



PATENTE DE INVENCION
Your Case No.833-Spain.

341085

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE OXIDO
ETILENICO".

Solicitante: HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana,
residente en 2 Park Avenue, New York, N.Y. 10016,
EE.UU. de A.

5. La presente invención se relaciona con un catalizador para la producción de óxido etilénico mediante la oxidación en fase vapor de etileno. Más específicamente, la presente invención se relaciona con un catalizador que es superior en



341085

su comportamiento químico y exhibe mayor longevidad que los hasta ahora disponibles, incluso bajo las severas condiciones del procedimiento de oxidación.

5. El óxido etilénico es un producto químico de extraordinaria importancia comercial. De los diversos procedimientos que han sido desarrollados para producir óxido etilénico, el más satisfactorio comercialmente se centra alrededor de una oxidación en fase vapor de etileno. Una importante característica de este procedimiento consiste en el catalizador sobre el que se pasa la mezcla de etileno y oxígeno y otros gases. Se ha dedicado un considerable esfuerzo al desarrollo de catalizadores que proporcionen una elevada producción de óxido etilénico a partir de etileno.

10. Es bien sabido en el arte de la fabricación de óxido etilénico que unas pequeñas cantidades de etano en la mezcla de gases de reacción tienen un efecto activador sobre el catalizador que contiene plata. Con sustanciales cantidades de etano en un material de alimentación de etileno, la producción de óxido etilénico a partir de etileno es inferior y se favorece la reacción de etileno con dióxido de carbono y agua.

15. Al mejorarse los procedimientos comerciales de producción de etileno, el contenido en etano de los materiales de alimentación de etileno a los reactores de óxido etilénico ha disminuído firmemente. A fin de conseguir una elevada conversión global de etileno y evitar pérdidas del mismo en el gas de purga de la planta, ha sido necesario incrementar la temperatura de reacción en las zonas de la misma, a fin de obtener

341085²⁷



las deseadas conversiones de etileno. Un resultado adverso del incremento de la temperatura en la zona de reacción es el drástico acortamiento de la vida del catalizador.

5. Este indeseable efecto se ha producido frecuentemente en la última zona de reacción a través de la cual se pasa el etileno. Es bien sabido que éste puede oxidarse en dos o más etapas a óxido etilénico y que en la última etapa de oxidación, con frecuencia denominada la zona de purga, se procura especialmente convertir esencialmente todo el etileno introducido en el reactor, cualesquiera que sean las producciones que puedan obtenerse. Esto ofrece una diferencia respecto a las zonas de reacción iniciales, en las que la conversión de etileno no es tan grande y la producción de óxido etilénico a partir de etileno es sustancialmente mayor. Esto se indica en la patente estadounidense número 2.764.598, entre otras.
- 10.
- 15.
20. A las temperaturas requeridas para convertir esencialmente todo el etileno introducido en la última zona del reactor, la vida del catalizador es seriamente acortada. Antes de la presente invención, era necesario emplear las zonas de reacción de purga a 250-260°C. A estas temperaturas, es necesario sustituir con frecuencia las costosas cargas de catalizador.
- 25.
30. Por las citadas razones, la finalidad de esta invención es la de crear catalizadores que sean más activos y que por consiguiente puedan utili-

341085



zarse a inferiores temperaturas, sin sacrificar la conversión de etileno y la producción.

5. Se ha descubierto ahora un nuevo catalizador que permite el funcionamiento de las zonas de reacción del óxido etilénico a temperaturas sustancialmente inferiores, a los mismos niveles de conversión de etileno y de producción que se han obtenido con los existentes catalizadores a temperaturas superiores.

10. El nuevo catalizador es similar a los que han sido usados anteriormente, salvo en un aspecto importante. Si el material de soporte en el que se impregna la plata contiene bario como uno de sus componentes, se obtienen resultados sustancialmente perfeccionados. El catalizador así preparado

15. puede emplearse a inferiores temperaturas, sin sacrificar la conversión de etileno o la producción.

20. En el siguiente ejemplo se establece una comparación del nuevo catalizador con el catalizador ordinario que se ha usado hasta ahora.

