



ESPAÑA

14 FEB. 1978 (19) ES

NÚMERO	458500
FECHA DE PRESENTACION	5 MAY. 1977

(10) A 1

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

P.- 65.691

K 239 SPA

(30) PRIORIDADES:		
(31) NÚMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
12129/76 provisional	25-3-76	Gran Bretaña
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	BULGEBISTO, C07D301/10	Nº 457.110
(64) 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)		
Ian Ernest Maxwell		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

P.-65.691

1 Esta invención se refiere a un procedimiento de oxidación, especialmente en un procedimiento de producción de óxido de etileno por oxidación directa de etileno con oxígeno molecular.

5 Es sabido que los catalizadores que comprenden de 1 a 35% en peso de plata sobre un soporte refractario poroso son 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 selectividad de los catalizadores de plata. Las modificaciones han afectado, por ejemplo, a los soportes empleados, al método de producción, a la forma física de la plata sobre el soporte, y a la adición de ciertos aditivos al catalizador.

15 Se ha observado que la selectividad de los catalizadores de plata puede cambiar durante el período inicial de su uso en la fabricación de óxido de etileno. La selectividad de algunos catalizadores aumenta durante este período de funcionamiento, y luego permanece constante durante un largo período de tiempo, mientras que la selectividad de otros catalizadores disminuye gradualmente, y después permanece constante o casi constante. La firma solicitante ha encontrado que este cambio en la actividad inicial se debe fundamentalmente a la estabilización de las partículas de plata presentes en el catalizador, que tiene lugar durante el período inicial de su uso.

20 Es sabido, por la memoria de la patente Británica nº 1.413.251, que la adición de desde 0,00035 a 0,0030 pesos equivalentes-gramo por kilogramo (basado en la totalidad del catalizador) de iones de uno o más de los metales alca

1 linos potasio, rubidio ó cesio, al mismo tiempo que el de
pósito de plata sobre el soporte del catalizador, da como
resultado una mayor selectividad del catalizador obtenido.
Según esta Memoria de patente Británica, el metal alcali-
5 no y la plata se depositan al mismo tiempo sobre el sopor-
te del catalizador, ya que de este modo se obtienen cata-
lizadores que tienen una selectividad óptima (75-81%). --
Del Ejemplo VII de la memoria de patente Británica nº - -
1.413.251 se deduce que cuando se deposita potasio sobre
10 el soporte después de la adición de la plata, el aumento
de selectividad es menor que el obtenido por deposición -
simultánea de plata y metal alcalino. El catalizador de -
plata usado en este ejemplo se preparó impregnando un so-
porte con una disolución de un complejo de oxalato de pla-
15 ta, y calentando después para reducir la sal de plata a -
plata metálica. Este catalizador de plata mostró una se--
lectividad de 69%. Después del tratamiento con una disolu-
ción acuosa que contenía potasio, la selectividad aumentó
a 73-74%, que es claramente menor que el óptimo citado an-
20 teriormente.

La firma solicitante ha investigado el efecto, sobre
la selectividad para óxido de etileno, de la deposición -
de metales alcalinos sobre catalizadores de plata prepara-
dos por otros métodos, por ejemplo por impregnación de un
25 soporte con una disolución de nitrato de plata, seguida de
reducción con hidrógeno. Este catalizador muestra típica-
mente un aumento inicial rápido de actividad y selectivi-
dad durante un período de aproximadamente un día, seguido
de una lenta continuación de la mejora de rendimiento, --
30 hasta que al cabo de aproximadamente 1 mes se obtiene un

1 catalizador estabilizado, que da una selectividad de alre
dedor de 69-70% a una conversión de oxígeno de 40%. Este
rendimiento se mantiene normalmente durante un período de
muchos años. Cuando se deposita cesio sobre un catalizador
5 de este tipo recién preparado, la selectividad alcanzada
una vez que ha tenido lugar la estabilización es sólo un
1-2% superior a la alcanzada con el catalizador estabili-
zado no impurificado.

Se ha encontrado ahora que, cuando se han estabiliza
10 do catalizadores de este tipo recién preparados, usándolos
en la producción de óxido de etileno durante un período -
de tiempo suficientemente largo para permitir que la se--
lectividad se haga constante o bastante constante (típica
mente 1-4 semanas), o sometiéndolos a un tratamiento tér-
15 mico como se describe más adelante, la deposición de pota-
sio, rubidio o cesio da una mejora mucho mayor de la se--
lectividad (hasta un 6% y más).

Según la Solicitud de patente española Nº 457.110, un
procedimiento para preparar catalizadores de plata modifi-
20 cados comprende a) someter un catalizador de plata, que -
comprende de 1 a 35% en peso (basado en la totalidad del
catalizador) de plata sobre un soporte refractario y poro-
so de catalizador, a un tratamiento de estabilización, y
b) depositar de 0,00004 a 0,008 pesos equivalentes gramo
25 por kilogramo (basado en el catalizador en su totalidad)
de iones de uno o más de los metales alcalinos potasio, -
rubidio o cesio sobre el catalizador estabilizado, prefi-
riéndose los iones de cesio y rubidio.

