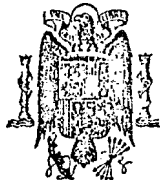


MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	460114	10	AI
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			27.6.77		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
700.642	28.6.76	EE.UU.
43 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER OXIDO DE ETILENO"		
71 SOLICITANTE (S)		
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. (K 2103 SPA)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda		
72 INVENTOR (ES)		
Robert Peter Nielsen y Peter Anthony Kilty		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 65.978)		

1 La presente invención se refiere a un procedimien-  
to para producir óxido de etileno por oxidación catalítica  
de etileno, donde el etileno y un gas que contiene oxígeno  
se pasan por una zona de reacción que contiene un lecho fijo  
5 de catalizador de plata soportada, bajo condiciones de for-  
mación de óxido de etileno, y el producto de reacción así  
formado se pasa por una zona de enfriamiento adyacente a la  
zona de reacción, estando dicha zona de enfriamiento llena  
de un material en partículas refractario inerte.

10 Más en particular, la presente invención se diri-  
ge a un perfeccionamiento en la oxidación en fase vapor de  
etileno a óxido de etileno, sobre un lecho fijo de cataliza-  
dor de un soporte refractario que lleva plata activa, donde  
el efluente de la zona de reacción se somete inmediatamente  
15 a enfriamiento en una zona de enfriamiento llena de unas  
partículas inertes que tienen un área superficial crítica-  
mente pequeña, que minimiza la isomerización de óxido de eti-  
leno a acetaldehído.

Desde hace mucho se ha reconocido en la técnica  
20 que es deseable minimizar la isomerización de etileno a ace-  
taldehído en los procedimientos usuales de oxidación direc-  
ta de etileno a óxido de etileno. En tales procedimientos,  
que típicamente emplean uno o más reactores tubulares que  
contienen lechos fijos de catalizador de plata sobre un so-  
25 porte refractario, es sabido que el acetaldehído se convier-  
te rápidamente en dióxido de carbono y agua bajo las condi-  
ciones de formación de óxido de etileno. Además, cualquier  
cantidad significativa de acetaldehído no oxidada en la zo-  
na de reacción aparece como impureza indeseada en el produc-  
30 to de reacción, que ha de ser rechazado luego en las opera-

1 ciones de tratamiento aguas abajo, para cumplir con las es-  
2 pecificaciones de calidad del producto. Así, a no ser que  
3 se minimice la formación de acetaldehído, puede convertirse  
4 en un factor principal que contribuye a pérdidas de rendi-  
5 miento de óxido de etileno en el procedimiento, así como  
6 una impureza molesta en el producto, la cual aumenta los  
7 costes de tratamiento y purificación del producto aguas aba-  
8 jo.

9 Dado que las condiciones de alta temperatura em-  
10 pleadas en la zona de reacción catalítica parecen conducir  
11 particularmente a la isomerización de óxido de etileno a ace-  
12 taldehído y rápida combustión del acetaldehído formado, a  
13 dióxido de carbono y agua, es ventajoso efectuar un rápido  
14 enfriamiento del producto de reacción según sale de la zona  
15 de reacción. Para ello, los típicos procedimientos a escala  
16 comercial para la oxidación catalítica de etileno a óxido  
17 de etileno emplean a veces una sección posterior de enfria-  
18 miento inmediatamente aguas abajo de la zona de reacción,  
19 para enfriar al menos parcialmente el producto de reacción  
20 a temperaturas por debajo de las requeridas para la oxida-  
21 ción. Esta sección posterior de enfriamiento puede estar re-  
22 llena o sin rellenar, y típicamente está situada adyacente  
23 a la zona de reacción, muy adecuadamente como extensión o  
24 parte de la propia zona tubular de reacción. Dado que el  
25 uso de relleno en la sección posterior de enfriamiento fun-  
26 ciona reduciendo el tiempo de permanencia del efluente de  
27 la zona de reacción a las altas temperaturas requeridas pa-  
28 ra la formación de óxido de etileno, hay buenas razones pa-  
29 ra preferir una sección de enfriamiento con relleno, frente  
30 a una que no tenga relleno. Sin embargo, los rellenos que

1 se han usado anteriormente, incluyendo típicamente los ma-  
teriales de soporte de catalizador empleados en la zona de  
reacción, tienden a favorecer la isomerización de óxido de  
5 etileno bajo las condiciones que existen a la salida de la  
zona de reacción, es decir, alta temperatura junto con ma-  
yores concentraciones de óxido de etileno. Estos materiales  
de soporte, que generalmente son óxidos refractarios en par-  
tículas que tienen áreas superficiales de al menos  $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  
poseen aparentemente cierta actividad para la isomerización  
10 de óxido de etileno.

