

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido
por

53

18 ES

11

21

22

NUMERO	461.026
FECHA DE PRESENTACION	

10 A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 708.460	32 FECHA 26 de julio de 1.976	33 PAIS Norteamérica.
---	----------------------------------	--------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR DE PLATA SOPORTADO.

71 SOLICITANTE (S)
HALCON INTERNATIONAL, INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
2 Park Avenue, New York, New York 10016, EE. UU. de A.

72 INVENTOR (ES)
Charles N. Winnick.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ ACEBO.

La producción moderna comercial de óxido de etileno se lleva a cabo mediante reacción en fase vapor de etileno con oxígeno molecular en presencia de un catalizador que contiene plata. Los catalizadores a base de plata adecuados comprenden

5. plata, al menos parcialmente en forma elemental, y en estado finamente dividido, distribuida por toda la superficie de un material soporte refractario poroso. Debido a la importancia del óxido de etileno como un producto químico comercial, se ha dirigido un esfuerzo sustancial hacia la mejora del rendimiento de

10. los catalizadores utilizados en este proceso, puesto que el rendimiento del catalizador tiene un impacto principal sobre todos los factores económicos del proceso de producción de óxido de etileno.

El rendimiento de un catalizador en la producción de óxido de etileno, aunque igualado convencionalmente con la

15. selectividad (definiéndose ésta última como la relación molar de óxido de etileno formado por mol de etileno en reacción, normalmente expresada como un porcentaje de la teoría, siendo la selectividad teórica del 100%), implica una pluralidad de

20. otros factores. Un catalizador debe ser capaz de proporcionar elevadas conversiones de etileno por paso al objeto de simplificar la recuperación del óxido de etileno del efluente del reactor, (definiéndose la conversión de etileno por paso como la relación de moles de etileno reaccionado dentro del reactor o reactores al número de moles de etileno contenido en el

25. gas de alimentación al reactor, computado independientemente de sí el etileno se obtiene como alimentación fresca o de corrientes de reciclo, de nuevo expresado normalmente como un porcentaje del de la conversión teórica máxima del 100%). Por otra

30. parte, el catalizador debe ser activo, particularmente a tempe-

5. raturas de reacción relativamente bajas y debe ser de una larga vida puesto que la sustitución del catalizador requiere normalmente la interrupción de la producción comercial para llevar a cabo dicha sustitución. La actividad a baja temperatura es una característica deseable debido a que cuanto menor sea la temperatura de reacción requerida con una carga fresca de catalizador, mayor será el incremento de temperatura para compensar la deterioración del catalizador con el tiempo. Esto es particularmente significativo cuando se supone que la producción comercial de óxido de etileno a temperaturas de entrada en el reactor superiores a unos 300°C es más difícil que dicha producción a menores temperaturas de entrada en el reactor debido, entre otras consideraciones, a una tendencia a la descomposición térmica del producto óxido de etileno deseado. La operación a temperaturas en la gama de 200 a 300°C proporciona un margen sustancial para la variación de las condiciones operativas del reactor, mientras que la operación por encima de unos 300°C proporciona menos flexibilidad para compensar de forma segura dichas variaciones.
- 10.
- 15.
20. A la vista de estos factores, se ha dedicado un gran esfuerzo para mejorar los catalizadores de óxido de etileno en el transcurso de los años habiéndose dedicado una atención sustancial a los procedimientos de preparación de catalizadores así como al desarrollo de aditivos que realcen el rendimiento de los catalizadores a la producción de óxido de etileno. Entre los aditivos anteriormente descritos como de utilidad en la obtención de un rendimiento mayor están los metales alcalino térreos (véase patente USA nº 3.725.307) y los metales alcalinos (véase patente USA nº 3.563.914). Esta última
- 25.
30. ma patente realza la importancia de añadir el promotor de me-

tal alcalino al soporte del catalizador antes de la deposición de la plata y demuestra claramente que se obtiene catalizadores de inferior rendimiento cuando se intenta añadir un promotor de metal alcalino a un catalizador que ya contiene plata.