Se ha encontrado que el tamaño de las partículas de
30 plata presentes en el catalizador cambia usualmente duran

1 te el período inicial de uso del catalizador en la fabri-
cación de óxido de etileno. Las partículas mayores de --
plata que tienen un diámetro de, por ejemplo, 4 micras,
se deshacen en partículas menores que son más estables en
5 las condiciones de reacción usadas, mientras que las pe-
queñas partículas de plata que tienen un diámetro de, por
ejemplo, 0,1 micra, se sinterizan formando partículas ma-
yores más estables. El tamaño de partícula estable está
determinado por la tensión superficial en las condiciones
10 de reacción usadas durante la fabricación de óxido de eti-
leno. El diámetro de las partículas de plata estables se
distribuye usualmente entre 0,2 y 4 micras, particularmen-
te entre 0,4 y 2,5 micras, pero, como se ha advertido, --
15 depende de las condiciones de reacción usadas. Se ha en-
contrado que los cambios de tamaño de las partículas de -
plata durante el período inicial de uso del catalizador -
contribuyen de modo importante a los cambios de actividad
y selectividad del catalizador que se observan usualmente
20 en ese período.

Los catalizadores preparados por impregnación de -
un soporte con nitrato de plata, seguida por reducción --
con hidrógeno, contienen usualmente partículas mayores --
(2-4 micras). Como se ha dicho anteriormente, el procedi-
25 miento de la Solicitud de patente española Nº 457.110 es
muy adecuado para aumentar la selectividad de estos cata-
lizadores. No obstante, el procedimiento es también va-
lioso para mejorar los catalizadores de plata preparados
por otros métodos, por ejemplo por impregnación de un so-
30 porte con una disolución de una sal de plata de un ácido

1 carboxílico, seguida de reducción térmica de la sal de -
plata a plata, tales como por ejemplo los catalizadores
descritos en la Memoria de patente Británica nº - - -
1.369.639. Estos catalizadores de plata pueden contener
5 plata en forma de partículas de 0,1-1 micra. La selecti-
vidad de estos catalizadores puede ser alta inicialmente,
por ejemplo de 76% o más, pero disminuye gradualmente du-
rante el uso del catalizador. Esto se debe, al menos --
10 parcialmente, a la sinterización de las partículas de --
plata más pequeñas (por ej. de 0,1 micra). Cuando se-
gún el procedimiento de la Solicitud de patente española
Nº 457.110 estos catalizadores se estabilizan antes de -
depositar sobre ellos el potasio, rubidio o cesio, son -
15 más capaces de mantener una selectividad óptima durante
el uso que los catalizadores obtenidos depositando uno o
más de dichos metales alcalinos sobre los catalizadores
de plata recién preparados.

Así pues, el tratamiento de estabilización que -
20 se aplica en el procedimiento de la Solicitud española
citada puede consistir en usar el catalizador de plata -
para la oxidación de etileno con oxígeno molecular, has-
ta que la mayor parte de las partículas de plata presen-
tes en el catalizador han alcanzado una distribución de
25 tamaños que se acerca al que es estable en las condicio-
nes de reacción empleadas en la fabricación de óxido de
etileno. Esta distribución estable de tamaños de partí-
culas puede determinarse fácilmente por medio de fotomi-
crografías electrónicas. Cuando se efectúa la preparación
30 de óxido de etileno, por ejemplo como se indica más ade

1 lante en esta solicitud, el diámetro de las partículas
de plata estables se distribuye usualmente entre 0,2 y
4 micras, y particularmente entre 0,4 y 2,5 micras. -
5 Cuando se ha alcanzado la distribución estable de tamaños
de partículas, la selectividad para óxido de etileno es
normalmente constante o casi constante.

El tiempo necesario para estabilizar el catalizador
puede variar considerablemente, según el catalizador -
10 usado y las condiciones de reacción aplicadas. Si se de
sea, el catalizador puede usarse durante un período de -
tiempo más largo que el requerido para alcanzar la esta-
bilidad. Incluso los catalizadores de plata que se han
usado en la fabricación de óxido de etileno durante mu--
15 chos años pueden considerarse como catalizadores que se
han sometido a un tratamiento de estabilización según -
requiere la operación a) del procedimiento antes citado.
Así pues, la invención incluye también un método para --
mejorar la selectividad de los catalizadores de plata -
20 usados, depositando de 0,00004 a 0,008 pesos equivalentes--
-gramo por kilogramo (basado en la totalidad del cataliza
dor) de iones de uno o más de los metales alcalinos pota
sio, rubidio o cesio sobre estos catalizadores.

El tratamiento de estabilización que se aplica en la
25 operación a) del procedimiento antes citado puede consis-
tir también en someter un catalizador recién preparado, o
un catalizador que aún no se ha estabilizado completamen-
te, a un tratamiento térmico distinto del simple uso del
catalizador. Este tratamiento comprende calentar el ca-
30 talizador de plata a una temperatura elevada, preferi--

1 blemente entre 150 y 900° C, y lo más preferiblemente en
tre 200 y 800°C. El calentamiento ha de continuarse --
preferiblemente hasta que la mayor parte de las partícu-
las de plata presentes en el catalizador han alcanzado -
5 una distribución de tamaños que se aproxima a la que es
estable en las condiciones de reacción usadas en la fa--
bricación de óxido de etileno. Como se ha dicho anterior
mente, el diámetro de las partículas de plata estables -
10 se distribuye usualmente entre 0,2 y 4 micras, y parti-
cularmente entre 0,4 y 2,5 micras.

