

PATENTE DE INVENCION
=====

Case No. 652-Spain.

281221



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de óxido de etileno".

Solicitante:

Scientific Design Company, Ing, entidad norteamericana,
residente en 2 Park Avenue, New York 16, N.Y., EE.UU. de A.

Este invento se refiere a un catalizador perfeccionado, especialmente adecuados para la producción de óxido de etileno por oxidación de etileno. Adicionalmente, este invento se refiere a un método perfeccionado para preparar dicho catalizador, y a un método perfeccio

5.

281221

- 200



nado para la preparación de óxido de etileno empleando el catalizador mencionado.

5. El óxido de etileno es un producto químico de elevada impotancia comercial. Un método comúnmente empleado para preparar este material, comprende el oxidar etileno, en fase de vapor, con oxígeno molecular, sobre un catalizador de plata. Los catalizadores empleados con anterioridad en estos procedimientos, no han proporcionado resultados completamente satisfactorios.
10. Constituye un objeto de este invento, el proporcionar un catalizador perfeccionado, especialmente adecuado para usarse en la producción de óxido de etileno, por oxidación de etileno.
- Otro objeto, es proporcionar un método para preparar dicho catalizador.
15. Un objeto adicional, es proporcionar un procedimiento perfeccionado para la producción de óxido de etileno, por la oxidación, del etileno, en fase de vapor, empleando dicho catalizador.
20. Se ha comprobado que impregnando un soporte que posea determinadas propiedades y características, con una solución de sal de plata y secando y activando las partículas de soporte impregnadas, como a continuación se describe, se produce una composición final de catalizador, que tiene una utilidad sobresaliente en la producción del óxido de etileno. Se ha descubierto que la producción perfeccionada de óxido de etileno es el resultado del empleo del catalizador de este invento, preparado como a continuación se indica.
25. De acuerdo con este invento, se utilizan -
- 30.



- partículas de soporte, de tipo esférico, de un tamaño medio de 7,9 mm. El diámetro medio de los poros de estas partículas es, como mínimo, de 10 micrones y se prefiere que sea del orden de 10 a 25 micrones. La extensión superficial de las partículas de soporte es reducida, siendo inferior a 1 m²/g aproximadamente y, con preferencia, del orden de 0,1 a 0,2 m²/g. Con preferencia se utilizan partículas de soporte de sílice-alúmina, aunque pueden emplearse otros materiales.
- 5.
10. Una característica de la máxima importancia en relación con este invento, es la configuración de los poros de soporte del catalizador. Estos poros han de ser de diámetro suficientemente grande para permitir la entrada de etileno y de oxígeno en ellos, que es donde se cree que se realiza la mayor parte de la reacción.
15. Adicionalmente, los poros han de ser de tamaño suficiente para permitir el escape del óxido de etileno producido. Otra consideración de la configuración de los poros, es la longitud de los mismos. Cuando la longitud de los poros es extremadamente elevada, y además se combina con un diámetro pequeño, el óxido de etileno producido se cree que permanece un período excesivo de tiempo en los poros, con la consiguiente sobre-oxidación y pérdida de rendimiento.
- 20.
25. Se ha comprobado que los soportes de catalizador de las dimensiones antes indicadas, o sea, del tamaño de partículas mencionado con el diámetro medio de poros que se indicó, y la superficie citada, tienen por resultado poros de formas adecuadas, para la producción de óxido de etileno en cantidades elevadas.
- 30.

281297-2 OCT



-4-

Se ha comprobado que , por impregnación de las mencionadas partículas de soporte con una solución de un compuesto de plata tal como lactato de plata y - secado y activación adecuados, se obtienen composiciones catalizadoras terminadas que contienen plata y que resultan eminentemente útiles y adecuadas para la producción de óxido de etileno, por oxidación parcial de etileno.

5.

En la práctica preferida, se prepara una solución de impregnación, en agua, una sal de plata de un ácido carboxílico orgánico, tal como ácido láctico. Muy preferiblemente, se añade óxido de plata a una solución acuosa de un ácido orgánico tal como ácido láctico, y se hace reaccionar para que se forme una solución de la sal de plata, tal como lactato de plata. Pueden emplearse también sales de plata de otros ácidos tales como el oxálico, el valérico y análogos. Es posible usar también impregnaciones de nitrato de plata seguidas por reducción con hidrógeno.

10.

15.

20.

