



ESPAÑA

10	ES	11 21	NUMERO 455.720	10	A 1
		22	FECHA DE PRESENTACION 8-Febrero-1,977		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:			32 FECHA			33 PAIS		
31 NUMERO			14-2-1.976			Republica Federal Alemana		
p 26 05 997.6								
47 FECHA DE PUBLICIDAD			51 CLASIFICACION INTERNACIONAL			52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
			C 07 D					
64 TITULO DE LA INVENCION								
"PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA SELECTIVIDAD EN LA OBTENCION DE OXIDO DE ETILENO"								
71 SOLICITANTE (S)								
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE								
5250 Frankfurt/Main 66 Republica Federal Alemana								
72 INVENTOR (ES)								
1) Dr. Albert Henken 1) o 3), de nacionalidad alemana han cedi-								
2) Dr. Christian Wendrey do sus derechos a la solicitante por Con-								
3) Dr. Manfred Müller venio de 28 de Julio y 9 de Agosto 1976.								
73 TITULAR (ES)								
La misma solicitante								
74 REPRESENTANTE								
D. PABLO AGUDO OBRERON								

15 NOV. 1977

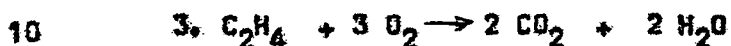
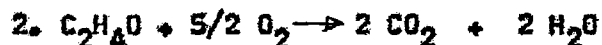
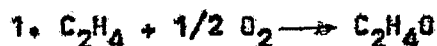
POOR
QUALITY

" PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA SELECTIVIDAD EN LA OBTENCION DE OXIDO DE ETILENO".

Memoria descriptiva

La presente invención se refiere a la mejora del procedimiento para la obtención continua de óxido de etileno mediante oxidación catalítica de etileno.

5 Las reacciones que concurren en estos procedimientos y se desarrollan en contacto pueden describirse mediante las siguientes ecuaciones



La reacción siguiente según ecuación 2 y la reacción secundaria según ecuación 3 perjudican la selectividad de la oxidación de etileno según ecuación 1.

Proporciona rendimientos técnicamente interesantes la oxidación del etileno en catalizadores de plata, que se
15 utilizan por esta razón en gran escala para la obtención de óxido de etileno. Son ya conocidos este tipo de procedimientos. Los crecientes costes de materias primas exigen, no obstante permanentes esfuerzos para mejorar las selectividades y aumentar la rentabilidad ligada a ellos.
20

Interesa de manera primordial la cuestión de si

25 existan diferentes especies de oxígeno adsorbidas en la superficie de la plata y si éstas favorecen en diferente medida la oxidación selectiva del etileno hasta formar el óxido de etileno, o la oxidación total hasta formar dióxido de carbono. Las medidas técnicas relativas a la reacción en orden a influir en el recubrimiento de la superficie pueden provocar un desplazamiento de las selectividades. Así, trabajos que tratan de investigaciones de catalizadores previamente recubiertos, muestran que un tratamiento previo del catalizador de plata con oxígeno puede aumentar considerablemente la selectividad respecto al óxido de etileno. Pero un procedimiento de esta clase es difícil de realizar técnicamente a causa de los períodos de tiempo relativamente grandes que se necesitan para el recubrimiento previo y de la desintegración rápida de las especies intermedias de oxígeno.

40 El procedimiento según la invención para aumentar la selectividad con la oxidación continua de etileno con oxígeno o con gases que contienen oxígeno hasta formar óxido de etileno en catalizadores de plata se caracteriza por el hecho de que mediante la variación periódica de la concentración inicial de etileno u oxígeno o de ambos la reacción se efectúa en condiciones no estacionarias.

45 Por condiciones no estacionarias se entiende en este caso que los parámetros de la reacción (por ejemplo la

concentración, temperatura), en un punto cualquiera elegido, dependen del tiempo en el reactor continuo utilizado para la reacción.

50 Para la realización del procedimiento según la invención se conduce una mezcla gaseosa compuesta de etileno, oxígeno o de gases que contienen oxígeno, eventualmente diluida mediante componentes inertes en esta reacción como nitrógeno o metano, por medio de un reactor que contiene el catalizador de plata. Los catalizadores utilizados en este caso son conocidos y contienen en general 1-25 % de peso de plata, referida al peso total del catalizador, sobre un material soporte como óxido de aluminio, ácido silícico, tierra de infusorios, carbón activo, piedra pómez, óxido de circonio. Se prefiere como soporte $\text{-Al}_2\text{O}_3$. Como activadores pueden utilizarse compuestos de metales alcalinos, especialmente cesio.

55

60

El calor de reacción que se presente en el reactor se puede evacuar por ejemplo mediante enfriamiento exterior. La temperatura de trabajo del reactor oscila generalmente entre 150 y 350°C, preferentemente entre 190° y 280°C; la presión fluctúa generalmente entre 1 y 35 bar.

65

El funcionamiento no estacionario del reactor se consigue preferentemente mediante la conexión y desconexión de la conducción de etileno y/o del oxígeno (función rectangular). A continuación la concentración inicial de la compo

70

nente introducida no estacionariamente (o de las dos compo-
nentes) fluctúa entonces de forma intermitente entre el va-
lor cero y un valor máximo.

75 Pero el funcionamiento no estacionario puede lo-
grarse también mediante cualesquiera otras variaciones perio-
dicas continuas o discontinuas de las concentraciones ini-
ciales, por ejemplo mediante variación sinusoidal o en forma
de diente de sierra. La duración del período que se ha de
elegir depende del tiempo medio de permanencia (cociente del
80 volumen del reactor y de la carga) en el reactor. Oscila
entre 0,5 y 100 veces, preferentemente entre 1 y 20 veces, y
de manera especialmente preferida entre 1 y 10 veces del tie-
po de permanencia medio.

