

260921

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 245 317",
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE OXIDO DE ETILENO POR
OXIDACION CATALITICA DE ETILENO CON UN CATALIZADOR A BASE DE
PLATA", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Societa' Ge-
nerale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MI-
LANO (Italia), Via P. Turati, 18.

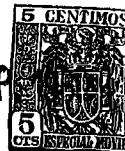
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Se conoce el producir óxidos olefínicos, y particu-
larmente óxido de etileno, haciendo reaccionar la olefina con
oxígeno o con gases que contengan oxígeno en presencia de un
catalizador de plata, obtenido por coprecipitación de los
carbonatos de plata y de metal alcalino térreo de las solu-
ciones de sus sales.

10. Se conoce, además, que la combinación directa de
etileno con oxígeno, ya sea atmosférico o contenido en una
mezcla de gases inertes, en presencia de un catalizador ade-
cuado, no da óxido de etileno como producto único, sino que

26 0 92 11 0 SEP



a causa de la combustión total del etileno da una notable cantidad de anhídrido carbónico y agua, junto con otros productos secundarios tales como el aldehído acético.

5. En la solicitud 16373/57, presentada el 15 de Noviembre de 1957, a nombre de la peticionaria, se describía un método mejorado para producir óxido de etileno según el cual se agregaban al catalizador de plata substancias provistas de halógeno que modifican sus propiedades catalíticas.

10. La mejora del procedimiento consiste en que la incorporación de haluros al catalizador de plata dirige su actividad prevalentemente hacia la formación del óxido de etileno de modo que se suprime la reacción de la combustión total del etileno.

15. La preparación de los catalizadores conocidos se lleva a cabo agregando una cantidad determinada de haluro alcalino o alcalinotérreo a la solución de la sal argéntica y una o incluso más sales de metales alcalinotérreos, de preferencia nitretos, de que se inicia la precipitación de los carbonatos por carbonato sódico, de modo que en la coprecipitación
20. de los carbonatos, también se precipita y se incorpora al catalizador el halógeno.

25. El metal del haluro no es importante, ya que si es un metal alcalino permanece en la solución como catión, mientras que si es un metal alcalinotérreo se coprecipita junto con los otros carbonatos alcalinotérreos.

30. Ahora se ha descubierto que el efecto coactivante de los catalizadores de plata con substancias que contienen halógeno puede mejorarse todavía si a la solución de sales argénticas y de metales alcalinotérreos se agrega un haluro soluble cuyo catión no permanece en la solución durante la copre-

3-

260921105



cipitación y no es idéntico a uno de los metales alcalinotérreos de la coprecipitación, sino un haluro soluble tal que es el mismo coprecipitado y por último incorporado al catalizador formado.

5. Particularmente adecuados como promotores o estimulantes han demostrado ser los haluros arsenicales y los de otros metales del grupo V - A.

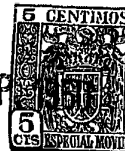
10. Un objeto del invento que aquí se expone es proporcionar un catalizador capaz de una selectividad determinada para la formación de óxido de etileno, en detrimento de la combustión total de la olefina.

15. Otro objeto del invento que aquí se expone es un catalizador que, por su mejor actividad, sea capaz de dar, en condiciones de síntesis comparable con las de los otros catalizadores, pero a temperaturas inferiores, una mayor conversión de etileno a óxido y, por consiguiente, una mejor utilización del etileno que la de los otros catalizadores conocidos.

20. Este invento se describirá haciendo particular referencia a la preparación del catalizador argéntico descrito en la patente principal 525 321 y su tercera solicitud de patente adicional 16373/57.

25. Según los procedimientos antes mencionados, se obtienen catalizadores dotados de grandísima actividad por precipitación del ión argéntico de su solución acuosa, junto con substancias que provocan un precipitado cristalino sumamente fino.

30. En la práctica se procede de manera que antes de la coprecipitación de los carbonatos de plata y de metal alcalinotérreo con carbonato sódico, se agrega a la solución de



10 SEP

260921

5. nitratos una cantidad pequeña, pero cuidadosamente determinada, de tricloruro de arsénico u otro cloruro metálico de un metal del grupo V - A del Sistema Periódico. Cuando están en pequeña cantidad, dichas substancias pueden llevarse simplemente a solución molecular o coloidal.

10. Durante la coprecipitación de los carbonatos, se precipitan ahora cloro o arsénico junto con carbonatos de plata y de metal alcalinotérreo: podemos creer que el arsénico está enlazado en forma de arsenita de plata o de metal alcalinotérreo o también como una sal completa, pero no nos proponemos referirnos a una teoría específica en este aspecto. Es posible que el efecto de vestigios de dichas substancias extrañas consista en una variación o cambio de la cristalinidad del carbonato precipitante de metal alcalinotérreo que actúa como vehículo argéntico.