La estabilización se consigue en un período de -
tiempo más corto que cuando el tratamiento térmico se --
efectúa a temperaturas superiores. Por ejemplo, se ob-
15 tienen buenos resultados calentando el catalizador duran
te 5 a 20 horas a una temperatura de entre 400 y 750°C.
El calentamiento puede efectuarse en presencia de un gas
inerte, como por ejemplo nitrógeno, o un gas que contie
ne oxígeno, como por ejemplo aire. Este gas puede hacer
20 se pasar continuamente sobre el catalizador. En algu--
nos casos puede ser ventajoso efectuar el calentamiento
en presencia de una atmósfera que contiene etileno y/o
uno o más compuestos que se emplean usualmente como agen
tes moderadores en la fabricación de óxido de etileno, -
25 por ejemplo, 1,2-dicloroetano, cloruro de vinilo o compues
tos de polifenilo clorados.

Cualquier catalizador de plata adecuado para la
fabricación de óxido de etileno y que contiene de 1 a -
35%, y preferiblemente de 1-25%, en peso (basado en el
30 catalizador total) de plata sobre un soporte poroso refrac

1 tario puede usarse como material de partida en el proce-
dimiento de la invención. Estos catalizadores pueden ob-
tenerse, por ejemplo, impregnando el soporte con una di-
solución acuosa de nitrato de plata, secando y reducien
5 do con hidrógeno o hidrazina, como se describe en la me-
moria descriptiva de la patente de los EE. UU. nº - -
3.575.888. En otras técnicas, el soporte puede impreg-
narse con una disolución acuosa de una sal de plata de -
un ácido carboxílico, como por ejemplo, ácido láctico, y
10 después se calienta para descomponer la sal de plata de-
positada, como se describe en la Memoria descriptiva de
la patente de los EE. UU. nº 3.725.307, o el soporte pued
de impregnarse con una disolución, que contiene etanola-
15 mina, de una sal de plata, y después se reduce como se -
describe en la memoria descriptiva de la patente Japone-
sa 19.606/1971. Alternativamente, puede depositarse una
suspensión del óxido o hidróxido de plata sobre el soporte
te, y después secarse y reducirse con hidrógeno. También
20 puede tratarse el soporte con una suspensión de óxido de
plata en una disolución acuosa de una sal de plata solu-
ble en agua de un ácido orgánico capaz de reducir el óxid
do de plata a plata metálica, por ejemplo ácido láctico,
y calentarse después como se describe en la memoria des-
25 criptiva de la patente Británica nº 1.351.299. Según la
memoria descriptiva de la patente de los EE. UU. nº - -
3.043.854, se añade al soporte una suspensión de partícul
as finas de carbonato de plata, y después se descompone
térmicamente. En otro método se añade plata al soporte en
30 forma de plata en "racimo", como se describe en la memo-

1 ria descriptiva de la patente de los EE. UU. nº - - -
3.781.317. Un método efectivo, descrito en la memoria
descriptiva de la patente Británica nº 1.369.639 compren
5 de añadir al soporte una disolución acuosa que contiene
una sal de plata de un ácido carboxílico, una etilenami-
na vecinal o una alcanolamina vecinal y opcionalmente --
amoníaco, secar y reducir la sal de plata por calentamien
to.

10 El soporte empleado en los catalizadores de plata --
puede seleccionarse de entre un gran número de materia--
les convencionales de soporte o base de catalizador re--
fractarios, porosos, que son esencialmente inertes en --
15 presencia de los materiales de oxidación de óxido de eti-
leno, los productos y en las condiciones de reacción. -
Estos materiales convencionales pueden ser de origen na-
tural o sintético, y preferiblemente son de estructura -
macroporosa, es decir una estructura que tiene una super
20 ficie 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 superior al 20%. Son soportes
muy adecuados los de composiciones silícicas y/o alumino-
sas.

25 Son ejemplos específicos de soportes adecuados --
los óxidos de aluminio (que incluyen los materiales ven
didos con la marca registrada "Alundum"), el carbón ve
getal, la piedra pómez, magnesia, óxido de zirconio, --
diatomeas, tierra de batán, carburo de silicio, aglomera
dos porosos que comprenden silicio y/o carburo de sili--
30 cio, sílice, magnesia, arcillas seleccionadas, y zeoli-

1 tas y materiales cerámicos artificiales y naturales.

5 Los soportes refractarios particularmente útiles
comprenden los materiales aluminosos, en particular los
que tienen alfa-alúmina. En el caso de soportes que con-
tienen alfa-alúmina, la superficie específica, medida --
por el método BET, puede ser, por ejemplo, de entre --
0,03 m²/g y 2,0 m²/g, y la porosidad aparente, medida -
por técnicas convencionales de absorción de mercurio o -
10 agua, puede ser, por ejemplo, de entre 25 y 65%. El mé-
todo B.E.T. para determinar la superficie específica se
describe con detalle en S. Brunauer, P. H. Emmet y E. -
Teller, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938). Son ejemplos espe-
cíficos de soportes adecuados los soportes comercializa-
dos por Norton Company como calidades "Alundum" LA-956,
15 SA-5556, LA-4118 y SA-101, o sus equivalentes.

Independientemente del carácter del soporte usado,
preferiblemente tiene forma de partículas, terrones, -
piezas, nódulos, anillos o esferas de un tamaño adecua--
do para su empleo en aplicaciones en lecho fijo. Los --
20 reactores convencionales de oxidación de óxido de etile-
no en lecho fijo son típicamente de forma de una plurali-
dad de tubos alargados paralelos (en una envolvente ade-
cuada) de aproximadamente 2,0 a 5 cm. de diámetro y 5 a
25 14 metros de largo, rellenos o parcialmente rellenos con
catalizador. En estos reactores es deseable emplear un
soporte al que se ha dado una forma redondeada, como por
ejemplo esferas, nódulos, anillos o tableras, que tienen
diámetros de desde alrededor de 0,25 a 2,0 cm.