5. Los trabajos más recientes han realizado la eficacia de metales alcalinos, particularmente potasio, rubidio, y cesio, como promotores para los catalizadores de producción de óxido de etileno. Por ejemplo, la patente británica nº 1.413.251, publicada el 12 de noviembre de 1.975, describe la obtención de catalizadores de selectividad realizada mediante la incorporación de $3,5 \times 10^{-4}$ a 3×10^{-3} equivalentes - gramo de potasio, rubidio y/o cesio por kg de catalizador total, a condición de que estos promotores se depositen coincidentemente con la plata sobre el soporte y la patente USA nº 3.962.136 proporciona exactamente el mismo punto con respecto a la deposición coincidente pero describe una gama más amplia de promotor de metal alcalino a utilizar. Sin embargo, las temperaturas requeridas para obtener conversiones comercialmente satisfactorias con dichos catalizadores son también elevadas. Sin embargo, estos catalizadores, a pesar de ser selectivos, parecen tener una actividad relativamente baja.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Otra ilustración del empleo de metales alcalinos como promotores aparece en la patente belga nº 821.439, concedida el 24 de abril de 1.975. Sin embargo, el proceso de esta patente, al igual que el de la patente USA nº 3.563.914, requiere la deposición del metal alcalino sobre el soporte antes de la deposición sobre el soporte de la planta. De nuevo, se obtienen catalizadores de buena selectividad pero de pobres características de actividad. Por otra parte, es difícil ver la forma en la cual el proceso de la patente belga difiere significativamente del
- 30.

proceso de la patente británica anteriormente discutido puesto que la elevada solubilidad de los compuestos de metal alcalino y la solubilidad relativamente baja de muchos compuestos de plata sugiere que el compuesto de metal alcalino sería lixiviado del soporte y redepositado entonces sobre el mismo cuando, a continuación, se introduce la plata sobre el soporte. De este modo, no parece practicable distinguir entre el proceso de la patente belga y el proceso de la patente británica y para confirmar lo anterior podría servir una comparación de la selectividad-actividad de los catalizadores preparados por ambos procedimientos.

Los procesos para la producción de catalizadores que contienen metales alcalinos, como se indica en las patentes anteriormente discutidas, presentan dificultades cuando se aplican a la producción de grandes lotes de catalizadores necesarios para facilitar la producción comercial de óxido de etileno. La cantidad de metal alcalino debe ser controlada dentro de límites relativamente estrechos. Dicho control es difícil de proporcionar en la producción comercial del catalizador, la cual es normalmente una operación discontinua. En consecuencia, se necesitan análisis repetidos para asegurar que se obtiene el contenido crítico deseado de metal alcalino. Igualmente, se necesitan técnicas para lixiviar las cantidades en exceso de metal alcalino que pueden depositarse, bien inadvertidamente o bien a causa de diferencias en la capacidad de absorción entre el ión plata y el ión de metal alcalino. Correspondientemente, el proceso de preparación del catalizador se convierte en más complejo y caro que lo que sería deseable por otro lado.

Los intentos realizados hasta la fecha para resolver los inconvenientes anteriormente indicados, vienen ejempli-

ficados por la patente belga nº 822.857, concedida el 2 de junio de 1.975, pero también presenta esta patente dificultades sustanciales. El sistema promotor de esta patente es extremadamente complejo, implicando combinaciones de hasta veinte materiales diferentes. Las complejidades asociadas con el empleo de dichos sistemas promotores, en cantidades definidas, son por tanto evidentes. Adicionalmente, el proceso de preparación del catalizador de esta referencia requiere el empleo de soluciones alcalinas para la impregnación del soporte, lo cual a su vez requiere o bien la preparación de un catalizador revestido, en contraposición a un catalizador impregnado, o bien requiere el empleo de agentes complejantes de plata para solubilizar el compuesto de plata en el caso de que se desee un catalizador impregnado verdadero. Los catalizadores revestidos son reconocidos en general hoy día como menos satisfactorios que los catalizadores impregnados debido, entre otros factores, a que la plata en un catalizador revestido, en empleo comercial, estaría algo más expuesta a separarse, por abrasión o de otro modo, del soporte.

Los términos "catalizador impregnado" y "catalizador revestido" tienen significados reconocidos en la técnica. El primero se prepara por técnicas de impregnación mientras que el segundo se prepara generalmente mediante técnicas de mezclado mecánico y/o pulverización; véase Emmet, ed., "Catalysis" Vol. I, Reinhold Pub. Co., New York (1954), en páginas 247-248, para descripciones generales de estas técnicas.

Se ha encontrado ahora que pueden obtenerse catalizadores activos y selectivos para la producción de óxido de etileno mediante procedimientos de impregnación convencionales en donde la plata, después de la deposición sobre el soporte en

5. forma de un líquido que contiene un compuesto o complejo de plata, se convierte a plata metálica, opcionalmente junto con óxidos de plata, mediante un procedimiento de activación. Esta activación se lleva a cabo calentando el soporte impregnado en una atmósfera de gas inerte esencialmente libre de oxígeno. Después de la activación con gas inerte, se deposita una cantidad eficaz de una sal de potasio, rubidio y/o cesio sobre el material activado para producir el catalizador acabado. La adición de la sal de metal alcalino después de la activación se denomina

10. de aquí en adelante como "post-deposición" y el metal alcalino así añadido es denominado "post-depositado". Se ha encontrado que, al contrario de la experiencia de la técnica anterior con la post-deposición de metal alcalino, la citada post-deposición es totalmente eficaz en la producción de catalizadores activos

15. y selectivos a condición de que la activación se efectue en un ambiente inerte, es decir esencialmente libre de oxígeno. Realmente, los catalizadores preparados por las técnicas de esta invención aparecen como tan selectivos y con frecuencia más activos que los catalizadores de la técnica anterior, siendo medida la actividad por la conversión de etileno por paso alcanzada a una temperatura dada de reacción.

