



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	447632	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	6-5-76	

P.- 62.831

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
49962/73	26-10-73	Gran Bretaña
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D	Nº. 431.308
(54) TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE OXIDO DE ETILENO"		
(71) SOLICITANTE (S)		
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda.		
(72) INVENTOR (ES)		
Peter Anthony Kilty.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ		

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar óxido de etileno, en presencia de catalizadores de plata que comprenden plata sobre un soporte refractario poroso, y que contienen también uno o más compuestos alcalinos.

Es sabido que los materiales que constan de plata sobre un soporte son catalizadores útiles para la producción de óxido de etileno por oxidación incompleta controlada de etileno con oxígeno molecular. Se ha propuesto una gran variedad de modificaciones para mejorar la actividad y la selectividad de estos catalizadores. Estas modificaciones han implicado, por ejemplo, los soportes empleados, el método de producción, la forma física de la plata sobre el soporte, y la adición de aditivos al catalizador.

Los metales alcalinos y sus sales se han propuesto repetidamente como aditivos para diversos catalizadores de plata para la producción de óxido de etileno. En la Memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. nº 2.125.333, una publicación anterior sobre este tema, se describen "pequeñas cantidades" de metales alcalinos, incluyendo tanto sodio como potasio, en catalizadores de

25

plata. Otras patentes más recientes tratan de este mismo tema, pero con frecuencia con enseñanzas contradictorias. Por ejemplo, la Memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. nº 2.238.474 enseña que, si bien la adición de 1000 ppm en peso a 24,2 en peso de sodio mejoraba los catalizadores de plata, esta misma cantidad de hidróxido de potasio o de cesio tenía un efecto perjudicial sobre el rendimiento del catalizador. En la Memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. nº 2.615.900 se cita un gran número de activadores útiles en amplios intervalos de peso, pero no se hace distinción alguna en la efectividad de los diversos activadores. En la Memoria descriptiva de patente de los EE.UU. nº 2.671.764 se indica el empleo de grandes cantidades de sulfatos de metales alcalinos. Además, en la Memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. 2.765.283 se describe que la adición de 1 a 2000 ppm en peso de un compuesto inorgánico de cloro (por ejemplo cloruro de sodio) al soporte del catalizador, antes de la adición de plata, aumenta el rendimiento del catalizador acabado. Sin embargo, en la Memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. nº 2.799.687 se describe que, cuando se añaden de 20 ppm en peso de 1,6 en peso de un halogenuro inorgánico (cloruro de sodio o preferiblemente cloruro de potasio) en forma de partículas sólidas separadas, a un lecho de un catalizador de plata sobre soporte, el halogenuro

actúa como desactivador, inhibiendo la actividad del catalizador. En la Memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. nº 3.144.416 se citan cierto número de materiales activadores, pero no se da ninguna limitación crítica acerca de su concentración. El empleo de metales alcalinos y alcalinotérreos como activadores se describe de modo general en la Memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. nº 3.563.913, indicando específicamente el litio, sin referencia alguna al cesio, rubidio ni potasio. Estos activadores se añaden preferiblemente al soporte del catalizador antes de que aquél se impregne con la disolución que contiene el compuesto de plata. En la Memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. nº 3.575.888 se indica el empleo de soportes de óxido de aluminio que tienen un volumen de poros de entre 0,15 y 0,30 ml/g y un área superficial por debajo de  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ . En la Memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. nº 3.702.259 se describe el empleo de ciertos agentes solubilizantes/reductores de aminas orgánicas para producir depósitos hemiaféricos adherentes y uniformemente separados de plata metálica sobre soportes de catalizadores. Según la solicitud de patente holandesa nº 3.702.259, pueden usarse catalizadores que contienen uno o más de los metales alcalinos potasio, rubidio y/o cesio en una cantidad de 0,35-3,0 miliátomos-gramo de metal alcalino (matg) por kg de catalizador, metales que se han depositado al mismo

tiempo que la plata sobre el soporte del catalizador. La adición de potasio, rubidio y/o cesio en cantidades distintas a las del intervalo especificado no es beneficiosa, y la adición del metal alcalino antes de la adición de la plata ofrece pocas o ninguna ventaja.

La técnica anterior reconoce claramente que la adición de compuestos de metales alcalinos cambia, para mejor o para peor, el carácter de un catalizador de plata para óxido de etileno.

Se ha encontrado ahora que la deposición de potasio, rubidio o cesio antes de la deposición de la plata, en porcentajes críticos proporcionales al área superficial del soporte, produce superiores catalizadores para óxido de etileno.

Puede definirse que la invención se refiere a catalizadores de plata para la producción de óxido de etileno, que comprenden plata y uno o más compuestos alcalinos sobre un soporte refractario poroso, catalizadores que se han preparado por un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

(a) impregnar un soporte refractario poroso, que tiene un área superficial de desde 0,03 m<sup>2</sup>/g a 10 m<sup>2</sup>/g, con una disolución de un compuesto de un metal alcalino que tiene un número atómico de desde 19 a 55, en una concentración tal que se obtiene en el catalizador final,

- opcionalmente tras la extracción con un disolvente después de la etapa (b) o de la etapa (c) que se indica más adelante, un contenido de desde 0,25 a 16 miliequivalentes-gramo del metal alcalino por kilogramo de catalizador total por cada metro cuadrado de área superficial de soporte, y por gramo de soporte de catalizador  $((\text{meq-g/kg})/(\text{m}^2/\text{g}))$ ;
- 5 (b) secar al menos parcialmente el soporte impregnado de la etapa (a);
- 10 (c) poner en contacto el producto de la etapa (b) con una fase líquida que contiene un compuesto de plata disuelto o una suspensión de partículas de plata o de un compuesto de plata, en una cantidad suficiente para depositar de 1 a 25 por ciento en peso de plata, con respecto al catalizador total, sobre la superficie del
- 15 soporte, y
- (d) tratar térmicamente el producto de la etapa (c) para convertir el compuesto de plata en plata metálica.

Los catalizadores según la presente invención comprenden un soporte refractario poroso que tiene depositado sobre su superficie exterior e interior (poros) de 1 a 25% en peso, con relación al catalizador total, de plata, y ciertas cantidades de iones de potasio, rubidio y/o cesio. De los metales alcalinos, es decir,

20 litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, sólo son adecua-

25

dos los metales alcalinos de número atómico desde 19 a 55 inclusive, es decir, potasio, rubidio y cesio. Si no se indica otra cosa, estos tres metales adecuados se denominarán en adelante "metales alcalinos superiores". Se consiguen  
5 excelentes resultados con cada uno de los tres metales alcalinos superiores. El potasio ofrece ventajas de coste, mientras que el cesio da la máxima mejora del catalizador. El rubidio da mayor mejora del catalizador que el potasio. También son útiles las mezclas de los metales alcalinos superiores.  
10

Los metales alcalinos superiores están presentes sobre los catalizadores en forma de sus cationes, en lugar de los extremadamente activos metales alcalinos libres. Por el contrario, la plata está presente  
15 sobre los catalizadores acabados en forma de plata metálica.

La cantidad del metal alcalino superior (o metales) presente sobre la superficie del catalizador es una función crítica del área superficial. Se ha encontrado que el contenido de metales alcalinos superiores  
20 de esta invención es directamente proporcional al área superficial del soporte, siendo el contenido óptimo preferiblemente  $5 \pm 4$ , y más preferiblemente  $5 \pm 3$ , miliequivalentes-gramo por kilogramo de catalizador total, por  
25 cada metro cuadrado de área superficial por gramo de

soporte del catalizador ((meq-g/kg)/(m<sup>2</sup>/g)). En otras palabras, el contenido óptimo de metal alcalino superior, dividido por el área superficial, tiene aproximadamente un valor constante. Se ha encontrado que, a medida que el  
5 contenido de metal alcalino aumenta a partir de cero, la selectividad del catalizador aumenta hasta un valor máximo, y, a contenidos por encima del máximo, la selectividad disminuye de nuevo. El contenido al que corresponde este  
10 máximo de selectividad se denomina aquí "contenido óptimo de metal alcalino". Además, como el acercamiento a la selectividad óptima es gradual en lugar de una función escalonada, hay contenidos de metal alcalino, tanto por encima como por debajo del óptimo, que también producen mejoras comercialmente importantes en la selectividad del catalizador, y se consideran comprendidos en el objeto de esta  
15 invención. Por lo tanto, los contenidos de metal alcalino incluyen preferiblemente contenidos que varían entre 25% y 175% del contenido óptimo, más preferiblemente de 25% a 150%, y lo más preferiblemente de 50% a 150%. Expresado  
20 en forma del intervalo practicable, los contenidos de metales alcalinos superiores, con relación al área superficial del soporte, varían desde 0,25 a 16, y preferiblemente desde 0,25 a 14, y lo más preferiblemente de 0,5 a 14 miliequivalentes-gramo por kilogramo de catalizador total,  
25 por cada metro cuadrado de área superficial por gramo de

soporte del catalizador, (meq-g/kg)/(m<sup>2</sup>/g). Parece que hay variaciones muy pequeñas en el intervalo de contenido de cada uno de los metales alcalinos superiores de esta invención, con las que se obtiene la máxima selectividad cuando los catalizadores de esta invención se emplean en la oxidación parcial de etileno a óxido de etileno. Se cree, no obstante, que estas pequeñas diferencias se pueden atribuir a diferencias experimentales no determinadas o a otras variables desconocidas, pero no se consideran importantes. Aunque el contenido óptimo de metal alcalino es directamente proporcional al área superficial del soporte del catalizador, no todas las áreas superficiales dan catalizadores comercialmente útiles. Las áreas superficiales del catalizador que se han encontrado críticas para esta invención están comprendidas entre 0,03 y 10 metros cuadrados por gramo (m<sup>2</sup>/g).