Es conveniente formar una solución muy concentrada de la sal de plata, por ejemplo de 60 a 75%, con objeto de lograr concentraciones elevadas de plata en la composición catalizadora final. Sin embargo, - pueden emplearse soluciones de sal de plata que tengan una concentración del orden de 25 a 80% en general, - aproximadamente.

25.

Corrientemente conviene añadir una pequeña cantidad de un agente de oxidación, tal como peróxido de hidrógeno para impedir la reducción del compuesto de plata y la precipitación de plata metálica

30.



durante o antes de la impregnación de la partícula de soporte.

5. Puede añadirse a la solución de sal de plata un promotor alcalino-térreo, muy adecuadamente bario, en forma soluble, por ejemplo en forma de solución acuosa de lactato de bario. El promotor o fomentador se añade en una proporción de 1% a 25% en peso de la plata en el catalizador.

10. Las partículas de soporte del catalizador, se impregnan por inmersión completa en la solución citada. Después de un período adecuado de inmersión, -- por ejemplo de 5 a 15 minutos o superior, las partículas impregnadas se separan del resto de la solución, por ejemplo por filtración. Es importante que durante la inmersión, la temperatura se mantenga alrededor de 15. 90-95°C aproximadamente.

20. Las partículas impregnadas se secan a temperatura moderada, con preferencia del orden de 20-80°C y, con preferencia, alrededor de 60-70°C durante 10 - horas, por lo menos, en una atmósfera de aire.

25. Después del secado, las partículas de catalizador se activan por calentamiento a una temperatura suficiente, para descomponer la sal orgánica de plata. Convenientemente, las partículas secadas se calientan gradualmente en una atmósfera de aire, a una temperatura del orden de 200 a 300°C o superior, y luego se mantienen a esta temperatura durante un tiempo suficiente para completar la activación.

30. La composición catalizadora terminada, - contiene alrededor de 5 a 25% en peso de plata. Las



partículas de soporte pueden someterse a múltiples im-
pregnaciones con un tratamiento insolubilizador inter-
medio, para obtener catalizadores con un contenido de
plata muy elevado. Asimismo, pueden emplearse impreg-
naciones de nitrato de plata, como se conocen en la -
técnica, con reducción por hidrógeno.

- El catalizador se emplea en la producción
de óxido de etileno, por oxidación de etileno con oxí-
geno molecular. Las condiciones susceptibles de empleo,
son las previamente conocidas en la técnica. Estas con-
diciones implican corrientemente temperaturas de reac-
ción del orden de 150-400°C aproximadamente, y, común-
mente de 200 a 300°C, presiones absolutas de reacción
de 3,5 a 35 kg/cm², y el empleo de mezclas gaseosas -
de carga que contengan de 0,5 a 10% de etileno, de 3
a 20% de oxígeno, y el resto gases inertes por ejem-
plo nitrógeno y CO₂. Se emplean con preferencia las -
operaciones a base de recirculación en las que se ha-
ce reaccionar una proporción de etileno en cada pasada.
Después de separar el óxido de etileno obtenido, el -
etileno sin reaccionar se hace recircular hasta su re-
acción. Para evitar el aumento de materiales inertes
en el sistema, se purga el gas suficiente de nueva --
circulación. El gas purgado se oxida adecuadamente a un
grado de oxidación de conversión elevada, para obtener
todo el óxido de etileno posible.

El ejemplo siguiente aclara este invento;
salvo indicación en contra, las partes y porcentajes
son ponderales.

- Se añaden lentamente, con agitación, 1.000
partes de óxido de plata, durante un período de unos

281221



30 a 45 minutos, a 1.224 partes de una solución al 05% de ácido láctico en agua. Durante la adición de óxido de plata, la mezcla se enfría para impedir que la temperatura rebase los 95°C. Después de añadir todo el ó

5. xido de plata, se agregan a la mezcla, lentamente, -- 100 partes de peróxido de hidrógeno al 15% en agua. - Se produce una solución de lactato de plata amarilla y clara, y a esta solución se le añaden 39 partes de solución de lactato de bario acuosa, al 44,4%.