15. Para preparar el catalizador en conformidad con el presente invento, es muy importante que el haluro, así como el arsénico y los otros metales del grupo V - A del Sistema Periódico, se incorporen al catalizador acabado.

20. El cloruro de arsénico solo, o cualquier otro compuesto semejante, si se coprecipita con carbonatos de plata o de metal alcalinoterreo determina una mejora real de la capacidad catalítica del catalizador y en particular una duración eficaz del mismo, incluso en una síntesis de larga duración.

25. Se ha comprobado que es útil en la coprecipitación de cloruro arsenical o de otro compuesto argéntico semejante emplear una mezcla de diferentes sales de metal alcalinotérreo.

30. Una premisa obligada para obtener éxito en la coactivación antes descrita de los catalizadores argénticos es que la cantidad añadida de cloruro arsenical o de otro compuesto

- 5- 2609210 SE



semejante sea verdaderamente muy pequeña o, más particularmente, en la escala de 0,1 mol de cloruro añadido por 100 moles de nitrato argéntico.

5.

Es posible que los mismos reactivos puros que tienen que emplearse en la coprecipitación contengan dichas sustancias como impurezas en este orden de magnitud; en tal caso será necesario purificarlos cuidadosamente antes de emplearlos de acuerdo con el invento que aquí se describe.

10.

Una ventaja que proporciona el catalizador antes descrito, para la oxidación de las olefinas, es su mayor selectividad la formación de óxidos, por cuyo motivo se obtiene la misma cantidad de óxido olefínico o incluso mayor cantidad que con los otros catalizadores, mientras que el consumo de olefina es inferior.

15.

Otra característica ventajosa de este catalizador consiste en su gran actividad incluso a temperaturas de reacción bajas, con la consecuencia de que se le puede emplear en la síntesis industrial de gran velocidad y con reciclización de la mayor parte de los gases de reacción desprendidos del óxido olefínico.

20.

Con el fin de ilustrar, pero sin limitar, el invento que aquí se expone, se dan a continuación ejemplos para la preparación del catalizador y su empleo en la oxidación directa del etileno.

25.

Hay que hacer constar que el término "rendimiento" en los ejemplos que siguen significa la relación entre el número de moles del óxido de etileno formado y el número de moles de etileno consumido o transformado; el término "conversión" significa la relación entre el número de moles de óxido de etileno formado y el número de moles de etileno pasado al ca-

30.

10 SEP



260921

talizador; y el término "velocidad espacial" significa los volúmenes unitarios normales de gas que pasan a la unidad volumétrica aparente de catalizador por hora.

E J E M P L O 1.

5. Se disuelven en 630 cc de agua 40 g de nitrato argéntico y 19 g de nitrato cálcico cristalizado con 4 moles de agua, junto con 4,2 g de nitrato bórico. Como los cloruros están presentes con frecuencia en los nitratos alcalinotérreos la solución ofrece por lo general un aspecto opalescente. Por
10. consiguiente, después de removerla con substancias adsorbentes, se la filtra.
- Al mismo tiempo se prepara una solución de carbonato diluído en agua con una concentración de 10%, que después de purificación por medio de la adición de 1 g de nitrato argéntico, se filtra del precipitado de carbonato argéntico, que
15. contiene también las impurezas de halógeno, cuando las hay en el carbonato inicial.
- Antes de coprecipitar los carbonatos de plata, de calcio y de bario, se agregan a la solución de nitratos 8 cc
20. de $AsCl_3$ con una concentración de 1 g/litro. Después de la coprecipitación de los carbonatos, efectuada instilando la solución de carbonato sódico en la solución de nitratos, se filtra el precipitado, se le lava y se le seca en una estufa a $108^{\circ}C$. Se obtienen 43 g de polvo catalizador, de los cuales
25. 14 g se suspenden en una solución acuosa al 30% de etilenglicol y luego se usan para la imbibición de 100 cc de agregados de carbón verde poroso de un diámetro medio de 6 mm, en una taza forrada de porcelana. El método de imbibición comprende la evaporación de esta mezcla hasta sequedad en baño maría,
30. con agitación.

-7- 26092110SE



Los gránulos de catalizador así preparados se calientan en un horno de mufla a 400°C durante 1 hora.

EJEMPLO 2.

5. 400 cc de solución acuosa al 10% de nitrato argéntico se mezclan con 190 cc de solución acuosa de nitrato cálcico y 42 cc de nitrato bórico dotado de la misma concentración.

10. A la solución resultante, que se filtra previamente para eliminar cualquier haluro argéntico que esté presente, se agregan 100 cc de solución ácida de SbCl_3 para ácido nítrico y que contiene 1 g por litro.

La coprecipitación se lleva a cabo con 250 cc de solución acuosa al 10% de carbonato sódico, liberada previamente de los vestigios de halogenuro, si los hay, como se describe en el Ejemplo 1.