Ha de quedar claro que las cantidades de potasio, rubidio y/o cesio depositadas no son necesariamente las cantidades totales de estos metales presentes en los catalizadores. Son las cantidades de estos metales alcalinos que están presentes sobre la superficie del catalizador, y que se añaden intencionadamente a los catalizadores antes de la adición de la plata. No es infrecuente que hay presentes cantidades importantes, frecuentemente hasta 1% en peso, de metales alcalinos superiores (usual-

mente potasio) en el interior del soporte poroso, debido al empleo de materiales de soporte que contienen metales alcalinos naturales, o a adiciones inadvertidas de metales alcalinos durante la fabricación del soporte. Parece que estas cantidades de metal alcalino superior presentes en el soporte en una forma no extraíble por lixiviación no contribuyen al rendimiento mejorado de los catalizadores según esta invención, y se desprecian en la determinación de las concentraciones de metal alcalino. Sin embargo, las cantidades de metal alcalino superior presentes en el soporte en forma extraíble por lixiviación han de tenerse en cuenta para determinar las cantidades de metal alcalino superior depositado sobre el soporte. De hecho, un método alternativo de proporcionar la totalidad o parte de las cantidades deseadas del metal alcalino superior es incorporar el metal alcalino superior en el soporte, en forma extraíble por lixiviación, durante la fabricación del soporte.

Los catalizadores según la presente invención contienen de 1 a 25% en peso, con respecto al catalizador total, de plata en forma de plata metálica. Preferiblemente, contienen de 2 a 20, y más preferiblemente de 4 a 16%, en peso de plata. No se excluye el empleo de cantidades de plata mayores de 25% en peso, pero en general no es atractivo económicamente. La placa está depositada

sobre la superficie interior y exterior del soporte del catalizador, y ha de estar dispersada uniformemente sobre estas superficies.

5 La forma física exacta de la plata sobre el soporte puede variar, y no parece que sea crítica en la invención. Sin embargo, se obtienen resultados muy excelentes con el catalizador de contenido superficial controlado de metal alcalino de esta invención, cuando la plata está presente en forma de partículas discretas, ad-  
10 herentes, discontinuas, y separadas uniformemente, que tienen un diámetro uniforme de menos de 1 micra (10.000 angstroms). Los mejores resultados se obtienen, con este tipo de catalizador, cuando las partículas de plata tienen diámetros de desde 1000 a 10.000 angstroms, y los catalizadores más preferidos tienen partículas de plata de  
15 un diámetro medio en el intervalo de 1500 a 7500 angstroms.

El soporte empleado en los catalizadores según la invención se selecciona de entre el gran número  
20 de materiales de soporte o vehículos de catalizador refractarios y porosos convencionales, que son esencialmente inertes en presencia de los materiales de alimentación de la reacción de oxidación de etileno, de los productos, y en las condiciones de reacción. Tales materiales con-  
25 vencionales pueden ser de origen natural o sintético, y

preferiblemente son de estructura macroporosa, es decir, una estructura que tiene un área superficial inferior a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , y preferiblemente inferior a  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ . Estos materiales de soporte tienen típicamente una porosidad aparente de más de 20%. Son soportes muy adecuados los de composición silícica y/o aluminosa. Son ejemplos específicos de soportes adecuados los óxidos de aluminio (que comprenden los materiales vendidos con la marca de fábrica de "Alundum"), el carbón vegetal, piedra pómez, óxido de magnesio, óxido de zirconio, tierra de diatomeas, 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 y materiales cerámicos. Los soportes refractarios particularmente útiles en la preparación de catalizadores según la presente invención comprenden los materiales aluminosos, y en particular los que contienen alúmina alfa. En el caso de los soportes que contienen alúmina alfa, se prefieren los que tienen un área superficial específica, medida por el método B.E.T., de desde 0,1 a  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ , y una porosidad aparente, medida por técnicas convencionales de absorción de mercurio o agua, de desde 10% a 50% en volumen. El método B.E.T. para determinar un área superficial específica se describe detalladamente en un artículo de S. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller en J. Am. Chem. Soc., 60, (1938),

309-319.

Independientemente del carácter del soporte empleado, se le da preferiblemente forma de partículas, trocitos, fragmentos, nódulos, anillos, esferas y similares, de un tamaño adecuado para su empleo en aplicaciones en lecho fijo. Los reactores comerciales convencionales de oxidación de etileno en lecho fijo tienen típicamente la forma de una pluralidad de tubos alargados paralelos (en una envoltura adecuada) de un diámetro de aproximadamente 2,5 a 5 cm y de 7 a 14 m de largo, llenos de catalizador. En estos reactores es deseable emplear un soporte en forma redondeada, como por ejemplo esferas, nódulos, anillos, tabletas y similares, con diámetros de desde 2,5 a 20 mm.

Los catalizadores de la invención se preparan por una técnica en la que el metal alcalino superior deseado se deposita sobre la superficie del soporte del catalizador antes de la deposición de la plata. Por consiguiente, la invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de catalizadores de plata según la invención, que comprende:

(a) impregnar un soporte refractario poroso, que tiene un área superficial de desde  $0,03 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , con una disolución de un compuesto de un metal alcalino que tiene un número atómico de desde 19 a 55, en tal concentración que se obtiene en el catalizador final,

- opcionalmente después de la extracción con un disolvente después de la etapa (b) o la etapa (c) que se indica más adelante, un contenido de desde 0,25 a 16 miliequivalentes-gramo del metal alcalino por kilogramo de catalizador total, por cada metro cuadrado de área superficial del soporte por gramo de soporte del catalizador ((meq-g/kg)/(m<sup>2</sup>/g));
- 5
- (b) secar, al menos parcialmente, el soporte impregnado de la etapa (a);
- 10
- (c) poner en contacto el producto de la etapa (b) con una fase líquida que contiene un compuesto de plata disuelto o una suspensión de partículas de plata o de un compuesto de plata, para depositar de 1 a 25 por ciento en peso plata, basado en el catalizador total, sobre la superficie del soporte, y
- 15
- (d) tratar térmicamente el producto de la etapa (c) para convertir el compuesto de plata en plata metálica.

Las concentraciones exactas de compuestos de metal alcalino superior y compuestos de plata empleadas en la disolución de impregnación usada en las etapas (a) y (c) antes citadas puede requerir en general cierta experimentación de rutina, ya que la cantidad de compuestos de metal alcalino superior y compuestos de plata depositados depende en parte de la porosidad y del área superficial del soporte del catalizador. Sin embargo, los métodos de

20

25



cantidad que queda intacta sobre la superficie del soporte queda dentro del intervalo de concentración crítico de la invención. Este método proporciona entonces un medio fácil de ajustar la concentración de metal alcalino superior desde los niveles superiores al contenido de 16 (meq-g/kg)/(m<sup>2</sup>/g), sea por acciones intencio-  
5 nadas o involuntarias, a concentraciones específicas en el intervalo de desde 0,25 a 16 (meq-g/kg)/(m<sup>2</sup>/g), por medio de un procedimiento que es fácilmente aplicable a operaciones a escala de grandes instalaciones.  
10

Un método excelente para añadir los metales alcalinos superiores deseados es disolver un compuesto de los mismos en una fase acuosa, en una cantidad regulada para dar la adición de metal alcalino requerida para el catalizador acabado cuando el soporte se pone  
15 en contacto con él. Los compuestos adecuados de metales alcalinos superiores comprenden en general todos los que son solubles en una fase acuosa. A este respecto, se observa una efectividad desusada con el empleo de cualquier anión particular en los compuestos de metal  
20 alcalino. Pueden usarse, por ejemplo, hidróxidos, nitratos, nitritos, cloruros, yoduros, bromatos, bicarbonatos, oxalatos, acetatos, tartratos, lactatos o isopropóxidos. Tras la impregnación con el metal alcalino superior,  
25 el soporte puede secarse de cualquier manera

adecuada, preferiblemente aumentando la temperatura hasta un valor entre 100° y 200°C, por ejemplo durante un tiempo de 0,5 a 8, y particularmente de 0,5 a 4 horas, siendo adecuadas muchas temperaturas, y haciendo pasar un gas inerte sobre el soporte calentado. Son gases inertes adecuados el nitrógeno, aire, hidrógeno, gases nobles, dióxido de carbono, metano, y las mezclas de estos gases. El secado puede realizarse a presiones atmosférica, subatmosféricas y superiores a la atmosférica. También es adecuado emplear el secado por vacío y la liofilización.

