden: El facilitar un procedimiento para preparar óxido de etileno
15. por la oxidación parcial de etileno con oxígeno molecular en presencia de partículas catalizadoras que contengan plata, en el que la actividad catalítica a través de la zona de reacción es prácticamente igual, y dicha actividad
20. catalítica aumenta a lo largo de la zona de reacción, en la dirección de circulación de una mezcla gaseosa; el facilitar un proceso de esta naturaleza en el que el catalizador se dispone en una serie de sub-zonas de actividad diferente y dispuestas en orden de actividad
25. creciente; y otros objetos que resultarán evidentes a medida que se describan los detalles o tipos de este invento, en los párrafos siguientes.

- Para facilitar una clara comprensión de este invento, se describen a continuación detalladamente las
30. siguientes aplicaciones específicas preferidas.



EJEMPLO 1.

Un depósito de reacción que contiene una serie de tubos de acero inoxidable, prácticamente verticales y de unos 22 mms. de diámetro y una longitud de 7 m.

5. aproximadamente, rodeados por un baño de regulación de la temperatura, tal como éter difenílico o de un material aromático hidrogenado total o parcialmente, o similar, se llena hasta una profundidad o espesor de 6 m. por tubo, con un catalizador que contenga plata.
10. Este catalizador se prepara mezclando una solución acuosa de nitrato de plata con un ligero exceso estequiométrico de hidróxido sódico acuoso, dejando reposar y lavando perfectamente el precipitado de óxido de plata, que luego se convierte en una pasta acuosa.
15. Si se desea puede usarse una solución acuosa, acidulada, de lactato de cal o de bario, en lugar del agua, siendo el pH de dicha solución del orden de 4 a 6'5 aproximadamente, para proporcionar alrededor de 5 a 12% de calcio o de bario, en peso, con respecto a los átomos de plata que contiene.
20. Luego se añaden a la mezcla pastosa mencionada, esferas de alúmina cerámicamente trabada y fundida, de 9,5 mms. de diámetro aproximadamente con una superficie áspera y una extensión superficial del orden de 0,002 a 10 metros cuadrados por gramo, recién lavadas con agua.
25. La mezcla resultante se somete a evaporación lenta, con agitación suave hasta que cada una de las esferas está bien revestida con la pasta. Las esferas revestidas se secan, por ejemplo a unos 105 a 110°C. durante 4 a 10 horas aproximadamente y luego se tuestan o calcinan a unos 330
30. a 400°C. durante una a 5 horas, en presencia de un gas



inerte, tal como el nitrógeno. No existe necesidad alguna de realizar esta etapa en una atmósfera de gas reductor.

Se preparan partidas distintas del catalizador para conseguir las composiciones siguientes:

5.

T A B L A I

<u>Catalizador</u>	<u>% de plata en peso</u>	<u>% de BaO en peso</u>
Concentración completa	14,5	1,3
Concentración 3/4	10,9	0,98
Concentración 1/2	7,25	0,65

10. El tubo se rellena de tal modo que la entrada (parte superior) contenga una longitud de 91 cm. de esferas de sostén sin revestir, y los 120 cm. siguientes están ocupados con catalizador de concentración media y los 150 cm. siguientes están llenos de catalizador de concentración 3/4 y los 240 cm. finales tienen catalizador a la concentración completa.

20. La mezcla de reacción que contiene alrededor del 4% de etileno y de 6 a 8% de oxígeno, pasa a través de este tubo a una temperatura de 258 a 276°C. y tiene una presión manométrica de 9,8 kg./cm², con gases nuevamente tratados de los que el óxido de etileno producido se ha separado, a razón de 10 m³ por hora (medidos a la presión atmosférica y alrededor de 20°C.) y proporciona una concentración máxima de óxido de etileno en la salida de 1,40% en volumen.

25. En una operación análoga a la que el tubo se había llenado de modo similar excepto que se empleaba catalizador a la concentración completa en toda la zona catalítica del mismo, el máximo de óxido de etileno que pudo obtenerse fué de 1,17% en volumen. Este resultado es desde luego sorprendente, especialmente si se considera

30.



que en la segunda operación se empleaba una cantidad total más elevada de catalizador de plata.

En una disposición comparable de catalizador graduado en la que las concentraciones de catalizador

5. empleadas por partícula eran exactamente dobles, pero en la que para cada partícula de catalizador de revestimiento se inserta en cada zona una partícula no revestida, la concentración máxima de óxido de etileno que pudo obtenerse fue de 0,6%. Este resultado es también
10. notable, especialmente en vista de las sugerencias anteriormente hechas de que el empleo de partículas de catalizador rodeadas por partículas inertes, deberían proporcionar mejores resultados. Si se sigue el procedimiento anterior, salvo el aumento de la concentración
15. de catalizador por partícula, a cuatro veces la indicada en la Tabla anterior, pero añadiendo en cada zona, para cada partícula revestida 3 partículas de soporte sin revestir, dispuestas de modo regularmente alternado o distribuidas al azar, la concentración máxima de óxido
20. de etileno susceptible de obtenerse, es todavía inferior, y del orden de 0,3% aproximadamente.