- EJEMPLO 1 -

25. Se pasaron sobre dos capas de catalizador, mezclas gaseosas de la siguiente composición (que corresponden a composiciones observadas en unidades comerciales). Una capa de catalizador contenía catalizador ordinario y la otra contenía catalizador ordinario y la otra contenía catalizador preparado por el método de esta invención:

30. Composición del gas de alimentación - C_2H_4 - 1,4% (volumen)
 O_2 - 6,0%

341085



| | | | |
|-----------------------|----------------|---|---------|
| | C_2H_6 | - | 0,001 % |
| Inhibidor de reacción | | - | Ninguno |
| | CO_2 y N_2 | - | Resto |

5. La altura de la capa de catalizador era la misma en cada caso. La velocidad de alimentación de gas en cada caso era también el mismo. La presión del reactor era asimismo igual en cada caso. Seguidamente se ofrece una comparación del comportamiento de cada capa de catalizador. Tal comportamiento se mide en términos de EO, porcentaje en volumen de óxido etilénico producido en la mezcla de reacción, y K, la conversión, expresada en porcentaje, de alimentación de etileno convertida sobre la zona del catalizador. Los catalizadores han sido comparados a varias temperaturas diferentes.
- 10.
- 15.

| | | Catalizador ordinario | Nuevo catalizador |
|-----|--------------------------------|-----------------------|-------------------|
| | % contenido plata | 14,98 | 14,78 |
| 20. | Plata Kg/dm^3 de catalizador | 0,153 | 0,155 |
| | Temperatura $^{\circ}C$. | | |
| | 235 | EO(vol %) | 0,48 |
| | | K (%) | 57,1 |
| | 245 | EO | 0,34 |
| 25. | | K | 29,6 |
| | 255 | EO | 0,48 |
| | | K | 45,0 |
| | 265 | EO | 0,56 |
| | | K | 55,7 |

30. Por la anterior tabla puede verse que el nue



341085

vo catalizador permite la conversión de sustanciales cantidades de etileno en la producción de óxido etilénico, a temperaturas muy inferiores a las utilizadas con el catalizador ordinario.

5. El siguiente ejemplo establece una comparación similar del comportamiento del nuevo catalizador y del catalizador ordinario, a las condiciones de reacción existentes en las zonas de reacción iniciales de una unidad de producción de zonas múltiples.

10. - Ejemplo 2 -

Se pasaron a través de zonas de catalizador, que contenían al catalizador ordinario y al de la presente invención, mezclas gaseosas de la siguiente composición:

| | | | |
|-----|----------------|---|----------------|
| 15. | C_2H_4 | - | 5,0% (volumen) |
| | O_2 | - | 6,0% |
| | C_2H_6 | - | 0,1% |
| | CO_2 y N_2 | - | Resto |

En cada caso la altura de la capa de catalizador era la misma, como asimismo la velocidad de alimentación de gas a la zona del catalizador. Igualmente, en cada caso, la presión del reactor era idéntica. La siguiente tabla compara el comportamiento de varios catalizadores ordinarios con el del nuevo catalizador. El porcentaje en volumen de óxido etilénico producido en la mezcla de reacción y la selectividad de la reacción respecto al óxido etilénico, son las variables que se comparan.

| | | | | | | |
|-----|--------------------|------------------------------|---|---|---|---|
| | | <u>CATALIZADOR ORDINARIO</u> | | | | |
| 30. | Catalizador número | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |

341085



| | | | | | | |
|----|----------------------------|------|------|-------|-------|-------|
| 5. | Temperatura ^o C | 245 | 245 | 245 | 245 | 245 |
| | Inhibidor de reacción, ppm | 0,03 | 0,03 | 0,032 | 0,054 | 0,030 |
| | EO (Volumen %) | 1,12 | 1,06 | 0,98 | 0,92 | 0,90 |
| | Selectividad % | 69,5 | 70,2 | 70,0 | 68,0 | 70,2 |

NUEVO CATALIZADOR

| | | | | | | |
|-----|----------------------------|------|------|------|------|------|
| 10. | Catalizador ordinario | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| | Temperatura ^o C | 235 | 235 | 245 | 245 | 227 |
| | Inhibidor de reacción, ppm | .042 | .031 | .50 | .78 | .068 |
| | EO (Volumen %) | .94 | 1.08 | 1.16 | 1.04 | 1.00 |
| | Selectividad % | 68.6 | 67.1 | 68.5 | 69.8 | 68.5 |