15. Después de filtrar, lavar y secar el precipitado a 108°C , se obtienen 43 g de polvo de catalizador.

20. 14 g de este polvo se suspenden en una solución acuosa al 30% de glicol y se dejan en una copa para impregnar 100 cc de carborundo esférico (de 6 mm de diámetro) por evaporación en baño maría, mientras se agita. Los gránulos de catalizador se calientan en un horno de mufla a 400°C durante 1 hora. A 100 cc de dicho catalizador se pasa una mezcla gaseosa que contiene 3,8% de etileno, 7% de oxígeno, 6 a 9% de anhídrido carbónico y el resto de nitrógeno a una velocidad espacial de 4000 h^{-1} y más, manteniendo el todo en el reactor a temperatura de $220-230^{\circ}\text{C}$. Los resultados de los ensayos efectuados con los catalizadores descritos y los efectuados con los otros catalizadores coprecipitados de la misma manera, prescindiendo del coactivador, figuran en la tabla que sigue.

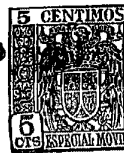
30.



26092110 SEP 5

Tipo de catalizador	Velocidad espacial (h ⁻¹)	Temperatura de reacción (°C)	Producción a base de 100 cc de catalizador (mg/h)	Rendimiento por %	Conversión por % pasada	Porcentaje volumétrico de óxido en el gas de la reacción
Coprecipitado con 31,4 mg de AsCl ₃ /100 g de Ag.	4000	225	6065	52,6	21,1	0,747
Coprecipitado con 31,4 mg de AsCl ₃ /100 g de Ag	4950	"	7536	59,4	24,1	0,761
Coprecipitado con 39,2 mg de SbCl ₃ /100 g de Ag	5000	"	6774	55,0	18,8	0,672
Coprecipitado con 39,2 mg de SbCl ₃ /100 g de Ag	6100	230	7734	59,7	18,7	0,632
Coprecipitado sin AsCl ₃	4100	225	3790	39,8	12,7	0,464
Coprecipitado con 30 mg de Cl/100 g de Ag	4050	255	5290	50,3	—	0,659
Mezclado con 15,7 mg de As ₂ O ₃ /100 g de Ag.	4000	210	2288	30,5	7,6	0,285

-9- 260921^{10 SEP}



De esta tabla resulta evidente que la actividad del catalizador está notablemente influenciada por la incorporación de cloruro de As o Sb, que no solamente doblan el rendimiento y mejoran la producción hasta el 70%, sino que permiten que estos aumentos se produzcan a temperaturas que, a pesar de la gran velocidad espacial, son 20-30°C inferiores a las temperaturas empleadas ordinariamente.

5.

Por la tabla puede concluirse también que el aumento contemporáneo del rendimiento y el descenso de la temperatura de reacción no puede obtenerse mezclando anhídrido arsénico con el polvo catalizador ni coprecipitando por medio de halógeno solamente como codonador. Se entiende que este invento no está limitado por los ejemplos que acaban de describirse, ya que puede aplicarse de manera semejante a otros catalizadores de plata sin por ello apartarse de su significado y finalidades.

10.

15.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

20.

10 -

10 SEP.



26 0 92 1

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº 15 105/59, depositada el día 11 Septiembre 1.959:

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 245 317, por "Procedimiento para la preparación de óxido de etileno por oxidación catalítica de etileno con un catalizador a base de plata", obtenido coprecipitándolo de la solución acuosa de una sal argéntica que contiene o no una o incluso más sales solubles de metal alcalinotérreo y de la solución de un carbonato alcalino, c a r a c t e r i z a d a s por el hecho de que a la solución de la sal argéntica y de una o incluso más sales de metal alcalinotérreo se agregan, antes de coprecipitar, pequeñas cantidades de tricloruro de arsénico o de otro haluro de un metal del grupo V - A del Sistema Periódico.
10. 2. Mejoras, en conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que la cantidad de haluro de arsénico o del haluro de otro metal del grupo V - A que ha de agregarse a la solución de sal argéntica, se halla en la escala de 0,01 + 0,5 y de preferencia 0,03 moles de haluro por 100 moles de sal argéntica.
15. 3. Mejoras, en conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que el haluro de arsénico o de otro metal del grupo V - A que se agrega a la solución de sales argénticas y de metales alcalinotérreos, se coprecipita
- 20.
- 25.

26 092 170 SEP



completamente junto con plata y/o con el metal alcalinoté-
rreo.

4. Mejoras en el objeto de la patente principal,
nº 245 317, por "Procedimiento para la preparación de óxido
de etileno por oxidación catalítica de etileno con un catali-
zador a base de plata".
- 5.

Según se describe y reivindica en la presente memoria,
la cual consta de once hojas, foliadas y escritas a máquina
por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación co-
rrespondiente.

10.

Madrid, a 10 de Septiembre de 1.960.

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica.

p. a.