Este invento se ha descrito con referencia a un catalizador determinado y a una disposición específica del mismo en el depósito de reacción. Debe tenerse presente

25. que este invento no se limita a un catalizador de plata preparado por un método determinado, sino que consisten general, en el suministro de una cámara de catalizador en la que la actividad de este aumenta en la dirección de circulación de los gases a reaccionar. Para la aclaración de este invento se ha descrito un catalizador de
- 30.



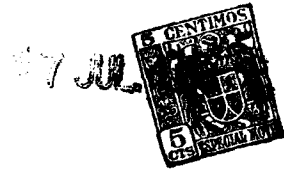
plata mejorada con una sal de bario, pero este invento prevé el empleo de un catalizador de plata mejorado con otros compuestos.

Las esferas de alúmina preferidas son partículas de alúmina alfa fundidas y cerámicamente trabadas, de las propiedades físicas siguientes (método de la Asociación Americana de Ensayo de Materiales):

Porosidad	41-45% (volumen)
Absorción de agua	20-23% (peso)
Densidad a granel (soporte suelto)	2,1-1,9 gr./cc.
Area superficial (absorción de nitrógeno)	0,025-0,057 m ² /gr.

10. Dan también resultados comparables e interesantes los catalizadores correspondientes de calcio y similares mejorados con alquilos y carboxilatos terreos. Aunque se prefieren catalizadores esféricos, cuando no se precisan todas las ventajas de los mismos, pueden usarse soportes irregulares o catalizadores por ellos sostenidos. Otros soportes adecuados son la magnesia, el óxido de zirconio, el corindon, y la mullita.

Se obtienen resultados comparables a los anteriores introduciendo distintas modificaciones en el modo de proceder, tales como las siguientes. El diámetro de la zona de reacción puede ser del orden de 12,7 a 50,7 mms.; las partículas esféricas de catalizador pueden ser de un diámetro de, por lo menos, 5 mms. hasta un diámetro no superior al 50% del que tiene la zona de reacción; ésta puede tener una longitud del orden de 3 a 7,60 m.; la temperatura puede ser del orden de 150 a 400°C. aproximadamente, convenientemente de 200 a 325°C. y con preferencia, de 220 a 280°C.; la presión de la mezcla gaseosa introducida en la entrada puede ser del orden de 15 a 500 libras por pulgada cuadrada (manométrica) conveniente-



- mente de 75 a 350 y con preferencia de 150 a 225; la velocidad de la mezcla gaseosa puede ser del orden de 1,52 a 23 m. por segundo, convenientemente de 3 a 18 y con preferencia de 6 a 16,77; el tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de reacción puede ser del orden de 0,1 a 6 segundos, convenientemente de 0,3 a 2,5 y con preferencia de 0,4 a 1,5; y la caída de presión de un extremo a otro de la zona de reacción, puede ser del orden de 3 a 50 libras por pulgada cuadrada (manométrica).
- 5.
- 10.

- El catalizador puede contener alrededor de 3 a 30% de plata, en peso. Puede contener alrededor de 11 a 25%, con respecto al peso de la plata, de la sal de un metal alcalino de un ácido carboxílico orgánico, como promotor.
- 15.

- En cuanto a la mezcla gaseosa de reacción, debe contener de 3 a 20% de oxígeno, convenientemente de 4 a 10 y con preferencia de 5 a 8; de 0,5 a 10% de etileno, convenientemente de 1,5 a 7% y con preferencia de 1,5 a 5%, y el resto gases inertes, por ejemplo hasta alrededor del 10% de dióxido de carbono y el resto nitrógeno. El gas saliente del depósito de reacción puede contener de 0,1 a 8% de etileno y de 0,1 a 3% de óxido de etileno.
- 20.

- El etileno gaseoso está con preferencia exento prácticamente de otros materiales o hidrocarburos combustibles. Sin embargo, puede usarse etileno gaseoso que contenga una proporción apreciable de parafinas de 1 a 2 átomos de carbono. Las parafinas tienden a aumentar la tendencia hacia la combustión total de la parte de etileno
- 25.
- 30.

58
17 JUL

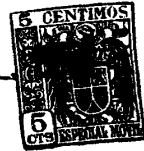


que reacciona y, consiguientemente, puede mezclarse con la mezcla de reacción un vapor de difenilo clorado, en una proporción pequeña suficiente para contrarrestar este efecto de las parafinas. El difenilo clorado, puede tener un punto de ebullición del orden de 380 a 460°C. con preferencia de 400 a 430°C.

La presión de la mezcla de reacción ha de ser suficientemente elevada para proporcionar la producción elevada y deseada de óxido de etileno en el sistema de reacción. Sin embargo, si la presión es demasiado elevada, existe una tendencia hacia la polimerización u otras reacciones indeseables que pueden revestir el catalizador con una capa cerosa o resinosa indeseable, que destruye la eficacia del mismo. Es conveniente que la caída de presión desde un extremo a otro de los tubos de reacción, se mantenga en un mínimo; desde este punto de vista, los catalizadores de forma esférica prácticamente regular, usados en el sistema de este invento, son acusadamente superiores a los catalizadores de forma irregular, toda vez que estos últimos están ligados con una caída de presión muy superior. Cuando la caída o descenso de presión llega a ser demasiado elevada, el coste de la fuerza necesaria con aquella asociada, hace la operación desventajosa desde el punto de vista económico.