30 Los iones de potasio, rubidio y/o cesio pueden de-

1 positarse sobre el catalizador estabilizado impregnándolo
lo con una disolución de uno o más compuestos de estos -
metales alcalinos, en un disolvente o mezcla de disolvente
5 adecuados. Son ejemplos de compuestos adecuados --
los hidróxidos, nitratos, cloruros, yoduros, bromuros,
bicarbonatos y carbonatos de potasio, rubidio o cesio, --
o derivados orgánicos de estos metales alcalinos, por --
ejemplo sus alcóxidos, tales como los isopropóxidos, o --
10 sus sales con ácidos orgánicos carboxílicos, como por --
ejemplo los formiatos, acetatos, oxalatos, tartratos y --
lactatos. Son disolventes adecuados el agua y los disolven
ventes orgánicos, por ejemplo los alcanoles que tienen
de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo metanol, etanol --
15 e isopropanol, las alcanonas que tienen de 1 a 6 átomos
de carbono, por ejemplo la acetona, los ésteres, por --
ejemplo el acetato de metilo, los éteres, por ejemplo --
éter dietílico y el tetrahydrofurano, y los hidrocarburo--
ros, tales como por ejemplo pentano, hexano, ciclohexano
20 y benceno. Cuando es necesario, la solubilidad del com-
puesto o los compuestos de metal alcalino en el disolvente
te pueden aumentarse usando agentes formadores de comple
jos, como por ejemplo poliéteres macrocíclicos del tipo
descrito en las Memorias descriptivas de patentes Britá-
25 nicas Nos. 1.108.921 y 1.285.367. Alternativamente, el
disolvente orgánico puede contener agua para aumentar la
solubilidad del compuesto de metal alcalino en el disolvente
te. Sin embargo, con algunas combinaciones de sal-disolvente
te, la presencia de altas concentraciones de agua puede --
30 ser perjudicial para el rendimiento final, de modo que la

1 cantidad de agua presente en el disolvente es, preferible
mente, inferior al 20% en peso, y lo más preferible es --
que sea inferior al 10% en peso. Se prefieren los disol--
ventes que tienen un punto de ebullición inferior a 100°C,
5 particularmente metanol, etanol y acetona. La cantidad de
la disolución impregnadora y la concentración del metal -
alcalino en ella han de ser suficientes para depositar en
tre 0,00004 y 0,008, y preferiblemente entre 0,0001 y --
0,002 pesos equivalentes-gramo por kilogramo de cataliza-
10 dor total del metal alcalino sobre el catalizador.

La impregnación se efectúa preferiblemente poniendo
en contacto el catalizador estabilizado con una disolución
del (de los) compuesto(s) de metal alcalino hasta que la
concentración de metal(es) alcalino(s) en la disolución -
15 impregnadora es constante. Esto puede conseguirse, por --
ejemplo, agitando continuamente el catalizador con la di-
solución impregnadora, o recirculando la disolución impreg-
nadora sobre un lecho fijo de catalizador.

Después de la impregnación, el exceso de disolución
20 tiene que separarse por escurrido. Opcionalmente puede --
aplicarse un enjuagado con disolvente puro, para eliminar
cualquier exceso adicional de disolución impregnadora. --
Preferiblemente, el catalizador se seca después. Esto pue-
de hacerse a presión atmosférica, o superior o inferior -
25 a la atmosférica. El catalizador puede calentarse a una -
temperatura superior al punto de ebullición del disolven-
te usado, por ejemplo una temperatura entre 60 y 200°C, -
durante un tiempo de entre, por ejemplo, 0,5 y 24 horas.
Durante el tratamiento de secado puede hacerse pasar sobre
30 el catalizador un gas, tal como por ejemplo, nitrógeno, -

1 aire, hidrógeno, gases nobles, dióxido de carbono, metano,
o mezclas de estos gases. Puede aplicarse también al seca-
do a vacío a temperatura ambiente.

5 Si se desea, el procedimiento de obtención de los ca-
talizadores puede efectuarse en el reactor usado para la -
fabricación de óxido de etileno. Por ejemplo, una disolu-
ción de uno o más compuestos de potasio, rubidio y/o cesio
puede hacerse pasar a través del reactor, que contiene ca-
talizador de plata que se ha usado en la fabricación de --
10 óxido de etileno durante un período de tiempo suficiente-
mente largo para estabilizarlo, y después puede separarse
el exceso de disolvente haciendo pasar un gas, por ejemplo
nitrógeno, a una temperatura superior al punto de ebulli-
ción del disolvente de la disolución de impregnación sobre
15 el catalizador. Alternativamente, puede estabilizarse cata-
lizador reciente de plata en el reactor de óxido de etile-
no, por medio de un tratamiento térmico distinto de usar -
el catalizador, como se ha descrito antes, y después la di-
solución del compuesto de metal alcalino puede hacerse pa-
20 sar a través del reactor, y después se separa la disolución
en exceso y se seca.