Se conoce una gran variedad de métodos para añadir plata a soportes. En un método típico, el soporte puede impregnarse con una disolución acuosa de nitrato de plata, secarse, y reducir la plata con hidrógeno o hidrazina como se describe en la Memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. nº 3.575.888. En otra técnica, el soporte puede impregnarse con una disolución amoniacal de oxalato o carbonato de plata, y formarse la plata metálica por descomposición térmica de la sal. Puede añadirse plata también por la técnica descrita en la Memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. nº 3.702.259, en la que el soporte se impregna con disoluciones acuosas especiales de sales de plata y combinaciones de amoníaco, alcanolaminas vecinales y/o alcohol-

diaminas vecinales, y después se trata térmicamente. Otros métodos posibles de añadir plata incluyen impregnar un soporte con una disolución de una sal de plata que contiene etanolamina, y reducirla después, como se describe en la Memoria descriptiva de patente Japonesa nº 19606/1971, o añadiendo una suspensión de partículas finas de carbonato de plata al soporte y descomponiéndolo térmicamente, como se describe en la Memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. nº 3.043.854, o añadiendo plata en forma de plata en "aglomerados", como en el procedimiento descrito en la Memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. nº 3.781.317. En todas estas técnicas, la plata se añade al soporte cuando el soporte se pone en contacto con una fase líquida que contiene, o bien una disolución de plata, o una suspensión de partículas de plata o un compuesto de plata.

Un método particularmente efectivo de depositar la plata es añadir la plata al soporte a partir de una disolución básica, particularmente a partir de una disolución básica que contiene una base nitrogenada. Son ejemplos de estas bases nitrogenadas el amoníaco, las alcohilaminas y las alcanolaminas.

En una modificación particularmente preferida, la adición de plata al soporte del catalizador se hace por técnicas tales como las descritas en la Me-

moria descriptiva de la patente de los EE.UU. nº 3.702.259. Este método de preparación preferido comprende la impregnación de un soporte de alúmina con ciertas disoluciones acuosas de sales de plata, y una posterior reducción térmica de la sal de plata. La disolución de impregnación de plata consta esencialmente de:

- A. una sal de plata de un ácido carboxílico,
- B. un agente solubilizante/reductor alcalino de amina orgánica, y
- C. un disolvente acuoso adicional según se requiera para alcanzar la concentración de plata requerida.

Las sales de plata de ácidos carboxílicos adecuados incluyen el carbonato de plata y las sales de plata de ácidos carboxílicos e hidroxicarboxílicos polibásicos de hasta aproximadamente 16 átomos de carbono por molécula. El carbonato de plata y el oxalato de plata son sales de plata particularmente útiles, siendo el más preferido el oxalato de plata.

En la disolución de impregnación usada en este método de preparación hay presente un agente solubilizante/reductor de amina orgánica. Los agentes adecuados solubilizantes/reductores de plata de amina orgánica comprenden las alcohilendiaminas inferiores de desde 1 a 5 átomos de carbono por molécula, las mezclas de una alcanolamina infe-

rrior de desde 1 a 5 átomos de carbono con una alcoholendia-  
mina inferior de desde 1 a 5 átomos de carbono, así como  
las mezclas de amoníaco con alcanolaminas inferiores o  
alcoholendiaminas inferiores de desde 1 a 5 átomos de car-  
5 bono. Se prefieren cuatro grupos de agentes solubilizantes/re-  
ductores amínicos orgánicos. Son los siguientes:

- A. alcoholendiaminas vecinales de desde 2 a 4 átomos de car-  
bono;
- 10 B. mezclas de (1) alcanolaminas vecinales de desde 2 a 4  
átomos de carbono, y (2) alcoholendiaminas vecinales de  
desde 2 a 4 átomos de carbono;
- C. mezclas de alcoholendiaminas vecinales de desde 2 a 4  
átomos de carbono y amoníaco; y
- 15 D. mezclas de alcanolaminas vecinales de desde 2 a 4 átomos  
de carbono y amoníaco.

Estos agentes solubilizantes/reductores pre-  
feridos se añaden en general en proporción de desde 0,1 a  
10 moles por mol de plata presente.

20 Se prefieren muy especialmente como agentes  
solubilizantes/reductores:

- A. etilendiamina,
- B. etilendiamina en combinación con etanola-  
mina,
- 25 C. etilendiamina en combinación con amoníaco, y

D. etanolamina en combinación con amoníaco.

La más preferida es la etilendiamina, sólo o en combinación con etanolamina.

5 Cuando se emplea etilendiamina como único agente solubilizante/reductor, es necesario añadir cantidades de la amina en el intervalo de desde 0,1 a 5,0 moles de etilendiamina por mol de plata.

10 Cuando se emplean etilendiamina y etanolamina conjuntamente como agente solubilizante/reductor, es adecuado emplear de 0,1 a 3,0 moles de etilendiamina por mol de plata, y de 0,1 a 2,0 moles de etanolamina por mol de plata.

15 Cuando se emplean etilendiamina o etanolamina con amoníaco, es útil en general añadir al menos aproximadamente dos moles de amoníaco por mol de plata, y es muy adecuado añadir de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 moles de amoníaco por mol de plata. Es adecuado que la cantidad de etilendiamina o etanolamina empleada sea de 0,1 a 2,0 moles por mol de plata.

20 Como ya se ha indicado, es esencial que haya presentes sólo ciertas cantidades controladas de metales alcalinos superiores de la invención, siendo estas cantidades función del área superficial del soporte del catalizador. Estas cantidades se obtienen, o bien por adición  
25 controlada de metal alcalino al soporte en la primera etapa

de impregnación, o por extracción controlada del metal alcalino en exceso del soporte del catalizador impregnado, bien antes o después de la etapa de impregnación de plata.

5 El tratamiento térmico de la operación (d) puede efectuarse a una temperatura de desde 100 a 500°C, preferiblemente hasta 375°C, y más preferiblemente desde 125° a 325°C, durante el tiempo requerido, típicamente de 0,5 a 8 horas, para descomponer la sal de plata y formar el depósito en partículas adherentes de plata metálica sobre  
10 las superficies. Las temperaturas inferiores no descomponen adecuadamente la sal de plata y han de evitarse. Puede emplearse más de una temperatura.

Los catalizadores de plata activados con metales alcalinos superiores han demostrado ser catalizadores  
15 particularmente selectivos en la oxidación directa de etileno con oxígeno molecular a óxido de etileno. Las condiciones para efectuar esta reacción de oxidación en presencia de los catalizadores de plata de la presente invención comprenden, en líneas generales, las descritas en la técnica anterior. Esto es aplicable, por ejemplo, a las adecuadas temperaturas, presiones, tiempos de permanencia, mate-  
20 riales diluyentes tales como el nitrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua, argón, metano u otros hidrocarburos saturados, la presencia o ausencia de agentes moderadores  
25 para controlar la acción catalítica, por ejemplo 1,2-dicloro-

roetano, cloruro de vinilo o compuestos polifenólicos clo-  
rados, la conveniencia de emplear operaciones de recircu-  
lación o de aplicar conversiones sucesivas en diferentes  
reactores para aumentar los rendimientos de óxido de eti-  
5 leno, y cualquier otra condición especial que pueda selec-  
cionarse en procedimientos de preparación de óxido de eti-  
leno. Generalmente se emplean presiones en el intervalo de  
desde aproximadamente la atmosférica hasta aproximadamente  
35 barías absolutas. Sin embargo, pueden emplearse presio-  
10 nes más elevadas dentro del objeto de la invención. El oxí-  
geno molecular empleado como reaccionante se obtiene de las  
fuentes convencionales. La carga de oxígeno adecuada puede  
constar esencialmente de oxígeno relativamente puro, una  
corriente de oxígeno concentrada que comprende oxígeno en  
15 cantidades principales con menores cantidades de uno o más  
diluyentes, tales como nitrógeno, argón, etc., o bien otra  
corriente que contenga oxígeno, tal como aire. El empleo  
de los nuevos catalizadores de plata de la presente inven-  
ción en las reacciones de oxidación de etileno no está li-  
20 mitado en modo alguno al empleo de condiciones específicas  
entre las que se sabe que con efectivas.

