



ESPAÑA

1.8 MAR 1977

OPORTUNIDAD

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|-------|---|-------|
| 19 ES | 11 NUMERO 447.348 | 10 A1 |
| | 21 | |
| | 22 FECHA DE PRESENTACION 26 Abril 1976 | |

| | | |
|--------------------------------------|---------------|---------------------------|
| 60 PRIORIDADES: | 32 FECHA | 33 PAIS |
| 31 NUMERO | | |
| P 25 19 599.7 Reivs. 1, 3, 5 y 6. | 2 Mayo 1975 | República Federal Alemana |
| P 26 11,856.3 Reivs. 2, 4, 7 y 8. | 20 Marzo 1976 | República Federal Alemana |

| | | |
|------------------------|---|--------------------------------------|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01D C07D | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|------------------------|---|--------------------------------------|

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA REACTIVACION DE CATALIZADORES DE PLATA USADOS PARA OBTENER OXIDO DE ETILENO DE ACUERDO CON EL PROCEDIMIENTO DE OXIDACION DIRECTA".

71 SOLICITANTE (S)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)

1) Dr. Siegfried Rebsdat 3) Josef Alfrander
2) Sigmund Mayer

73 TITULAR (ES)

La misma solicitante

74 REPRESENTANTE

D. PABLO AGUDO OBRIGON

**POOR
QUALITY**

" PROCEDIMIENTO PARA LA REACTIVACION DE CATALIZADORES DE PLATA USADOS PARA OBTENER OXIDO DE ETILENO DE ACUERDO CON EL PROCEDIMIENTO DE OXIDACION DIRECTA".

Memoria descriptiva

Para obtener óxido de etileno por medio de oxidación de etileno con oxígeno o aire se emplean catalizadores de plata, cuya obtención es conocida desde hace mucho tiempo y está descrita en numerosas memorias de patentes. Toda una serie de instalaciones a escala industrial para la obtención de óxido de etileno funcionan de acuerdo con el procedimiento de los catalizadores de plata. En este caso el etileno transformado, en un material portante impregnado de plata, con oxígeno se transforma en su mayor parte en óxido de etileno, una parte considerable arde en una reacción secundaria transformándose en dióxido de carbono y agua.

En el transcurso del tiempo se han desarrollado los más diversos catalizadores de plata, y concretamente con el objeto de aumentar la selectividad en relación con la preferida formación de óxido de etileno y reducir la formación de CO_2 y del agua.

Al aumentar los precios de las materias primas y al producirse una escasez cada vez mayor de éstas, la mayor selectividad de los catalizadores ha ido adquiriendo una importancia cada vez mayor. Así se ha llegado en los últimos

años a desarrollar catalizadores de plata cuya selectividad es de hasta el 75% de óxido de etileno en comparación con tipos más antiguos con solo 65 a 70% de selectividad, Este tipo de catalizadores se describen por ejemplo en la
25 DOS 2 300 512 y se consiguen debido a que sobre un material portante inerte, como por ejemplo Al_2O_3 , simultáneamente con la plata se adiciona 0,00035 a 0,0030 g de iones equivalentes de potasio, rubidón y/o cesio por kg de catalizador
30 de solución acuosa.

Por otra parte es también conocido que los catalizadores de plata pierden selectividad con el transcurso del tiempo y que al cabo de algunos años de uso deben ser
35 sustituidos por nuevos catalizadores. La sustitución de un catalizador "agotado" por otro nuevo en instalaciones de escala industrial prescindiendo de los costos del material -requiere un tiempo extraordinariamente prolongado y una intensidad de trabajo considerable, produce además un descenso de producción y elevados costos. En consecuencia se
40 plantea el problema de si es posible mejorar los catalizadores agotados en su selectividad mediante un sencillo tratamiento para evitar o retrasar lo más posible la sustitución de un catalizador por otro nuevo. Hasta ahora no se
45 ha dado a conocer un procedimiento de esta clase.