25. Se desconoce la razón por la cual la combinación de activación con gas inerte con la post-deposición de sales de metal alcalino proporciona una mejora tanto de la selectividad como de la actividad en el proceso de producción de óxido de etileno. Sin embargo, se han observado ciertos fenómenos físicos. Los estudios de observación con microscopio electrónico de segmentos de partículas catalíticas producidas por el proceso de esta invención, indican que la plata está presente

30. en forma de masas de partículas de plata muy pequeñas, mientras

que las técnicas de preparación del catalizador convencionales muestran la producción de aglomerados de partículas de plata más grandes.

5. Por otra parte, las mediciones del área superficial (utilizando el método de Brunauer, Emmet y Teller descrito en "J. Am. Chem. Soc.," 60, 309-16 (1.938) y a continuación referido como método "BET") realizadas sobre los catalizadores de esta invención, indican un área superficial sustancialmente mayor para estos catalizadores que para los catalizadores convencionales de la técnica anterior, aproximadamente un 50% mayor. Existen de este modo diferencias estructurales distintivas entre los catalizadores preparados por el proceso de esta invención en contraste con los procesos de la técnica anterior, pero la naturaleza de estas diferencias no es entendida perfectamente y resultan difíciles, por las presentes técnicas, de cuantificar y describir de forma exacta. En consecuencia, los productos obtenidos por el proceso de esta invención son reivindicados como nuevos materiales, de un carácter claramente diferente y nuevo, pero que no son definibles más que por el proceso de su preparación.
- 10.
- 15.
- 20.

El procedimiento de preparación del catalizador de esta invención comprende así una secuencia de etapas de procesado llevadas a cabo en el siguiente orden:

25. En primer lugar, se impregna un soporte refractario poroso con un líquido que contiene un compuesto o complejo de plata. La impregnación se lleva a cabo sumergiendo el soporte en un líquido que contiene plata y manteniendo el líquido y el soporte en contacto hasta que la solución ha penetrado (es decir, se ha absorbido) en los poros del soporte.

30. En segundo lugar, las partículas soporte impregna-

5. das se separan de cualquier líquido no absorbido residual. Esta etapa es innecesaria naturalmente en el caso de que no exista líquido sin absorber. La separación se puede efectuar por cualquier técnica conveniente tal como, ilustrativamente, por decantación, filtración o centrifugado, o por cualquier otra técnica similar.

10. En tercer lugar, las partículas soporte impregnadas se activan mediante descomposición térmica del compuesto o complejo de plata a por lo menos un miembro del grupo consistente en óxidos de plata y plata elemental, estando al menos parte de la plata en forma elemental. En otras palabras, la totalidad del compuesto o complejo de plata se puede convertir a plata elemental aunque a veces puede formarse una mezcla de óxidos de plata y plata elemental, pero al menos parte del producto de descomposición debe ser plata elemental. Un factor crítico para el proceso de esta invención es que la descomposición ocurre en presencia de una atmósfera de gas inerte esencialmente libre de oxígeno. Las atmósferas de gas inerte que contienen pequeñas concentraciones de oxígeno, 3 moles % o menos,

15. son para los fines de esta invención atmósferas de gas inerte esencialmente libres de oxígeno. Los gases ricos en oxígeno, tal como aire, no son adecuados. Las atmósferas reductoras, tal como hidrógeno o monóxido de carbono, son medios de activación adecuados, pero son menos preferibles. No obstante, la naturaleza del gas inerte no parece ser crítica y gases inertes adecuados incluyen nitrógeno, vapor de agua supercalentado, dióxido de carbono, los gases nobles (helio, neon, argón, etc) e hidrocarburos de bajo peso molecular (especialmente hidrocarburos parafínicos C_1-C_3 y olefinas C_2-C_3) y mezclas de uno o más de

20. los gases inertes anteriores. El nitrógeno es un medio de acti-

25.

30.

vación de gas inerte preferido.