En una aplicación preferida de los cataliza-  
dores de plata de la invención, se produce óxido de etileno  
cuando un gas que contiene oxígeno, de no menos de aproxima-  
25 damente 95% de oxígeno, se pone en contacto con etileno en

presencia de los catalizadores de la presente invención, a una temperatura en el intervalo de desde 210°C a 285°C, y preferiblemente 225°C a 270°C.

5 El óxido de etileno resultante se separa y se recupera a partir de los productos de reacción por métodos convencionales conocidos y empleados en la técnica. El empleo de los catalizadores de plata de la invención en procedimientos de producción de óxido de etileno, da selectividades globales más altas de oxidación de etileno a óxido de etileno, a una conversión de etileno dada, que las que son posibles con catalizadores convencionales.

10 Aunque no se comprende claramente la razón de estas selectividades superiores observadas con los catalizadores de esta invención, los experimentos han indicado que los catalizadores de plata convencionales (que no contienen metales alcalinos superiores) hacen que el óxido de etileno experimente una combustión después de su formación, mientras que los catalizadores de plata que contienen metales alcalinos superiores según esta invención no causan una combustión tan importante del óxido de etileno.

15 La invención se ilustra además por medio de los Ejemplos siguientes.

20  
25

EJEMPLO I

Se preparó una serie de catalizadores usando soportes de alúmina con diferentes áreas superficiales. Las propiedades físicas de estos soportes se muestran en la tabla I.

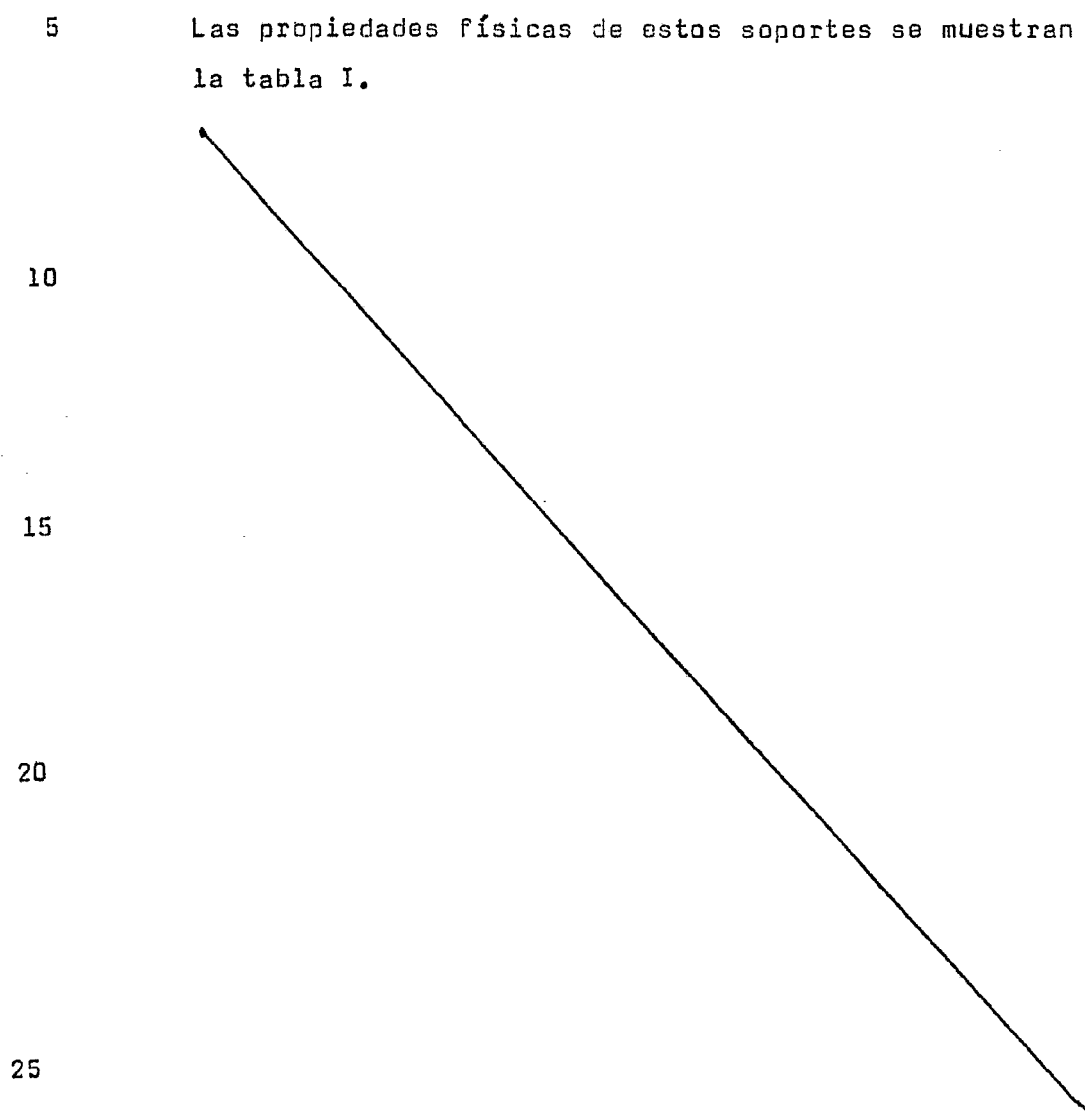


TABLA I

<u>Soporte del catalizador</u>		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
	Marca de fábrica	-	Carborun dum SAHT 96	Norton Company LA-4102	Girdler	Péchi ney SRS 6
5	Area superficial, m <sup>2</sup> /g	0,19	0,51	1,07	1,32	6,55
	Forma de las partículas	anillos 8 mm	esferas 5 mm diám.	cilindros 5 mm diám.	anillos 15 mm diám.	esferas 2 a 5 mm diám.
10	Contenido de sodio, % peso	0,02	0,13	0,24	0,40	0,52
	Contenido de zinc, % peso	-	-	0,24	0,23	-
15	Contenido de sílice, % peso	0,26	2,37	0,15	0,28	2,5
	Contenido de hierro, % peso	0,09	0,45	0,04	0,03	0,05
20	Trazas de metales distintos de Na, Zn, Si y Fe, % peso de óxidos	0,33	0,85	0,25	0,3	0,3
	Porosidad aparente (^), % volumen	24	50	25	25	40
25	Diámetro medio de poros, micras	3,9	2	0,8	0,6	0,25
	El 80% de los poros tenían diámetros en el intervalo de (micras)	1,5-15	0,3-10	0,4-1,2	0,2-1,6	0,1-0,9
	Volumen de poros ("). ml/g	0,23		0,25	0,22	0,45

(^) por adsorción de agua

(") determinado por medio del porosímetro de mercurio

Se prepararon catalizadores denominados A-1, A-2,....., B-1, etc, según esta invención, es decir por deposición secuencial (en serie) del metal alcalino y la plata. Los catalizadores denominados NA-0, NB-0, ..  
5 ....., NI-0, etc no eran según la invención, porque no contenían metal alcalino. Los catalizadores denominados NA-1, NA-2,....., NB-1, etc, tampoco eran según esta invención, ya que la deposición del metal alcalino y la de la plata se hicieron simultáneamente.

10 Para ilustrar la preparación de catalizadores según esta invención, se explica a continuación la preparación de catalizadores hechos con el soporte C. Los otros catalizadores según la invención se prepararon de modo similar.

15 Una cantidad de 30 g de soporte C que tenía un área superficial de  $1,07 \text{ m}^2/\text{g}$ , se impregnó primero, bajo una presión de 0,04 barías abs. en un evaporador giratorio, con 8,5 ml de una disolución acuosa que contenía 3 mg de hidróxido de cesio por ml de disolución. El soporte  
20 impregnado se secó calentándolo durante 30 min. a  $110^\circ\text{C}$  y después durante dos horas a  $150^\circ\text{C}$  en una corriente de nitrógeno.

