



ESPAÑA

Concedido al Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10 ES	11 NUMERO	10 A 1
21	459.143	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	25-5-77	

5 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
	719.042	30-8-76	Estados Unidos

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01S 9 C07D	

64 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR DE PLATA CON SOPORTE, MODIFICADO CON CESIO.

71 SOLICITANTE (S)

TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

135 East 42nd Street - New York, N.Y. 10017 Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)

STANLEY BRUCE CAVITT, de nacionalidad estadounidense.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

POOR  
QUALITY

1           Esta invención se refiere a un catalizador de plata mo-  
dificado, útil en la epoxidación de etileno a óxido de eti-  
leno y más especialmente a un catalizador de plata activado  
con cesio que presenta una selectividad considerablemente  
5           aumentada en el proceso de producción de óxido de etileno  
por oxidación directa de etileno con oxígeno molecular.

10           Los catalizadores de plata sobre soporte han sido uti-  
lizados desde hace tiempo para la oxidación del etileno y  
más recientemente en el llamado "proceso oxígeno". Aunque  
la primera referencia al uso de la plata como tal cataliza-  
dor fué la de Walter en la patente británica 21.941 (1905),  
no fué hasta unos 30 años después que se realizaron las pri-  
meras descripciones del uso de la plata como catalizador en  
la oxidación en fase de vapor del etileno a óxido de etileno.  
15           Véase Societé Française De Catalyse Generalisée, patente fran-  
cesa n° 729.952 (1932) y Lefort, patente estadounidense núm.  
1.998.878 (1935).

20           Se han puesto a punto diversas técnicas para depositar  
cantidades relativamente pequeñas pero muy activas de plata  
sobre superficies de soportes no argénticos tales como alú-  
mina. Por ejemplo, McKim y Cambron en Canadian Journal of  
Research, volumen 27, sección B (1949), págs. 813-827, des-  
criben un método para depositar plata en partículas sobre un  
soporte, por descomposición de oxalato de plata en etanolami-  
na acuosa a 60°C y formación de una pasta que se aplica a la  
superficie del soporte. En la patente estadounidense número  
3.043.854, concedida el 10 de Julio de 1962 a Endler, se  
aplica un revestimiento de plata formado por descomposición  
25           de una suspensión de carbonato de plata a una superficie de  
30           soporte de catalizadores.

1           Se ha indicado que los catalizadores de plata con soporte pueden ser preparados por impregnación de un substrato poroso con ciertas soluciones de plata y evaporación o descomposición de las soluciones para depositar plata sobre el

5           substrato. En la patente estadounidense 3.702.259 de Nielsen se describe el uso de una solución acuosa impregnante de oxalato de plata que utiliza un agente solubilizante/reductor de etilendiamina, una mezcla de etilendiamina o etanolamina y amoníaco o una mezcla de etilendiamina y etanolamina. Van Bylandtlaan, en la patente belga 808.278 (1974) emplea una solución acuosa de hexametilentetramina con un complejo de etilendiamina-plata para depositar plata sobre un soporte de alúmina por descomposición. Además, en la patente japonesa 71/19.606 de Fujii y colaboradores se indica

10           que la impregnación de soportes inorgánicos con complejos acuosos de nitrato de plata/alcanolamina y subsiguiente descomposición térmica produce catalizadores de plata con soporte para la epoxidación del etileno.

20           Recientemente se ha indicado en la patente británica 1.413.251 de Nielsen y Rochelle que ciertos metales alcalinos pueden ser depositados sobre un soporte refractario junto con la plata metálica (patente estadounidense 3.962.136).

25           Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que ciertos catalizadores de plata activados con cesio son extraordinariamente estables, físicamente duraderos y más selectivos en los procesos específicos de oxidación del etileno que los catalizadores activados conocidos hasta ahora.

30           El catalizador de plata activado es fácilmente preparado por impregnación de un substrato inorgánico poroso con una solución impregnante constituida por un disolvente, un carbo-

1 xilato de plata, ciertas aminos y una sal de cesio. El soporte impregnado se calienta para descomponer el complejo, depositando así la plata sobre el substrato y activando el catalizador.

5 Se ha encontrado que los catalizadores activados de esta invención presentan una selectividad notable en los procesos de oxidación con aire o con oxígeno que utilizan balasto de nitrógeno o un gas inerte. Esto es especialmente importante porque estos procesos no son sistemas cerrados y se pierde cierta proporción del etileno que no ha reaccionado al evacuar el exceso de gas. Además, los catalizadores de esta invención presentan gran resistencia a la atrición y una resistencia mecánica sorprendente alta.

10

15 Además, contrariamente a la técnica anterior, la concentración de promotor sobre la superficie del catalizador no depende exclusivamente de las características físicas de esa superficie (patente belga 828.932). Además, no es necesario que el promotor sea depositado sobre el substrato antes que la superficie de plata.

20 De acuerdo con un aspecto amplio de esta invención, un catalizador de plata modificado con cesio está constituido por un soporte inorgánico poroso que contiene alrededor de 5 a 300 ppm de cesio y plata elemental. El cesio y la plata son depositados simultáneamente sobre el soporte por impregnación del mismo con una fase líquida que contiene una cantidad efectiva de un catión cesio dispersado en un complejo de carboxilato de plata/amina. El soporte impregnado se calienta después a temperaturas de 50 a 300°C para evaporar las materias volátiles, descomponer el complejo y activar el catalizador.

25

30

1 El complejo se forma disolviendo un carboxilato de plata en una cantidad solubilizante de un agente amínico formador de complejo, seleccionado entre:

5 a) diaminas donde por lo menos un radical amino es primario o secundario pero no más de uno es primario;

b) poliaminas conteniendo como mínimo tres radicales amino, donde por lo menos uno es primario o secundario o

c) aminoéteres conteniendo como mínimo un enlace éter y como mínimo un radical amino que es primario o secundario.

