

351780

P.- 37.531

P 1624 Sp.



## Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CATALIZADORES DE PLATA"



El invento concierne a un procedimiento para la preparación de catalizadores de plata, es decir de catalizadores que consisten en partículas de un material de soporte revestido con una capa de plata metálica y/o de óxido de plata. Los catalizadores de este tipo son utilizados especialmente en la oxidación de compuestos orgánicos por medio de oxígeno molecular. De esta manera, se puede hacer reaccionar por ejemplo la acroleína para formar el ácido acrílico. Sin embargo, es de especial importancia la oxidación de olefinas, especialmente de etileno y propileno, para formar los correspondientes óxidos de olefina.

Métodos para la preparación de catalizadores de plata utilizables para la finalidad últimamente citada han sido descritos por Peter W. Sherwood en Petroleum Processing de Octubre de 1954, páginas 1594 y 1595, y entre ellos un método en el que se utiliza una suspensión de óxido de plata para revestir las partículas de material de soporte. Métodos similares han sido descritos también en una serie de publicaciones posteriores. Un procedimiento en el que partículas de material de soporte porosas son impregnadas con una solución de uno o varios compuestos de plata, y estos compuestos de plata son hechos reaccionar, después de tener lugar la impregnación, de cualquier manera apropiada.

26.2.68.



da, para formar plata y/o óxido de plata, ha aumentado entre tanto de tal manera en importancia que hoy día debe ser considerado como el procedimiento usual.

5 También el presente invento se refiere a un procedimiento de impregnación para la preparación de catalizadores de plata.

De acuerdo con el invento, el material de soporte es sometido, después de la impregnación con la solución que contiene plata, a un secado tan drástico que al menos el 80% en volumen del disolvente se evapora como máximo en 900 segundos. Al mismo tiempo hay que hacer observar, sin embargo, que es completamente permisible una previa eliminación, desde las partículas, del líquido adherido en la superficie por medios, tales como por ejemplo decantación, centrifugación o filtración, cuando parezca deseable tal medida. Eventualmente, tampoco es perjudicial una evaporación parcial del líquido a la temperatura ambiente o a una temperatura algo elevada, aunque se prefiere realizar el secado drástico de acuerdo con el invento, antes de que pueda producirse tal evaporación en un grado esencial.

10  
15  
20

De manera sorprendente, se ha mostrado que entre dos catalizadores de plata con el mismo material de soporte y el mismo contenido de plata, siempre es superior el preparado de acuerdo con el invento al preparado

25  
26.2.68.



5 rado de otra manera. A este respecto, sólo hay que con  
 siderar como completa la igualdad de los materiales de  
 soporte cuando no solamente coinciden las composicio-  
 nes químicas, sino también las dimensiones y las es-  
 tructuras de porosidad de las partículas.

10 Por utilización del procedimiento del inven-  
 to se logra, tal como ya se ha dicho, de manera muy ge  
 neral una mejora de las propiedades de catalizadores de  
 plata con respecto a los catalizadores de plata prepa-  
 rados de otra manera, de composición correspondiente.  
 Evidentemente, entre los catalizadores de plata prepa-  
 rados de acuerdo con el invento hay que preferir aque-  
 llos cuya composición satisface también a las condicioe  
 nes ya reconocidas anteriormente como favorables. A es  
 15 te respecto sería ocioso entrar en particularidades,  
 ya que se puede hacer referencia a la bibliografía téc  
 nica correspondiente.

20 El procedimiento de acuerdo con el invento  
 para la preparación de catalizadores de plata puede  
 realizarse, aparte del secado drástico, de todos los  
 modos correspondientes a los procedimientos de impreg-  
 nación ya conocidos. Solo hay que prestar atención a  
 que, dado que debe tener lugar una reacción de los com  
 puestos de plata disueltos en el líquido de impregna-  
 25 ción para formar plata metálica y/o óxido de plata de  
 26.2.68.



manera simultánea con el secado drástico de acuerdo con el invento, las condiciones químicas para el desarrollo de esta reacción estén satisfechas durante el corto tiempo de secado. En la práctica esto significa generalmente que se debe cuidar de la presencia no solo de compuestos de plata, sino también de cantidades suficientemente grandes de sustancias que actúen de forma reductora suficientemente intensa en los poros del material de soporte, antes de que se ejecute el secado drástico de acuerdo con el invento.