15. A la temperatura ordinaria de ensayo de 245^oC, tanto el nuevo catalizador como el ordinario produjeron un óxido equivalente, con igual selectividad. Sin embargo, el nuevo catalizador requirió mucho más inhibidor de reacción en el gas de alimentación. Esto indica su mayor actividad. A temperaturas de 10 a 18^oC por debajo de la temperatura ordinaria, el nuevo catalizador mostró en muchos casos unos niveles de óxido ligeramente superiores con selectividades ligeramente inferiores. El nuevo catalizador producirá resultados equivalentes a una temperatura de 227 a 245^oC.

25. Las partículas de soporte que se usan comúnmente en el catalizador de óxido etilénico están generalmente constituidas por un agregado de carburo de silicio o sílice-alúmina. Estos materiales pueden revestirse o impregnarse con catalizadores

30. productores de plata, que sean aproximadamente equi-

341085

27 MAY



valentes tanto en actividad como en selectividad para la oxidación de etileno.

5. Sin embargo, el soporte preferido es sílice-alúmina que difiere en composición química de los materiales comúnmente disponibles. La diferencia predominante entre este material preferido y el material standard es el contenido en bario. Unas variaciones en la concentración de componentes menores contenidos, aparte del bario, parecen ejercer poco efecto sobre la actividad del catalizador.

10.

Seguidamente se indica la composición del soporte usado en los anteriores ejemplos:

| | | |
|-----|---|------------------|
| | Al ₂ O ₃ , % | 88,10% (en peso) |
| | SiO ₂ , % | 9,80% (en peso) |
| 15. | Fe ₂ O ₃ , % | 0,20% (en peso) |
| | TiO ₂ , % | 0,16% (en peso) |
| | CaO, % | 0,55% (en peso) |
| | Na ₂ O, % | 0,19% (en peso) |
| | MgO, % | 0,43% (en peso) |
| 20. | BaO, % | 0,50% (en peso) |
| | K ₂ O, % | 0,07% (en peso) |
| | Porosidad aparente, % | 55-60 |
| | Absorción de agua, % | 35-40 |
| | Densidad de empaquetamiento, Kg/dm ³ | 0,92-1,0 |
| 25. | Area superficial, M ² /g | < 1 |

El soporte de esta invención puede contener del 0,01 al 5,0% de bario. Se obtienen buenos resultados con soportes que contengan del 0,05 al 3,0% de bario y los mejores resultados se obtienen con soportes que contengan del 0,30 al 1,0% de bario.

30.

341085

27 MAY.



5. Se forman partículas de soporte, preferiblemente de forma esférica y de 4,76 a 7,94 mm de diámetro medio. Las esferas se forman y se someten a cocción mediante una técnica bien conocida y ordinaria en el arte de fabricación de soportes de catalizador.
10. Las partículas esféricas son luego impregnadas de plata. En la práctica preferida, se forma una solución impregnadora en agua de una sal de plata de un ácido carboxílico orgánico, tal como ácido láctico. Más preferiblemente, se añade óxido de plata a una solución acuosa de un ácido orgánico, tal como ácido láctico, y se hace reaccionar formando una solución de la sal de plata, tal como lactato de plata.
15. Pueden emplearse sales de plata de otros ácidos, tales como oxálico, valérico y similares.
20. Es deseable formar una solución altamente concentrada de la sal de plata, por ejemplo del 60 al 75 %, a fin de conseguir una elevada concentración de plata en la composición catalítica final. Sin embargo, pueden emplearse soluciones de sales de plata que tengan una concentración aproximada del orden del 25 al 80%.
25. Es ordinariamente ventajoso añadir una pequeña cantidad de un agente oxidante, tal como peróxido de hidrógeno, para evitar la reducción del compuesto de plata y la precipitación de plata metálica durante o antes de la impregnación de las partículas de soporte.
30. Puede añadirse un promotor, tal como bario,

341085



5. a la solución de la sal de plata, por ejemplo como solución acuosa de lactato de bario, aun cuando el propio soporte contenga bario. El promotor se añade en una proporción del 1 al 25% en peso de plata presente en el catalizador.

10. Las partículas de soporte del catalizador son impregnadas mediante completa inmersión en dicha solución. Después de un adecuado tiempo de impregnación, por ejemplo de 5 a 15 minutos o más, las partículas impregnadas son separadas del resto de la solución por filtración. Es importante, durante la impregnación, que la temperatura se mantenga aproximadamente entre 90 y 95°C.

15. Las partículas impregnadas son secadas a una temperatura moderada, deseablemente del orden de 20 a 175°C aproximadamente, y preferiblemente de 75 a 150°C, por lo menos durante 10 horas en una atmósfera de aire.

20. Después del secado, las partículas catalíticas son activadas mediante calentamiento a una temperatura suficiente para descomponer la sal orgánica de plata. Deseablemente, las partículas secadas son gradualmente calentadas en una atmósfera de aire a una temperatura del orden de 200 a 300°C aproximadamente, o superiores, manteniéndose luego a esta temperatura durante un tiempo suficiente para completar la activación.

30. La composición catalítica terminada contiene aproximadamente del 5 al 25% en peso de plata. Las partículas de soporte pueden someterse a múl-

341085 27



tiples impregnaciones con un tratamiento de insolubilización intermedio para obtener catalizadores con un contenido muy elevado de plata.

5. El catalizador se emplea en la producción de óxido etilénico mediante la oxidación con oxígeno molecular de etileno. Pueden utilizarse condiciones de oxidación tales como las anteriormente conocidas en el arte. Estas condiciones implican ordinariamente una temperatura de reacción del orden de 150 a 400°C aproximadamente y ordinariamente de 200 a 300°C.
10. La presión de reacción es generalmente de 3,51 a 35,1 Kg/cm² y las mezclas de alimentación gaseosas contienen del 0,5 al 10% de etileno, del 3 al 20% de oxígeno y el resto materiales inertes, tales como nitrógeno y CO₂.
15. Preferiblemente se emplean operaciones de reciclo en virtud de las cuales se hace reaccionar una porción del etileno por paso. Después de la separación del óxido etilénico producto, el etileno sin reaccionar es reciclado a la zona de reacción. Se
20. purga suficiente gas de reciclo para evitar la acumulación de materiales inertes en el sistema. El gas de purga es apropiadamente oxidado en una oxidación de elevada conversión para recuperar todo el óxido etilénico que sea posible.
25. A la vista de las anteriores descripciones, resultarán evidentes para los expertos en el arte de terminadas variaciones y modificaciones de las mismas, las cuales deberán considerarse incluidas dentro de la invención, salvo las que queden fuera del
30. ámbito de las adjuntas reivindicaciones.



341085

NOTA

5. 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 corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha 27 de mayo de 1966, bajo el
10. número Ser. No.553.312, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO
15. DE OBTENCION DE OXIDO ETILENICO", caracterizándose por lo siguiente:

20. 1ª.- Procedimiento de obtención de óxido etilénico mediante oxidación de etileno con aire a una temperatura del orden de 150 a 400°C, caracterizado porque se pasa una mezcla gaseosa que contiene del 0,5 al 10% de etileno, del 3 al 30% de oxígeno, nitrógeno, y dióxido de carbono, a una presión del orden 3,51 a 35,1 Kg/cm², sobre un catalizador que comprende del 5 al 25% en peso de plata sustentada sobre
25. un material de soporte inerte, que contiene del 1 al 25%, preferentemente del 0,01 al 5% y mejor aún del 0,5 al 3% en peso de óxido bórico, respecto al peso de plata en el catalizador.

30. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como material de soporte



341085

inerte se emplean esferas de sílice-alúmina de un diá-
metro del orden de 4,76 a 7,94 mm.

5. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque como material de soporte inerte
se emplea agregado de carburo de silicio.

4ª.- "Procedimiento de obtención de óxido
etilénico", tal y como queda sustancialmente descrito
en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de trece hojas, escritas
a máquina por una sola cara.

27 MAY. 1967

Madrid.

HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

F. Firmado: F. Hernández Ruiz