10 De acuerdo con una realización preferida, el catalizador de plata activado con cesio, sobre soporte, de esta invención, se prepara en cuatro etapas. En una primera etapa, se prepara una solución impregnante que comprende un  
15 disolvente, una sal de cesio y un complejo de carboxilato de plata/amina, descrito con más detalle más adelante, por disolución de un carboxilato de plata en un exceso de una poliaiquileno-poliamina con radicales nitrogenados primarios terminales, a temperaturas suficientes para disolver el carboxilato de plata y formar el complejo de carboxilato de  
20 plata/amina. Al complejo formado se agrega una solución de la sal de cesio disuelta en el disolvente.

25 En una segunda etapa, el soporte inorgánico poroso, descrito con más detalle más adelante, y preferiblemente un soporte de  $\alpha$ -alúmina de gran pureza, se impregna por inmersión del mismo en la solución impregnante aproximadamente a la presión atmosférica y después sometiendo el soporte sumergido a vacío, a temperaturas de 20 a 40°C aproximadamente. Después de desconectado el vacío, se escurre el exceso de solución. En una tercera etapa, el soporte escurrido se calienta  
30 para evaporar la materia volátil a temperaturas de 50 a

1 150°C, en un calentador con corriente de aire durante un pe-  
riodo de tiempo de 1 a 12 horas aproximadamente. En una eta-  
pa final, el soporte impregnado seco se calienta en presen-  
cia de una corriente de aire, a temperaturas de 200 a 300°C  
5 aproximadamente, para descomponer el complejo de carboxila-  
to de plata/amina y activar el material catalítico de plata  
activado y con soporte.

La solución impregnante

10 La solución impregnante de esta invención comprende  
una sal de cesio y un complejo de carboxilato de plata/amina.  
La solución impregnante puede ser caracterizada mejor como  
un líquido homogéneo a las temperaturas de impregnación. El  
complejo de carboxilato de plata/amina se forma por solubili-  
zación de una sal de plata de un ácido orgánico en una can-  
15 tidad solubilizante de ciertos agentes amínicos complejantes.  
Sorprendentemente, estos complejos de carboxilato de plata/  
amina son estables a grandes concentraciones de la solución  
a las temperaturas de impregnación y contienen grandes can-  
tidades de plata que son arrastradas al soporte. Además, es-  
20 tos complejos forman una solución que es compatible con la  
mayoría de las sales de cesio y de una viscosidad adecuada pa-  
ra la impregnación de soportes inorgánicos porosos.

25 El complejo de carboxilato de plata/amina conteniendo  
las soluciones impregnantes de esta invención puede ser des-  
crito mejor en función de su método de preparación. Especí-  
ficamente se disuelve una sal de plata de un ácido orgánico  
en una cantidad solubilizante de ciertos agentes complejan-  
tes amínicos, a temperaturas comprendidas entre 0 y 50°C  
aproximadamente.

30 Las sales de plata útiles de los ácidos orgánicos pue-

1 den ser descritas en general como carboxilatos de plata que  
se descomponen térmicamente con rapidez. Estos compuestos  
pueden ser carboxilatos de ácidos monocarboxílicos o policar-  
boxílicos. Preferiblemente, la sal de plata es la de un aci-  
5 do monocarboxílico o dicarboxílico, donde el radical orgáni-  
co contiene menos de unos 10 átomos de carbono. Los carboxi-  
latos de menos de unos 10 átomos de carbono son los preferi-  
dos para obtener una concentración favorable de plata en la  
sal de ácido orgánico y finalmente en la solución de comple-  
10 jo, al mismo tiempo que permiten una descomposición térmica  
fácil. Debe observarse que aunque son útiles las sales de pla-  
ta de ácidos orgánicos de más de unos 10 átomos de carbono,  
sin embargo producen un complejo amínico de plata cuya des-  
composición es cada vez más difícil a medida que aumenta el  
15 peso molecular y con ello queda reducida la cantidad de pla-  
ta finalmente disponible para su deposición sobre el soporte.

Como ejemplos de carboxilatos de plata adecuados cita-  
remos el carbonato de plata, acetato de plata, malonato de  
plata, glicolato de plata, oxalato de plata, formiato de pla-  
20 ta, citrato de plata, lactato de plata, piruvato de plata y  
similares. Los carboxilatos de plata preferidos son el oxala-  
to de plata y el acetato de plata debido a su disponibilidad  
y solubilidad.

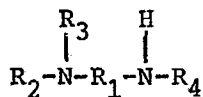
25 Los agentes complejantes amínicos útiles en esta inven-  
ción pueden ser descritos genéricamente como:

(a) diaminas donde por lo menos un radical amino es pri-  
mario o secundario, siempre que no más de un radical amino sea  
primario;

30 (b) poliaminas conteniendo como mínimo tres radicales  
amino donde por lo menos uno es primario o secundario y

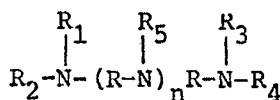
1 (c) aminoéteres conteniendo como mínimo un enlace éter  
(oxi), donde por lo menos un radical amino es primario o se-  
cundario.

5 Aunque todas las diaminas alifáticas que cumplen los  
criterios anteriores son útiles como agentes complejantes,  
un grupo preferido de diaminas son los compuestos de fór-  
mula:



10 donde  $R_1$  es un radical alquilenó de cadena lineal o ramifi-  
cada, de 2 a 8 átomos de carbono;  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son indepen-  
dientemente hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 5 átomos  
de carbono, con la condición de que  $R_4$  sea hidrógeno sola-  
mente cuando  $R_2$  o  $R_3$  son alquilo. Son ilustrativos de estos  
15 compuestos la N-metiletildiamina, N-etiletildiamina,  
N,N-dimetiletildiamina, N,N'-diethylpropildiamina, N-ethyl-  
N'-metiletildiamina y similares. Otra clase de diaminas  
útiles son la piperazina, las N-alquil-piperazinas y las  
C-alquil-piperazinas. Se observará que las alquilen(infe-  
rior)diaminas primarias simétricas no son agentes complejan-  
tes útiles o deseables de acuerdo con esta invención. Estos  
20 compuestos solos no forman fácilmente soluciones adecuadas de  
complejo con las sales de plata de los ácidos carboxílicos.