El procedimiento de la invención no sólo mejora la se-
lectividad de los catalizadores de plata sobre los que se
deposita el metal alcalino, sino también, frecuentemente,
25 su actividad. Esto significa que, a una temperatura de reac-
ción elegida, el catalizador impurificado según la inven-
ción de conversiones más altas que los catalizadores no im-
purificados, o que puede conseguirse una cierta conversión
a una temperatura inferior de reacción. El uso de tempera-
30 turas inferiores de reacción tiene un interés práctico, --

1 puesto que la formación de productos secundarios indesea--
bles, tales como dióxido de carbono, formaldehído y/o ace--
taldehído, aumenta a temperatura más altas.

5 El catalizador de plata modificado puede usarse para
la producción de óxido de etileno poniendo en contacto eti--
leno en fase de vapor con un gas que contiene oxígeno mole--
cular, a una temperatura entre 150 y 300°C, y preferible--
mente entre 190 y 285°C, y lo más preferiblemente entre --
210 y 275°C, en presencia de tal catalizador. Las demás --
10 condiciones para efectuar este procedimiento se han descri--
to en la técnica anterior, por ejemplo, la técnica anterior
citada en la memoria descriptiva de la patente Británica -
nº 1.413.251.

15 En una aplicación preferida de los catalizadores de -
plata modificados, se produce óxido de etileno poniendo en
contacto un gas que contiene oxígeno (al menos 95% de oxí--
geno) junto con etileno, un gas diluyente y un moderador,
con un catalizador según la invención, a una temperatura -
en el intervalo de entre 190 y 285°C, y preferiblemente en
20 tre 210 y 275°C.

El óxido de etileno resultante se separa y recupera -
de los productos de reacción por métodos convencionales.

25 En esta solicitud no se pide ningún derecho de paten--
te para un procedimiento en el que los denominados catali--
zadores de plata "cansados", que se han usado en la fabri--
cación de óxido de etileno durante un largo período de tiem--
po, se empapan con una disolución impregnadora que consta
de 1) 0,2 a 5% en peso de agua; 2) 0,05 a 0,4% en peso de
nitrato de cesio o de rubidio, y 3) un alcohol alifático -
30 que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y el alcohol se sepa

1 ra después a una temperatura de entre 70 y 120°C, y prefe-
riblemente entre 90 y 110°C, opcionalmente con inyección
de nitrógeno.

5 La preparación de catalizadores de plata modificados,
así como su uso en el procedimiento de producción de óxi-
do de etileno, se describirá además en los Ejemplos siguientes.

EJEMPLO I

10 Un catalizador de plata que se había usado durante -
8,5 años en la fabricación de óxido de etileno a escala -
comercial se usó como material de partida para la prepara-
ción de los catalizadores A-0 descritos en este Ejemplo.
El catalizador de plata contenía 10,5% en peso de plata -
depositada sobre un soporte vendido por Norton Company con
15 la marca registrada "Alundum", calidad SA-101, que compren-
de 90,4% en peso de alfa-alúmina, 8,5% en peso de SiO₂ y
1,1% en peso de otros óxidos metálicos, por impregnación
del soporte con una disolución acuosa de nitrato de plata,
seguida de secado y reducción con hidrógeno. El soporte -
20 tenía la forma de cilindros huecos de alrededor de 8,0 mm.
de diámetro y alrededor de 8 mm. de largo. Tenía una su-
perficie específica de 0,05 m²/g, una porosidad aparente
de 43 a 47% en volumen, y un diámetro medio de poros de -
25 micras. El diámetro de las partículas de plata presen-
tes en este catalizador estaba en el intervalo de entre -
0,4 y 2 micras. El catalizador original, recién preparado
contenía plata en forma de partículas de 2 a 4 micras.

25
30 Midiendo la absorción de agua del catalizador de pla-
ta se determinó su volumen de poros. Ascendió a 0,144 --
ml/g. Se prepararon las disoluciones impregnadoras de los

1 compuestos de cesio, rubidio y potasio que se indican más
adelante en la Tabla I, que contenían el compuesto de me-
tal alcalino en tal concentración que, después de empapar
5 el catalizador de plata con la disolución, estaba presen-
te la cantidad deseada de compuesto de metal alcalino en
la disolución retenida por los poros después de escurrir el
exceso de disolución. Una cantidad de 100 g. de cataliza-
dor se empapó con 100 ml. de disolución impregnadora duran-
te un período de al menos 10 minutos. Después de escurrir
10 el exceso de disolución, el catalizador se secó en una es-
tufa a 120°C durante 17 horas, o en un aparato de secado a
vacío a una presión de 0,2 mm. de Hg a temperatura ambien-
te (20°C).

15 Las condiciones específicas usadas en la preparación
de los catalizadores se han resumido en la Tabla I. El ca-
talizador de partida usado en la preparación del cataliza-
dor X era un catalizador de plata reciente similar al usa-
do en la preparación de los catalizadores A-0, pero que no
se había usado en la fabricación de óxido de etileno. En -
20 la preparación del catalizador Y se usó primero el mismo -
catalizador de plata reciente durante 140 horas para la fa-
bricación de óxido de etileno, tras lo cual se depositó so-
bre él el compuesto de cesio.