Todos los procedimientos descritos hasta ahora, incluido el descrito en el DOS 2 300 512, se refieren a la

obtención de catalizadores nuevos, mejorados.

50 De estos procedimientos conocidos hasta ahora se distingue el procedimiento conforme a la invención, éste se refiere concretamente no a la obtención de nuevos catalizadores, sino al aumento de actividad de catalizadores terminados y ya usados y por ello desactivados al menos en parte, y además independientemente del método de obtención.

55 Especialmente el nuevo procedimiento se refiere a la reactivación de catalizadores envejecidos que se utilizan a escala industrial.

Se ha hallado ahora que la selectividad de catalizadores agotados se puede mejorar nueva y sustancialmente gracias a que se tratan con una solución de compuestos de cesio y/o rubidio en un alcohol alifático con 1 a 5 átomos de carbono y eventualmente agua, no debiendo rebasar un valor determinada la proporción de agua de la solución de impregnación. Su selectividad en relación con la formación preferida de óxido de etileno se incrementa por el hecho

60 de que se asemeja a los catalizadores frescos de gran actividad mencionados al comienzo.

El procedimiento conforme a la invención para la reactivación de catalizadores portantes de plata, agotados de actividad reducida, para la obtención de óxido de etileno mediante la transformación de etileno con oxígeno molecular o aire se caracteriza por el hecho de que mediante la impreg

70

nación del catalizador usado con una solución impregnante, que consta de compuestos de cesio y/o rubidio un alcohol alifático con 1 a 6 átomos de carbono y a lo sumo 10% de peso de agua, así como la evaporación subsiguiente del alcohol y eventualmente del agua se gradúa una concentración de 1 a 1000 ppm de cesio y/o rubidio en el catalizador.

La indicación sobre la concentración del cesio o rubidio en el catalizador solo se refiere al catión de cesio o rubidio, quedando fuera de consideración en esta indicación el anión del compuesto utilizado.

Como compuestos de cesio o rubidio entran por ejemplo en consideración los nitratos, hidróxidos, carbonatos, acetatos, cloruros, bromuros, formiatos, propionatos y oxalatos. Se emplean preferentemente los nitratos. Evidentemente el anión no es crítico, sino que la reactivación es producida por el catión de cesio o rubidio. Como compuestos se emplean en general sales o hidróxidos. El compuesto de cesio o rubidio respectivamente está disuelto generalmente en primer lugar en agua y la solución acuosa obtenida se introduce en el alcohol alifático con 1 a 6 átomos de carbono, resultando una solución clara. Se emplea preferentemente metanol, etanol, propanol o isopropanol, especialmente metanol a causa de su punto de ebullición bajo y de su precio reducido. Es decisiva la parte de agua de la solución de impregnación preparada. No debe rebasar el 10% de la

solución total. En caso de que el compuesto de cesio o rubidio empleado se disuelva en el alcohol elegido para ya
100 sin edición de agua, se puede prescindir totalmente del agua. Pero muchas veces es necesaria la utilización del agua - a la que sólo le corresponde el papel de mediadora de la di solución al prepararse la solución de impregnación. En este caso se disuelve convenientemente el compuesto de cesio
105 o de rubidio en la cantidad de agua mínima necesaria para la disolución completa y se diluye con tanto alcohol que la concentración de agua en la solución de impregnación ya preparada alcance un máximo de 10% de peso. Se prefiere una concentración de agua de 0,2 a 5% de peso, especialmente si
110 se emplea nitrato de cesio o nitrato de rubidio. La concentración del compuesto de cesio o de rubidio respectivamente en la solución impregnante viene limitada por la solubilidad del compuesto y no es crítica. Pero generalmente es conveniente una concentración mínima de 0,01 % de peso. Se ha
115 mostrado especialmente adecuada una concentración de 0,05 a 0,4 % de peso, en relación con la solución total. Sin embargo al graduar la concentración de la solución de impregnación se rige siempre por la concentración deseada de rubidio o de cesio en el catalizador.

120 Un procedimiento de esta naturaleza no ha sido conocido hasta ahora ni ha sido dado a conocer por el DOS 2 300 512. El DOS 2 300 512 sólo enseña la obtención de

125 catalizadores frescos y asimismo es exclusivamente adecuada para ello. Prescindiendo de esto se subraya explícitamente en el DOS 2 300 512 que la plata y el promotor deben llevarse al mismo tiempo a la substancia portadora. Hay que añadir que según DOS 2 300 512, de acuerdo con el estado reconocido de la técnica, se utiliza agua como disolvente mientras según la invención se emplea un alcohol alifático
130 en caso necesario o si se desea, con adición de una cantidad de agua muy limitada. Esta medida es crítica para el procedimiento de acuerdo con el invento. La transformación del etileno en óxido de etileno disminuye, si se utilizan soluciones meramente acuosas, hasta el 10 a 30% del valor alcanzado antes del tratamiento.
135

El tratamiento del catalizador agotado con la solución impregnante conforme a la invención se puede efectuar de la manera más sencilla empapando al catalizador agotado y vertiendo la solución excedente. En instalaciones
140 grandes el tratamiento se efectúa mediante riego del reactor cargado de catalizador con la solución de los compuestos de cesio o rubidio. Tras la separación de la solución excedente se elimina el alcohol - que queda en el catalizador y eventualmente el agua mediante evaporación - en caso
145 de que se desee mediante soplado adicional con nitrógeno. La temperatura de evaporación no es crítica, pero generalmente no se elige muy por encima del punto de ebullición

del alcohol empleado. Si se trabaja con presión negativa, según sea el alcohol, se pueda efectuar la evaporación a la temperatura ambiente o por ejemplo a 50°C. Pero es más conveniente muchas veces elegir temperaturas superiores, por ejemplo entre 50 y 180°C. Si se utiliza metanol, etanol, propanol o isopropanol se prefiere una gama de temperatura de 70 a 120°C, especialmente se prefiere una gama de 90 a 110°C. También a estas elevadas temperaturas se pueda trabajar adicionalmente con presión negativa. Carece de importancia que se evapore o no al mismo tiempo el agua existente eventualmente en la solución de impregnación.

En una forma de ejecución especialmente preferida de la invención presente se impregna el catalizador agotado con una solución impregnante que está compuesta de 0,2 a 5% de peso, 0,05 - 0,4% de peso de nitrato de cesio o de rubidio, y con un alcohol alifático con 1 a 3 átomos de carbono y a continuación se evapora el alcohol a 70 - 120°C, preferentemente a 90 - 110°C, eventualmente mientras se sopla simultáneamente nitrógeno. En este caso se disuelve convenientemente el nitrato de cesio o el nitrato de rubidio en la cantidad mínima de agua necesaria para la disolución completa y a continuación se diluye con tanto metanol, etanol, propanol o isopropanol, preferentemente metanol, que la concentración de agua de la solución de impregnación preparada alcance 0,2 a 5% de peso. La concentración de nitrato de

175 cesio o de nitrato de rubidio alcanza 0,05 a 0,4% de peso en relación con la solución total. Como siempre, la concentración necesaria de rubidio o de cesio en el catalizador es también aquí de 1 a 1000 ppm, preferentemente 3 a 500 ppm, especialmente 10 a 300 ppm, y se puede graduar mediante la correspondiente concentración de solución impregnante.

180 Como se puede observar en la tabla siguiente, se puede aumentar considerablemente la selectividad de un catalizador agotado con actividad disminuida mediante el tratamiento conforme a la invención. Además se duplica o triplica la conversión total o manteniendo la misma conversión se puede bajar la temperatura de reacción en 20 a 30°C.

| 185 | Selectividad a 230°C | Conversión total a 245°C a 220°C |
|-----|--------------------------------|-------------------------------------|
| | Antes del tratamiento 68-70% | 4 - 5 % |
| | Después del tratamiento 73-78% | 10 - 12 % 4 - 5% |

190 La posibilidad de poder hacer descender la temperatura de reacción es otra ventaja del procedimiento conforme a la invención, pues disminuye la formación de productos secundarios indeseables - como por ejemplo CO_2 , formaldehído y acetaldehído - con la temperatura. Se obtiene un óxido de etileno más puro; además se reduce el peligro de corrosión.

195 El procedimiento conforme a la invención sólo es

importante para catalizadores "agotados" cuya actividad en servicio ha disminuido.

200 Otra ventaja del procedimiento conforme a la invención consiste en que se puede adaptar a las necesidades del servicio de cada caso. En muchos casos sólo es posible el cambio de catalizador con el incremento del rendimiento simultáneo y del volumen total relacionado con aquél efectuándose grandes inversiones al mismo tiempo, pues han sido dimensionados demasiado pequeños los aparatos para la evacuación del calor y para la renovación de la mezcla de reacción considerablemente más rica en óxido de etileno ahora. De acuerdo con el procedimiento conforme a la invención mediante una desulfuración exacta del gas o rubido aplicado se puede graduar el aumento justamente posible o deseado del volumen de producción.

205

210

Los ejemplos siguientes aclaran el procedimiento conforme a la invención. La duración de los ensayos se ha elegido de manera que no se ha podido observar ninguna modificación de los resultados de los mismos. Los resultados se han podido reproducir en un ensayo subsiguiente de larga duración de 200 horas. El análisis de los productos se efectuó por medio de la cromatografía con gases. Los datos sobre rendimiento y selectividad representan cada vez la media de una serie de varias mediciones.

215

220 El reactor de ensayo comprende, como se puede obser

225 var en la figura, un tubo de reacción 1 de acero al cromo-vanadio con un diámetro interior de 30 mm y una longitud de 800 mm. El tubo de reacción se calienta por medio de una envoltura 2 recorrida por aceite, entrando el aceite calentado en 3 en la envoltura y saliendo de ésta nuevamente por 4. La zona 5 del tubo de reacción 1 (longitud 500 mm) está llena de $\text{-Al}_2\text{O}_3$ y sirve para precalentar el gas de carga. La zona 6 (longitud 200 mm) del tubo 1 contiene el catalizador. El gas de carga entra a través de la tubería 7 en el tubo de reacción 1 y sale de él a través de la tubería 8. Como inhibidor se mezcla al gas de carga 1 a 3 ppm de cloruro de vinilo

230 La mezcla de gas empleada comprendía:

| | | |
|-----|-----------------------------|-----|
| 235 | C_2H_4 | 25% |
| | CH_4 | 50% |
| | O_2 | 8% |
| | Gas inerte (N_2) | 17% |

Ejemplo comparativo 11

240 70 gramos de un catalizador de plata comercial (Portador $\propto \text{Al}_2\text{O}_3$, contenido de plata 11,3%), que se utilizaba desde hace siete años en una instalación a escala industrial se introdujeron en el aparato descrito y se sometieron a ensayo bajo las siguientes condiciones:

245 Velocidad volumen-tiempo 250/h
(= Partes de volumen de gas/

partes de volumen del catalizador, h)

Presión 1 atmósfera.

En estas condiciones fue necesaria una temperatura de 240°C, para obtener una conversión total del 5%.

250 La selectividad alcanzó el 70,5%.

Ejemplo 1

0,2 gramos de nitrato de cesio (muy puro) se disolvieron en 0,5 gramos de agua destilada. Por medio de agitación de la solución obtenida en 100 cm³ de metanol (técnico) se logró una solución de impregnación.

255

70 gramos de catalizador (como en el ejemplo comparativo 1) se introducen en un tubo vertical de 20 mm de ancho y se vierte encima la solución de impregnación. La solución excedente que discurre en el extremo inferior del tubo se recoge y se introdujo nuevamente arriba. De esta manera se trató cinco veces en total al catalizador, quedando 10 ml de la solución de impregnación en el catalizador.