25 Aunque todas las poliaminas alifáticas que contiene  
por lo menos tres radicales amino donde por lo menos uno es  
primario son útiles como agentes complejantes, un grupo pre-  
ferido son las polialquilenpoliaminas de fórmula:



30

1 donde R es un radical alquileo de cadena lineal o ramifi-  
cada de 2 a unos 4 átomos de carbono;  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$   
son independientemente hidrógeno o un radical alquilo de 1  
5 a 5 átomos de carbono con la condición de que por lo menos  
uno de los radicales  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  o  $R_5$  sea hidrógeno o  
bien  $R_1$  y  $R_2$  o  $R_3$  y  $R_4$  con el nitrógeno al que están unidos  
forman un anillo de piperazina y n es un número entero de  
1 a 4 aproximadamente. Son ejemplos la N-(aminoetil)piperaza-  
zina, N,N'-bis(2-aminoetil)piperazina, dietilentriamina,  
10 N-metildietilentriamina, trietilentetramina y similares. Los  
compuestos de polialquilenpoliamina más preferidos son la  
dietilentriamina y la trietilentetramina.

Los aminoéteres que son útiles dentro de esta inven-  
ción son los aminoéteres alifáticos saturados e insaturados,  
15 sustituidos y no sustituidos. Estos compuestos pueden ser de  
cadena lineal o ramificada, acíclicos, alicíclicos, hetero-  
cíclicos o cíclicos. Son ejemplos de estos compuestos la mor-  
folina, morfolinás C-sustituídas, etc; los bis(aminoalquil)-  
éteres, los N-alquil-bis(aminoalquil)éteres, etc; las polio-  
20 xialquilenaminas; las polioxialquilenpoliaminas, etc; las  
alcoxialquilaminas; aminoéteres derivados del furano y si-  
milares.

Una clase preferida de aminoéteres es la morfolina y  
las morfolinás C-alquílicas. Otra clase preferida son las  
25 polioxialquilenaminas de peso molecular inferior a 1000 y  
preferiblemente inferior a 500. Son ejemplos las polioxipro-  
pilendiaminas de peso molecular inferior a 400 aproximadamen-  
te y las polioxipropilentriaminas de peso molecular igual a  
400 aproximadamente. Ambos tipos de polioxipropilenuminas  
30 contienen grupos amino primarios terminales.

1           La cantidad de un agente complejante amínico particu-  
lar utilizado en la formación de la solución impregnante de  
complejo de carboxilato de plata/amina es algo empírica.  
5           Generalmente se utiliza la cantidad de agente complejante  
amínico suficiente para disolver completamente las sales  
de plata, es decir, una cantidad solubilizante. Normalmente  
la cantidad solubilizante es un ligero exceso molar del  
agente amínico. Esta cantidad puede ser fácilmente determi-  
nada por el experto en este campo ya que generalmente es la  
10          cantidad suficiente para disolver por completo la cantidad  
requerida de sal de plata, lo que puede ser determinado por  
observación. La cantidad de sal de plata requerida es algo  
empírica y generalmente está determinada por la cantidad de  
15          ion plata requerido en solución y por la porosidad del so-  
porte.

          Como se ha mencionado anteriormente, es conveniente  
que el complejo sea lo más "rico" posible en plata. General-  
mente la solución impregnante debe contener una cantidad  
aproximadamente el doble de la deseada en el catalizador  
20          acabado, calculada en porcentaje en peso, con un soporte de  
una porosidad del 50 % aproximadamente. Por lo tanto, es pre-  
ferible obtener un complejo que contenga más de alrededor  
del 10 % en peso de plata en la solución impregnante y to-  
davía mejor alrededor de 12 a 25 % en peso de plata.

25          Cuando se utilizan las polialquilenpoliaminas prefe-  
ridas, es conveniente utilizar alrededor de 1 a 6 equivalen-  
tes amínicos de la polialquilenpoliamina por cada equivalen-  
te de plata para formar la solución óptima conteniendo com-  
plejo.

30          La sal de plata es preferiblemente solubilizada en el

1 agente amínico a temperaturas comprendidas entre 20 y 40°C aproximadamente. No son útiles las temperaturas superiores a 50°C porque suelen producir una descomposición acelerada del complejo.

5 Si se desea, pueden agregarse solubilizantes para facilitar la disolución de la sal de plata en el agente complejante amínico. Son ejemplos de estos solubilizantes el agua, el amoniaco acuoso y similares. De acuerdo con una  
10 realización preferida, se utiliza el agua como agente solubilizante. El agua no solamente reduce la viscosidad de la solución impregnante, reduce la cantidad de amina requerida para solubilizar la sal de plata y reduce los posibles riesgos de manipulación de la solución sino que también actúa como disolvente del complejo de sal de plata/amina así como  
15 de la sal de cesio, evitando con ello la precipitación prematura.

20 Son ejemplos de solubilizantes adecuados las soluciones acuosas de metilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina y piridina. Sin embargo, se admite que las ventajas marginales de estos solubilizantes pueden ser compensadas por el hecho de que ciertas aminas de peso molecular bajo o el amoniaco pueden formar sólidos explosivos con la plata. Además, aunque no es necesario, pueden agregarse pequeñas  
25 cantidades de peróxido de hidrógeno o de otros agentes oxidantes adecuados para reducir al mínimo la reducción prematura de la plata en el complejo.