25

30

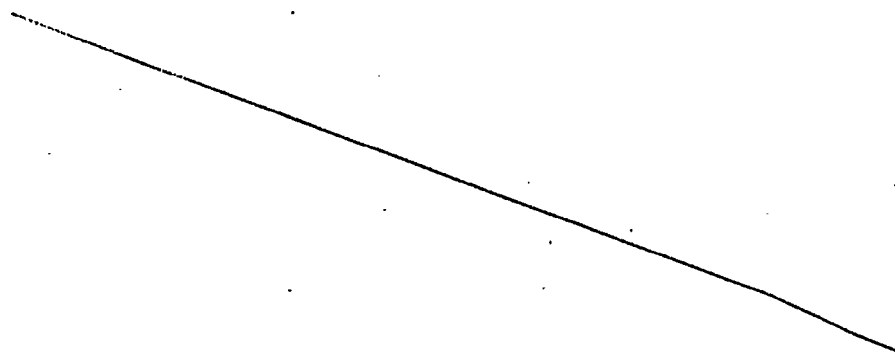


TABLA I

Catalizador	Compuesto de metal alcalino	Conc. de ión de metal alcalino en la disol. impregnadora, mg/ml	Disolvente usado para preparar la disolución impreg.	Conc. de ión de metal alcalino sobre el catalizador, ppm	Condiciones de secado
A	Acetato de Cs	49,4	Etanol abs.	50	17 h. a 120°C
B	Acetato de Cs	49,4	Acetona-3% en vol. de agua	50	3 h. a 120°C
C	Acetato de Cs	49,4	Etanol abs.	50	17 h. a vacío
D	Acetato de Cs	49,4	Etanol-10% en vol. de agua	50	17 h. a 120°C
E	CsNO ₃	50	metanol-0,5% en vol. de agua	50	17 h. a 120°C
F	CsNO ₃	100	metanol-0,5% en vol. de agua	100	17 h. a 120°C
G	Cs ₂ CO ₃	41,7	metanol-0,5% en vol. de agua	50	17 h. a 120°C
H	CsHCO ₃	50	metanol-0,5% en vol. de agua	50	17 h. a 120°C
I	CsHCO ₃	50	acetona-3,5% en vol. de agua	50	17 h. a 120°C
K	CsCl	43,2	Etanol abs.	50	17 h. a 120°C

TABLA I (Continuación)

Catalizador	Compuesto de metal alcalino	Conc. de ión de metal alcalino en la disol. impregnadora, mg/ml	Disolvente usado para preparar la disolución impreg.	Conc. de ión de metal alcalino sobre el catalizador, ppm	Condiciones de secado
L	Rb_2CO_3	29,5	metanol abs.	32	17 h. a 120°C
M	$RbNO_3$	75,6	metanol-0,5% en vol. de agua	64	17 h. a 120°C
N	Acetato de Rb	37,1	metanol abs.	32	17 h. a 120°C
O	Acetato de K	25,1	metanol abs.	15	17 h. a 120°C
X	$CsNO_3$	100	metanol-0,5% en vol. de agua	100	17 h. a 120°C
Y	Acetato de Cs	49,4	etanol abs.	50	1,5 h. a 120°C

1 Los catalizadores impurificados indicados en la Tabla I y
los catalizadores no impurificados se sometieron a ensayo
en la producción de óxido de etileno, introduciéndolos en
un tubo reactor con un diámetro interior de 2 cm y una --
5 longitud de lecho de 20 cm. Una mezcla gaseosa que consta
ba de 25% molar de etileno, 8% molar de oxígeno, 0,5-2 ppm
de dicloroetano, y al resto nitrógeno, se hizo pasar sobre
el catalizador a una presión de 1 atmósfera, y a una velo
10 cidad espacial horaria de gas de 250 h⁻¹.

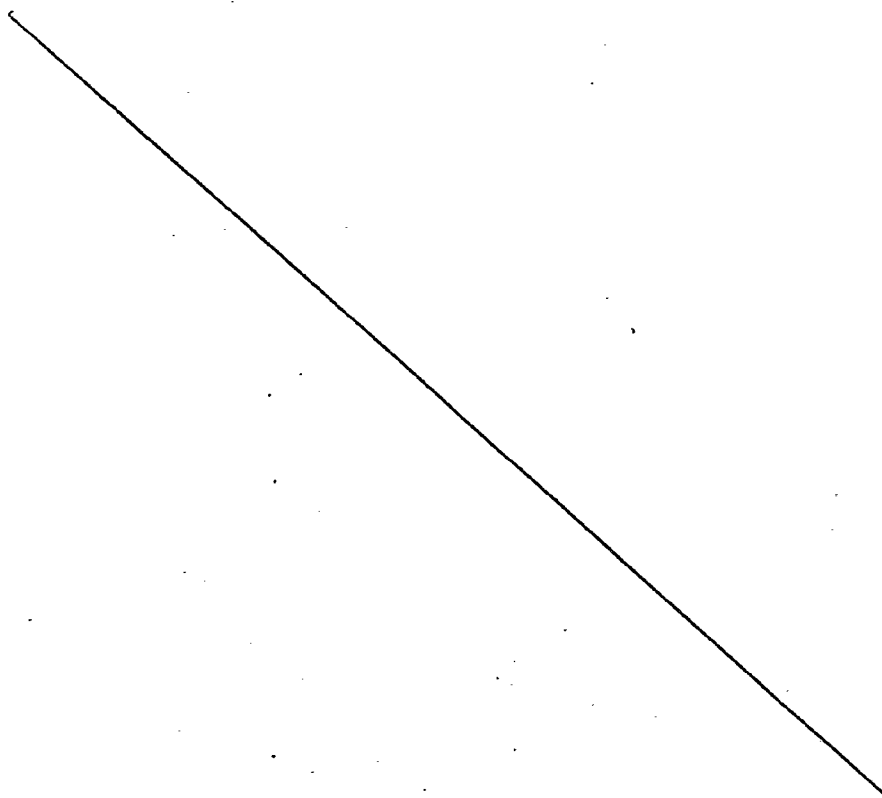
10 La selectividad para óxido de etileno alcanzada a --
una conversión de 40% molar de oxígeno, y la temperatura
requerida para lograr esa conversión de oxígeno se resumen
en la Tabla II.