Sustancias apropiadas que actúan de forma reductora son, por ejemplo, hidrazina, hidroxilamina y especialmente sustancias orgánicas tales como etanolamina, metanol, alcohol isopropílico, acetona, formaldehído, acetaldehído y ácido fórmico. Sin embargo, se prefieren aquellos compuestos orgánicos que pueden ser introducidos en los poros simultáneamente con los compuestos de plata, disueltos en un líquido de impregnación acuoso, por ejemplo alcoholes polivalentes tales como propilén-glicol, butilenglicol, poli(alcohol vinílico), polietilén-glicol, polipropilenglicol, glicerina, glucosa y sacarosa. A causa de sus propiedades tensioactivas estos alcoholes polivalentes, cuando están presentes en líquidos de impregnación acuosos, favorecen también la penetración de estos líquidos en los poros del material de soporte.

26.2.68.



te.

Compuestos de plata que pueden ser introduci-  
dos en forma disuelta en los poros del material de sopor-  
te y más tarde pueden ser reducidos con facilidad, son,  
5 por ejemplo, nitrato de plata, carbonato de plata, com-  
plejos amoniacaes de plata y sales de plata de ácidos  
carboxílicos tales como, por ejemplo, ácido fórmico,  
ácido acético, ácido propiónico, ácido málico, ácido lác-  
tico, ácido tartárico, ácido salicílico y ácido maleico.  
10 Se deben poder lograr concentraciones de 10, y preferi-  
blemente de 50, g por litro. Cuando se utiliza agua como  
el disolvente, se prefiere generalmente el nitrato de  
plata. Se debe buscar generalmente un contenido de plata  
en el catalizador acabado de 3 a 25 % en peso, preferi-  
15 blemente 5 a 15% en peso, con respecto al peso del mate-  
rial de soporte. La concentración de plata más favorable  
en el líquido de impregnación está determinada naturalmen-  
te por el contenido de plata deseado en cada caso del ca-  
talizador acabado en lo que respecta a la capacidad de  
20 absorción de agua del material de soporte poroso.

Es conocido mejorar las propiedades de los  
catalizadores de plata mediante la adición de activado-  
res, y naturalmente este principio puede ser utilizado,  
en caso deseado, también en la preparación de catalizado-  
25 res de plata de acuerdo con el invento. Es posible incor-  
26.2.68.



1968

porar los activadores después de la impregnación con un líquido que contiene plata y subsiguiente secado drástico de acuerdo con el invento, pero generalmente se prefiere incorporar primeramente los activadores y someter al material de soporte tratado de tal manera a la impregnación y al secado de acuerdo con el invento.

En calidad de activadores son especialmente activos los óxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos. Un contenido de estos metales en el catalizador acabado de 0,03 a 0,5% en peso con respecto al peso del material de soporte es generalmente suficiente. Preferiblemente, el material de soporte es impregnado con soluciones acuosas de los compuestos de los metales, que son fácilmente transformables en los óxidos, y subsiguientemente es secado, no necesitando realizarse el secado de una manera drástica, tal como se verifica de acuerdo con el invento después de la impregnación con el líquido que contiene plata. Por calentamiento en oxígeno o en un gas que contiene oxígeno tal como aire, por ejemplo hasta temperaturas en el margen de 350 a 650°C, especialmente de 400 a 550°C, puede favorecerse la reacción de los compuestos originalmente disueltos, por ejemplo hidróxidos, carbonatos, nitratos, acetatos, propionatos, lactatos y oxalatos de los correspondientes metales alcalinos o alcalino-térreos, para formar los óxidos deseados de estos

26.2.68.



metales, así como también la adherencia de los óxidos al material de soporte. En calidad de activador se prefiere especialmente el óxido de litio.

5 El secado drástico de acuerdo con el invento puede realizarse por ejemplo mediante una corriente suficientemente intensa de un gas caliente. Cuando se utiliza un gas que contiene oxígeno, esto puede conducir a que se obtengan catalizadores de plata en los que la plata está presente en un alto grado en la forma de óxido de  
10 plata. Sin embargo, esto no es perjudicial en lo que respecta a la utilización práctica de los catalizadores, e incluso puede ser ventajoso. Aunque el aire ha de ser preferido como gas secador por razones de economía, se pueden utilizar eventualmente también gases más ricos  
15 en oxígeno, tales como por ejemplo oxígeno técnicamente puro, o también gases más pobres en oxígeno o incluso libres de oxígeno, tales como por ejemplo nitrógeno, argón, helio, hidrógeno, dióxido de carbono y cualquier mezcla de gases.