30 Las sales de cesio utilizadas son generalmente las que son solubles en el complejo de plata/amina. Como el metal se deposita sobre la superficie del soporte en forma de catión más que en forma de metal alcalino libre, no se obser

1 va ninguna eficacia particular con el uso de ningún anión  
específico. Por ejemplo, pueden utilizarse nitratos, nitri-  
tos, hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos, oxalatos, aceta-  
tos, tartratos, lactatos y similares. Sin embargo, hay que  
5 observar que las sales de cesio que reaccionan con la pla-  
ta presente en el complejo amínico o producen su precipita-  
ción prematura deben ser evitadas. Se utiliza conveniente-  
mente una sal de cesio de un ácido carboxílico orgánico o  
un hidróxido. Se prefiere el hidróxido de cesio.

10 La cantidad de sal de cesio presente en la solución  
impregnante depende de la cantidad deseada en el catalizador  
activado, de la solubilidad de la sal, de la estabilidad del  
complejo, de la porosidad del soporte, etc. Generalmente es  
eficaz la cantidad de sal de cesio suficiente para depositar  
15 alrededor de  $4 \times 10^{-5}$  equivalentes-gramo a  $3 \times 10^{-3}$  equiva-  
lentes-gramo de cesio por kg de catalizador terminado. Las  
soluciones impregnantes adecuadas contienen alrededor de 10  
a 600 ppm de catión cesio. La cantidad de catión cesio re-  
querida en solución puede ser determinada por análisis con-  
20 vencional de la cantidad de material realmente depositada.  
En general, la solución impregnante debe contener una canti-  
dad alrededor del doble de la deseada en el catalizador aca-  
bado, calculada en ppm, con un soporte de una porosidad del  
50 % aproximadamente.

25 El soporte

El soporte utilizado para formar el nuevo catalizador  
de plata activado de esta invención puede ser descrito en  
general como un substrato inorgánico poroso que presenta las  
catacterísticas conocidas en este campo y especialmente en  
30 el campo de la epoxidación del etileno. Los soportes adecua-

1 dos que pueden utilizarse de acuerdo con esta invención son  
los de vidrio, alúmina, sílice, sílice-alúmina, metales iner-  
tes, carburo de silicio y circonio. Es esencial que el sopor-  
te seleccionado presente una gran porosidad (es decir, eleva-  
5 da absorción de disolvente), pequeña superficie específica  
y un tamaño de poro controlado. Preferiblemente, alrededor  
del 70 al 100 % de los poros tienen un diámetro comprendido  
entre 1 y 30 micras aproximadamente y todavía mejor entre 1  
y 10 micras aproximadamente. Las ventajas de estos cataliza-  
10 dores son especialmente evidentes cuando se emplean soportes  
de  $\alpha$ -alúmina.

Un medio de soporte preferido presenta un diámetro  
medio de poro de 4 a 6 micras aproximadamente, con un volumen  
poroso de 0,3 a 0,6 cc/g aproximadamente y una superficie es-  
15 pecífica inferior a  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  aproximadamente. Un soporte espe-  
cialmente preferido es una  $\alpha$ -alúmina de gran pureza con las  
características citadas.

#### Preparación del catalizador de plata sobre soporte

20 En la preparación del catalizador de plata activado  
y estable de esta invención, en primer lugar se pone en con-  
tacto un soporte adecuado con la solución impregnante y pos-  
teriormente se calienta a temperaturas elevadas para evapo-  
rar primero las sustancias volátiles y finalmente descomponer  
el complejo de carboxilato de plata/amina y activar el mate-  
25 rial catalítico. Aunque la preparación del catalizador con  
soporte puede ser realizada en dos etapas, es decir, una eta-  
pa de inmersión y una etapa de evaporación, activación y des-  
composición a temperaturas cada vez más elevadas por incremen-  
tos, es preferible preparar el catalizador de esta invención  
30 en tres etapas distintas.

1            Después de haber preparado como se ha descrito antes  
la solución impregnante, el substrato que ha de ser impregna-  
do se pone en contacto con la solución en una primera etapa.  
Esto se realiza preteriblemente por inmersión del substrato  
5            en una masa adecuadamente grande de solución impregnante pa-  
ra cubrir completamente al substrato. El substrato sumergido  
se somete después a una atmósfera evacuada durante un perio-  
do de tiempo suficiente para eliminar el aire atrapado en  
los poros del soporte, a temperaturas de unos 0 a unos 50°C  
10           y todavía mejor de unos 20 a unos 40°C.

            El tiempo de impregnación dependerá de las caracte-  
rísticas del substrato y de la viscosidad de la solución im-  
pregnante y puede ser fácilmente determinado por un experto  
en este campo. Aunque es algo empírico, generalmente es sufi-  
15           ciente para poner en contacto el substrato poroso con la so-  
lución impregnante durante un periodo de unos 5 minutos a  
varias horas. Cuando se utilizan soluciones impregnantes que  
contienen sales de plata de polialquilenpoliaminas, es sufi-  
ciente un tiempo de unos 10 minutos a 2 horas. Después de que  
20           el substrato ha estado en contacto con la solución a vacío  
durante un tiempo suficiente, se interrumpe el vacío para  
volver la presión a la atmosférica y después el exceso de so-  
lución se escurre físicamente del substrato.

            En una segunda etapa, el substrato escurrido se seca  
25           en presencia de una corriente gaseosa caliente. La corriente  
puede contener aire o aire diluido con gas inerte suficiente  
para que la mezcla resulte sustancialmente inerte. La corrien-  
te gaseosa se calienta a temperaturas de unos 50 a 150°C, du-  
rante un tiempo suficiente para evaporar las sustancias volá-  
30           tiles. Generalmente el tiempo requerido para secar el substra

1 to impregnado es algo empírico y puede ser fácilmente deter-  
minado por el experto para un substrato y una solución impreg-  
nante particular. Se ha encontrado que son suficientes unos  
5 periodos de tiempo de 1 a 12 horas aproximadamente. Debe ob-  
servarse que durante la etapa de secado, deben evitarse las  
temperaturas superiores a unos 150°C ya que el complejo pue-  
de presentar tendencia a descomponerse con demasiada rapidez  
y/o producir la evaporación de los volátiles con tanta rapi-  
dez que se perturbe la uniformidad del material catalítico.  
10 Aunque no es necesario, se ha encontrado que secando primero  
a fondo el substrato impregnado antes de producir la descom-  
posición térmica se obtiene un catalizador más uniforme.