15

20

25

30



1

TABLA II

Catalizador	Selectividad para óxido de etileno, % molar	Temperatura, °C
No impurificado	69,3	268
5 A	74,2	271
B	71,4	280
C	74,3	273
D	75,2	265
E	75,2	251
10 F	75,7	254
G	74,9	268
H	75,2	265
I	72,8	272
K	72,8	278
15 L	72,5	272
M	72,0	275
N	72,2	276
O	70,7	275
X	70,4	297
20 Y	72,4	268

EJEMPLO II

25 Los catalizadores que siguen se sometieron a ensayo - en la producción de óxido de etileno por el método descrito en el Ejemplo I, con la excepción de que se usaron 7 -- ppm de cloruro de vinilo como moderador, en lugar de dicloroetano.

30 Los Catalizadores U y W eran catalizadores de plata - que contenían potasio, del tipo descrito en la memoria descriptiva de la Patente Británica nº 1.413.251.

1 El Catalizador V se preparó impregnando 100 g. de ca-
 2 talizador U con 200 ml. de una disolución de 36 mg. de --
 3 CsCl en acetona que contenía 25% en volumen de agua. La --
 4 impregnación se efectuó haciendo recircular la disolución
 5 impregnadora cinco veces a través del lecho de catalizador.
 Después de escurrir el exceso de disolución, el cataliza--
 dor se secó en una estufa a 120°C durante 17 horas. Conte-
 nía 84 ppm de cesio.

10 El Catalizador Z se preparó impregnando 100 g. de ca-
 11 talizador W con 200 ml. de una disolución de 12 mg. de --
 12 CsCl en acetona que contenía 5% en volumen de agua. La im-
 13 pregnación y el secado posterior se efectuaron como se in-
 14 dica antes para el catalizador V. El catalizador contenía
 66 ppm de cesio.

15 La selectividad para óxido de etileno alcanzada a 40%
 mol. de conversión de oxígeno, y la temperatura requerida
 para lograr esa conversión de oxígeno se resumen en la Ta-
 bla III

TABLA III

20	Catalizador	Selectividad para óxido de etileno, % m	Temperatura, °C
	U	72,2	260
	V	76,3	260
	W	70,2	258
25	Z	75,8	256

EJEMPLO III

Se preparó el catalizador Q, como sigue.

30 Como soporte del catalizador se empleó "Alundum", ca-
 lidad LA-5556, de la Compañía Norton, en forma de cilindros
 huecos de unos 8 mm. de diámetro y unos 8 mm. de largo. Es

1 te soporte contenía 99,3% 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 aparen
5 te de 48-49% en volumen. El soporte tenía un diámetro me-
dio de poros de 4,4 micras, determinado por porosimetría
con mercurio; el 81% de sus poros tenían diámetros en el
intervalo de desde 1,5 a 15 micras.

Una disolución de 118,3 g. de AgNO₃ en 75 ml. de agua
se mezcló con una disolución de 51,2 g de oxalato de sodio
10 en 833 ml. de agua exenta de CO₂ a una temperatura de 80°C.
Se añadió agua hasta que el volumen total de la mezcla --
era de 1167 ml, y la mezcla se mantuvo a una temperatura -
de 80°C durante 30 minutos. Después se enfrió a 50°C, se -
decantó y se añadieron 167 ml. de agua exenta de CO₂ a la
15 suspensión restante. El oxalato de plata se separó por fil-
tración y se lavó cinco veces con 167 ml. de agua exenta
de CO₂, hasta que el afluyente estaba exento de sodio. La -
torta del filtro se puso en suspensión en 167 ml. de agua,
y la suspensión se enfrió con agua-hielo. Después se prepa
20 ró la disolución impregnadora mezclando la suspensión con
50 ml. de etilendiamina y 16,7 ml. de monoetanolamina.

Una cantidad de 500 g. de soporte se impregnó dos ve-
ces con la disolución impregnadora, y, una vez escurrida -
la disolución, el soporte se secó a 200°C durante 5 horas.
25 El soporte seco se empapó de nuevo con la disolución impreg-
nadora, y, una vez escurrido el exceso de disolución, el -
soporte se secó a 200°C durante 18 horas. El catalizador -
obtenido contenía 12,5% en peso de plata. El diámetro de -
las partículas de plata presentes en el catalizador Q se
30 examinó por microscopía electrónica, y se encontró que es-

1 taba entre aproximadamente 0,1 y 0,2 micras.

 Se preparó el Catalizador R impregnando el Cataliza-
dor Q con una disolución que contenía 49,4 mg. de acetato
de Cs en 100 ml. de etanol, por el método descrito en el
5 Ejemplo I. El catalizador se secó a una temperatura de --
120°C durante 17 horas. Contenía 50 ppm. de cesio.

 El Catalizador S se preparó calentando el catalizador
Q a una temperatura de 700°C durante 16 horas. Se encontró
que el diámetro de las partículas de plata presentes en el
10 Catalizador S estaba entre 0,5 y 2 micras.