La mezcla de reacción, la temperatura, el catalizador y el tiempo de contacto o velocidad espacial de la mezcla gaseosa están relacionadas entre sí y se eligen combinaciones adecuadas de estos factores para conseguir la producción máxima deseada y la mejor concentración de óxido de etileno en el gas de salida.

17 JUL



Dado que la formación deseada de óxido de etileno es solamente una de las muchas reacciones o efectos que pueden presentarse al someter la mezcla de etileno y oxígeno o contacto con el catalizador a temperaturas

- 5. elevadas, se ha considerado conveniente indicar el porcentaje de etileno consumido en la etapa de reacción, con respecto a la alimentación, con la denominación de "conversión" y el porcentaje de óxido de etileno formado, con respecto al etileno consumido, con el nombre de
- 10. "selectividad". El rendimiento de óxido de etileno con respecto a la alimentación o introducción de etileno es el producto de "selectividad" veces la "conversión", por ejemplo sobre una base molar. Estos porcentajes de efectos y cantidad de etileno, pueden representarse como sigue:

Etileno más oxígeno, da (A.óxido de etileno (deseado)
 (B.dióxido de carbono y agua (indeseados)
 (C.etileno más oxígeno sin reaccionar (indeseados)

La selectividad es $\frac{A}{A+B}$

La conversión es $\frac{A+B}{A+B+C}$

El rendimiento es $\frac{A}{A+B+C}$

- 15. Las consideraciones anteriores se indican como máximas. Desde luego, como efectos indeseables a evitar, puede observarse que el óxido de etileno formado no debe transformarse en acetaldehído, que constituiría un producto secundario indeseable, o que podría oxidarse en mayor proporción; y desde luego el óxido de etileno formado no debe oxidarse en mayor grado, para dar dióxido de carbono y agua.
- 20.

Es desde luego sorprendente que el óxido de

17 JUL.



5. etileno pueda producirse con eficacias de rendimiento tan elevadas, de acuerdo con este invento, especialmente si se consideran los muchos efectos indeseables o reacciones secundarias que pueden desarrollarse durante la reacción de oxidación parcial deseada, o simultáneamente con ella.

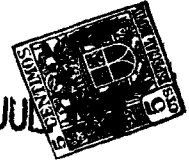
10. En vista de lo anteriormente expuesto, los peritos en la materia se darán cuenta de la posibilidad de introducir variaciones y modificaciones en el procedimiento a que este invento se refiere; se trata de que todas ellas queden comprendidas en el alcance del mismo, excepto en el caso de no pertenecer al campo de las reivindicaciones siguientes.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También
20. se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Norteamérica con fecha 18 de julio de 1955, nº 522.871, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor siendo lo que constituye la esencia del referido invento
25. y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de óxido de etileno por oxidación parcial y directa de etileno"; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1º.- Procedimiento para la obtención de óxido de etileno por oxidación parcial y directa de etileno,

17 JUL



caracterizado por comprender el hacer pasar una mezcla gaseosa de reacción, de etileno y oxígeno, a través de una zona de reacción, a una temperatura del orden de 150 a 400°C; esta zona contiene partículas de catalizador de un soporte inorgánico refractario revestidas con plata activa;

5. las partículas revestidas son de tamaño prácticamente equivalente; todas las partículas en cualquier parte de la sección transversal de la zona de reacción son de actividad prácticamente igual, y la actividad de cada una de dichas

10. partículas en la zona citada es tal que esta última es de actividad creciente en la dirección de movimiento de la mezcla gaseosa de reacción a su través.

2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque la capa de catalizador está constituida por plata mezclada con un material escogido del grupo formado por los óxidos, peróxidos, hidróxidos y sales de los metales alcalinos y alcalino-térreos.

15.

3ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizado porque la temperatura es del orden de 258 a 276°C. y el catalizador se halla dispuesto en varias sub-zonas de actividad diferente, cada una de las cuales es de actividad prácticamente equivalente en toda ella; las sub-zonas están dispuestas en orden de actividad/creciente en la dirección de movimiento de la mezcla gaseosa de reacción a través de las mismas.

20.

25.

4ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado porque el catalizador tiene un soporte de alúmina fundida.

30. 5ª.- Procedimiento, según lo especificado en la



reivindicación 4ª, caracterizado porque el catalizador contiene un compuesto de bario.

6ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 4ª, caracterizado porque el catalizador contiene un compuesto de calcio.

5.

7ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado porque el catalizador tiene un soporte de mullita.

10.

8ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 7ª, caracterizado porque el catalizador contiene un compuesto de calcio.

15.

9ª.- Procedimiento para la obtención de óxido de etileno por oxidación parcial y directa de etileno; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 JUL. 1956

CHEMPATENTS, Inc.

LOPEZ ACEBO Y MODEY