15 En la tercera etapa, el substrato impregnado seco se  
calienta en presencia de una corriente de aire o de una co-  
rriente de atmósfera inerte, a temperaturas superiores a unos  
180°C y preferiblemente entre unos 200 y unos 300°C, para des-  
componer el agente complejante y activar los materiales cata-  
líticos de plata con soporte. El tiempo necesario para descom-  
poner totalmente el complejo de sal de plata/amina y activar  
20 el catalizador es algo empírico pero se ha encontrado que en  
general son suficientes unos tiempos comprendidos entre 1 y  
12 horas aproximadamente.

25 El experto en este campo observará que, cuando hay  
presentes en el agente complejante otros disolventes como  
agua o agentes solubilizantes acuosos como amoniaco acuoso,  
alquilaminas acuosas y similares, los tiempos requeridos pa-  
ra secar pueden ser algo variables. Generalmente los tiempos  
específicos requeridos están comprendidos dentro de los amplios  
30 límites citados y pueden ser determinados por el experto en  
este campo sin demasiada experimentación. Además, cuando se

1 utilizan aminas de alto peso molecular, puede ser ventajoso  
lavar el substrato seco para eliminar el exceso de materia  
orgánica antes de la activación. El lavado puede ser realiza-  
do de forma convencional con alcanoles inferiores.

5 La reacción de oxidación

El catalizador de plata activado con cesio de esta  
invención ha resultado un catalizador especialmente selecti-  
vo en la oxidación directa del etileno con oxígeno molecular  
a óxido de etileno. La epoxidación del etileno a óxido de eti-  
10 leno puede ser descrita como una oxidación controlada. Es im-  
portante reducir al mínimo la oxidación completa de acuerdo  
con el proceso de epoxidación al mismo tiempo que se consigue  
una selectividad y un grado de conversión máximos a los pro-  
ductos epoxidados deseados.

15 Las condiciones de realización de esta reacción de oxi-  
dación en presencia de catalizadores de plata en general y en  
especial del nuevo catalizador activado de esta invención,  
están ampliamente descritas en la técnica anterior. Estos mé-  
todos y su forma de producción son muy conocidos. Por ejemplo,  
20 los métodos que aparecen y están descritos en la patente esta-  
dounidense 3.119.837 y en las patentes británicas 1.314.613 y  
1.132.095. Estas enseñanzas son aplicables a diversas condicio-  
nes que incluyen temperaturas, presiones, tiempos de residen-  
cia, diluyentes, inhibidores y otros factores adecuados. Ade-  
25 más, el experto en este campo puede determinar fácilmente la  
conveniencia de reciclar la alimentación que no ha reacciona-  
do o de utilizar sucesivos procesos de conversión, por ejemplo  
empleando reactores en serie.

30 Se ha encontrado que el catalizador de plata activado  
de esta invención es sorprendentemente estable bajo una amplia

1 gama de condiciones de reacción, al mismo tiempo que mantiene un alto grado de selectividad y productividad.

Independientemente del carácter del soporte utilizado, el catalizador es preferiblemente configurado en partículas, gránulos cilíndricos, esferas o similares, de un tamaño adecuado para su empleo en un lecho fijo. Se observará que pueden utilizarse los reactores comerciales convencionales de lecho fijo para la oxidación del etileno. Estos reactores adoptan típicamente la forma de una multiplicidad de tubos alargados paralelos rellenos con un material catalítico.

En general, se ha encontrado que el catalizador activado de esta invención es especialmente útil para el llamado proceso de oxidación con aire o proceso oxígeno donde los "gases" de balasto están constituidos fundamentalmente por nitrógeno, argón o helio en lugar del componente de tipo hidrocarbonado como metano, etano o grandes excesos de etileno. Sorprendentemente, se ha demostrado que en estos procesos con aire (como se observará en los siguientes ejemplos), el catalizador activado de esta invención presenta un aumento inesperado de selectividad en comparación con los catalizadores no activados o con los catalizadores activados de la técnica anterior.

En general, el procedimiento se lleva a cabo en fase de vapor donde se carga continuamente una corriente de alimentación gaseosa individual en un reactor que contiene el catalizador adecuado. La reacción se lleva a cabo a temperaturas comprendidas aproximadamente entre 200 y 300°C y preferiblemente entre 220 y 260°C. Las presiones no son críticas y pueden variar entre la atmosférica y unas 35 atmósferas, siendo preferida una presión de 13 a 20 atmósferas aproximadamente a las

1 temperaturas más adecuadas. La mezcla de alimentación se introduce en el reactor preferiblemente en una sola corriente con objeto de que los constituyentes se mezclen íntimamente.

5 La invención será ilustrada además mediante los siguientes ejemplos específicos, que se dan a título ilustrativo y no limitativo del alcance de la misma.

EJEMPLO 1

10 Este ejemplo ilustra la preparación del catalizador de plata estable con soporte de esta invención. En una primera etapa, se prepara oxalato de plata. En una vasija seca y limpia apropiada, con un aparato agitador, se carga una solución de 18,4 g de oxalato potásico en 150 cc de agua desionizada y una solución de 34,0 g de nitrato de plata en 150 cc de agua desionizada. Las dos soluciones se mezclan a 60°C y  
15 a la presión atmosférica por agitación durante varios minutos. Después se filtra la mezcla y el residuo se lava con 4 partes alícuotas de agua desionizada caliente, totalizando 50 cc. Después el residuo se lava de nuevo con 2 partes alícuotas de 25 cc de metanol absoluto. A continuación el residuo se se-  
20 ca parcialmente al aire por evacuación de la porción inferior de la superficie del filtro.

25 En una segunda etapa, la torta del filtro ligeramente húmeda se suspende en 30 ml de agua desionizada. Se añade una solución de 0,066 g de hidróxido de cesio acuoso al 50 %, seguida de una mezcla de 30 g de dietilentriamina y 10 g de agua desionizada. Esta última se agrega lentamente con agitación para evitar la sobrecalentación. La solución resultante es oscura y contiene trazas de sólidos en suspensión.

30 En una tercera etapa, la solución preparada en la segunda etapa se utiliza como solución impregnante. La solución

1 se pasa a una probeta de muestreo de acero inoxidable de  
500 ml que contiene 50 g de un soporte de alúmina con un vo-  
lumen poroso de 0,41 cc/g, una superficie específica infe-  
rior a 1 m<sup>2</sup>/g aproximadamente y un diámetro medio de poro de  
5,9 micras. Se mantiene un vacío total de bomba sobre la pro-  
beta durante una hora aproximadamente. Se devuelve la probe-  
ta a la presión atmosférica y se deja en reposo durante unos  
10 minutos. Después la probeta se somete a una presión de ni-  
trógeno de 200 psig (14 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) durante unos 30  
minutos para garantizar que los poros del soporte están com-  
pletamente llenos de solución impregnante. Después se escurre  
el exceso de solución del soporte y la probeta se purga con  
nitrógeno varias veces.

15 En una cuarta etapa, la probeta se conecta a un calen-  
tador de corriente de aire y se seca durante una hora a  
120±5°C y después se eleva la temperatura a unos 250°C. Esta  
temperatura se mantiene durante una hora utilizando una co-  
rriente de aire de 50 pies<sup>3</sup>/minuto (1,4 m<sup>3</sup>/minuto), a 40 psig  
(2,8 kg/cm<sup>2</sup> manométricos). Después de enfriar, el material  
20 catalítico pesa 56 g y contiene 12,2 % en peso de plata. La  
concentración estimada de cesio sobre el catalizador está  
comprendida entre 130 y 180 ppm, calculada sobre el peso to-  
tal de catalizador.

EJEMPLO 2

25 Este ejemplo ilustra la preparación de un catalizador  
de plata no activado. En una primera etapa, se prepara un oxa-  
lato de plata mezclando 102 g de nitrato de plata de calidad  
reactivo y 44 g de oxalato amónico de calidad reactivo. La  
mezcla se filtra y lava, primero con pequeñas cantidades de  
30 agua caliente y después con pequeñas cantidades de metanol

1 anhidro. El residuo se aspira a vacío hasta casi sequedad.

En una segunda etapa, el oxalato de plata húmedo se agrega a un vaso de precipitados que contiene 110 ml de agua desionizada y después se agita para formar una suspensión.

5 A continuación la suspensión se enfría por debajo de la temperatura ambiente. manteniendo la solución por debajo de 60°C, se añade lentamente una solución que contiene 90 g de dietilentriamina (DETA) y 30 ml de agua desionizada. La solución resultante es de color pardo oscuro y contiene trazas de sólidos negros en suspensión.

10 En una tercera etapa, se impregna el soporte con la solución impregnante preparada en la segunda etapa. Se sumergen en la solución impregnante alrededor de 325 g de un soporte de  $\alpha$ -alúmina de gran porosidad y pequeña superficie específica, con tamaño de poro controlado. El soporte sumergido se somete después a vacío durante 10 minutos y a continuación se devuelve a la presión atmosférica durante 30 minutos.

15 En una cuarta etapa, el soporte impregnado se escurre y después se introduce en un secadero de corriente de aire y se calienta a unos 125°C en una rápida corriente de aire seco durante una hora. Después el soporte se calienta a unos 250°C durante un periodo de una hora aproximadamente y se mantiene a esta temperatura durante una hora.

20 El material catalítico pesa 359 g y contiene 9,7 % en peso de plata por análisis de absorción atómica.

### EJEMPLO 3

25 En este ejemplo se prepara un catalizador activado con cesio, utilizando el procedimiento y el aparato del Ejemplo 2. Antes de la formación de la suspensión de oxalato de plata, como se ha descrito en la segunda etapa del Ejemplo 2,

30

1 se añaden al agua desionizada 0,23 g de una solución acuosa de CsOH al 50 %. La cantidad de material de soporte impregnada de acuerdo con el procedimiento descrito en la tercera etapa del Ejemplo 2 es de 280 g.

5 El material catalítico preparado contiene 10 % en peso de plata por absorción atómica.

#### EJEMPLO 4

10 En este ejemplo, se prepara un catalizador activado con cesio. En una primera etapa, se mezclan en solución 150 g de oxalato amónico de calidad reactivo y 340 g de nitrato de plata de calidad reactivo y después se lava y seca esencialmente en la forma descrita en el Ejemplo 2. La suspensión de oxalato de plata se agita durante 30 minutos y después se filtra a vacío de la trompa de agua. El residuo  
15 se lava primero con 400 ml de agua desionizada caliente en pequeñas porciones y después con pequeñas cantidades de metanol anhidro, utilizando un total de 400 ml de metanol. Después se aspira el sólido hasta casi sequedad a vacío.

20 En la segunda etapa, el oxalato de plata se suspende en una solución de 0,66 g de solución acuosa de hidróxido de cesio al 50 % en 300 ml de agua desionizada. La suspensión se agita con enfriamiento en un baño de hielo. Se añade después a la suspensión una solución fría de 300 g de DETA y 100 g de agua desionizada, con agitación, y la mezcla resultante se mantiene a unos 35°C. El sólido de la suspensión  
25 se disuelve para dar 1041 g de una solución oscura que contiene trazas de sólidos negros muy finos en suspensión.

30 En la tercera etapa, se impregna un soporte de  $\alpha$ -alúmina de gran porosidad que ha sido previamente tamizado para atravesar un tamiz de 1/4" (6,3 mm) de malla pero es retenido

1 en un tamiz ASTM n° 3 1/2. El soporte se sumerge en la solución a la presión atmosférica y después se evacúa hasta 1 mm Hg aproximadamente durante algunos minutos y de nuevo se deja que se alcance la presión atmosférica.

5 En la cuarta etapa, el material sumergido se deja en reposo a la presión atmosférica y se decanta el líquido. El sólido húmedo se coloca en bandejas de acero inoxidable de 14" x 16" (35,6 x 40,6 cm) que a su vez se introducen en una estufa de producción con corriente de aire. Empleando las  
10 posiciones máximas de entrada y salida, el material se calienta a 120°C durante 2 horas. Se eleva después la temperatura a 250°C durante una hora a la máxima entrada de aire, con la salida cerrada al 75 %. Después se enfría la estufa a 50°C con la entrada y salida de aire totalmente abiertas.

15 El material catalítico preparado pesa 1880 g. Este material se divide en dos muestras distintas y se analiza por absorción atómica. Los resultados del análisis son 10,2 y 10,0 % en peso de plata.

EJEMPLO 5

20 Después se preparará un catalizador de plata no activado, utilizando el procedimiento, el aparato y las sustancias reaccionantes del Experimento 4, a excepción de que se elimina el hidróxido de cesio de la etapa 2.

EJEMPLO 6

25 En este ejemplo se compara el catalizador activado preparado en el Ejemplo 1 con un catalizador casi idéntico no activado. La diferencia de preparación entre los dos reside en la ausencia de los 0,066 g de hidróxido de cesio en solución acuosa al 50 % que se agregan en la etapa 2 del Ejem-  
30

1 plo 1. Para esta comparación, se utilizó un reactor miniatura  
de óxido de etileno, empleando 3,5 g de catalizador de  
30-40 mallas en una zona de reacción de 0,2" x 5" (5 x 76 mm).  
5 El ensayo se realizó a una temperatura del reactor de 220-  
250°C, una velocidad másica de alrededor de 5 g de alimenta-  
ción/g de catalizador por hora y una presión en el reactor  
de 200 psig (14 kg/cm<sup>2</sup> manométricos). La composición del gas  
de alimentación era 7 % de etileno (con una pureza mínima  
de 99,8 % en moles), 6 % de oxígeno y el resto de nitrógeno.  
10 Los resultados obtenidos para conversiones del etileno com-  
parables se encuentran en la Tabla I, a diferentes temperatu-  
ras del reactor. Se agregó un inhibidor del dicloruro de  
etileno en las cantidades necesarias para optimizar la selec-  
tividad.

15 TABLA I

Op. n°	Temperatura	Activado		Sin activar	
		Selecti- vidad	Conver- sión	Selecti- vidad	Conver- sión
1	220°C	77	28	78	28
2	230°C	76	36	75	35
3	240°C	75	45	73	43
4	250°C	75	52	68	50

20 Este ejemplo pone de manifiesto que el catalizador  
activado produce selectividades más altas en condiciones de  
reacción bajo las cuales los grados de conversión son los  
25 más favorables.

EJEMPLO 7

30 En este ejemplo se ensayaron los catalizadores de los  
Ejemplos 2 y 3 de la forma indicada en el Ejemplo 6. Con fi-  
nes comparativos se incluyeron catalizadores corrientes no  
activados, empleados en las plantas comerciales de fabrica-

1 cion de óxido de etileno. En todas las operaciones, las condi-  
ciones de operación del reactor se ajustaron de manera que  
5 las selectividades, los grados de conversión y las concentra-  
ciones de salida de óxido de etileno igualaran a las de un  
catalizador comercial típico en un reactor de planta piloto  
de gran tamaño. Con antes, la concentración de etileno en la  
alimentación era de 7 moles por ciento y la de oxígeno de  
6 moles por ciento. Los niveles de CO y etano eran de 8 % y  
200-300 ppm, respectivamente, mientras que en el Ejemplo 6  
10 estos constituyentes eran despreciables. Los resultados se  
encuentran en la Tabla II.

TABLA II

	Catalizador de plata en la planta piloto		Catalizador activado del Ejemplo 3	Catalizador no activado del Ejemplo 2
	A	B		
Temperatura, °C	260	257	251	244
Selectividad	70,5	70,3	77,7	71,2

15 Como puede verse, el catalizador no activado del  
Ejemplo 2 presenta una actividad superior a la del cataliza-  
20 dor de la planta piloto y el catalizador activado de esta  
invención un marcado aumento de la selectividad sobre el ma-  
terial catalítico no activado.

EJEMPLO 8

25 Este ejemplo pone de manifiesto que el aumento de  
selectividad de los catalizadores activados está relacionado  
con el método de preparación del material catalítico. Los  
siguientes experimentos se realizaron en un reactor de óxido  
de etileno como el descrito en el Ejemplo 6, a una producti-  
30 vidad del reactor constante y a un grado de conversión cons-  
tante. Todos los catalizadores contenían esencialmente las

1 mismas cantidades de plata y todos los catalizadores activa-  
dos esencialmente la misma cantidad de cesio.

TABLA III

5

<u>Operación número</u>	<u>Amina<sup>1</sup></u>	<u>Selectividad activada</u>	<u>Selectividad no activada</u>
1	DETA <sup>2</sup>	79,0	71,4
2	DETA-morfolina	76,8	72,3
3	EDA-MEA <sup>3</sup>	74,4	72,2
4	MEA-NH <sub>3</sub> <sup>4</sup>	76,8	74,2

- 10
- 1) Amina utilizada en la solución impregnante en la prepara-  
ción del catalizador esencialmente como en el Ejemplo 1
  - 2) Dietilentriamina
  - 3) Etilendiamina-monoetanolamina - catalizador de la técnica  
anterior
  - 15 4) Monoetanolamina-amoniaco - catalizador de la técnica ante-  
rior.

20 Este ejemplo demuestra que el grado de aumento de la  
selectividad obtenido utilizando un promotor de cesio es  
afectado por las aminas específicas utilizadas para preparar  
la solución impregnante de plata. El catalizador preferido  
de esta invención, preparado a partir de un complejo de pla-  
ta-DETA, presenta el máximo aumento de selectividad cuando  
se utiliza un promotor.

EJEMPLO 9

25 En este ejemplo se prepara un catalizador a partir  
de un complejo de plata-DETA, de forma esencialmente similar  
a la del Ejemplo 1. En cada preparación se modificó la can-  
tidad empleada de cesio promotor. Cada catalizador se utili-  
zó después en una reacción de epoxidación donde se mantuvo  
30 una concentración constante de óxido de etileno en el efluen

1 te del reactor. La corriente de alimentación de cada ope-  
ración contenía alrededor de 7 moles por ciento de etile-  
no, 7 a 8 moles por ciento de CO<sub>2</sub> y 6 moles por ciento de  
5 oxígeno, estando seleccionadas las concentraciones de pro-  
motor e inhibidor para obtener la selectividad máxima. El  
sistema reactor era esencialmente el descrito en el Ejem-  
plo 6. Los resultados se encuentran en la Tabla IV.

TABLA IV

10	<u>Operación</u> <u>número</u>	<u>Concentración</u> <u>de cesio, ppm</u> <u>sobre el cata-</u> <u>lizador total</u>	<u>Temperatura</u> <u>del reactor,</u> <u>°C</u>	<u>Selectividad,</u> <u>moles por</u> <u>ciento</u>
	1	0	240	72,0
	2	12	240	73,8
	3	29	240	74,9
15	4	41	240	76,2
	5	111	247	78,1
	6	122	250	79,0
	7	162	253	77,7
	8	190	257	78,2.

20 En resumen, la Patente de Invención que se soli-  
cita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25 1. Un procedimiento para la preparación de un  
catalizador de plata con soporte, modificado con cesio,  
útil en la epoxidación de óxido de etileno, caracterizado  
por:

(i) formar un complejo de carboxilato de plata-  
amina disolviendo un carboxilato de plata en un agente  
complejante que es:

30 (a) una diamina alifática que contiene como mí-  
nimo un grupo amino primario o secundario pero no más de

1 un grupo amino primario;

(b) una poliamina alifática que contiene como mí  
nimo tres grupos amino, de los que por lo menos uno es pri  
mario o secundario o

5 (c) un aminoéter alifático que contiene como mí-  
nimo un enlace éter y por lo menos un grupo amino primario  
o secundario por lo que el carboxilato de plata y la amina  
reaccionan para formar dicho complejo;

10 (ii) disolver una sal de cesio en dicho complejo  
de carboxilato de plata-amina para formar una solución im-  
pregnante;

(iii) impregnar un material inorgánico poroso de  
soporte con dicha solución impregnante; y

15 (iv) calentar el material de soporte impregnado  
resultante a una temperatura comprendida aproximadamente  
entre 50 y 300°C para evaporar las sustancias volátiles,  
descomponer el complejo y activar el catalizador.

20 2. Un procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque la solución impregnante contiene tam-  
bién agua, amoníaco o una amina acuosa.

3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1  
y 2, caracterizado porque la diamina alifática responde a  
la fórmula:

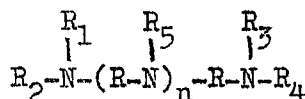


30 donde  $R_1$  es un radical alquileo de cadena lineal o ramifi-  
cada, de 2 a 8 átomos de carbono y  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son indepen-  
dientemente hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 5 átomos  
de carbono, con la condición de que  $R_4$  es hidrógeno solamen-  
te cuando  $R_2$  o  $R_3$  es alquilo.

1

4. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la poliamina alifática es una polialquilenpoliamina de fórmula:

5



10

donde R es un radical alquileo de cadena lineal o ramificada, de 2 a 4 átomos de carbono; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son independientemente hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, con la condición de que por lo menos uno de los radicales R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> o R<sub>5</sub> es hidrógeno o bien R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> o R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, junto con el nitrógeno al que están enlazados, forman un anillo de piperazina y n es un número entero de 1 a 4.

15

5. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dicho aminoéter es morfolina, una C-alquil-morfolina donde el radical alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, una furfuranamina o una polioalquilenamina con un peso molecular inferior a 1000.

20

6. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el soporte se seca a una temperatura de 50 a 150°C aproximadamente para evaporar las sustancias volátiles y el material de soporte seco se calienta a una temperatura de unos 200 a 300°C para descomponer el complejo y activar el catalizador.

25

7. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el complejo de carboxilato de plata-amina se prepara disolviendo el carboxilato de plata en el agente complejante amínico a una temperatura comprendida entre 0°C y 50°C.

30

8. Un procedimiento según las reivindicaciones 1

1 a 7 caracterizado porque el material de soporte se impreg-  
na sumergiéndolo en la solución impregnante a una tempera-  
tura de unos 0 a 50°C y a la presión atmosférica y evacuan-  
do el material de soporte sumergido a una presión de 1 a 2  
5 mm Hg aproximadamente y una temperatura de 20 a 40°C para  
eliminar el aire atrapado.

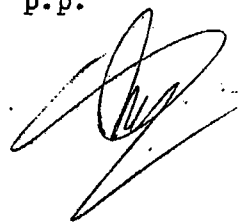
9. Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR DE  
10 PLATA CON SOPORTE, MODIFICADO CON CESIO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente memoria descriptiva que consta de veintinueve  
páginas mecanografiadas.

Madrid 25 de mayo de 1977

BERNARDO UNGRIA

P.P.



15

20

25

30