Como resultado, los beneficios obtenidos por un  
tiempo de permanencia reducido, con los materiales de re-  
lleno anteriormente empleados, están sustancialmente dismi-  
nuidos por los aumentos de la velocidad de isomerización de  
15 óxido de etileno, atribuibles al material de relleno. Así,  
sería deseable que se pudiera hallar un material de relleno  
inerte que diese todos los beneficios de un tiempo reducido  
de permanencia en la zona posterior de enfriamiento, con  
poco o ningún aumento de la velocidad de isomerización de  
20 óxido de etileno.

Se ha hallado ahora que la velocidad a que el óxi-  
do de etileno se isomeriza y se pierde del efluente de la  
zona de reacción catalítica, en procedimientos usuales para  
oxidación directa de etileno a óxido de etileno, se puede  
25 reducir sustancialmente durante el paso del efluente a tra-  
vés de una zona de enfriamiento con relleno, situada adya-  
cente a la zona de reacción, si el material de relleno em-  
pleado es un material refractario inerte en partículas que  
tiene un área superficial de  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  o menos. Este hallaz-  
go de que la actividad que el material refractario llamado  
30

1 inerte posee para la isomerización de óxido de etileno de-  
pende sustancialmente del área superficial, y de que existe  
un límite máximo crítico de área superficial, por debajo  
del cual se obtienen materiales realmente inertes, es muy  
5 importante tanto para reducir la molesta formación de ace-  
taldehído como para aumentar la flexibilidad de las condi-  
ciones de procedimiento empleadas en la zona de reacción  
del procedimiento. Es decir, por uso de un material de re-  
lleno realmente inerte en la sección posterior de enfria-  
10 miento, se hace posible ahora el uso de profundidades exten-  
didas de relleno en la zona de enfriamiento adyacente a la  
zona de reacción, disminuyendo así la temperatura del gas  
de salida. Esto, a su vez, permite que el gas de salida con-  
tenga una concentración mayor de oxígeno sin reaccionar,  
15 sin encontrar problemas de funcionamiento debidos a la com-  
bustión. Aumentando la concentración de oxígeno en la ali-  
mentación reaccionante se pueden obtener mayores selectivi-  
dades y productividades globales en la conversión de etile-  
no a óxido de etileno. Otras ventajas se derivan del descu-  
20 brimiento de un material de relleno sólido en partículas  
verdaderamente inerte. Por ejemplo, hay casos en que puede  
ser muy deseable hacer gradual la concentración de catali-  
zador de plata en el lecho fijo de la zona de reacción, mez-  
clando las partículas de catalizador activo con un diluyen-  
25 te sólido inerte, es decir, evitar puntos calientes aumen-  
tando en incrementos la concentración de catalizador en la  
dirección del flujo de procedimiento. En esos casos, los  
materiales refractarios inertes en partículas de la presen-  
te invención hacen posible la obtención de tal reparto gra-  
30 dual de la concentración de catalizador en la zona de reac-

1 ción, sin encontrar excesivas isomerización y pérdida de  
rendimiento de óxido de etileno. Esta aplicación opcional  
del material refractario inerte en partículas, de área su-  
perficial críticamente baja, según la invención, como dilu-  
5 yente sólido inerte en la zona de reacción, forma otra rea-  
lización de la invención.

Por tanto, la presente invención proporciona un  
procedimiento mejorado para producir óxido de etileno por  
oxidación catalítica de etileno, que comprende pasar etile-  
10 no y un gas que contiene oxígeno por una zona de reacción  
que contiene un lecho fijo de un catalizador de plata sopor-  
tada, bajo condiciones de formación de óxido de etileno, y  
pasar el producto de reacción así formado por una zona de  
enfriamiento adyacente a la zona de reacción, estando dicha  
15 zona de enfriamiento rellena con un material refractario  
inerte en partículas que tiene un área superficial de 0,1  
m<sup>2</sup>/g o menos. Opcionalmente, el catalizador de plata sopor-  
tada se diluye con un material refractario inerte en partí-  
culas que tiene un área superficial de 0,1 m<sup>2</sup>/g o menos.

20 La mejora según la invención es aplicable a  
cualquier procedimiento usual para la oxidación directa de  
etileno a óxido de etileno, en el que se emplee un catali-  
zador de plata soportada como lecho fijo de catalizador en  
la zona de reacción, y el producto de reacción se enfríe,  
25 al menos parcialmente, en una zona de enfriamiento con re-  
lleno situada inmediatamente aguas abajo de y adyacente a  
la zona de reacción. Las condiciones para efectuar la oxida-  
ción controlada de etileno a óxido de etileno en la zona de  
reacción comprenden en términos generales las descritas en  
30 la técnica anterior. Esto es aplicable, por ejemplo, a la  
temperatura, presiones, tiempos de permanencia y materiales

1 diluyentes adecuados, tales como nitrógeno, dióxido de car-  
bono, vapor de agua, argon, metano u otros hidrocarburos sa-  
turados. También se consideran otras condiciones de procedi-  
miento usuales, y otros modos de funcionamiento del procedi-  
5 miento, tales como la presencia o ausencia de agentes mode-  
radores para controlar la acción catalítica, por ejemplo  
1,2-dicloroetano, cloruro de vinilo o compuestos de polife-  
nilo clorados; lo deseable de emplear funcionamiento con re-  
circulación, o de aplicar conversión sucesiva en diferentes  
10 reactores para aumentar los rendimientos de óxido de etile-  
no, y cualesquiera otras condiciones especiales en la zona  
de reacción, que se pudieran elegir en procedimientos para  
preparar óxido de etileno. En tales procedimientos usuales,  
la reacción de oxidación controlada se efectúa a temperatu-  
15 ras comprendidas, por ejemplo, entre aproximadamente 150 y  
aproximadamente 450°C, y preferiblemente entre aproxima-  
damente 200 y aproximadamente 300°C. Desde el punto de vista  
del rendimiento de producto, selectividad del etileno, vida  
del catalizador y facilidad de control del procedimiento,  
20 lo más preferido es efectuar la reacción de oxidación a una  
temperatura comprendida entre 225°C y 270°C. Las presiones  
de la zona de reacción empleadas para esta reacción en fase  
vapor están comprendidas generalmente entre aproximadamente  
la atmosférica y aproximadamente 35 atmósferas, aunque no  
25 se excluyen presiones mayores. El gas que contiene oxígeno  
que se emplea es adecuadamente una corriente de oxígeno con-  
centrado, que comprende oxígeno en cantidad principal con  
menores cantidades de uno o más diluyentes, tales como ni-  
trógeno, argon, etc, u otra corriente que contenga oxígeno,  
30 tal como aire. Preferiblemente, el reaccionante oxígeno es

1 oxígeno molecular relativamente puro, siendo las más prefe-  
ridas las corrientes de gas que contiene oxígeno que tienen  
concentraciones de oxígeno no menores de 95% en moles.

5 El catalizador empleado en el lecho fijo de la zo-  
na de reacción puede comprender cualquiera de los cataliza-  
dores que contienen plata metálica soportada expuestos en  
la técnica anterior, que sea capaz de catalizar la oxidación  
controlada de etileno, con oxígeno molecular, a óxido de  
etileno. Estos comprenden los catalizadores consistentes  
10 esencialmente en plata metal sobre un soporte refractario  
poroso sólido adecuado. Los soportes adecuados son materia-  
les refractarios usuales de origen natural o sintético, pre-  
feriblemente aquellos que tienen una estructura macroporosa,  
es decir, una estructura que tenga un área superficial por  
15 debajo de aproximadamente  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , y preferiblemente por  
debajo de aproximadamente  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Estos materiales de sopor-  
te tienen típicamente una "porosidad aparente" mayor que  
20 20%. Los soportes muy adecuados comprenden aquéllos de com-  
posición silícea y/o aluminosa. Son ejemplos específicos de  
soportes adecuados los óxidos de aluminio (incluyendo los  
materiales vendidos bajo la marca registrada "Alundum"),  
carbón vegetal, pómez, óxido de magnesio, óxido de zirconio,  
kieselguhr, tierra de batán, carburo de silicio, aglomera-  
dos porosos que comprenden silicio y/o carburo de silicio,  
25 óxido de magnesio, arcillas seleccionadas, zeolitas artifi-  
ciales y naturales, materiales del tipo de gel de óxido me-  
tálico, que comprenden óxidos de metales pesados tales como  
molibdeno, wolframio y similares, cerámicos, etc. Se prefie-  
ren los materiales aluminosos, en particular aquellos que  
30 contienen alúmina alfa. Estos materiales de soporte de alú-

1 mina alfa tienen adecuadamente áreas superficiales específi-  
cas B.E.T. de aproximadamente 0,15 a 0,6 m<sup>2</sup>/g, y porosida-  
des aparentes de 46 a 52%. El método B.E.T. para determinar  
el área superficial específica está descrito en Brunauer,  
5 S., Emmet, P.H. y Teller, E., J.Am.Chem.Soc., 60 309-16  
(1938). Los catalizadores de plata soportada empleados en  
la zona de reacción contienen adecuadamente de 2 a 20% en  
peso de plata como depósito superficial. Estos catalizado-  
res se pueden preparar por una variedad de técnicas que es-  
10 tán expuestas en la técnica anterior; p.ej., véanse las me-  
morias descriptivas de las patentes de los EE.UU. 3.043.854,  
3.575.888 y 3.702.259. El catalizador acabado es un material  
en partículas en forma de trozos, tabletas, anillos, nód-  
ulos o similares, de un tamaño adecuado para uso en operacio-  
15 nes en lecho fijo.

La zona de enfriamiento con relleno, que se em-  
plea para enfriar al menos parcialmente el efluente de la  
zona de reacción, en el procedimiento de la presente inven-  
ción, está situada inmediatamente aguas abajo de y adyacen-  
20 te a la zona de reacción. En el funcionamiento típico, la  
zona de reacción puede comprender uno o más reactores tubu-  
lares en paralelo o en serie, rellenos con lechos fijos de  
partículas de catalizador y enfriados exteriormente con un  
refrigerante usual o agua, que se circula o hace hervir en  
25 contacto exterior con el tubo o tubos que contienen el flu-  
jo de procedimiento. Con este tipo de reactor, la zona de  
enfriamiento con relleno es adecuadamente parte integrante  
de la porción de extremo de aguas abajo del tubo del reac-  
tor, estando constituida por una extensión tubular de la zo-  
30 na de reacción o por una porción de la propia zona de reac-

1 ción que está rellena de refractario inerte en vez de cata-  
lizador. La zona de enfriamiento con relleno también se en-  
fría exteriormente con un refrigerante usual, y preferible-  
mente está rodeada por una camisa discreta, enfriada por  
5 separado (separada del sistema de refrigerante de la zona  
de reacción). En términos generales, es deseable proporcio-  
nar en esta zona de enfriamiento con relleno el enfriamien-  
to suficiente, de tal manera que el efluente de la zona de  
reacción se lleve a una temperatura menor que aproximadamen-  
10 te 200°C, y de preferencia menor que aproximadamente 150°C,  
al salir de la zona de enfriamiento. A temperaturas menores  
que 150°C se reduce sustancialmente la posibilidad de que  
haya más reacciones de isomerización y/u oxidación en el  
efluente de producto. De hecho, los problemas asociados con  
15 la combustión (formación de un frente de llama en el efluen-  
te de la zona de reacción) se disminuyen suficientemente,  
de manera que la concentración de oxígeno reaccionante se  
puede aumentar en aproximadamente 1-2 unidades de % en volu-  
men, basado en el efluente de reaccionante total, en compa-  
20 ración con el funcionamiento sin enfriamiento posterior, y  
sin que se encuentren problemas indebidos en el funciona-  
miento. En el procedimiento según la invención, la zona de  
enfriamiento con relleno comprende aproximadamente 1 a 15%  
de la longitud total del lecho de catalizador, y preferible-  
25 mente 1-10% de la longitud total del lecho.

Para obtener las ventajas de menores isomerización  
y pérdidas de rendimiento de óxido de etileno con el perfec-  
cionamiento según la invención, es esencial que como mate-  
rial de relleno en la zona de enfriamiento con relleno se  
30 emplee un material refractario inerte en partículas que ten-

1 ga un área superficial de 0,1 m<sup>2</sup>/g o menos, según se mide  
por el método B.E.T. Entre los materiales refractarios de  
área superficial adecuadamente baja, en este respecto, se  
incluyen combinaciones de sílice y alúmina, alúminas, car-  
5 buro de silicio, sílice alúminas modificadas con metal alcali-  
no y alcalinotérreo, materiales cerámicos y materiales ti-  
po vidrio, tal como polisilicato sódico que contiene un ex-  
ceso estequiométrico de sílice. Los materiales refractarios  
inertes preferidos según la invención son aquéllos que tie-  
10 nen áreas superficiales menores que aproximadamente 0,05  
m<sup>2</sup>/g, prefiriéndose particularmente el carburo de silicio  
y las combinaciones de sílice y alúmina, especialmente en  
particular aquéllas que contienen una proporción principal  
de sílice. Los más preferidos son los materiales refracta-  
15 rios que tienen áreas superficiales menores que aproxima-  
damente 0,01 m<sup>2</sup>/g. Los materiales de relleno refractarios  
inertes en partículas, de la presente invención, pueden te-  
ner cualquier forma o aspecto usuales, anteriormente emplea-  
da en aplicaciones de relleno, incluyendo esferas, anillos,  
20 tabletas, trozos, nódulos, hebras y similares. Preferible-  
mente, el material de relleno inerte está en partículas con  
forma, tal como esferas o anillos, de un tamaño similar al  
de las partículas de soporte de catalizador empleadas en el  
lecho fijo de la zona de reacción.

25 En una realización alternativa de la invención, las  
partículas refractarias inertes, según se han definido an-  
tes, se emplean ventajosamente como diluyente sólido en el  
lecho fijo de catalizador de la zona de reacción. Con esta  
aplicación opcional del material refractario inerte en par-  
30 tículas se puede, por uso de un método apropiado de carga

1 del catalizador, hacer gradual la concentración de cataliza-  
dor en la zona de reacción, de cualquier manera que se de-  
see, sin encontrar indebida isomerización del producto (óxi-  
do de etileno) ni las consiguientes pérdidas de rendimiento.

5 Esta distribución de la concentración del catalizador se  
efectúa típicamente por mezclado previo a fondo de cantida-  
des seleccionadas de partículas de catalizador activo y di-  
luyente inerte, y carga de la mezcla a la zona tubular de  
reacción, para conseguir un gradiente de concentración de  
10 catalizador a través del lecho, en base al volumen del le-  
cho. En los casos en que se emplean en serie dos o más reac-  
tores tubulares, la concentración de catalizador se puede  
hacer gradual por adición de diluyente sólido inerte de ma-  
nera tal que la concentración de catalizador difiera de un  
15 reactor tubular al siguiente, pero permanezca constante den-  
tro de los reactores individuales. Alternativamente, la con-  
centración de catalizador se hace gradual dentro de cada  
zona tubular de reacción segregando la zona de reacción en  
secciones que tienen diferentes proporciones entre catali-  
zador activo y diluyente sólido. Preferiblemente, la zona  
20 de reacción se divide en dos o más secciones, de concentra-  
ción de catalizador en aumento en la dirección del flujo de  
procedimiento. En aplicaciones típicas, la concentración de  
partículas activas de catalizador se diluye aproximadamente  
25 a 75% en el primer cuarto a mitad (aguas arriba) de la  
longitud del lecho, seguido por subsiguientes diluciones de  
0 a 50% en las restantes secciones del lecho.

#### EJEMPLO 1

30 Se efectuó una serie de ensayos para determinar

1 la actividad que presentan diversos materiales refractarios  
en partículas para la isomerización de óxido de etileno, a  
una concentración de óxido de etileno que se aproxima a la  
de una corriente típica de producto de reactor. En esta se-  
5 rie de ensayos se pasó una corriente de alimentación con  
5% de óxido de etileno en helio, a través de un reactor tu-  
bular relleno con diferentes materiales refractarios en par-  
tículas, a una temperatura que se aproximaba a la usualmen-  
te empleada en la zona de oxidación catalítica (260°C), y  
10 la cantidad de óxido de etileno convertido se determinó por  
análisis del efluente del reactor por cromatografía gas-lí-  
quido (CGL). El subsiguiente análisis del producto en cada  
caso mostró que el producto de conversión predominante era  
acetaldehído. En cuanto al método, los ensayos se efectua-  
15 ron cargando porciones de tres gramos del material en par-  
tículas candidato (machacado y tamizado a 0,59 a 1,41 mm)  
en un reactor tubular de acero inoxidable, de 6 mm, seguido  
por calentamiento del reactor bajo flujo de helio, hasta  
que se mantuvo una temperatura estable y la temperatura de  
20 reacción deseada (260°C). En este punto se pasó por el re-  
actor la alimentación que contenía 5% de óxido de etileno,  
a presión atmosférica y caudal de 300 cc de gas/hr/g de ma-  
terial ensayado. Las muestras de CGL se tomaron tras 5 mi-  
nutos, para medir la conversión o pérdida de óxido de eti-  
25 leno por isomerización a acetaldehído. Los resultados de  
los ensayos, así como una identificación de los materiales  
en partículas ensayados se dan en la siguiente Tabla I.

TABLA I

Material en partículas ensayado	Composición, % en peso		Area superficial m <sup>2</sup> /g	% conversión de óxido de etileno
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> Otro		
5 Silice-alúmina	20	75	< 0,01	1,9
Alúmina	99,5	0,3	0,22	3,1
Alúmina	96	3	0,5	7,8
Alúmina	99,5	0,3	1,1	29,1
Alúmina	96	3	6,5	66
10 Silice-alúmina	83	15	53	100
Alúmina	99+	-	< 0,4	4,5
Alúmina	99+	-	0,16	0,7
Carburo de silicio	4,5	14,5	0,1	0,6
		78% de carburo de silicio		
15 Lana de vidrio Pyrex	-	-	0,01	trazas
		a)		

a) Polisilicato sódico que contiene un exceso estequiométrico de sílice

TABLA I

1

	<u>Material en partículas ensayado</u>	<u>Composición, % en peso</u>			<u>Area superficial m<sup>2</sup>/g</u>
		<u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>SiO<sub>2</sub></u>	<u>Otro</u>	
5	Sílice-alúmina	20	75	-	< 0,01
	Alúmina	99,5	0,3	-	0,22
	Alúmina	96	3	-	0,5
	Alúmina	99,5	0,3	-	1,1
	Alúmina	96	3	-	6,5
10	Sílice-alúmina	83	15	-	53
	Alúmina	99,4	-	-	< 0,4
	Alúmina	99,4	-	-	0,16
	Carburo de silicio	4,5	14,5	78% de carburo de silicio	0,1
15	Lana de vidrio Pyrex	-	-	a)	0,01

a) Polisilicato sódico que contiene un exceso estequiométrico de sílice

20

25

30

<u>erficial</u>	<u>% conversión de óxido de etileno</u>
-----------------	---

1,9

3,1

7,8

29,1

66

100

4,5

0,7

0,6

trazas

de sílice

EJEMPLO 2

En esta serie de ensayos se evaluaron varios materiales refractarios en partículas, de diferentes áreas superficiales, como diluyentes sólidos inertes en el lecho fijo de catalizador de la zona de reacción, bajo condiciones empleadas típicamente para oxidación directa de etileno a óxido de etileno en procedimientos usuales. En este método de ensayo se pusieron en un reactor de escala de laboratorio una mezcla que contenía uno a tres gramos del material candidato en partículas, machacado y tamizado (0,84 a 1,41 mm), y dos gramos de un catalizador de plata del comercio, machacado y tamizado (0,84 a 1,41 mm). Se pasó sobre la mezcla una alimentación compuesta por 30% en moles de etileno, 30% en moles de metano, 9% en moles de oxígeno y 31% en moles de nitrógeno, a una temperatura comprendida entre 250-260°C; se usó una presión de 15 atmósferas, con  $VEHG = 3300 \text{ hr}^{-1}$  (VEHG = velocidad espacial horaria de gas = volúmenes de reaccionante de hidrocarburo por volumen de catalizador por hora). Aproximadamente el 50% del oxígeno se convierte bajo esas condiciones. La selectividad a óxido de etileno se determinó por análisis de la corriente de producto, por CGL. El efecto del material inerte sobre la selectividad se midió por la diferencia entre los resultados obtenidos estando presente el material inerte en partículas que tenía un área superficial menor que  $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ , y el material inerte en partículas que tenía un área superficial mayor que  $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ . Los resultados de los ensayos, incluyendo la caracterización de las partículas se presentan en la siguiente Tabla II.

TABLA II

Material en partículas ensayado	Composición, % en peso $Al_2O_3$	Composición, % en peso $SiO_2$	Area superficial $m^2/g$	Pérdida de selectividad, %
Silice-alúmina	20	75	0,01	0
Alúmina	99,5	0,3	0,01	0
Alúmina	99,5	0,3	0,2	0,9
Alúmina	99,5	0,3	0,3	1,5
Alúmina	99,5	0,3	1,1	9,8
Alúmina	96	3,0	0,5	0,7
Alúmina	83	15	14	79

TABLA II

Material en partículas ensayado	Composición, % en peso		Area superficial m <sup>2</sup> /g
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
Sílice-alúmina	20	75	0,01
Alúmina	99,5	0,3	0,01
Alúmina	99,5	0,3	0,2
Alúmina	99,5	0,3	0,3
Alúmina	99,5	0,3	1,1
Alúmina	96	3,0	0,5
Alúmina	83	15	14

08067

Ejicial	Pérdida de selecti- vidad, %
---------	---------------------------------

0

0

0,9

1,5

9,8

0,7

79

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de  
5 Invención, en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para obtener óxido de etileno por oxidación catalítica de etileno, que comprende pasar  
10 etileno y un gas que contiene oxígeno por una zona de reacción que contiene un lecho fijo de catalizador de plata soportada, bajo condiciones de formación de óxido de etileno, y pasar el producto de reacción así formado por una zona de enfriamiento adyacente a la zona de reacción, estando dicha zona de enfriamiento rellena de un material refractario inerte  
15 te en partículas que tiene un área superficial de  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  o menos.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, donde el catalizador de plata soportada, en el lecho fijo de la zona de reacción, está diluido con un material refractario inerte en partículas que tiene un área superficial de  
20  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  o menos.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup>-2<sup>a</sup>, donde el producto de reacción se enfría hasta una temperatura por debajo de  $200^\circ\text{C}$  en la zona de enfriamiento.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 3<sup>a</sup>, donde el producto de reacción se enfría hasta una temperatura por debajo de  $150^\circ\text{C}$  en la zona de enfriamiento.  
25

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup>-4<sup>a</sup>, donde el material refractario inerte en partículas es sílice-alúmina, alúmina, carburo de silicio o un material  
30

1 tipo vidrio.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, donde el material refractario inerte en partículas tiene un área superficial por debajo de  $0,05 \text{ m}^2/\text{g}$ .

5 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 6ª, donde la zona de enfriamiento comprende la porción del extremo de aguas abajo de una zona tubular de reacción.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, donde la zona de enfriamiento constituye 1 a 15% de la longitud total del lecho de catalizador en la zona tubular de reacción.

9ª.- "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER OXIDO DE ETILENO"  
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 27 JUN 1977

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder.

20

25

30  
LBG