20 La temperatura del material que ha de ser secado se encuentra de la manera más favorable por encima de 250°C, preferiblemente en el margen de 300 a 550°C. La temperatura de la corriente de gas secador debe ser sin embargo generalmente mucho mayor, ya que en el caso  
25 contrario la velocidad necesaria del gas, y con ello tam  
26.2.68.

20



bién la cantidad de gas por unidad de tiempo, serían inadmisiblemente altas para fines prácticos. Se consideran temperaturas de gas en el margen de 700 a 1000°C.

5 Para favorecer la transmisión de calor desde el gas secador al material impregnado que ha de ser secado y disminuir con ello la cantidad de gas necesaria, puede ser conveniente preparar un lecho fluidificado de una sustancia sólida en una corriente ascendente del gas secador, y dejar caer el material que ha de ser secado  
10 bajo la influencia de su peso a través de este lecho fluidificado. Una condición esencial para ello es naturalmente que las partículas de material que han de ser secadas sean esencialmente más pesadas, es decir desde un punto de vista práctico esencialmente más voluminosas,  
15 que las partículas del material fluidificado que favorece la transmisión de calor. Eventualmente, se pueden impregnar y secar sin embargo partículas de material de soporte que sean mayores que las partículas de catalizador que se han de utilizar más tarde. Antes de la utilización práctica,  
20 se puede reducir después hasta el tamaño deseado a las partículas de catalizador de plata, tal como se han obtenido en principio.

Ni las partículas que han de ser secadas ni las partículas fluidificadas necesitan tener una forma  
25 regular ni especialmente ninguna forma esférica, pero se  
26.2.68.



puede hablar de diámetros medios de partículas o en forma  
breve de diámetros de partículas, eliminando la palabra  
"media", cuando se toma como base para ello como defini-  
ción la máxima distancia entre dos puntos en el espacio  
5 ocupado por una partícula, y se forma el valor medio de  
estas distancias en todas las partículas presentes en el  
material. A este respecto se puede decir que para la uti-  
lización de los métodos de secado con ayuda de un lecho  
fluidificado, son favorables diámetros de partículas de  
10 1 a 25 mm, preferiblemente de 2 a 9 mm, especialmente de  
3 a 7 mm, para el material que ha de ser secado, mien-  
tras que los diámetros de partículas del material fluidi-  
ficado no deben ser mayores de 0,5 mm, y preferiblemente  
se encuentran dentro del margen de 0,035 a 0,35 mm. Tem-  
15 peraturas apropiadas del lecho fluidificado se encuentran  
generalmente entre 200 y 900°C y preferiblemente entre  
400 y 800°C.

Las partículas del material fluidificado pue-  
den ser porosas y por consiguiente se pueden utilizar ma-  
20 teriales tales como piedra pómez, carburo de silicio y es-  
tructuras porosas de óxido de silicio, óxido de aluminio,  
silicatos de aluminio o mezclas de estos compuestos, así  
como cualesquiera materiales cerámicos porosos. Como, sin  
embargo, las partículas porosas pueden sustraer material  
25 de plete valioso desde las partículas que han de ser se-  
26.2.68.



casas, se prefiere la utilización de partículas fluidificadas no porosas tales como por ejemplo partículas de vidrio o de cuarzo.

5 Hay que hacer observar que ya se han hecho conocer procedimientos para el secado de sustancias granuladas, utilizándose como portadores de calor cuerpos sólidos de otros tamaños de granos. Estos portadores de calor son mezclados íntimamente con los artículos que han de ser calentados y son separados de estos después  
10 de completado el intercambio de calor, aprovechando la diferencia de tamaños de granos, (véase la memoria de la patente alemana 947.870; y también la DAS 1.028.095). Sin embargo, todavía no se ha propuesto anteriormente realizar el mezclado de las partículas de ambos tipos,  
15 de manera que las partículas del transmisor de calor sean fluidificadas y las partículas que han de ser secadas caigan a través del lecho fluidificado.

Preferiblemente, el secado drástico de acuerdo con el invento se realiza bajo condiciones tales que  
20 con un tiempo de secado de como máximo 300 segundos se evapora al menos el 90% en volumen del líquido desde los poros del material de soporte. En general, se ha de lograr una evaporación en el grado deseado con tiempos de secado dentro del margen de 0,5 a 120 segundos. Cuando  
25 se utiliza un lecho fluidificado, se prefieren para ello  
26.2.68.



tiempos de permanencia medios para las partículas del material que ha de ser secado, que se encuentran dentro del margen de 2 a 30 segundos.

5 Los catalizadores de plata preparados de acuerdo con el invento pueden utilizarse en los mismos procedimientos de oxidación y al mismo tiempo siempre de la misma manera que otros catalizadores de plata. Debería bastar a este respecto hacer referencia a la muy extensa bibliografía técnica que se refiere a esto. Las  
10 ventajas que se pueden lograr en estos procedimientos de oxidación mediante la utilización de los catalizadores de plata preparados de acuerdo con el invento, se desprenden claramente de los siguientes ejemplo 15 a 17.

Ejemplo 1

15 Un material de soporte usual en el comercio, que se acostumbra utilizar en gran escala para la preparación de catalizadores de plata, y que según los datos de la firma fabricante consiste en  $Al_2O_3$ -alfa con una superficie específica menor de 1 m<sup>2</sup>/g (debería ser en la práctica de aproximadamente 0,04 a 0,05 m<sup>2</sup>/g) con un volumen específico de poros de 0,23 ml/g y con un tamaño de partículas entre 0,074 y 0,300 mm, fue calentado en  
20 primer lugar en un horno durante 2 horas hasta 500°C. Después contenía menos de 0,1% en peso de agua.

25 El material de soporte fue impregnado con  
26.2.68.



una solución de nitrato de plata en una mezcla de las mismas partes en volumen de agua y de etilenglicol. La concentración se escogió de manera que el contenido de plata del catalizador acabado fuese de 10,8% en peso con respecto al material de soporte. El material, después de tener lugar la impregnación, fue secado sobre vapor de agua a 100°C con agitación, hasta que las partículas ya no mostraron ninguna tendencia a aglutinarse o pegarse entre ellos y el líquido (16,8% en peso) estaba contenido de esta manera completamente en los poros de las partículas y ya no se encontraba en el espacio situado entre las partículas.

El material fue secado acto seguido según el modo de acuerdo con el invento, dejándolo caer con una velocidad de 25 g por hora a través de un tubo de vidrio colocado verticalmente con una longitud de 40 cm y un diámetro interior de 1 cm. En este tubo se mantuvo una corriente dirigida hacia arriba de gas oxígeno técnicamente puro con una temperatura de 500°C. El tiempo medio de permanencia para cada partícula fue de aproximadamente 3,5 segundos.

El material, que se obtuvo debajo del tubo, contenía, después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, menos de 0,1% en peso de componentes volátiles.

26.2.68.



Ejemplo 2.

Se repitió el ensayo del Ejemplo 1 utilizando  
de aire en lugar de oxígeno técnicamente puro en calidad  
del gas secador. El material así obtenido contenía de  
5 nuevo menos de 0,1% en peso de componentes volátiles,

Ejemplo 3.

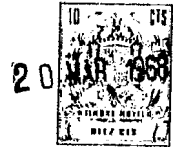
Se repitió el ensayo del Ejemplo 1 con una  
concentración de la solución de nitrato de plata tal que  
el contenido de plata del catalizador acabado era de  
10 16,2% en peso con respecto al material de soporte. La  
temperatura del gas oxígeno era algo superior, a saber  
de 540°C.

Ejemplo 4.

Se repitió el ensayo del Ejemplo 3, con la  
15 diferencia de que se había elevado la concentración de  
la solución de nitrato de plata de manera que el conte-  
nido de plata del catalizador acabado fue de 21,6% en  
peso, con respecto al material de soporte.

Ejemplo 5.

20 Se repitió el ensayo del Ejemplo 4, con la  
diferencia de que el material de soporte secado a 500°C  
fue impregnado con una solución acuosa de hidróxido de  
litio y fue secado durante 2 horas a 200°C, antes de  
realizarse la impregnación con la solución de nitrato de  
25 plata. El contenido de litio en el catalizador acabado  
26.2.68.



fue de 0,14% en peso con respecto al material de soporte.

Ejemplo 6.

5 Se repitió el ensayo del Ejemplo 5, con la diferencia de que se utilizó una solución acuosa de nitrato de litio en lugar de hidróxido de litio.

Ejemplo 7.

10 Se repitió el ensayo del Ejemplo 6, con la diferencia de que se añadió el nitrato de litio a la solución de nitrato de plata, de manera que solo se necesitó realizar una impregnación.

Ejemplo 8.

15 Se repitió el ensayo del ejemplo 4, con la diferencia de que posteriormente se realizó todavía una impregnación con una solución acuosa de hidróxido de litio con subsiguiente secado durante 2 horas a 200°C.

Ejemplo 9.

20 Se repitió el ensayo del ejemplo 5 varias veces con la diferencia de que el secado se realizó después de la impregnación con la solución de hidróxido de litio a temperaturas más altas. La duración del calentamiento era sin embargo de 2 horas, igual que anteriormente. Además, la concentración de la solución de nitrato de plata era tal que el catalizador acabado contenía 10,8% en peso de plata con respecto al material de soporte. Las temperaturas en el secado entre ambas impregna-

25

26.2.68.



ciones eran las siguientes: 400°C, 500°C, 550°C, 600°C y 900°C.

Ejemplo 10.

5 Un material de soporte usual en el comercio del mismo tipo que en el ejemplo 1 pero con un tamaño de partículas entre 0,6 y 1,6 mm fue secado, de la misma manera que se indica en el Ejemplo 1, de manera que el contenido de agua era posteriormente menor de 0,1% en peso. El material fue impregnado inmediatamente después con una solución acuosa de hidróxido de litio y después de secar en aire durante 2 horas fue calentado hasta 450°C. Después fue impregnado de nuevo, a saber con 10 una solución de nitrato de plata en una mezcla de 75% en volumen de agua y 25% en volumen de etilenglicol. Después de un secado previo sobre vapor de agua a 100°C, en que 15 el contenido de líquido fue disminuido hasta 7,8% en peso, tuvo lugar un nuevo secado de acuerdo con el invento. Para ello, las condiciones eran tal como se indica en el Ejemplo 2 con la diferencia de que la temperatura del 20 aire fue de 900°C.

El catalizador contenía finalmente 0,14% en peso de litio y 10,8% en peso de plata con respecto al material de soporte. El contenido de líquido fue menor de 0,1% en peso.

26.2.68.



Ejemplo 11.

Se repitió el ensayo del Ejemplo 10, con la diferencia de que se utilizó nitrógeno en calidad de gas secador.

5 Ejemplo 12.

Se repitió el ensayo del Ejemplo 10, con la diferencia de que se omitieron la impregnación con la solución de hidróxido de litio y el subsiguiente secado. Por lo tanto se impregnó inmediatamente con la solución de nitrato de plata.

10 Ejemplo 13.

Un material de soporte usual en el comercio del mismo tipo que en el Ejemplo 1 pero con un volumen específico supuesto de poros de 0,17 cm<sup>3</sup>/g y que consiste en partículas de la forma de pastillas con un diámetro de 5 mm, fue impregnado con una solución de 25,5 g de nitrato de plata en una mezcla de 19,1 g de agua y 7,1 g de etilenglicol, y después fue secado del modo de acuerdo con el invento, dejándolo caer a través de un lecho fluidificado de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alfa, usual en el comercio en forma de polvo, con un tamaño de partículas entre 0,053 y 0,297 mm, un volumen de poros específico de 0,18 cm<sup>3</sup>/g y una superficie específica de "menos de 1 m<sup>2</sup>/g". (Los valores en lo que se refiere a las propiedades de las partículas fluidificadas proceden de datos de la fecha 26.2.68.



ma fabricante). La fluidificación fue mantenida median-  
te una corriente de aire dirigida hacia arriba. La altu-  
ra del lecho fluidificado era de aproximadamente 40 cm.  
Estaba contenido en un tubo colocado verticalmente con  
5 una longitud de 72,5 cm y un diámetro de 4 cm. En el tu-  
bo se mantuvo una temperatura de aproximadamente 500°C.  
El material que había de ser secado fue conducido a tra-  
vés del tubo con una velocidad de aproximadamente 1500 g  
por hora. El tiempo de permanencia de las esferitas en  
10 el lecho fluidificado era de 8 a 15 segundos.

El material secado, que se acumuló por deba-  
jo en el tubo y fue retirado desde el mismo de manera re-  
gular, ya no contenía prácticamente nada de líquido. Un  
calentamiento de 6 horas hasta 500°C produjo en efecto  
15 una pérdida de peso de solamente 0,5 g.

#### Ejemplo 14.

Se repitió el ensayo del Ejemplo 13 con la  
diferencia de que el material fue impregnado con una so-  
lución de 0,62 g de hidróxido de litio en 25,5 ml de  
20 agua y fue secado por calentamiento durante 2 horas has-  
ta 450°C, antes de realizarse la impregnación con la so-  
lución de nitrato de plata. Además, el lecho fluidifica-  
do tenía en el secado según el invento, en este caso una  
altura de aproximadamente 50 cm y la temperatura manteni-  
25 da en el lecho era de aproximadamente 600°C. El tiempo  
26.2.68.



de permanencia de las esferitas era de 5 a 15 segundos.

Un calentamiento de 6 horas hasta 500°C produjo una pérdida de peso de solamente 0,6 g.

Ejemplo 15.

5                    Los catalizadores preparados según los ejemplos 1 a 9 fueron ensayados con respecto a sus propiedades en la oxidación de etileno a óxido de etileno en una serie de ensayos. Además, fueron ensayados como comparación dos catalizadores de plata no secados de acuerdo  
10 con el invento. El primero de estos dos catalizadores, que ha de ser designado por A, fue preparado de acuerdo con el ejemplo 1, pero después del secado previo a 100°C, el ulterior secado se realizó por calentamiento durante  
15 se aumentó la temperatura gradualmente hasta 300°C y durante los dos horas siguientes se mantuvo la temperatura de 300°C. En la preparación del segundo catalizador, que ha de ser designado por B, el calentamiento en el horno fue sustituido por un secado durante 2,5 horas en una corriente gaseosa a una temperatura de 280°C. El gas secador consistía en una mezcla de 10% en volumen de hidrógeno y 90% en volumen de nitrógeno. El contenido de componentes volátiles, después de tener lugar el enfriamiento hasta la temperatura ambiente, era en ambos casos menor  
20 de 0,1% en peso, igual que en los catalizadores de los  
25 26.2.68.



ejemplos 1 a 9 preparados de acuerdo con el invento.

En los experimentos de ensayo, para mejorar la fluidez, se mezclaron en cada caso 30 g del catalizador con 30 g del material de soporte no tratado y la  
5 mezcla fue fluidificada en un tubo de vidrio colocado verticalmente con una longitud de 50 cm y un diámetro interior de 2,5 cm por medio de una corriente gaseosa dirigida hacia arriba con una velocidad de 1866 litros por kg del catalizador diluido con el material de soporte  
10 no tratado y por hora. El gas consistía en etileno y aire en una proporción en volumen de 1:19. Fue introducido bajo una presión de 1,08 atmósferas absolutas.

La temperatura del lecho fluidificado fue aumentada hasta 400°C y esta temperatura fue mantenida  
15 durante 1 hora. Durante este tiempo tuvo lugar la "maduración" del catalizador. Después se llevó la temperatura hasta 260°C y a esta temperatura se determinaron el consumo de etileno y la formación de óxido de etileno. Por lo tanto no tuvo lugar ninguna recirculación de material, que había pasado por la zona de reacción, a esta zona, tal como es usual naturalmente en instalaciones industriales a gran escala, sino que en este caso se  
20 trata precisamente de experimentos de ensayo, en que también el catalizador se utilizó en forma fluidificada por razones de comodidad, lo cual no es el caso general  
25  
26.2.68.

mente en instalaciones a gran escala.

En la tabla siguiente se dan los porcentajes de reacción y de selectividad. El porcentaje de reacción concierne al consumo de etileno con respecto a la cantidad añadida de etileno, mientras que el porcentaje de selectividad corresponde al rendimiento de óxido de etileno con respecto al etileno consumido.

	Catalizador	Reacción (%)	Selectividad (%)
10	A	23,5	38,5
	B	26,4	39,6
	Ejemplo 1	42,5	45,3
	Ejemplo 2	40,9	39,8
	Ejemplo 3	46,8	46,4
15	Ejemplo 4	52,5	47,4
	Ejemplo 5	44,5	59,6
	Ejemplo 6	40,1	58,0
	Ejemplo 7	35,5	53,8
	Ejemplo 8	33,3	41,7
20	Ejemplo 9 - 440°C	49,3	70,2
	Ejemplo 9 - 500°C	46,1	75,2
	Ejemplo 9 - 550°C	48,2	61,8
	Ejemplo 9 - 600°C	54,5	59,3
	Ejemplo 9 - 900°C	60,4	40,7
25			

26.2.68.



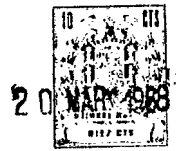
Al experimentar los catalizadores del Ejemplo 9 se mezclaron en cada caso 40 g del catalizador con 40 g del material de soporte no tratado. La velocidad del gas fue de 1400 litros por kg del catalizador diluido con material de soporte no tratado y por hora. Las restantes condiciones eran exactamente iguales que en los otros experimentos de ensayo.

Ejemplo 16.

También los catalizadores preparados de acuerdo con los ejemplos 10 a 12 fueron ensayados con respecto a sus propiedades en la oxidación de etileno a óxido de etileno, pero bajo condiciones distintas a las del Ejemplo 15. Como comparación se experimentó además un catalizador no secado de acuerdo con el invento, que ha de ser designado por C. Este catalizador fue preparado mediante el método del Ejemplo 12, con la diferencia de que subsiguientemente al secado previo sobre vapor de agua se realizó el secado adicional igual que en el catalizador B del ejemplo 15.

Se ha de hacer observar además que el catalizador del Ejemplo 11 fue calentado antes del experimento de ensayo durante 6 horas en aire a 500°C.

Los ensayos de oxidación se realizaron con lechos de catalizador sólidos. En cada caso se utilizaron 100 g de catalizador. El reactor era un tubo de vi-



drico con una longitud de 85 cm y un diámetro interior de 15 mm. La longitud de la columna del catalizador en el reactor era en todos los casos de 60 cm. Se introdujo en el reactor una mezcla gaseosa bajo una presión de 1,08 atmósferas absolutas. La composición era de 25% en volumen de etileno, 8,7% en volumen de O<sub>2</sub> y 66,3% en volumen de N<sub>2</sub>, o de 3% en volumen de etileno y 97% en volumen de aire.

En calidad de moderador se añadieron en todos los casos, de manera de por sí conocida,  $3 \times 10^{-6}\%$  en moles, con respecto al etileno, del producto comercial vendido bajo el nombre "Aroclor-4465", que consiste en compuestos de polifenilo clorados. El tiempo de contacto entre la mezcla de reacción y el catalizador fue de 8,4 segundos. Las temperaturas fueron mantenidas dentro del margen de 230 a 288°C por calentamiento exterior del reactor mediante un lecho fluidificado de óxido de aluminio y silicio en forma de polvo, que rodeaba al reactor. Las partículas del lecho fluidificado dan una excelente transmisión de calor.

En cada caso, el ensayo se realizó solo después de un funcionamiento preliminar de 400 horas a una temperatura de 280°C y con una velocidad de gas de 340 litros por kg de catalizador y por hora. Después se ajustaron las condiciones de ensayo deseadas en cada caso.

26.2.68.



so y se determinaron el consumo de etileno y la formación de óxido de etileno. Igual que en los ensayos del Ejemplo 15, no tuvo lugar ninguna recirculación de material a la zona de reacción.

5                    En las tablas siguientes, igual que en la tabla del Ejemplo 15, están dados los porcentajes de reacción y de selectividad.

26.2.68.



Composi- ción del gas	Temperatura (°C)				Reac- ción (%)	Selectividad (%)			
	Catali- zador del Ejemplo		Catali- zador del Ejemplo			Catali- zador del Ejemplo		Catali- zador del Ejemplo	
	10	11	12	C		10	11	12	C
Etileno/ oxígeno/ nitrógeno 25,0:8,7: 66,3	262	247	255	236	9,6	78,7	79,3	75,9	69,2
	270	253	262	255	12,3	76,9	77,5	74,2	68,3
	280	264	272	278	16,4	75,2	75,4	71,0	65,8
	287	276	-	-	19,8	73,7	72,9	-	-
Etileno/ aire 3:97	249		256	258	43,8	82,9		76,7	70,4
	260		265	276	60,6	80,3		72,7	68,2
	-		-	288	67,0	-		-	66,5
	278		279	-	88,3	73,5		67,2	-

26.2.68.