10. Las partículas de soporte empleadas en esta aplicación del invento, tienen un diámetro medio de 4,8 mm., y forma esférica, con las composiciones y características siguientes:

	Al ₂ O ₃ , %	86,96
15.	SiO ₂ , %	11,65
	Fe ₂ O ₃ , %	0,30
	TiO ₂ , %	0,42
	CaO, %	0,05
	Na ₂ O, %	0,32
20.	MgO, %	0,11
	K ₂ O, %	0,17
	Porosidad aparente, %.	40,44
	Absorción de agua %.	19,23
	Densidad masiva g/cc.	1.9-2.1
25.	Densidad específica aparente g/cc.	3.4-3.6
	Densidad en paquetes, libras/pié ³	70,74
	Extensión superficial, metros ² /g.	inferior a 1
	Diámetro medio de los poros, micrones.	10-15

30. Las partículas de soporte se calientan previamente a una temperatura de 90 a 100°C aproximadamen-

-200-



- te, y luego se sumergen por completo en la solución de lactato de plata, que se mantiene a una temperatura de 90 a 95°C. Después de una inmersión y período de mojadura o impregnación de 5 a 15 minutos, con agitación ocasional, las partículas de soporte impregnadas se separan de la solución restante, por filtración.
5. Las partículas de soporte impregnadas se escurren durante 15 minutos y se secan durante 10 horas como mínimo, a una temperatura de 60 a 70°C, en el aire atmosférico. Las partículas así secadas después de la impregnación, se calientan gradualmente durante un período de 1 a 12 horas aproximadamente, a una temperatura de 250°C en el aire atmosférico, y se mantienen a esta temperatura durante otras 4 horas para completar la activación. El catalizador terminado contiene 10,88% de plata.
10. El catalizador activado se emplea en la producción de óxido de etileno, por oxidación parcial de etileno con oxígeno molecular. Sobre el catalizador citado se hace pasar una mezcla gaseosa que contenga alrededor de 5% de etileno, 6% de oxígeno, 5% de CO₂ y el resto nitrógeno, a una velocidad espacial de 600 litros de gas (presión y temperatura normales) por litro de catalizador, por hora, a una temperatura de unos 250°C y a una presión absoluta de 16,8 kg/cm² aproximadamente.
15. Se realiza una conversión de alrededor del 25% del etileno, por paso, con una selectividad molar para óxido de etileno de alrededor del 73%.
20. Por vía de comparación, se preparó un ca
- 25.
- 30.



talizador como se ha explicado anteriormente, excepto que las partículas de soporte tenían un diámetro medio de 6,4 mm y un diámetro medio de los poros de 8,9 micrones. El catalizador tenía alrededor de 9,5% de plata. Empleado en la oxidación de etileno como antes se describe, se obtuvo alrededor del 12% de conversión de etileno con aproximadamente 65% de selectividad para el óxido de etileno.

Adicionalmente, por vía de comparación, se preparó un catalizador como anteriormente, excepto que las partículas de soporte tenían un diámetro medio de 7,93 mm y un diámetro medio de los poros de 6,5 micrones. Empleado en la oxidación de etileno como se ha descrito, se obtuvo una conversión de etileno del 16%, con una selectividad aproximada de 62% para el óxido de etileno.

En lugar de las partículas esféricas antes descritas, pueden usarse, en la aplicación de este invento, partículas de soporte irregulares de tamaño equivalente a las de diámetros indicados. Así pues, se emplean partículas de un tamaño medio de hasta 7,9 mm, siendo el tamaño preferido de 4,8 a 7,9 mm por término medio.

NOTA

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 se hace constar que el invento se refiere a una



- solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 2 de octubre de 1.961, nº 142.035, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la
5. esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE OXIDO DE ETILENO"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1a.- "Procedimiento de obtención de óxido de etileno", caracterizado por comprender el poner en contacto una mezcla de gas que contenga etileno y oxígeno molecular, con un catalizador que contenga alrededor de 5 a 25% de plata, a una temperatura del orden de 150° a 400°C aproximadamente, y el separar el óxido
15. de etileno de la mezcla de reacción resultante.
20. 2a.- Procedimiento, según reivindicación 1a, caracterizado porque para su realización se utiliza un catalizador constituido por alrededor de 5 a 25% de plata sostenida en partículas de soporte de un diámetro de hasta 7,9 mm aproximadamente, una extensión superficial inferior a 1 m²/g. aproximadamente, y un tamaño medio de poros de 10 micrones como mínimo.
25. 3a.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador comprende el preparar una solución acuosa de una sal de plata; el sumergir partículas de soporte de un diámetro de hasta 7,9 mm, de una extensión superficial inferior a 1 m²/g., y un diámetro de poros de 10 micrones como mínimo, en la solución de sal de plata citada; -
30. el separar las partículas impregnadas del resto de la

-11- 281221



solución, el secarlas y el activarlas.

4A.- "Procedimiento de obtención de óxido de etileno"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 2 OCT. 1962

SCIENTIFIC DESIGN COMPANY.-

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY