

27 MAYO 1975

P.- 60.403

K 2028 SPA II

437964

Int. Cl.²: C07B, B01J, C07C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ

CONCEDIDA

15 DIC. 1976

entidad holandesa

establecida en Garel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE OXIDO DE ETILENO".

(Clase Internacional B01j)

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de óxido de etileno mediante oxidación directa de etileno con oxígeno molecular en presencia de un catalizador que contiene plata.

5 Se sabe que materiales que contienen plata sobre soportes son catalizadores útiles para la producción de óxido de etileno mediante la oxidación incompleta controlada de etileno con oxígeno molecular. Han sido propuestas una gran variedad de modificaciones para mejorar
10 la actividad y selectividad de catalizadores de plata. Las modificaciones han llevado consigo, por ejemplo, los soportes empleados, el método de producción, la forma física de la plata sobre el soporte y la adición de ciertos aditivos al catalizador.

15 Es sabido según la Patente de EE.UU. 2.125.333 que "cantidades pequeñas" de metales alcalinos, incluyendo sodio o potasio y/o sales metálicas pueden usarse como aditivos para diversos catalizadores de plata a emplear en la producción de óxido de etileno. Sin embargo, se han
20 descrito posteriormente enseñanzas contradictorias que se refieren a la influencia de compuestos alcalinos.

Por ejemplo, se menciona en la Patente de EE.UU. 2.238.474 que mientras el hidróxido sódico mejoró más o

25

menos la actividad de catalizadores de plata, el hidróxi-
do potásico demostró que proporcionaba un efecto perjudi-
cial en el rendimiento del catalizador. Además, se ha des-
crito en la Patente de EE.UU. 2.765.283 que la adición
5 de 1 a 2000 ppm en peso de un compuesto de cloro inorgá-
nico (por ejemplo cloruro sódico) al soporte del catali-
zador antes de la adición de plata, mejoraba el cataliza-
dor acabado. Sin embargo, ha sido descrito en la Patente
de EE.UU. 2.799.687 que cuando se añaden de 20 ppm a 1,6%
10 en peso de un haluro inorgánico (cloruro sódico o, prefe-
riblemente, cloruro potásico) en forma de partículas só-
lidas separadas a un lecho fluidizado de un catalizador
de plata soportado, el haluro actúa como supresor, inhi-
biendo de este modo la actividad del catalizador.

15 Como se ha indicado anteriormente, no hay duda
de que la adición de compuestos de metales alcalinos a
un catalizador de plata que ha de usarse para la produc-
ción de óxido de etileno, cambia, de un modo u otro, el
carácter de dicho catalizador de plata. Sin embargo, no
20 existe reconocimiento alguno de ventajas reales a cual-
quier cantidad de metal alcalino añadido, ni reconoci-
miento de ventajas químicas especiales de ninguna clase
innerentes a la adición de ciertos metales alcalinos so-
bre otros metales alcalinos.

25 Sorprendentemente, se ha encontrado en la ac-

tualidad que la adición de 0,00035 a 0,0030 equivalentes gramo por kilogramo (basado en el catalizador total) de iones de uno o más de los metales alcalinos potasio, rubidio o cesio, simultáneamente con el depósito de plata sobre el soporte de catalizador, da como resultado una selectividad mejorada del catalizador así obtenido.

En contraposición, se ha encontrado que la adición de iones de litio y de sodio falla en ocasionar una selectividad mejorada. Asimismo se ha encontrado que la adición de cantidades mayores o menores de potasio, rubidio y/o cesio no es beneficiosa y además, que la adición de la cantidad requerida de metal alcalino (expresada en equivalentes gramo) al soporte, antes de la adición de plata no ofrece beneficio u ofrece poco beneficio.

La invención se refiere a un catalizador de plata mejorado que puede aplicarse adecuadamente a la producción de óxido de etileno, cuyo catalizador contiene además de plata depositada sobre un soporte refractario, una cantidad comprendida entre 0,00035 y 0,0030 equivalentes gramo por kilogramo (basado en el catalizador total) de iones de uno o más de los metales alcalinos potasio, rubidio y/o cesio, que se depositan simultáneamente con la plata sobre el soporte.

Los catalizadores según la presente invención comprenden un soporte refractario poroso que tiene depo-

sitados sobre sus superficies exterior e interior (poro) de 1,5 a 20% en peso (basado en el catalizador total) de plata, así como ciertas cantidades de iones potasio, rubidio y/o cesio. A menos que se indique de otro modo, 5 estos tres metales adecuados, serán denominados más adelante como metales alcalinos. Se consiguen resultados excelentes con cada uno de los citados metales alcalinos. El uso de potasio ofrece ventajas de costo, mientras que el uso de cesio proporciona la mayor mejora en selectivi- 10 dad. El rubidio proporciona una mejora de catalizador mayor que el potasio. Pueden aplicarse de forma adecuada, asimismo, mezclas de los metales alcalinos.

Los metales alcalinos se encuentran presentes en los catalizadores de forma de sus cationes, en vez de 15 como metales alcalinos libres sumamente activos. La plata, por otra parte, se encuentra presente en los catalizadores acabados al estado de plata metálica.

La cantidad del metal (o metales) alcalino presente en la superficie del catalizador es crítica. Para 20 cualquiera de los tres metales alcalinos de la invención, parece que cantidades de menos de 0,0003 equivalentes gramos (eq.g) aproximadamente por kilogramo o superiores a unos 0,0032 eq.g por kilogramo, no proporcionan mejora real. Cuando se toman como un grupo, las cantidades de 25 cada uno de los metales alcalinos presentes en el catali-

zador, o bien solos o en combinación con otro metal alcalino del grupo, están comprendidas adecuadamente entre unos 0,00035 y unos 0,0030 eq.g por kilogramo de catalizador acabado, siendo el intervalo preferido el comprendido entre unos 0,0004 a 0,0027 eq.g por kilogramo de catalizador acabado. Dentro de estos intervalos de concentración parece haber variaciones de menor cuantía en el intervalo de concentración de cada uno de los metales alcalinos conforme a la presente invención, en donde se obtiene la selectividad óptima cuando dichos catalizadores que contienen metales alcalinos se emplean en la oxidación parcial de etileno a óxido de etileno. Por consiguiente, resulta ventajoso expresar el intervalo óptimo de concentración de los metales alcalinos en el catalizador, en términos de los metales alcalinos individuales considerados por la invención. Para el potasio la concentración óptima de metal alcalino está comprendida entre unos 0,00077 y unos 0,0023 eq.g por kilogramo de catalizador acabado siendo lo más preferido una concentración de metal alcalino comprendida entre unos 0,0010 y unos 0,0021 eq.g por kilogramo de catalizador. Para el rubidio, la concentración óptima de metal alcalino está comprendida entre unos 0,0006 y unos 0,0030 eq.g por kilogramo de catalizador acabado, siendo las más preferidas las concentraciones de metal alcalino comprendidas entre

unos 0,00075 y unos 0,0027 eq.g por kilogramo de catalizador acabado. Para el cesio, la concentración óptima de metal alcalino está comprendida entre 0,00035 y unos 0,0019 eq.g por kilogramo de catalizador acabado, siendo las más preferidas las concentraciones de metal alcalino comprendidas entre unos 0,00040 y unos 0,0017 eq.g por kilogramo de catalizador acabado.

Las concentraciones de los metales alcalinos empleadas, pueden expresarse también en términos de partes por millón en peso (ppm.p) basado en el catalizador total, de cada uno de los metales alcalinos. Estos significa, en términos de partes por millón en peso que el potasio puede emplearse de modo adecuado en cantidades comprendidas entre 30 y 90 ppm. peso basado en el catalizador total, siendo preferidas cantidades comprendidas entre 35 y 85 ppm en peso sobre la misma base, siendo las más preferidas cantidades comprendidas entre 40 y 80 ppm en peso. Las cantidades adecuadas de rubidio están comprendidas entre 66 y 248 ppm en peso, siendo preferidas cantidades comprendidas entre 77 y 240 ppm en peso, y siendo las más preferidas cantidades comprendidas entre 88 y 232 ppm en peso. El cesio puede emplearse adecuadamente en cantidades comprendidas entre 26 y 252 ppm en peso, siendo preferidas cantidades comprendidas entre 28 y 238 ppm en peso y siendo las más preferidas cantidades com-

prendidas entre 30 y 226 ppm en peso.

Debe quedar claro que las cantidades de potasio, rubidio y/o cesio antes indicadas no son necesariamente las cantidades totales de estos metales presentes en los catalizadores. Las cantidades de los metales alcalinos anteriormente indicadas son aquellas cantidades que se encuentran presentes sobre la superficie del catalizador y que se añaden intencionadamente a los catalizadores simultáneamente con la adición de plata. No es inusitado que se encuentran presentes cantidades sustanciales, frecuentemente hasta 10.000 ppm en peso, de metales alcalinos (habitualmente potasio) en el soporte poroso según sea el método de fabricación del soporte empleado. Las cantidades de metal alcalino presentes en el soporte en vez de en la superficie, añadidas simultáneamente con la plata, no parecen contribuir al resultado mejorado de los catalizadores según esta invención, y son en gran parte omitidas en los cálculos de concentraciones de metales alcalinos.

Los catalizadores según la presente invención contienen preferiblemente de 3 a 15% en peso de plata al estado de plata metálica, basado en el catalizador total. Lo más preferible es que los catalizadores contengan de 4 a 13% en peso de plata. El uso de cantidades mayores de plata no es excluido, pero en general no es interesan-

te desde el punto de vista económico. La plata se deposita sobre las superficies interior y exterior del soporte del catalizador y debe estar uniformemente distribuida sobre estas superficies.

5 La forma física de la plata depositada sobre el soporte puede variar y no aparece como crítica para la invención. Se obtienen resultados excelentes con el catalizador que contiene metal alcalino, de superficie controlada, de esta invención, cuando la plata se encuentra presente en forma de partículas individuales uniformemente separadas, discontinuas, adherentes y sustancialmente semiesféricas, que tienen un diámetro uniforme de menos de una micra (10.000 \AA). Se obtienen los mejores resultados con este tipo de catalizador cuando las partículas de plata tienen diámetros comprendidos entre 1000 y 10.000 \AA , estando comprendido el diámetro promedio entre 1500 y 7500 \AA .

El soporte empleado en los catalizadores según la invención, puede seleccionarse entre el gran número de soportes de catalizador refractarios, porosos, convencionales o materiales de soporte que se encuentran disponibles, que son esencialmente inertes en presencia de las alimentaciones, productos y condiciones de reacción de oxidación de etileno. Tales materiales convencionales pueden ser de origen natural o sintético y tienen preferible-

mente estructura macroporosa, es decir, estructura que posee una superficie específica inferior a $10 \text{ m}^2/\text{g}$ y preferiblemente inferior a $2 \text{ m}^2/\text{g}$: Estos materiales de soporte tienen típicamente una porosidad aparente superior a 20%. Los soportes muy adecuados comprenden los de composición silícica y/o aluminica. Son ejemplos específicos de soportes adecuados óxidos de aluminio, por ejemplo materiales que se venden bajo el nombre registrado de "Alundum", carbón activo, piedra pómez, óxido de magnesio, óxido de zirconio, kieselguhr, tierra de batán, carburo de silicio, aglomerados porosos que comprenden silicio y/o carburo de silicio, óxido de magnesio, arcillas seleccionadas, zeolitas artificiales y naturales, materiales de tipo gel de óxidos metálicos que comprenden óxidos de metales pesados, tales como molibdeno o wolframio, materiales cerámicos, etc. Los soportes refractarios particularmente útiles para la preparación de catalizadores según la presente invención comprenden los materiales aluminicos, en particular aquellos que contienen alfa-alúmina. En el caso de soportes que contienen alfa-alúmina, se concede preferencia a aquellos que tienen una superficie específica medida por el método B.E.T., comprendida entre $0,03$ y $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ y una porosidad aparente medida mediante las técnicas convencionales de adsorción de mercurio o agua, comprendida entre 25 y 50% en volumen. (El

método B.E.T. para determinar el área superficial específica se describe con detalle por S. Brunauer, P.H. Emmet y E. Teller, J.A. Chem. Soc., 60, 309-16 (1938)).

Las ventajas de la adición especial de metal alcalino de la presente invención son especialmente puestas de manifiesto cuando se emplean ciertos tipos de soportes que contienen alfa-alúmina. Estos soportes de alfa-alúmina tienen diámetros de poro relativamente uniformes y pueden ser caracterizados por los parámetros siguientes: (1) superficies específicas B.E.T. comprendidas entre 0,1 y 0,8 m²/g (preferiblemente 0,15 a 0,6 m²/g). (2) Las porosidades aparentes están comprendidas entre 42 y 56%, preferiblemente entre 46 y 52%. Son ejemplos específicos de estos soportes de alfa-alúmina, los más ventajosos, las calidades de "Alundum" LA-956, LA-5556 y LA-4118, vendidos por la firma Norton Company. En la Tabla I se incluyen detalles adicionales sobre estos soportes.

20

25

TABLA I

Soporte	LA-956	LA-5556	LA-4118
Superficie específica, m ² /g	0,17	0,24	0,35
Volumen específico de poro cc/g	0,19	0,25	0,31
Diámetro medio de poro, micras	2,5	4,4	5,7
% de poros entre 1,5 y 15 mi- cras	79	81	47

10

Independientemente del caracter del soporte usado, se le da preferiblemente la forma de partículas, fragmentos gruesos, trozos, bolitas, anillos, esferas y semejantes, de tamaño adecuado para el empleo en aplicaciones de lecho fijo. Los reactores de oxidación de etileno de lecho fijo comerciales, convencionales, están típicamente en forma de una pluralidad de tubos paralelos alargados (en una armazón adecuada) aproximadamente de 2,5 a 5,1 cm de diámetro y de 7 a 14 m de largo llenos con el catalizador. En tales reactores, es deseable emplear un soporte al que se le ha dado forma redondeada, por ejemplo esferas, bolitas, anillos o tabletas, que tienen diámetros comprendidos entre 2,5 y 20,3 mm.

En resumen, un catalizador adecuado según la presente invención comprende de 1,5 a 20% en peso (basado

en el catalizador total) de plata y de 0,00035 a 0,0030 eq.g por kilogramo de catalizador, de potasio, rubidio y/o cesio, uniformemente disperso junto con la plata sobre la superficie de un soporte poroso refractario. Un catalizador más preferido comprende de 3 a 15% en peso de plata y de 0,00040 a 0,0027 eq.g por kilogramo de catalizador, de potasio, rubidio y/o cesio, depositados simultáneamente de modo uniforme sobre las superficies interior y exterior de un soporte poroso de alúmina que tiene una superficie comprendida entre 0,03 y 2 m²/g. Un catalizador muy preferido comprende de 4 a 13% en peso de plata en forma de partículas individuales semiesféricas adherentes que tienen un diámetro uniforme de menos de una micra, depositada simultáneamente, de modo uniforme, con una cantidad de 0,00040 a 0,0019 eq.g por kilogramo de potasio, rubidio y/o cesio sobre las superficies interior y exterior de un soporte de alfa-alúmina que tiene una superficie específica B.E.T. comprendida entre 0,1 y 0,8 m²/g.

Es evidente que el catalizador conforme a la presente invención debe prepararse de una forma que ocasione el depósito simultáneo de plata y el metal (o metales) alcalino(s) deseado sobre las superficies del soporte del catalizador ya que se ha encontrado que el depósito simultáneo con la plata es crítico para la eficacia

de los aditivos de metal alcalino.

Se conoce una gran variedad de métodos para añadir plata a soportes. El soporte puede impregnarse, por ejemplo, con una solución acuosa de nitrato de plata, secarse y reducirse la plata con hidrógeno o hidracina como se describe en la Patente de EE.UU. 3.575.888. El soporte puede impregnarse también con una solución amoniacal de oxalato o carbonato de plata, formándose el depósito de plata metálica mediante descomposición térmica del oxalato. Además, el soporte puede impregnarse con soluciones acuosas especiales de sales de plata y combinaciones de amoniaco, alcanolaminas vecinales y alcohol-diaminas vecinales, y tratarse después térmicamente como describe la Solicitud de Patente Española 397.503 de la firma solicitante. Otros métodos posibles para añadir plata incluyen impregnar un soporte con una solución de sal de plata que contiene etanolamina y reducir después, como describe la Patente Japonesa 19.606/1971, o añadir una suspensión de partículas finas de carbonato de plata al soporte y descomponer térmicamente como se indica en la Patente de EE.UU. 3.043.854. En cada una de estas técnicas, se añade plata al soporte cuando el soporte se pone en contacto con una fase líquida, o bien una solución de plata o una suspensión de partículas de plata. Con estas técnicas, un método excelente para añadir los metales alcali-

linos deseados que permite su depósito simultáneo con plata, es disolver éstos como sales adecuadas en la fase líquida en cantidad regulada para proporcionar la adición de metal alcalino requerida al catalizador acabado cuando el soporte se pone en contacto con aquélla. Las sales de metal alcalino adecuadas incluyen en general aquéllas que son solubles en la fase líquida que deposita plata. A este respecto, no se observó una eficacia inusitada con el uso de cualquier anión particular de las sales de metal alcalino. Por ejemplo, pueden usarse nitratos, nitritos, cloruros, yoduros, bromuros, bicarbonatos, oxalatos, acetatos, tartratos, lactatos, isopropóxidos y sales de metal alcalino comunes semejantes. Sin embargo, deben evitarse las sales de metal alcalino que reaccionan con la plata presente en la fase líquida ocasionando el que precipiten prematuramente sales de plata de una solución de impregnación. Por ejemplo, no debe utilizarse cloruro potásico en técnicas de impregnación en que se emplee una solución acuosa de nitrato de plata, pero puede usarse de forma adecuada en tal técnica con una solución acuosa de complejos aminados de plata a partir de la cual no precipita cloruro de plata.

En términos generales, los catalizadores conforme a la presente invención se preparan poniendo en contacto un soporte refractario poroso sólido adecuado, con

una fase líquida que contiene cierta cantidad de plata, o bien como compuestos de plata disueltos en la fase líquida o como una suspensión de partículas de un compuesto de plata, en cantidad suficiente para depositar de 1,5 a 20% en peso de plata sobre la superficie del soporte y que contiene, además, una cantidad de sales de potasio, rubidio y/o cesio disueltas, suficiente para depositar de 0,00035 a 0,0030 eq.g por kilogramo, de estos metales alcalinos como sales, sobre la superficie del soporte, depositando simultáneamente con ello estas cantidades de compuestos de plata y sales de metal alcalino sobre la superficie del catalizador, y tratando térmicamente a continuación el producto que resulta que contiene el compuesto de plata y la sal de metal alcalino, en presencia de un agente reductor para convertir el compuesto de plata en plata metálica. Las soluciones de impregnación adecuadas contienen, por ejemplo, de 3 a 40% en peso de sales de plata y de 25 a 500 ppm en peso del metal(es) alcalino(s) deseado(s). Las concentraciones exactas empleadas pueden necesitar generalmente alguna experimentación ya que la cantidad de metal alcalino depositado a partir de una solución, lo que es crítico, dependerá en parte de la porosidad del soporte de catalizador empleado. Sin embargo, los métodos de variar la cantidad de plata y/o de metal alcalino depositados son convencionales, como

es la determinación analítica de la cantidad de los mate
riales realmente depositados.

También se encuentra comprendido dentro de la
extensión de la invención un método alternativo y especí-
5 ficamente preferido de depositar simultáneamente la pla-
ta y la(s) sal(es) de metal alcalino sobre la superficie
soporte lo que proporciona un medio fácil de controlar
la cantidad de metal alcalino depositado, dentro de los
límites de la invención -es decir de 0,00035 a 0,0030
10 eq.g por kilogramo de catalizador acabado. Este método
lleva consigo el depósito de cantidades mayores de las
requeridas del metal alcalino simultáneamente con la pla-
ta, conforme al procedimiento general descrito anterior-
mente, seguido por poner en contacto las partículas de
15 catalizador así preparadas con un alcohol anhidro que con
tiene 1 ó 2 átomos de carbono. Los metales alcalinos
considerados por la presente invención son solubles en
los disolventes alcanólicos descritos, en un grado sufi-
ciente tal que uno o más lavados con los disolventes al-
20 canólicos eliminará selectivamente el exceso de metal al-
calino depositado simultáneamente de tal modo que la can
tidad que permanece intacta sobre la superficie del so-
porte está comprendida dentro del intervalo de concentra-
ción crítico para la invención. Este método proporciona
25 entonces, un medio fácil de ajustar la concentración de

metal alcalino partiendo de niveles en exceso sobre los descritos conforme a la invención, tanto si son resultado de acciones inadvertidas o llevadas a cabo a propósito, a concentraciones específicas dentro de los límites
5 indicados en la invención, mediante un procedimiento que es fácilmente aplicable a operaciones a escala de gran instalación.

Más específicamente, el método general considerado por este aspecto de la invención se describe en términos preferidos como sigue. Después de un tratamiento
10 térmico para descomponer el compuesto de plata en plata metálica, se pone en contacto el catalizador con un alcohol inferior que contiene 1 ó 2 átomos de carbono, es decir, metanol o etanol. Cualquiera de estos dos alcoholes
15 es adecuado, así como mezclas de los dos. Pueden estar presentes cantidades menores, tales como hasta 5% en volumen aproximadamente, de otros materiales, por ejemplo pueden estar presentes en el etanol cantidades desnaturantes de benceno. Es preferible que los alcoholes que
20 hayan de emplearse sean esencialmente absolutos y anhidros. Han de evitarse proporciones grandes de agua. La temperatura empleada durante el contacto con el alcohol no es crítica. Se aprecian los mejores resultados cuando el alcohol se calienta en un intervalo de temperaturas
25 comprendido entre unos 40°C y el punto de ebullición del

alcohol (metanol 65°C y etanol 78°C). Sin embargo son efectivas temperaturas más altas o más bajas. La cantidad de alcohol empleada puede variar. Al tratar una tanda, en general, es adecuado usar al menos alcohol suficiente para sumergir totalmente el catalizador. Se obtienen mejores resultados en operaciones discontinuas cuando el catalizador se sumerge en alcohol de nueva aportación de dos a cuatro veces y, lo más adecuado, tres veces. Cada tiempo de contacto está comprendido típicamente entre 5 y 30 minutos, aunque este tiempo no aparece como crítico. Se puede reconocer que la operación discontinua aquí descrita puede adaptarse con facilidad a un modo continuo. Después de poner en contacto el catalizador con el alcohol el catalizador debe separarse del alcohol. Esto lleva consigo generalmente tanto la separación de la mayor parte, por ejemplo por tamizado y escurrido, como secado, tal como por calentamiento y haciendo pasar grandes volúmenes de un gas de secado, tal como aire, nitrógeno, metano, etileno y semejantes sobre el catalizador. Este secado debe llevarse a cabo completamente, ya que el alcohol residual es un contaminante potencial del producto de óxido de etileno.

La adición de metal alcalino, de esta invención es especialmente eficaz cuando se usa en asociación con técnicas de preparación de catalizadores de plata en las

que se añade plata al soporte partiendo de una solución básica, en particular partiendo de una solución básica que contiene una base nitrogenada. Son ejemplos de estas bases nitrogenadas el amoniaco, las alcoholaminas y las
5 alcanolaminas.

Así pues, en una realización preferida, los catalizadores conforme a la invención se preparan (A) añadiendo a un soporte aluminico poroso de 3 a 15% en peso de plata en forma de sales de plata solubles en agua y
10 de 0,00035 a 0,0030 eq.g por kilogramo de potasio, rubidio y/o cesio en forma de sales solubles en agua poniendo en contacto el soporte con una solución acuosa alcalina de las sales de plata y de metal alcalino; y (B) manteniendo el producto de la etapa (A) a una temperatura
15 comprendida entre 100°C y 500°C en presencia de un agente reductor durante un periodo suficiente para convertir las sales de plata sustancialmente en plata metálica.

En una modificación preferida se impregna un soporte de alúmina con ciertas soluciones acuosas que
20 contienen metal alcalino así como sales de plata, seguido de reducción térmica de la sal de plata. La solución de impregnación contiene:

- A.- Una sal de plata de un ácido carboxílico;
 - B.- un agente de solubilización/reducción alcalino de amina orgánica;
- 25

C.- una sal de potasio, rubidio y/o cesio, y

D.- un disolvente acuoso.

En la solicitud se dan ejemplos de sales de plata de ácidos carboxílicos y agentes de solubilización/re-
5 ducción de amina orgánica adecuados para ser empleados, así como también de disolventes acuosos.

Pueden emplearse adecuadamente sales de metal alcalino de ácidos inorgánicos y ácidos orgánicos carboxílicos. Es conveniente con frecuencia emplear como la(s)
10 sal(es) de metal alcalino la(s) sal(es) de ácido carboxílico que corresponde al carboxilato de plata usado, como por ejemplo, usar oxalato de potasio, rubidio y/o cesio cuando se ha escogido como fuente de plata el oxalato de plata.

15 Como ya se ha indicado, es esencial que se encuentren presentes sólo ciertas cantidades controladas de los tres metales alcalinos. Estas cantidades pueden conseguirse o bien mediante adición controlada de sal(es) de metal alcalino a una solución de plata que no contiene
20 sal(es) de metal alcalino, o una cantidad insuficiente de sal(es) de metal alcalino mediante separación controlada de sal(es) de metal alcalino de una solución que contiene demasiada(s) sal(es) de metal alcalino, o mediante
25 separación controlada de metal alcalino de la superficie de soporte después de la deposición de cantidades ma-

yores que las requeridas de metal alcalino. Por ejemplo puede prepararse por dos métodos una solución de oxalato de plata que contiene potasio. Puede hacerse reaccionar óxido de plata con una mezcla de etilendiamina y ácido oxálico obteniendo una solución que comprende un complejo de etilendiamina y oxalato de plata al que se añade después una cantidad controlada de potasio y, opcionalmente, otras aminas, tales como etanolamina. Alternativamente, puede precipitarse oxalato de plata de una solución de oxalato potásico y nitrato de plata y lavar luego repetidamente para separar sales potásicas adheridas hasta alcanzar el contenido de potasio deseado. El oxalato de plata que contiene potasio se solubiliza después con amoníaco y/o aminas.

15 Cuando el soporte se pone en contacto con las soluciones como se ha indicado anteriormente, se depositan simultáneamente plata así como también metal(es) alcalino(s) en forma de sus respectivas sales, sobre las superficies de soporte.

20 El soporte impregnado se calienta entonces a una temperatura comprendida entre 100 y 375°C, preferiblemente entre 125 y 325°C, durante el período de tiempo, típicamente entre 1/2 y 8 horas, requerido para descomponer la(s) sal(es) de plata y formar el depósito en partículas adherente de plata metálica sobre las superficies.

Deben evitarse temperaturas inferiores ya que no descomponen adecuadamente la(s) sal(es) de plata. Puede emplearse más de una temperatura para descomponer la(s) sal(es) de plata.

5 Alternativamente puede ser empleado un complejo de oxalato de plata y etilendiamina que contiene cantidades mayores que las requeridas de metal alcalino. En este caso la concentración de metal alcalino es reducida después de descomposición sobre el soporte y tratamiento
10 térmico subsiguiente para convertir el compuesto de plata en plata metálica poniendo en contacto el catalizador soportado con un alcohol inferior, es decir, metanol o etanol, según el procedimiento general antes descrito.

 Cuando se utiliza la adición de metal alcalino
15 conforme a la presente invención con el método de depósito de la plata más preferido, el catalizador de plata que resulta contiene plata en forma de partículas uniformes, deseablemente finamente divididas.

 Los catalizadores de plata activados por meta-
20 les alcalinos conforme a la presente invención, han mostrado que son catalizadores particularmente selectivos en la oxidación directa de etileno con oxígeno molecular a óxido de etileno. Las condiciones para llevar a cabo tal reacción de oxidación en presencia de los catalizado-
25 res de plata conforme a la presente invención comprenden,

en términos generales, las ya descritas en la técnica anterior. Esto se aplica, por ejemplo, a temperaturas adecuadas, presiones, tiempos de permanencia, materiales diluyentes tales como nitrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua, argón, metano u otros hidrocarburos saturados, presencia o ausencia de agentes moderadores para controlar la acción catalítica, por ejemplo, 1,2-dicloroetano, compuestos de cloruro de vinilo o polifenilo clorado, el deseo de emplear operaciones de recirculación o aplicar conversiones sucesivas en reactores diferentes para aumentar los rendimientos de óxido de etileno, y cualquier otra condición especial que pueda seleccionarse en procedimientos de preparación de óxido de etileno. Se emplean, en general, presiones comprendidas entre la atmosférica y unas 35 atmósferas. Sin embargo, no están excluidas en modo alguno presiones más altas. El oxígeno molecular empleado como reactivo puede obtenerse de fuentes convencionales. La carga de oxígeno adecuada puede estar constituida esencialmente por oxígeno relativamente puro, una corriente concentrada en oxígeno que contenga oxígeno en cantidad principal con cantidades menores de uno o más diluyentes tales como nitrógeno, argón, etc., u otra corriente que contenga oxígeno, tal como aire. Por tanto, es evidente que el uso de los nuevos catalizadores de plata presentes, en reacciones de oxidación de etile-

no, no está limitado en modo alguno al uso de condiciones específicas entre aquéllas que se sabe son efectivas.

En una aplicación preferida de los catalizadores de plata conforme a la presente invención, se produce óxido de etileno cuando se pone en contacto con etileno un gas que contiene oxígeno separado del aire y que posee no menos de 95% de oxígeno, a una temperatura comprendida entre 210°C y 285°C, y preferiblemente entre 225°C y 270°C.

Usando los catalizadores de plata conforme a la presente invención en procedimientos de producción de óxido de etileno, que significa poner en contacto un gas que contiene oxígeno con un gas que contiene etileno en condiciones de formación de óxido de etileno, se obtienen selectividades generales de oxidación de etileno a óxido de etileno a una conversión dada de etileno, que son mayores que las que eran posibles con los catalizadores convencionales.

Aun cuando la razón de estas selectividades mayores observadas con catalizadores conforme a la presente invención no es todavía totalmente conocida, debe hacerse notar que experimentos llevados a cabo han indicado que los catalizadores de plata convencionales (que no contienen metales alcalinos) en cantidades conforme a la presente invención, hacen que el óxido de etileno se descom-

ponga después de su formación, mientras que los catalizadores de plata conforme a la presente invención, que contienen por tanto de 0,00035 a 0,0030 eq.g por kilogramo, de metal o metales alcalinos depositados simultáneamente,
5 no ocasionan descomposición medible de óxido de etileno.

La preparación de catalizadores conforme a la presente invención así como también su uso en la producción de óxido de etileno, será descrito además mediante
10 los ejemplos siguientes que se proporcionan para ilustración y no han de considerarse como limitaciones a la invención.

EJEMPLO I

15 Se preparó el catalizador A, conforme a la presente invención, de la manera siguiente. Como soporte para el catalizador se empleó "Alundum" de la Compañía Norton, de calidad LA-5556, que poseía anillos de alfa-alúmina con un diámetro de 8 mm. Este soporte contenía 99,3
20 en peso de alfa-alúmina, 0,4% de sílice, y 0,3% de otros óxidos metálicos y tenía una superficie específica de 0,24 m²/g y una porosidad aparente de 48-49% en volumen. Este soporte tenía un diámetro medio de poro de 4,4 micras determinado mediante porosimetría de mercurio. El
25 80% de sus poros tenían diámetros comprendidos entre 1,5

y 15 micras.

El soporte se impregnó con una solución acuosa de sal de plata que contenía una cantidad controlada de potasio. Esta solución se preparó mediante la técnica
5 siguiente: Se mezcló óxido de plata de calidad reactivo con una solución acuosa de ácido oxálico de calidad reactivo disuelto en etilendiamina para formar una solución
aproximadamente 2 molar de $Ag_2(EN)_2C_2O_4$ (EN= etilendiami-
na), y se añadió después 10 por ciento en volumen de eta-
10 nolamina (aproximadamente 0,4 moles de etanolamina por mol de plata) para completar la combinación de agente de solubilización/reducción. La solución resultante contenía
aproximadamente 22% en peso de plata. Se añadió a la so-
lución nitrato potásico para conseguir 190 ppm en peso
15 de potasio. El soporte del catalizador se impregnó con la solución de plata que contenía potasio, aplicándose vacío para asegurar la saturación completa. El líquido en exceso se escurrió y el soporte se colocó inmediatamen-
te en una estufa con tiro forzado de aire a 290°C para
20 secar el catalizador y reducir la sal de plata a plata metálica. El tiempo total de calentamiento fué de unas 3 horas. El contenido de plata del catalizador se determinó que era 7,8% en peso. El potasio presente en la super-
ficie del catalizador se determinó que era de 60 ppm en
25 peso (0,0015 eq.g de potasio por kilogramo de cataliza-

dor).

La forma de los depósitos de plata sobre el catalizador fué examinada por microscopio electrónico y se encontró que eran partículas individuales que tenían un diámetro uniforme comprendido entre 0,2 y 0,4 micras (2000 a 4000 Å). Estas partículas estaban uniformemente separadas en el interior y exterior del soporte. Caídas y sacudimientos repetidos del catalizador A mostraron que las partículas de plata estaban fuertemente adheridas a la superficie de soporte.

Con fines de comparación, se repitió la preparación del catalizador mencionado, con el cambio de que no se añadió potasio a la solución de impregnación. Mediante análisis se verificó que no se encontraban presentes en la solución más de 5 ppm de potasio. El catalizador (Catalizador A₁) contenía 7,8% en peso de plata y tenía una estructura microscópica física semejante a la del catalizador A.

Los catalizadores A y A₁ fueron ensayados comparativamente como catalizadores para la producción de óxido de etileno. En un experimento representativo se trituraron anillos de 8 mm de catalizador A y se cargaron 3,5 gramos de partículas de 0,59 - 0,42 mm de catalizador triturado a un tubo de reacción que tenía un diámetro de 5 mm y 125 mm de largo. Se hizo pasar sobre el

catalizador una mezcla de aire y etileno en presencia de un moderador que contenía cloro, en las condiciones de reacción siguientes:

	Presión, atm.abs.	15
5	Velocidad espacial, horas ⁻¹	3300
	Etileno en la carga, % molar	30
	Proporción de etileno/O ₂	3,75
	Concentración del moderador, ppm de cloro equivalente	10-15

10 Se ajustó la temperatura de reacción para proporcionar una conversión de oxígeno de 52% y se determinó la selectividad a óxido de etileno. Con el catalizador A, se necesitó una temperatura de 253°C para alcanzar la conversión tipo de oxígeno (52%). La selectividad a óxido de etileno demostró ser de 78%. En comparación, el catalizador no conforme a la presente invención (catalizador A₁) consiguió una selectividad a óxido de etileno de sólo 69%.

EJEMPLO II

20

Se preparó el catalizador B usando un método similar al método descrito en el Ejemplo I para el catalizador A.

Se impregnó un soporte como el empleado en el
25 Ejemplo I, con una solución acuosa de sales de potasio

y de plata, que se preparó mediante la siguiente técnica diferente. Una solución acuosa de nitrato de plata de calidad reactivo se mezcló, con agitación, con una solución acuosa de oxalato de potasio de calidad reactivo. El oxalato de plata que precipitó se recogió y lavó repetidamente con agua desionizada hasta que se apreció un contenido de 800 ppm de potasio por cien partes en peso de plata. Este oxalato de plata que contenía potasio se disolvió entonces en etilendiamina acuosa y se usó para impregnar el soporte como se ha descrito en el Ejemplo I. El catalizador acabado contenía 7,8% en peso de plata y 62 ppm en peso de potasio depositado simultáneamente.

Por razones comparativas se preparó el catalizador B₁ mediante la misma técnica excepto que la cantidad de lavados del oxalato de plata fue variada. El catalizador contenía 310 ppm en peso de potasio añadido simultáneamente. Cuando se empleó el catalizador B como catalizador de oxidación de etileno conforme a lo indicado en el Ejemplo I, el catalizador B proporcionó la conversión típica a 253°C, siendo la selectividad para óxido de etileno de 78,0%. Se encontró que el catalizador B₁ era inactivo como catalizador para la producción de óxido de etileno.

EJEMPLO III

25

Utilizando la técnica general de preparación del catalizador y los materiales de alimentación descritos en el Ejemplo 1, se prepararon cierto número de catalizadores de plata que poseían contenidos variables de potasio (tanto conforme con la presente invención como disconforme con ella). Las composiciones de estos catalizadores, cada uno de los cuales contenía $7,8 \pm 0,3\%$ en peso de plata, se indican en la Tabla II.

TABLA II

Catalizador	Contenido de metal alcalino añadido		Selectividad de oxidación a óxido de etileno, %
	eq.g de metal alcalino por kilogramo de catalizador	ppm en peso de potasio	
C	0,00026	10	68,5
D	0,00037	14	69,4
E	0,00062	24	70,6
F	0,00065	27	70,4
G	0,0011	42	74,3
H	0,0012	44	75,0
I	0,0016	63	76,3
J	0,0016	64	76,2
K	0,0018	72	76,0
L	0,0021	82	73,3

Cada uno de estos catalizadores se sometió a

un ensayo prolongado en un reactor de óxido de etileno, a escala piloto, que tenía un diámetro de unos 45 mm y unos 12 m de largo bajo las condiciones experimentales siguientes:

5	Presión, atm. abs.	15,3
	Temperatura, °C.	245-260
	Velocidad espacial, horas ⁻¹	3300
	Etileno en alimentación, %	30
	Proporción de etileno/O ₂	3,5
10	Conversión de oxígeno, %	52
	Concentración óptima de moderador, pp, de cloro equivalente	11-14

EJEMPLO IV

15 Se prepararon catalizadores que contenían cantidades variables de rubidio como componente de metal alcalino, utilizando los materiales de alimentación y la técnica general de preparación descrita en el Ejemplo I. En lugar de añadir potasio a la solución de impregnación, se añadió rubidio como nitrato de rubidio. Las composiciones catalíticas preparadas de este modo se ensayaron como catalizadores de óxido de etileno utilizando el aparato y las técnicas descritas en el Ejemplo I. Las composiciones de estos catalizadores junto con los resultados de las preparaciones de óxido de etileno utili-

20

25

zando estos catalizadores, se indican en la Tabla III que figura a continuación.

TABLA III

Catalizador	Contenido de plata, % en peso	Contenido de metal alcalino añadido		Temperatura del reactor para conseguir el 52% de conversión de O ₂	Selectividad de oxidación a óxido de etileno, %
		eq.g por kilogramo	ppm en peso de rubidio		
M	7,8	0,00068	58	254,0	73,4
N	7,8	0,0011	90	257,5	77,5
O	7,8	0,0015	125	249,0	79,7
P	7,8	0,0018	155	258,5	79,0
P'	7,8	0,0018	155	255,5	79,5
Q	7,8	0,0021	179	263,0	79,9
R	7,8	0,0021	180	260,0	78,3
S	7,8	0,0029	247	286,0	74,9
S'	7,8	0,0032	273	315,0	67,4

EJEMPLO V

Se prepararon catalizadores que contenían cantidades variables de cesio como componente de metal alcalino utilizando los materiales de alimentación y la técnica general de preparación descrita en el Ejemplo I. En lugar de añadir potasio a la solución de impregnación, se

añadió cesio en forma de nitrato de cesio. Las composiciones catalíticas preparadas de este modo fueron ensayadas como catalizadores de óxido de etileno utilizando los aparatos y técnicas descritas en el Ejemplo I. Las composiciones de estos catalizadores junto con los resultados de las preparaciones de óxido de etileno utilizando estos catalizadores, se indican en la Tabla IV que figura a continuación:

TABLA IV

Catalizador	Contenido de plata, % en peso	Contenido de metal alcalino añadido		Temperatura del reactor para conseguir el 52% de conversión de O ₂ °C	Selectividad de oxidación a óxido de etileno %
		eq. g por kilogramo	ppm en peso de cesio		
T	7,8	0,00042	55	248,5	77,2
U	7,8	0,00061	81	256,2	79,4
V	7,8	0,00066	88	256,0	80,0
W	7,8	0,00068	90	262,5	79,3
X	7,8	0,00071	95	251,0	79,8
X'	7,8	0,00071	94	252,0	79,8
Y	7,8	0,00074	96	256,0	80,0
Y'	7,8	0,00074	97	257,0	80,3
Z	7,8	0,00079	105	252,0	81,0
Z'	7,8	0,00079	105	257,5	80,2
Z''	7,8	0,00079	105	254,5	79,6
AA	7,8	0,00081	108	247,0	79,5

(continuación Tabla IV)

Catalizador	Contenido de plata, % en peso	Contenido de metal alcalino añadido		Temperatura del reactor para conseguir el 52% de conversión de O ₂ a 25°C	Selectividad de oxidación a óxido de etileno %
		eq.g por kilogramo	ppm en peso de cesio		
BB	7,8	0,0012	157	261,5	78,2
CC	7,8	0,0016	208	273,5	76,2
DD	7,8	0,0020	265	325,0	65,2

10 EJEMPLO VI (para comparación)

Se prepararon dos series de catalizadores utilizando los materiales de alimentación y el método general de preparación descrito en el Ejemplo I, con excepción de que en una serie se añadieron cantidades variables de sodio y en la otra serie se añadieron cantidades variables de litio.

15

Todos estos catalizadores contenían aproximadamente 7,8% en peso de plata y de 0,005 a 0,152 eq.g por kilogramo de catalizador, de litio o sodio.

20

Estos catalizadores fueron ensayados como catalizadores de oxidación de etileno utilizando el equipo y la técnica descritos en el Ejemplo I. Dentro de los límites del error experimental, no se apreció mejora en selectividad con estos catalizadores.

25 EJEMPLO VII (para comparación)

Se preparó un catalizador que contenía a lo sumo, 5 ppm en peso de potasio depositado simultáneamente, mediante el método descrito en el Ejemplo I. Contenía 7,8% en peso de plata. Cuando se ensayó como catalizador de oxidación de etileno mostró una selecti-
5 vidad de 69%. Se trataron muestras de este catalizador con soluciones acuosas de potasio para añadir cantidades variables de potasio. Incluso a adiciones comprendidas entre 0,00090 y 0,0022 eq.g por kilogramo de ca-
10 talizador, la mejora máxima de selectividad apreciada fue de 4-5 puntos de porcentaje (para 73-74%).

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 7 de Enero de 1.972, bajo el Número 216.188, se acoge a
15 los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- REIVINDICACIONES -

25

Los puntos de invención propia y nueva que se

21.2.73

- 36 -

presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento para la preparación de óxido de etileno por oxidación directa de etileno con oxígeno molecular en presencia de un catalizador que contiene plata, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo en presencia de un catalizador de plata que contiene de 0,00035 a 0,0030 equivalentes gramo en peso, basado en el catalizador total, de potasio, rubidio y/o cesio, que han sido depositados simultáneamente con la plata sobre el soporte.

10 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador contiene potasio.

15 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la cantidad de potasio está comprendida entre 35 y 85 partes por millón en peso, basada en el catalizador total.

20 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque la cantidad de potasio está comprendida entre 40 y 80 partes por millón en peso basada en el catalizador total.

25 5ª.- Un procedimiento según la reivin-

dicación 1ª, caracterizado porque el catalizador con
tiene rubidio.

5 6ª.- Un procedimiento según la reivin-
dicación 5ª, caracterizado porque la cantidad de ru-
bidio está comprendida entre 77 y 240 partes por mi-
llón en peso basada en el catalizador total.

10 7ª.- Un procedimiento según la reivin-
dicación 6ª, caracterizado porque la cantidad de ru-
bidio está comprendida entre 88 y 232 partes por mi-
llón en peso basada en el catalizador total.

8ª.- Un procedimiento según la reivin-
dicación 1ª, caracterizado porque el catalizador con
tiene cesio.

15 9ª.- Un procedimiento según la reivin-
dicación 8ª, caracterizado porque la cantidad de ce-
sio está comprendida entre 28 y 238 partes por millón
en peso basada en el catalizador total.

20 10ª.- Un procedimiento según la reivin-
dicación 9ª, caracterizado porque la cantidad de ce-
sio está comprendida entre 30 y 226 partes por millón
en peso, basada en el catalizador total.

25 11ª.- Un procedimiento según cualquie-
ra de las reivindicaciones anteriores, caracterizado
porque la cantidad de plata depositada sobre el sopor
te refractario está comprendida entre 1,5 y 20% en

peso, basada en el catalizador total, preferiblemente comprendida entre 3 y 15% en peso y, lo más preferible, entre 4 y 13% en peso basada en el catalizador total.

5 12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la plata se encuentra presente en forma de partículas individuales uniformemente separadas, que poseen un diámetro uniforme inferior a 10.000 Å.

10 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, caracterizado porque la plata se encuentra presente en forma de partículas individuales, uniformemente separadas que poseen un diámetro comprendido entre 1.000 y 10.000 Å, estando comprendido el diámetro promedio entre 1.500 y 7.500 Å.

15 14ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el soporte refractario es una alfa-alúmina.

20 15ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador comprende de 3 a 15% en peso de plata basada en el catalizador total y de 0,00040 a 0,0027 equivalentes gramo en peso por kilogramo de catalizador, de potasio, rubidio y/o cesio deposita-

dos: sobre un soporte poroso de alfa-alúmina que posee una superficie específica comprendida entre 0,03 y 2 m²/g.

5 16^a.- Un procedimiento según la reivin-
dicación 15^a, caracterizado porque el catalizador com-
prende de 4 a 13% en peso de plata basada en el cata-
lizador total y presente en forma de partículas indi-
viduales que poseen un diámetro uniforme inferior a
10.000 Å, y de 0,00040 a 0,0019 equivalentes gramo
10 en peso por kilogramo de catalizador, de potasio, ru-
bidio y/o cesio depositados sobre un soporte poroso
de alfa-alúmina que posee una superficie específica
comprendida entre 0,1 y 0,8 m²/g.

15 17^a.- Un procedimiento según las reivin-
dicaciones 15^a ó 16^a, caracterizado porque el metal
alcalino presente es potasio.

18^a.- Un procedimiento según la reivin-
dicación 15^a ó 16^a, caracterizado porque el metal al-
calino presente es rubidio.

20 19^a.- Un procedimiento según las rei-
vindicações 15^a ó 16^a, caracterizado porque el me-
tal alcalino presente es cesio.

25 20^a.- Un procedimiento según la reivin-
dicación 1^a, caracterizado porque el catalizador com-
prende un soporte poroso de alfa-alúmina que tiene una

5 superficie específica comprendida entre 0,02 y 1,5
m²/g y que posee uniformemente distribuido sobre las
superficies exterior y de poro del mismo, de 3 a 15%
en peso de plata y de 0,00040 a 0,0019 equivalentes
gramo en peso por kilogramo de catalizador, de pota-
sio, rubidio y/o cesio depositados simultáneamente.

21^a.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARA
CION DE OXIDO DE ETILENO.

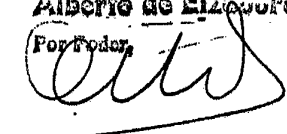
10 Tal y como se ha descrito en la Memoria
que antecede y para los fines que se han especificado,

Esta Memoria consta de cuarenta y una
hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 Madrid, 27 MAYO 1975
P.A.

Alberio de Eizovoru.

Por Feder,



20-5-75

- 41 -

EGV.