260

El catalizador impregnado se secó durante 1 hora en el estuario de secado a 110 a 130°C. Partiendo de la cantidad aplicada de solución de impregnación se calculó el contenido de cesio del catalizador tratado con aquella en 200 ppm.

265

El catalizador impregnado de esta manera se puso en contacto con el gas en el aparato de ensayo descrito en las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 1,1

270

| | |
|--------------------------|-------------|
| Velocidad volumen/tiempo | 250/h |
| Presión | 1 atmósfera |
| Temperatura | 240°C |

275 Con una conversión del 7% la selectividad alcanzó 75%. Si se baja la temperatura hasta 230°C, se obtiene una selectividad de 77% con un conversión del 5%.

Ejemplo comparativo 2:

Se repitió el ensayo del ejemplo 2, con la diferencia de que no se disolvió casio en el metanol.

| | | |
|-----|--------------------------|-------------|
| 280 | Velocidad volumen/tiempo | 250/h |
| | Presión | 1 atmósfera |
| | Temperatura | 240°C |

La selectividad alcanzó 71% con una conversión de 5%.

Ejemplo 2 a 15:

285 Todos los ejemplos se efectuaron apoyándose en el ejemplo 1. Sin embargo se eligieron las condiciones de reacción a la manera como se puede observar en la tabla 1.

Ejemplo 17:

290 Se repitió el ensayo conforme al ejemplo 1, con la diferencia de que se utilizó etanol en lugar de metanol. Además la temperatura de reacción fue 240°C y la concentración de casio 80 ppm.

| | | |
|-----|--------------------------|-------------|
| 295 | Velocidad volumen/tiempo | 250/h |
| | Presión | 1 atmósfera |
| | Temperatura | 240°C |

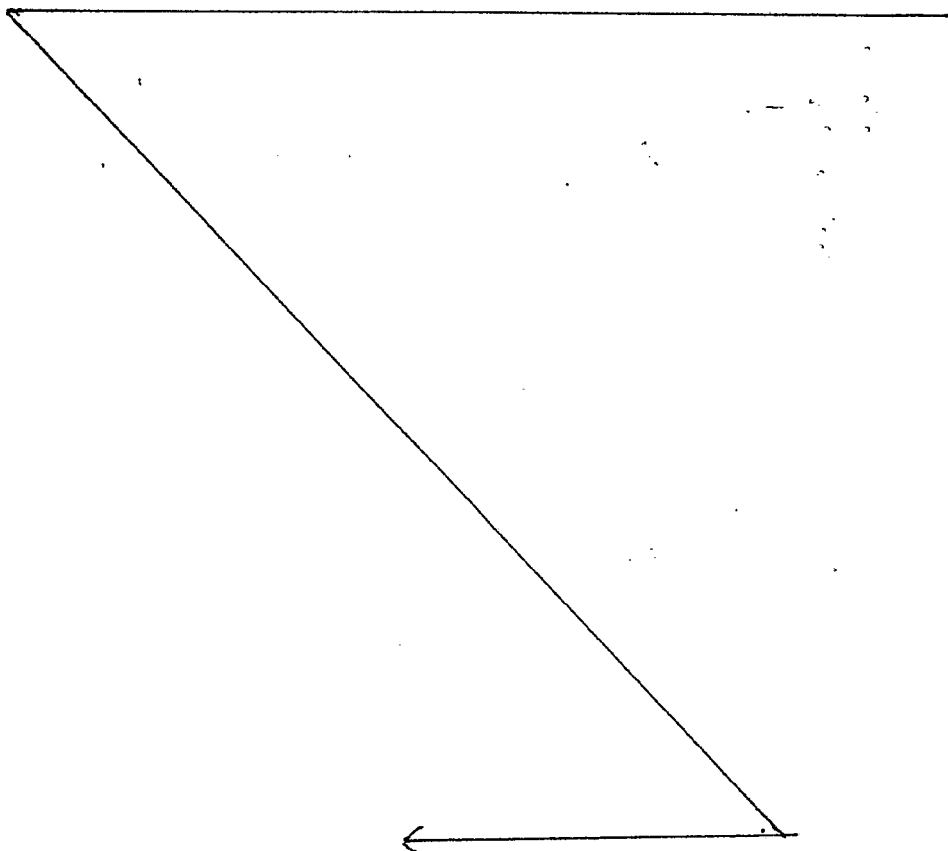
Con una conversión del 5% la selectividad alcanzó 76%.

Ejemplo comparativo 3:

Se repitió el ensayo del ejemplo 1, con la diferencia de que se tomó agua en lugar de metanol.

300

El catalizador tratado con esta solución (como en el ejemplo comparativo 1) produjo a 248°C una conversión de solo 0,8 %. Por consiguiente en comparación con el catalizador no tratado aquí está muy dañado y no es apto para la producción de óxido de etileno.



T A B L A

| | Ejemplo | Alcali contenido metalico del catalizador | Velocidad Volumen tiempo | Temperatura °C | Selectividad % | Conversión C ₂ H ₄ % |
|-----|-----------------|---|--------------------------|----------------|----------------|--|
| 305 | Ejemplo comp. 1 | 0 % (no tratado) | 250 | 240 | 70 - 70,5 | 5 |
| 310 | 1 | 200 ppm Cs | 250 | 240 | 75 | 7 |
| | Ejemplo comp 2 | 0 (solamente tratado con metanol) | 250 | 240 | 71 | 5 |
| 315 | 2 | 200 ppm Cs | 250 | 230 | 77 | 5 |
| | 3 | 120 ppm Cs | 250 | 230 | 76 | 8 |
| | 4 | 120 ppm Cs | 250 | 220 | 76,5 | 5 |
| | 5 | 80 ppm Cs | 720 | 250 | 73,5 | 6 |
| | 6 | 80 ppm Cs | 250 | 240 | 74 | 12 |
| | 7 | 80 ppm Cs | 250 | 230 | 77 | 7 |
| | 8 | 80 ppm Cs | 200 | 220 | 76 | 5 |
| 320 | 9 | 45 ppm Cs | 1800 | 250 | 73 | 6 |
| | 10 | 45 ppm Cs | 500 | 250 | 75 | 6 |
| | 11 | 45 ppm Cs | 250 | 240 | 77 | 7 |
| 325 | 12 | 45 ppm Cs | 230 | 230 | 77,5 | 5 |
| | 13 | 45 ppm Cs | 140 | 220 | 78 | 4,5 |
| | 14 | 30 ppm Cs | 250 | 230 | 76 | 5 |
| | 15 | 15 ppm Cs | 250 | 240 | 74 | 5 |
| | 16 | 50 ppm Rb | 250 | 240 | 74,5 | 5 |
| | 17 | 80 ppm Cs | 250 | 240 | 76 | 5 |
| | | Ejemplo comp. 3 | 200 ppm Cs | 250 | 240 | - |

330 Ejemplo 18

0,061 gramos de hidróxido de cesio ($\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) se disolvie-
ron en 0,5 g de agua destilada, y mediante la mezcla agi-
tando de la solución obtenida en 100 cm^3 de metanol (técn.)
se prepara una solución de impregnación. 70 gramos de ce-
335 talizador (como en el ejemplo comparativo 1) se introduce
en un tubo vertical de 20 mm de diámetro y se vierte enci-
ma la solución de impregnación. La solución excedente que
discurre en el extremo inferior del tubo se recoge y se si-
túa nuevamente arriba. De este manera se trata cinco veces
340 en conjunto el catalizador, quedando 10 ml de la solución
de impregnación en el catalizador. El catalizador impreg-
nado se seca durante una hora a 110 a 130°C en el armario
secador. Partiendo de la cantidad de solución de impregna-
ción aplicada se calcula el contenido de cesio del catali-
345 zador, tratado de este modo en 110 ppm.

El catalizador impregnado de este modo se intru-
duce en el aparato descrito anteriormente y a una tempera-
tura de 230°C , una presión de 1 atmósfera y una velocidad
volumen-tiempo de $250/\text{h}$ (= partes de volumen de gas por par-
350 tes de volumen del catalizador $\text{ml}\cdot\text{h}$) se pone en contacto
con la mezcla de gas.

Se obtiene una conversión del 5% y una selectividad de 76%.

Ejemplo 19

A partir de 0,604 gramos de carbonato de cesio

355 y 100 cm³ de metanol se prepara una solución de impregnación.

El proceso restante tiene lugar de manera análoga a la del ejemplo 18. El contenido de cesio del catalizador impregnado alcanza 100 ppm.

360 Con este catalizador se obtiene, de manera análoga a lo que sucede en el ejemplo 18, a una temperatura de 230°C una conversión de 5,5% y una selectividad de 76%.

Ejemplo 20

365 La realización tiene lugar como en el ejemplo 18, pero con una solución de impregnación que consta de 0,0324 gramos de acetato de cesio, 0,5 gramos de agua destilada y 100 cm³ de metanol. El catalizador impregnado contiene 80 ppm de cesio.

370 A una temperatura de 230°C se obtiene una conversión de 6% y una selectividad de 75,5%.

REIVINDICACIONES

375 1) Procedimiento para la reactivación de catalizadores portantes de plata con disminución de actividad para la obtención de óxido de etileno mediante la transformación de etileno con oxígeno molecular o aire, caracterizado por el hecho de que impregnado el catalizador usado con una solución impregnante, que comprende compuestos de cesio y/o rubidio, un alcohol alifático con 1 a 6 átomos de carbono y a lo sumo 10% de peso de agua, así,

380 como mediante evaporación subsiguiente del alcohol y eventual-
tualmente del agua se gradúa una concentración de 1 a
1000 ppm de cesio y/o rubidio en el catalizador.

2). Procedimiento para mejorar la actividad de
catalizadores de plata usados, para la obtención de óxido
385 de etileno mediante transformación de etileno con oxígeno
molecular o aire, caracterizado por el hecho de que el ca-
talizador usado se impregna con una solución de impregna-
ción, que comprende

1. 0,2 a 5 % de peso de agua,
- 390 2. 0,05 - 0,4 % de peso de nitrato de cesio o rubidio,
y
3. un alcohol alifático con 1 a 3 átomos de carbono
y a continuación se evapora el alcohol a 70 - 120°C, even-
tualmente con soplado simultáneo de nitrógeno.

395 3). Procedimiento según reivindicación 1, caracte-
terizado por el hecho de que se utiliza metanol como al-
cohol.

4). Procedimiento según reivindicación 2, caracte-
terizado por el hecho de que se utiliza metanol como al-
400 cokol.

5). Procedimiento según reivindicación 1, caracte-
terizado por el hecho de que se regula una concentración
de 3 a 500 ppm de cesio y/o rubidio en el catalizador.

6). Procedimiento según reivindicación 1, caracte-

405 terizado por el hecho de que se regula una concentración de 10 a 300 ppm de cesio y/o de rubidio en el catalizador.

7). Procedimiento según reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que se regula una concentración de 3 a 500 ppm de cesio y/o rubidio en el catalizador.

410 8). Procedimiento según reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que se regula una concentración de 10 a 300 ppm de cesio y/o rubidio en el catalizador.

415 9). " PROCEDIMIENTO PARA LA REACTIVACION DE CATALIZADORES DE PLATA USADOS PARA OBTENER ÓXIDO DE ETILENO DE ACUERDO CON EL PROCEDIMIENTO DE OXIDACION DIRECTA".

Esta Memoria consta de 18 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 26 de Abril de 1976