El catalizador del Ejemplo 10 pudo ser mantenido en funcionamiento durante más de 3800 horas sin empeoramiento de los resultados. Los catalizadores de los Ejemplos 11 ó 12 fueron mantenidos en funcionamiento durante más de 580 horas o 1200 horas, no pudiéndose comprobar tampoco ningún empeoramiento de los resultados.

El catalizador del Ejemplo 10 fue experimentado utilizando el mismo aparato también para la oxidación de propileno en lugar de etileno. No tuvo lugar ningún funcionamiento preliminar; los porcentajes de reacción y de selectividad fueron determinados inmediatamente. La mezcla de reacción consistía en 25% en volumen de propileno, 10% en volumen de oxígeno y 65% en volumen de nitrógeno. La velocidad de gas fue de 300 litros por kg de catalizador y por hora. El gas fue introducido de nuevo bajo una presión de 1,08 atmósferas absolutas. El tiempo de contacto fue de 9 segundos. Los resultados están reunidos en la siguiente tabla.

Temperatura (°C)	Reacción (%)	Selectividad (%)
240	2	55
328	5	20

Ejemplo 17.

25  
26.2.68.

Se experimentó el catalizador del Ejemplo 14



después que las pastillas fueron desmenuzadas a la forma de partículas con un tamaño de partículas entre 0,6 y 1,2 mm. Se utilizó el método descrito en el Ejemplo 16 con la mezcla gaseosa de 25% en volumen de etileno, 5 8,7% en volumen de oxígeno y 66,3% en volumen de nitrógeno. A esta mezcla se añadieron  $38 \times 10^{-6}$ % en peso del moderador ("Aroclor-4465"). La velocidad de gas fue de 104 litros por kg de catalizador y por hora. El tiempo de contacto fue de 9,7 segundos; la temperatura estaba 10 en el margen de 275 a 278°C.

El grado de reacción de etileno era de 5%; la selectividad de la formación de óxido de etileno era de 66,1%.

15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 22 de Marzo de 1.967, bajo el número 13.486/67 y el 30 de Octubre de 1.967, bajo el núm. 49.261/67, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

26.2.68.



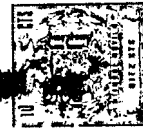
## N O T A

1.- Procedimiento para la preparación de ca  
talizadores de plata que comprende una impregnación de  
partículas de material de soporte porosas con una solu-  
ción de uno o varios compuestos de plata, mientras que  
5 este compuesto o compuestos de plata, después de tener  
lugar la impregnación, son hechos reaccionar de cual-  
quier manera apropiada para formar plata y/o óxido de  
plata, caracterizado porque el material de soporte, des-  
pués de la impregnación con la solución que contiene la  
10 plata es sometido a un secado tan drástico que se evapo-  
ra al menos el 80% en volumen del disolvente como máxi-  
mo en 900 segundos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque el secado drástico se realiza me-  
15 diante una corriente suficientemente intensa de un gas  
caliente.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2,  
caracterizado porque se prepara un lecho fluidificado de  
una sustancia sólida en una corriente ascendente del  
20 gas secador y se deja caer el material que ha de ser se-  
cado bajo la influencia de su peso a través de este le-  
cho fluidificado.  
22

26.2.68.



4.- Procedimiento según una o varias de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque tiene lugar una reacción del compuesto o compuestos de plata, disueltos en el líquido de impregnación, para formar plata metálica y/o óxido de plata, simultáneamente con el secado drástico de acuerdo con el invento.

5

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el líquido de impregnación no solamente contiene uno o varios compuestos de plata sino también una o varias sustancias que actúan de manera reductora.

10

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el líquido de impregnación es una solución de una sal de plata en una mezcla de agua y un alcohol polivalente.

15

7.- Procedimiento para la preparación de catalizadores de plata.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

20

La presente Memoria consta de veintinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

17 JUN 1968

Madrid,

P. A.

*Art*

G.D.S.  
24.5.68.