 El Catalizador T se preparó impregnando el Cataliza--
dor S con una disolución que contenía 49,4 mg. de acetato
de Cs en 100 ml. de etanol, por el método descrito en el --
Ejemplo I. El catalizador se secó a una temperatura de --
15 120°C durante 5 horas. Contenía 50 ppm de cesio.

 Los Catalizadores Q, R, S y T se sometieron a ensayo
en la producción de óxido de etileno del mismo modo que --
los catalizadores descritos en el Ejemplo I. La mezcla de
etileno, oxígeno y nitrógeno contenía 1,7 ppm de diclorog
20 tano.

 La selectividad para óxido de etileno alcanzada a una
conversión de oxígeno de 40% molar, y la temperatura requere
rida para lograr esa conversión de oxígeno, se resumen en
la Tabla IV.

25

30

1

TABLA IV

<u>Catalizador</u>	<u>Selectividad para óxido de etileno, % m</u>	<u>Temperatura, °C</u>
Q	79,5	230
R	79,2	234
S	69,8	271
T	78,5	247

5

10

REIVINDICACIONES

15

20

Los puntos de invención propia y nueva, 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:

25

30

1ª.- Un procedimiento para la obtención de óxido de etileno, en el que el etileno se pone en contacto en fase de vapor con un gas que contiene oxígeno molecular a una temperatura entre 150 y 300°C en presencia de un catalizador de plata modificado, que ha sido obtenido por un procedimiento que comprende: a) someter un catalizador de plata que comprende de 1 a 35% en peso (basado en la totalidad del catalizador) de plata sobre un soporte de catalizador refractario y poroso a un tratamiento de estabilización,

1 y b) depositar de 0,00004 a 0,008 pesos equivalentes-gramo
por kilogramo (basados en la totalidad del catalizador) de
iones de uno o más de los metales alcalinos potasio, rubi-
dio o cesio sobre el catalizador estabilizado.

5 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en
el que el tratamiento de estabilización consiste en usar -
el catalizador de plata para la oxidación de etileno con -
oxígeno molecular hasta que la mayor parte de las partícu-
las de plata presentes en el catalizador han alcanzado una
10 distribución de tamaños que se acerca a la que es estable
en las condiciones de reacción usadas en la fabricación de
óxido de etileno.

15 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en
el que el diámetro de las partículas de plata estables se
distribuye entre 0,2 y 4 micras.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en
el que el diámetro de las partículas de plata estables se
distribuye entre 0,4 y 2,5 micras.

20 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en
el que el tratamiento de estabilización comprende calentar
el catalizador de plata a una temperatura de entre 150 y
900°C hasta que la mayor parte de las partículas de plata
presentes en el catalizador han alcanzado una distribución
de tamaños que se acerca a la que es estable en las condi-
25 ciones de reacción usadas en la fabricación de óxido de eti-
leno.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en
el que el diámetro de las partículas de plata estables se
distribuye entre 0,2 y 4 micras.

30 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en

1 el que el diámetro de las partículas de plata estables se distribuye entre 0,4 y 2,5 micras.

5 8ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5ª a 7ª, en el que el catalizador se calienta a una temperatura de entre 200 y 800°C.

9ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5ª a 8ª, en el que el catalizador se calienta durante 5 a 20 horas a una temperatura de entre 400 y 750°C.

10 10ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5ª a 9ª, en el que el calentamiento se efectúa en presencia de una atmósfera que contiene etileno y/o uno o más agentes moderadores, tal como se usan en la fabricación de óxido de etileno.

15 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que el agente moderador es 1,2-dicloroetano, cloruro de vinilo o un compuesto de polifenilo clorado.

20 12ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, en el que los iones de metal alcalino se depositan sobre el catalizador estabilizado impregnándolo con una disolución del (de los) metal (es) alcalino(s) en un disolvente o una mezcla de disolventes.

25 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, en el que se usa como disolvente un alcohol que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

14ª.- Un procedimiento según la reivindicación 13ª, en el que se usan metanol o etanol como disolvente.

30 15ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, en el que se usa como disolvente una alcanona que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

1 16ª.- Un procedimiento según la reivindicación 15ª,
en el que se usa acetona como disolvente.

5 17ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las -
reivindicaciones 12ª a 16ª, en el que el disolvente no --
contiene más de 20% en peso de agua.

 18ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las -
reivindicaciones 12ª a 16ª, en el que el disolvente no --
contiene más de 10% en peso de agua.

10 19ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei--
vindicaciones 12ª a 18ª, en el que el disolvente tiene un
punto de ebullición inferior a 100°C.

15 20ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 12ª a 19ª, en el que la impregnación se efectúa
poniendo en contacto el catalizador estabilizado con una
disolución del compuesto o compuestos de metal alcalino -
hasta que la concentración de metal(es) alcalino(s) en la
disolución es constante.

20 21ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 12ª a 20ª, en el que el catalizador impregnado
se seca a una temperatura de entre 60 y 200°C durante un
tiempo de entre 0,5 y 24 horas.

25 22ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª
21ª, en el que el etileno se pone en contacto en fase de
vapor con un gas que contiene oxígeno molecular a una tem-
peratura entre 190 y 285°C.

 23ª.- Un procedimiento para la obtención de óxido de
etileno.

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

1

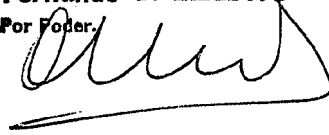
Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 05. MAY 1977

P. A.

5

Fernando de Elzaburu
Por Poder.



10

15

20

25

30

ARS/.