25 El soporte se impregnó después con una disolución acuosa de sal de plata. Esta disolución se preparó por medio de la técnica siguiente. 6 gramos de nitrato

de plata anhidro y 3,3 gramos de oxalato de potasio ( $K_2C_2O_4 \cdot 1 H_2O$ ) se disolvieron por separado en cantidades de 100 ml de agua. Las disoluciones obtenidas se mezclaron y se calentaron sobre un baño de vapor. Se centrifugó  
5 el precipitado de oxalato de plata y se decantó el líquido que sobrenadaba. Después, el precipitado se lavó cinco veces con 100 ml de agua destilada caliente (60-  
-90°C). El precipitado se disolvió después en 10 ml de una mezcla que constaba de 75,5 en vol. de 1,2-diaminoetano y 25,5 en vol., enfriándose la mezcla en hielo. Después  
10 se impregnó consecutivamente una cantidad de 30 gramos del soporte que contenía cesio, a una presión de 0,04 barías abs. en un evaporador giratorio, con 8,5 ml del último líquido, se calentó por cambio indirecto de calor  
15 con agua caliente hasta una temperatura de 60°C con rotación, también a 0,04 barías abs., para eliminar parcialmente el disolvente, se vertió sobre un papel de filtro grande, y se agitó suavemente para eliminar cualquier exceso de humedad, se calentó en una corriente de nitrógeno  
20 durante un período de dos horas hasta que se alcanzó una temperatura de 300°C, y se mantuvo a 300°C durante dos horas más. El catalizador se enfrió después a temperatura ambiente. El contenido de plata del catalizador era de  
25 7,85 en peso. El contenido de cesio alcanzaba a 3,35 meq-g por kg de catalizador. El examen del catalizador

con un microscopio electrónico reveló que la plata se había depositado sobre el soporte en forma de partículas discretas con un diámetro uniforme de desde 0,05 a 0,3 micras (500 a 3000 angstroms). Las partículas de plata estaban  
5 uniformemente separadas sobre la superficie del soporte.

Para preparar la serie de catalizadores NA-0,....., NI-0 que no contenían ningún metal alcalino, se omitió la primera etapa de impregnación con la disolución de hidróxido de cesio descrita anteriormente, siendo sustancialmente iguales las etapas posteriores.  
10

Para preparar la serie de catalizadores NA-1, NA-2,....., NB-5 que no son según la invención, se omitió también la primera etapa de impregnación con el hidróxido de cesio descrita anteriormente. Las etapas siguientes se efectuaron de manera sustancialmente similar, excepto en que se añadió hidróxido de cesio a la disolución de plata-etilendiamina-agua, en cantidades suficientes para dar el contenido deseado de metal alcalino en el producto de catalizador final.  
15

Los catalizadores preparados anteriormente se sometieron a ensayo comparativo en la producción de óxido de etileno. El reactor constaba de un tubo con un diámetro interior de 5 mm, y en todos los experimentos se llenó en una longitud de 12 cm con partículas de catalizador, cuyas dimensiones estaban en el intervalo de en-  
20  
25

entre 0,4 y 0,8 mm. Estas partículas de catalizador se obtuvieron triturando las partículas de catalizador preparadas como se ha descrito anteriormente.

Una mezcla que contenía oxígeno y etileno se hizo pasar a través del lecho de catalizador, en presencia de una pequeña cantidad de cloruro de vinilo como moderador, en las condiciones siguientes:

Presión .....	14,5 barías abs.
Velocidad espacial .....	3300 h <sup>-1</sup>
Etileno en el material de alimentación...	30 moles %
Oxígeno en el material de alimentación...	8,5 moles %
Nitrógeno en el material de alimentación.....	61,5 moles %
concentración de moderador, partes de cloruro de vinilo por millón de partes de material de alimentación (en vol.).....	10

La temperatura de reacción se ajustó para dar una conversión de oxígeno de 52%, y se determinó la selectividad para óxido de etileno. La selectividad para óxido de etileno, expresada como tanto por ciento, se define como el número de moles de óxido de etileno formado de cada 100 moles de etileno convertido. Los resultados de los experimentos antes descritos se muestran en las Tablas II

a VI. Como puede observarse en estas tablas, a las áreas menores de soporte usadas el método de deposición en serie de esta invención dió resultados similares al método de deposición simultánea. Sin embargo, con los soportes de área superficial superior, más deseables, la técnica de esta invención produce un catalizador muy superior a los no producidos según esta invención.

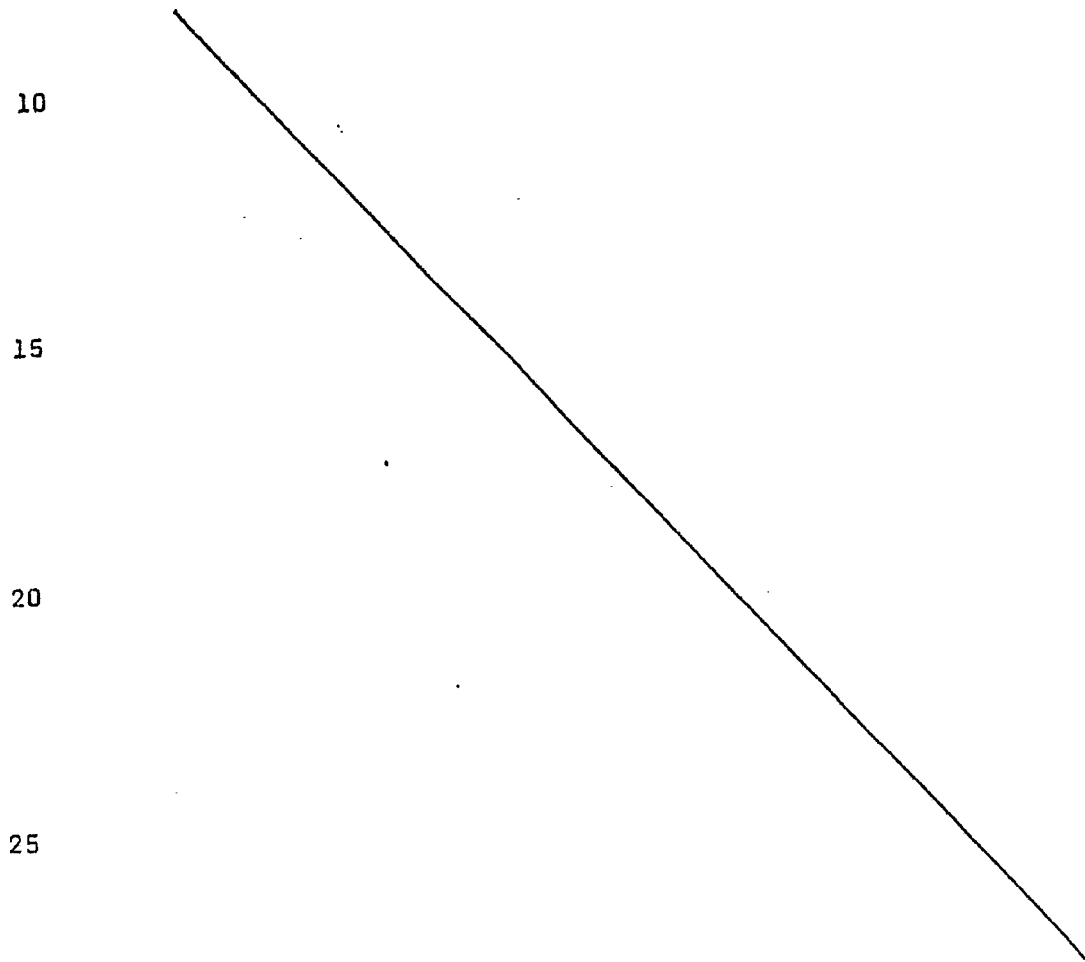


TABLA II

Catalizador preparado con soportes que tienen áreas superficiales de 0,19 m<sup>2</sup>/g

5	Cat.	Contenido de plata	<u>Contenido de cesio</u> meq-g/kg ppm peso		Temp. reac tor para lo grar 52% de conversión de O <sub>2</sub> , °C	Selectividad de oxidación a óxido de etileno, %
	A-1')	7,0	0,86	114	259	79,9
10	A-2	7,6	1,01	134	255	80,3
	A-3	7,9	1,11	148	259	80,7
	A-4	7,6	1,49	198	265	79,8
	A-5	8,2	1,65	220	261	79,0
	NA-0	7,8	0	0	251	69,5
15	NA-1	8,3	0,77	103	254	80,3
	NA-2	8,3	1,08	143	258	80,6
	NA-3	7,7	1,25	166	263	80,2
	NA-4	7,8	1,64	218	264	79,7
	NA-5	8,0	1,89	252	295	76,1

20

(') A-1, A-2,....., B-1, etc., son catalizadores preparados de acuerdo con esta invención.

NA-0, NB-0, etc, son catalizadores no de acuerdo con esta invención y sin adición de metal alcalino.