85 Sorprendentemente se ha visto que tanto la vario-
ción de la concentración de etileno como también la de la con-
centración del oxígeno ha producido una mejora de selectivi-
dad, en relación con el óxido de etileno. Según sea la can-
tidad transformada y la duración del período, la selectivi-
dad es superior hasta en un 35 % a la que se obtiene en fun-
90 cionamiento estacionario.

Exemplo comparativo (funcionamiento estacionario)

Una mezcla de gas compuesta del 88% de peso molar
de nitrógeno, del 6% de peso molar de etileno y del 6 % de
peso molar de oxígeno se condujo en una cantidad de 40 cm³/g
95 a través de un tubo de reacción de un diámetro interior de

30 mm y de una longitud de 380 mm sobre 350 g de un catalizador de plata. Este catalizador contenía 10 % de peso de plata sobre un soporte α - Al_2O_3 y se obtuvo de la siguiente manera:

- 100 Un material soporte α - Al_2O_3 , habitual en el comercio, con una superficie espec. de $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ se liberó de metales pesados mediante ebullición con ácido nítrico concentrado. 1.000 g de material soporte se introdujeron en una suspensión de 230 mg de óxido de plata, 150 ml de una solución de lactato de bario acuosa de $5,10^{-3}$ molar y 370 ml de una solución acuosa
- 105 de etilenglicol al 30 %. A continuación se secó la mezcla y se redujo con hidrógeno. A continuación se introdujo nuevamente en una suspensión de la clase mencionada etc, hasta que se obtuvo finalmente el deseado catalizador con un contenido de plata del 10 % de peso.
- 110

La temperatura de reacción durante la obtención del óxido de etileno fue de 200-240°C, la presión alcanzó 1 bar. Con ediciones de etileno comprendidas entre 2 y 20% se obtuvieron selectividades comprendidas entre 45 y 60 % para el óxido de etileno.

115

Ejemplos 1 - 6 (funcionamiento no estacionario)

Por medio de dispositivos de oscilación se produjo una mezcla de gas con una composición temporal media de 88 % de peso molar de nitrógeno, 6 % de peso molar de etileno y 6 % de peso molar de oxígeno. Con esta mezcla se procedió como

120

125 en el ejemplo comparativo, pero en condiciones no estacionarias, es decir la concentración inicial de etileno se varió en forma de una función rectangular entre los valores 0 y 12% de peso molar con varias duraciones de período. En este caso se mantuvo constante la concentración temporal media. Para mantener constante el tiempo de permanencia, se condujo gas de sustitución (nitrógeno) al reactor al desconectarse la conducción de etileno.

130 En este caso se obtuvieron las mejoras de selectividad señaladas en la tabla I en comparación con el funcionamiento estacionario del ejemplo comparativo con cantidades transformadas iguales en cada caso.

135 TABLA 1: Mejora de selectividad (S_{EO}) mediante la variación de la concentración de etileno con diferentes conversiones de etileno (U_E)

Ejemplo	Duración del período [s]	$U_E = 5\%$ $\Delta S_{EO} [\%]$	$U_E = 10\%$ $\Delta S_{EO} [\%]$
1	2	+ 6,8	+ 9,5
2	6	+ 9,7	+ 12,5
140 3	10	+ 12,2	+ 15,9
4	16	+ 21,5	+ 27,7
5	20	+ 25,2	+ 30,7
6	40	+ 23,0	+ 29,6

Ejemplos 7.B (funcionamiento no estacionario):

145 se procedió de forma análoga a los ejemplos 1 - 6, sin embar

go la mezcla del gas comprendió en la media temporal 85 %
de peso molar de nitrógeno, 12% de peso molar de etileno y
3 % de peso molar de oxígeno. Además en esta ocasión se ve-
150 rió la concentración inicial del oxígeno y consecuentemente en
tre los valores 0 y 6 % de peso molar en forma de una función
rectangular. En este caso, análogamente a los ejemplos 1 - 6
se mantuvieron constantes la concentración media temporal del
oxígeno y el tiempo de permanencia. Frente al funcionamiento
estacionario del ejemplo comparativo resultaron las mejores
155 de selectividad señaladas en la tabla 2 con la misma conver-
sión:

TABLA 2a Mejoras de selectividad (ΔS_{CO}) debidas a la va-
riación de la concentración de oxígeno con U_c . 5%.

Ejemplo	Duración del período [s]	S_{CO} [%]
160 7	10	+ 3,0
8	20	+ 14,5

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para aumentar la selectividad en
la oxidación continua de etileno con oxígeno o con gases que
165 contienen oxígeno para formar óxido de etileno en catalizado-
res de plata, que se caracteriza por el hecho de que mediante
la variación periódica de la concentración inicial de etileno
o de oxígeno o de ambos la reacción se efectúa en condiciones
no estacionarias.

170 2). Procedimiento según reivindicación 1, que se caracteriza por el hecho de que la variación periódica se realiza mediante la conexión o desconexión de la conducción de etileno o de oxígeno o de ambos.

175 3). Procedimiento según reivindicación 1, que se caracteriza por el hecho de que la variación periódica tiene como período 0,5 a 100 veces el tiempo de permanencia medio.

4). Procedimiento según reivindicación 3, que se caracteriza por el hecho de que el período alcanza 1 a 20 veces el tiempo de permanencia medio.

180 5). Procedimiento según reivindicación 4, que se caracteriza por el hecho de que el período alcanza 1 a 10 veces el tiempo de permanencia medio.

6). " PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA SELECTIVIDAD EN LA OBTENCION DE ÓXIDO DE ETILENO".

Esta memoria consta de 8 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 8 de febrero de 1977