25

NA-1, NA-2,....., NB-1, etc, son catalizadores no de acuerdo con esta invención, y preparados por deposición simultánea de metal alcalino con la plata.

TABLA III

Catalizador preparado con soportes que tienen áreas superficiales de 0,51 m<sup>2</sup>/g

5	Cat.	Contenido de plata	<u>Contenido de cesio</u> meq-g/kg ppm peso		Temp. reac tor para lo grar 52% de conversión de O <sub>2</sub> , °C	Selectividad de oxidación a óxido de etileno, %
10						
	B-1')	7,7	0,89	118	254	74,5
	B-2	7,9	1,53	204	252	77,8
	B-3	7,7	2,79	371	258	78,2
	B-4	7,5	3,77	502	259	76,5
15	B-5	7,9	5,50	732	> 300	70,4
	NB-0	7,7	0	0	251	71,0
	NB-1	7,1	2,64	351	261	77,6
	NB-2	7,4	3,78	503	274	76,1
	NB-3	8,0	5,47	728	> 300	64

') Véase nota al pie de la Tabla II

25

TABLA IV

Catalizador preparado con soportes que tienen áreas superficiales de 1,07 m<sup>2</sup>/g

5	Cat.	Contenido de plata	<u>Contenido de cesio</u>		Temp. reac tor para lo grar 52% de conversión de O <sub>2</sub> , °C	Selectividad de oxidación a óxido de etileno, %
			meq-g/kg	ppm peso		
10	C-1 <sup>h</sup> )	8,4	1,56	208	237	77,7
	C-2	8,8	3,52	468	249	78,4
	C-3	10,7	6,03	802	255	79,5
	C-4	8,7	6,59	877	256	77,5
	C-5	10,6	7,95	1058	268	76,4
15	NC-0	8,0	0	0	260	71,9
	NC-1	8,0	1,87	249	251	75,1
	NC-2	8,0	3,11	430	260	75,9
	NC-3	8,4	4,08	543	252	76,2
	NC-4	9,2	4,80	639	257	74,7
20	NC-5	8,0	5,43	722	320	67,8

\*) Véase nota al pie de la Tabla II

25

TABLA V

Catalizador preparado con soportes que tienen áreas superficiales de 1,32 m<sup>2</sup>/g

5	Cat.	Contenido de plata	<u>Contenido de cesio</u> meq-g/kg	ppm peso	Temp. reac tor para lo grar 52% de conversión de O <sub>2</sub> , °C	Selectividad de oxidación a óxido de etileno, %
10	D-1')	6,6	4,19	557	260	67,0
	D-2	6,0	6,35	844	265	73,2
	D-3	6,9	7,69	1024	264	75,4
	D-4	7,2	9,56	1272	261	74,3
15	ND-0	5,4	0	0	257	66,0
	ND-1	5,4	4,08	543	293	65,6
	ND-2	5,4	4,69	624	289	63,2

20      ' ) Véase nota al pie de la Tabla II

25

TABLA VI

Catalizador preparado con soportes que tienen áreas superficiales de 6,55 m<sup>2</sup>/g

5	Cat.	Contenido de plata	<u>Contenido de cesio</u> meq-g/kg    ppm peso		Temp. reac tor para lo grar 52% de conversión de O <sub>2</sub> , °C	Selectividad de oxidación a óxido de etileno, %
10	E-1 <sup>*)</sup>	11,5	25,7	3420	207	73,3
	E-2	11,0	35,3	4690	205	75,4
	E-3	11,2	39,5	5250	205	75,1
	NE-0	9,4	0	0	220	50,0
15	NE-1	11,9	42,3	5621	277	42,4

\*) Véase nota al pie de la Tabla II

20                                    Los resultados antes citados se representan  
también en el gráfico adjunto, en el que los contenidos de  
cesio de los catalizadores, en ppm, se representan en el  
eje horizontal, y las selectividades para óxido de etileno,  
en %, en el eje vertical. Las selectividades de los catali-  
25                                    zadores hechos a partir de las cinco alúminas diferentes

citadas en la Tabla I se indican en el gráfico con cinco símbolos diferentes. Las cinco líneas basadas en cada conjunto de símbolos representan la selectividad en función del contenido de cesio, para el área superficial indicada cerca de cada línea. Las cuatro líneas de las áreas superficiales 0,19, 0,51, 1,07 y 1,32 m<sup>2</sup>/g se basan en las escalas izquierda e inferior, mientras que la línea del área superficial 6,55 m<sup>2</sup>/g se basa en las escalas izquierda y superior. Las flechas verticales que señalan a cada una de las cinco curvas indican el contenido óptimo de cesio de cada uno de los cuatro catalizadores. Estos contenidos óptimos de cesio se indican en la Tabla VII.

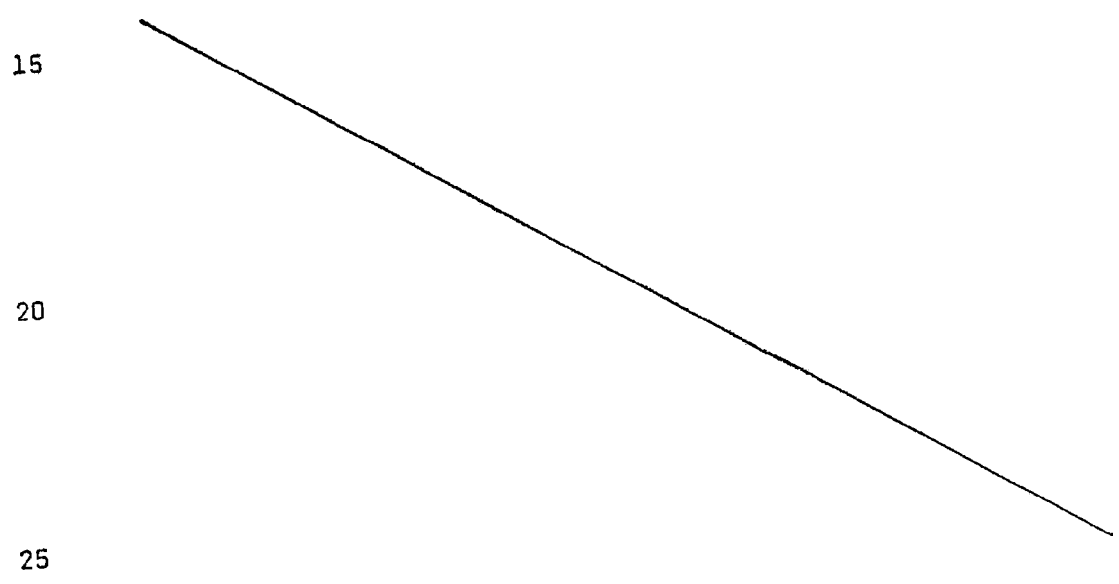


TABLA VII

5	Area superficial de la alúmina, m <sup>2</sup> /g	Contenido óp- timo de cesio, meq-g/kg	Selectividad al contenido óptimo de cesio, %	Contenido óptimo de cesio dividido por el área super- ficial (meq-g/kg)/(m <sup>2</sup> /g)
	0,19	1,12	80,7	5,9
	0,51	2,26	78,4	4,5
10	1,07	6,02	79,5	5,6
	1,32	8,13	75,5	6,1
	6,55	35,7	75,4	5,4

15 EJEMPLO II

Se prepararon catalizadores según esta invención, que contenían cantidades variables de potasio como componente de metal alcalino superior, usando los materiales de alimenta-  
 20 ción y las técnicas generales de preparación del Ejemplo I. En lugar de añadir cesio a la primera disolución de impregnación, se añadió potasio en forma de hidróxido de potasio. Las composiciones de catalizador así preparadas, se sometieron a ensayo como catalizadores para óxido de etileno, usando el aparato y  
 25 la técnica del Ejemplo I. Las composiciones de estos catalizado-

res, juntamente con los resultados, se dan en la Tabla VIII.

TABLA VIII

5

Catalizador preparado con soportes que tienen un área superficial de 0,19 m<sup>2</sup>/g.

10

Catalizador	Contenido de plata	Contenido meq-g/kg	Contenido de potasio ppm en peso	Temp. del reactor para lograr 52% de conversión de O <sub>2</sub> , °C	Selectividad de oxidación a óxido de etileno, %
F-1 (*)	7,8	1,74	68	256	79,8
NF-0	7,8	0	0	251	69,5

15

(\*) Véase nota al pie de la Tabla II.

20

EJEMPLO III

25

Se prepararon catalizadores según esta invención, que contenían proporciones variables de rubidio como componente de metal alcalino superior, usando los materiales de alimentación

y las técnicas generales de preparación del Ejemplo I. En lugar de añadir hidróxido de cesio a la primera disolución de impregnación, se añadió rubidio en forma de hidróxido de rubidio. Las composiciones de catalizador así preparadas se sometieron a ensayo como catalizadores para óxido de etileno, usando el aparato y la técnica del Ejemplo I. Las composiciones de los catalizadores, juntamente con los resultados, se dan en la Tabla IX.

TABLA IX

Catalizador preparado con soportes que tienen áreas superficiales de 0,19 m<sup>2</sup>/g

Catalizador	Contenido de plata	<u>Contenido de rubidio</u> meq-g/kg	ppm peso	Temp. reactor para lograr 52% de conversión de O <sub>2</sub> , °C	Selectividad para la oxidación de etileno, %
-------------	--------------------	---	----------	--	--

G-1 (*)	7,8	1,06	90	252	76,7
NG-0	7,8	0	0	251	69,5

(\*) Véase nota al pie de la tabla II

#### EJEMPLO IV

Se preparó una serie de catalizadores del mismo modo que el descrito en el Ejemplo I, a partir de los soportes B, C, D y E enumerados en la Tabla I, pero usando nitrato de cesio en lugar de hidróxido de cesio. Los catalizadores A, F, K y P que no contenían cesio se incluyeron en la Tabla X con fines comparativos. Los catalizadores tenían las propiedades indicadas en la Tabla X. Los catalizadores preparados se sometieron a ensayos comparativos en la producción de óxido de etileno en lechos fijos. El reactor constaba de un tubo con un diámetro interior de 5 mm, y en todos los experimentos se llenó, en una longitud de 16 cm, con partículas de catalizador cuyas mayores dimensiones estaban comprendidas entre 0,4 y 0,8 mm.

Una mezcla que contenía oxígeno y etileno se hizo pasar a través del lecho de catalizador en presencia de una pequeña proporción de 1,2-dicloroetano como moderador, en las condiciones siguientes:

25

Presión..... 14,5 barías abs.  
 Velocidad espacial.....  $3000 \text{ h}^{-1}$   
 Etileno en el mat. de alimentación.. 30 moles %  
 Oxígeno en el mat. de alimentación.. 7,8 moles %  
 5 Nitrógeno en el mat. de alimenta-  
 ción..... 62,2 moles %  
 Concentración de moderador, partes  
 de cloro por millón de partes de  
 mat. de alimentación en peso..... 1,5

10 La temperatura de reacción se ajustó para  
 dar una conversión de oxígeno de 40%, y se determinó la  
 selectividad para óxido de etileno. Los valores de  $S_{40}$  y  
 $T_{40}$  así obtenidos se presentan en la Tabla X, juntamente  
 con el número de horas de funcionamiento transcurridas has-  
 15 ta el momento de la determinación.

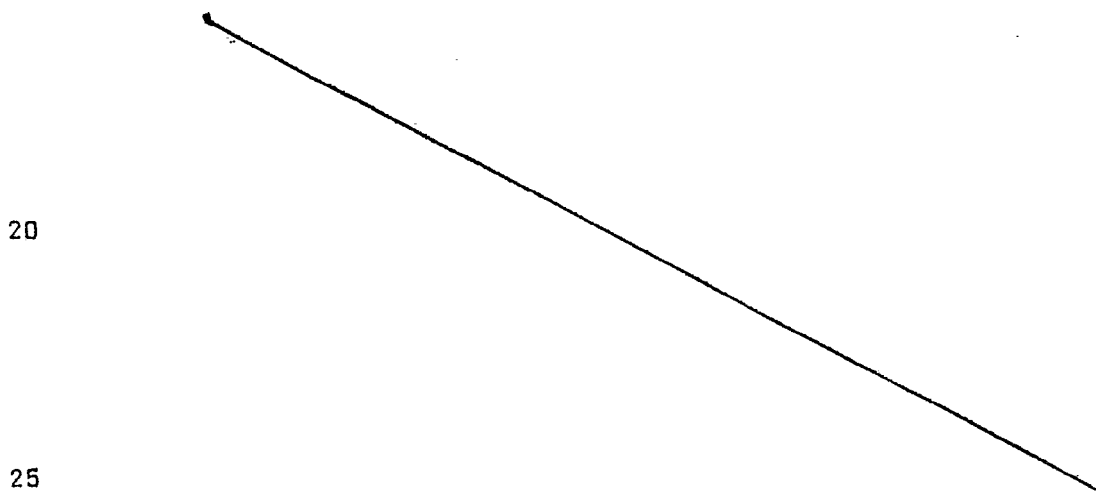


TABLA X

Exp. No.	Cat.	Area superficial de la alúmina, m <sup>2</sup> /g	Contenido de plata, % en peso	Contenido de cesio de cat. mat-g/kg	Contenido diámetro de las partículas de plata, micras	S <sub>40</sub> , %	T <sub>40</sub> , °C	Horas de experimento
1	A	0,51	12,8	0	0,1-0,4	76,3	214	100
2	B	0,51	12,1	0,72	0,05-0,5	78,7	220	95
3	C <sup>(*)</sup>	0,51	9,4	1,07	0,1-0,6	79,0	235	120
4	D <sup>(*)</sup>	0,51	11,0	1,24	0,1-0,6	79,0	235	120
5	E	0,51	9,6	1,30	0,05-0,4	79,0	222 <sup>(*)</sup>	65
6	F	1,07	9,7	0	0,1-0,4	75,4	210	40
7	G	1,07	8,5	0,32	0,05-0,3	75,9	210	115
8	H	1,07	8,4	0,68	0,1-0,3	76,3	209	117
9	I	1,07	9,0	2,21	0,1-0,4	80,6	209	75
10	J	1,07	7,8	3,35	0,05-0,3	80,5	220	103
11	K	1,32	8,0	0	0,05-0,2	79,7	228	260
12	L	1,32	9,5	1,07	0,05-0,2	79,3	211 <sup>(*)</sup>	60
13	M	1,32	7,5	2,19	0,05-0,3	73,9	205	85
14	N	1,32	7,8	2,26	0,05-0,3	75,6	212	150
15	O	1,32	7,3	2,49	0,05-0,3	76,8	215	145
16	P	6,55	9,4	0	0,05-0,3	77,1	208	50
17	Q	6,55	8,5	15	0,05-0,3	77,5	223	116
18	R	6,55	8,7	21	0,05-0,2	77,5	222	215
15	Q	1,32	7,3	2,49	0,05-0,3	77,5	227	167
16	P	6,55	9,4	0	0,05-0,3	50	215	30
17	Q	6,55	8,5	15	0,05-0,3	74,8	200	90
18	R	6,55	8,7	21	0,05-0,2	77,6	191	30

(\*) En este caso se usó una cantidad de 3 ppm en lugar de 1,5 ppm

de 1,2-dicloro-etano, y la temperatura se corrigió de 1,5 a 3 ppm

(<sup>o</sup>) Este catalizador se preparó por medio de una sola impregnación simultánea, y se calentó en aire a 300°C

POOR QUALITY

TABLA X

Exp. No.	Cat.	Area superficial de la alúmina, m <sup>2</sup> /g	Contenido de plata, % en peso	Contenido de cesio de cat. mat-g/kg	diámetro de las partículas de plata, micras	S <sub>40'</sub> %
1	A	0,51	12,8	0	0,1-0,4	76,3
2	B	0,51	12,1	0,72	0,05-0,5	78,7
3	C <sup>)</sup>	0,51	9,4	1,07	0,1-0,6	79,0
4	D <sup>)</sup>	0,51	11,0	1,24	0,1-0,6	79,0
5	E	0,51	9,6	1,30	0,05-0,4	79,0
6	F	1,07	9,7	0	0,1-0,4	75,4
7	G	1,07	8,5	0,32	0,05-0,3	75,9
8	H	1,07	8,4	0,68	0,1-0,3	76,3
9	I	1,07	9,0	2,21	0,1-0,4	80,6
						80,5
						79,7
10	J	1,07	7,8	3,35	0,05-0,3	79,3
11	K	1,32	8,0	0	0,05-0,2	73,9
12	L	1,32	9,5	1,07	0,05-0,2	75,6
13	M	1,32	7,5	2,19	0,05-0,3	76,8
14	N	1,32	7,8	2,26	0,05-0,3	77,1
						77,5
						77,5
15	O	1,32	7,3	2,49	0,05-0,3	77,5
16	P	6,55	9,4	0	0,05-0,3	50
17	Q	6,55	8,5	15	0,05-0,3	74,8
18	R	6,55	8,7	21	0,05-0,2	77,6

(\*) En este caso se usó una cantidad de 3 ppm en lugar de 1,5 ppm de 1,2-dicloro-etano, y la temperatura se corrigió de 1,5 a 3 ppm

(<sup>)</sup> Este catalizador se preparó por medio de una sola impregnación simultánea, y se calentó en aire a 300°C

diámetro de las partículas de lata, micras	S <sub>40</sub> , %	T <sub>40</sub> , °C	Horas de experimento
,1-0,4	76,3	214	100
05-0,5	78,7	220	95
0,1-0,6	79,0	235	120
0,1-0,6	79,0	235	120
,05-0,4	79,0	222 <sup>x</sup> )	65
0,1-0,4	75,4	210	40
,05-0,3	75,9	210	115
0,1-0,3	76,3	209	117
0,1-0,4	80,6	209	75
	80,5	220	103
	79,7	228	260
,05-0,3	79,3	211 <sup>x</sup> )	60
,05-0,2	73,9	205	85
,05-0,2	75,6	212	150
,05-0,3	76,8	215	145
,05-0,3	77,1	208	50
	77,5	223	116
	77,5	222	215
,05-0,3	77,5	227	167
,05-0,3	50	215	30
,05-0,3	74,8	200	90
,05-0,2	77,6	191	30

ar de 1,5 ppm

ió de 1,5 a 3 ppm

la impregnación

Experimentos realizados no de acuerdo con la presente invención.

Serie A:

5

10

15

20

25

Se prepararon catalizadores que contengan cantidades variables de litio, un metal alcalino no comprendido en el objeto de esta invención, usando los materiales de alimentación y las técnicas generales de preparación del Ejemplo I. En lugar de añadir hidróxido de cesio a la primera disolución de impregnación, se añadió litio en forma de hidróxido de litio. Las composiciones de catalizador así preparadas se sometieron a ensayo como catalizador para óxido de etileno, usando el aparato y la técnica del Ejemplo I. En la Tabla XI se dan la composición de estos catalizadores, y los resultados.

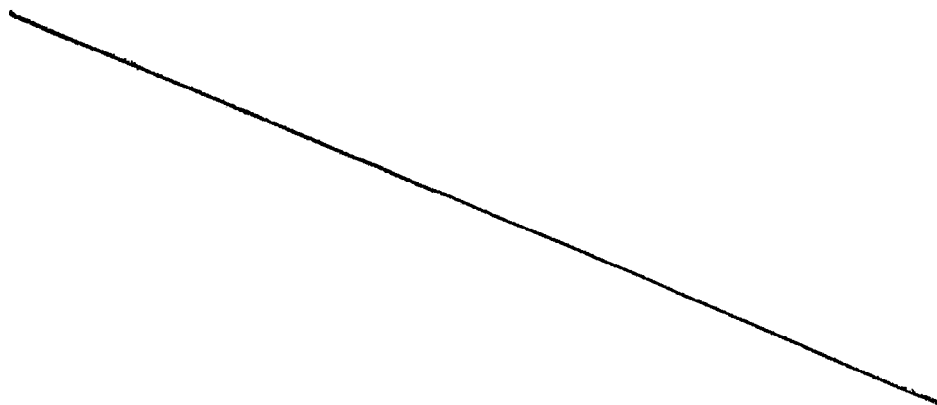


TABLA XI

Catalizador de litio preparado con soportes que tienen áreas superficiales de  $0,19 \text{ m}^2/\text{g}$

Catalizador	Contenido de plata	<u>Contenido de litio</u> meq-g/kg	ppm peso	Temp. del reac tor para alcan zar 52% de con versión de $\text{O}_2$ , °C	Selectividad de oxidación a óxido de etileno, %
NH-0 (*)	7,8	0	0	251	69,5
NH-1	6,9	28	200	250	73,5
NH-2	6,9	56	390	250	72,4
NH-3	6,9	72	500	252	72,8

(\*) Véase nota al pie de la tabla II

Serie B

Se prepararon catalizadores que contenían cantidades variables de sodio, un metal alcalino no comprendido en el objeto de esta invención, usando los materiales de alimentación y las técnicas generales de preparación del Ejemplo I. En lugar de añadir hidróxido de cesio a la primera disolución de impregnación, se añadió sodio en forma de hidróxido de sodio.

5 Las composiciones de catalizador así preparadas se sometieron a ensayo como catalizadores para óxido de etileno usando el aparato y las técnicas del ejemplo I. La composición de estos catalizadores, junto con los resultados, se dan en la Tabla XII que sigue:

TABLA XII

10 Catalizador de sodio preparado con soportes que tienen áreas superficiales de  $0,19 \text{ m}^2/\text{g}$

15	Catalizador	Contenido de plata	Contenido de sodio meq-g/kg	Contenido de sodio ppm peso	Temp. del reactor para lograr 52% de conversión de $\text{O}_2$ , °C	Selectividad de oxidación a etileno, %
	NI-0	7,8	0	0	251	69,5
	NI-1	7,1	1,22	28	252	72,3
	NI-2	7,1	2,17	50	251	74,1
20	NI-3	7,1	3,22	74	249	75,7
	NI-4	7,1	3,57	82	254	75,5
	NI-5	7,1	4,39	101	254	75,5

25

- REIVINDICACIONES -

5

Los puntos de invención propia y nueva,  
10 que se 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:

15 1ª.- Un procedimiento para la obtención  
de óxido de etileno, haciendo reaccionar etileno en fa-  
se vapor con oxígeno molecular en condiciones de forma-  
ción de óxido de etileno, caracterizado porque la reac-  
ción se efectúa en presencia de un catalizador de pla-  
ta, que ha sido preparado por un procedimiento que com-  
prende las etapas siguientes: (a) impregnar un soporte  
20 refractario poroso, que tiene un área superficial de  
desde 0,03 m<sup>2</sup>/g a 10 m<sup>2</sup>/g, con una disolución de un com-  
puesto de un metal alcalino que tiene un número atómico  
de 19 a 55, en una concentración tal que se obtiene en  
el catalizador final, opcionalmente tras la extracción  
25 con un disolvente después de la etapa (b) o la (c) que

se indican más adelante, un contenido de desde 0,25 a 16 miliequivalentes-gramo del metal alcalino por kilogramo de catalizador total por cada metro cuadrado de área superficial del soporte por gramo de soporte del catalizador ((meq-g/kg)/(m<sup>2</sup>/g)); (b) secar al menos parcialmente el soporte impregnado de la operación (a); (c) poner en contacto el producto de la etapa (b) con una fase líquida que contiene un compuesto de plata disuelto o una suspensión de partículas de plata o de un compuesto de plata, en una cantidad suficiente para depositar de 1 a 25 por ciento en peso de plata, basado en el catalizador total, sobre la superficie del soporte, y (d) tratar térmicamente el producto de la etapa (c) para convertir el compuesto de plata en plata metálica.

15                    2a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que el contenido de metal alcalino en el catalizador final está en el intervalo de 0,25 a 14 (meq-g/kg)/(m<sup>2</sup>/g).

20                    3a.- Un procedimiento según la reivindicación 2a, en el que el contenido de metal alcalino en el catalizador final está en el intervalo de 0,5 a 14 (meq-g/kg)/(m<sup>2</sup>/g).

25                    4a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de metal alcalino en el catalizador final está

comprendido entre 1 y 9 miliequivalentes-gramo por kilogramo de catalizador total, por cada metro cuadrado de área superficial por gramo de soporte del catalizador.

5 5a.- Un procedimiento según la reivindicación 4a, en el que el contenido de metal alcalino en el catalizador final está comprendido entre 2 y 8 miliequivalentes-gramo por kilogramo de catalizador total, por cada metro cuadrado de área superficial por gramo de soporte del catalizador.

10 6a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que el metal alcalino es cesio.

15 7a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que el soporte refractario poroso comprende alúmina alfa.

8a.- Un procedimiento según la reivindicación 7a, en el que el área superficial del soporte está comprendida en el intervalo de desde 0,1 a 7 m<sup>2</sup>/g.

20 9a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tratamiento térmico de la etapa (d) se efectúa en presencia de un agente reductor.

25 10a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador contiene de 2 a 20 por ciento en peso de pla-

ta.

11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que el catalizador contiene de 4 a 16 por ciento en peso de plata.

5 12ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el etileno y el oxígeno molecular se hacen reaccionar a una temperatura en el intervalo de 210°C a 285°C en presencia de un lecho fijo del catalizador de plata.

10 13ª.- Un procedimiento para la obtención de óxido de etileno.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

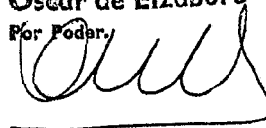
15 Esta Memoria consta de cincuenta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 06.MAY.1976

20

P.A.

**Oscar de Elzaburu**  
Por Poder.



25

23.4.76

- 50 -

EAS.-