5. En cuarto lugar, se deposita una cantidad eficaz de la sal o sales de metal alcalino sobre el material activado obtenido como producto en la tercera etapa. Metales alcalinos adecuados son potasio, rubidio o cesio o mezclas de uno o más de estos materiales. El empleo de cesio es preferible al rubidio y el rubidio se prefiere al potasio. Las cantidades eficaces se expresan en términos de átomos-gramo de metal alcalino depositado por kg de catalizador final (abreviado como "g-at/kg")
10. y pueden variar dentro de la gama de 4×10^{-5} a 4×10^{-3} g-at/kg. Son deseables las cantidades de metal alcalino de 8×10^{-5} a $1,5 \times 10^{-3}$ g-at/kg y se prefiere las cantidades de metal alcalino de $1,6 \times 10^{-4}$ a $7,5 \times 10^{-4}$ g-at/kg. El componente anión de la sal de metal alcalino puede ser orgánico o inorgánico
15. (o mezclas de ambas formas) pero preferiblemente no debe contener proporciones mayores de halogeno, bien en forma libre (es decir, como el haluro, o bien en forma combinada (por ejemplo, como el oxihaluro). Con preferencia no se utilizan las sales de metales alcalinos con aniones que contienen azufre (por ejemplo,
20. sulfuros, sulfatos, sulfitos, compuestos tio, etc).

Las cuatro etapas anteriormente descritas son denominadas de aquí en adelante, por conveniencia, respectivamente como (1) impregnación, (2) separación, (3) activación y (4) post-deposición.

25. Además de las etapas anteriormente descritas, se pueden incorporar con ventaja otras características en el proceso de preparación del catalizador. Por ejemplo, se pueden depositar metales promotores sobre el soporte durante la etapa de impregnación, más convenientemente por incorporación de
30. una sal del promotor o promotores en el líquido que contiene

plata, eligiéndose naturalmente la sal como aquella que es soluble en el líquido. Metales promotores preferidos para su incorporación en la forma antes indicada incluyen oro, platino y los metales alcalino térreos así como mezclas de dos o más de tales materiales. Para la incorporación en la forma antes indicada, el calcio, el bario, especialmente, el bario, son aditivos particularmente preferidos. Cuando se utilizan dichos promotores, es preferible emplearlos en cantidades tales que el catalizador acabado contenga de 10 a 5000 partes de promotor (en peso, expresado como metal) por millón de partes en peso de catalizador acabado (abreviado a continuación como "ppm"). Se desean las cantidades de promotor del orden de 50 a 1000 ppm, mientras que se prefieren las cantidades de promotor del orden de 100 a 500 ppm. Aunque el promotor se añade en forma de una sal soluble, se convierte probablemente durante la activación o durante su ulterior empleo en la producción de óxido de etileno, esencialmente a una forma oxídica o a una mezcla de formas oxídicas.

Una etapa adicional empleada preferiblemente durante el proceso de preparación del catalizador, es la incorporación de una etapa de oxidación después de la etapa de activación, pero antes de la post-deposición. En esta etapa, las partículas impregnadas que contienen plata elemental se calientan en presencia de un gas que contiene oxígeno, preferiblemente aire, a una temperatura del orden de 160 a 300°C, convenientemente del orden de 180 a 250°C y con preferencia de 200 a 230°C. Esta etapa no suplanta a la activación la cual, como se ha indicado, se lleva a cabo en una atmósfera de gas inerte esencialmente libre de oxígeno. Esta etapa de oxidación parece convertir al catalizador desde un material algo hidrofobo a un material

hidrofilo y de este modo facilita la etapa de post-deposición. Sin el tratamiento con oxígeno, se ha encontrado que el catalizador activado puede absorber aproximadamente 3-10% de su peso tras la inmersión en agua. Con el tratamiento con oxígeno, la absorción de agua aumenta notablemente, hasta un nivel de aproximadamente 20% en peso e incluso más.

De este modo, no se requiere la activación adicional después de la post-deposición. El metal alcalino post-depositado es eficaz en forma de sal sin tratamiento adicional. Sin embargo, se supone que durante el empleo en la producción de óxido de etileno, el metal alcalino experimenta gradualmente una conversión al óxido y permanece eficaz en dicha forma.

Los catalizadores preparados de acuerdo con esta invención contienen 3-25% en peso de plata, expresado como metal, depositado sobre la superficie y a través de los poros de un soporte refractario poroso. Los contenidos en plata superiores al 25% en peso de catalizador total son eficaces pero se traducen en catalizadores que son innecesariamente costosos. Los contenidos en plata, expresados como metal, de 7-20% basado en el peso de catalizador total, son deseables mientras que los contenidos en plata, sobre la misma base, de 8 a 15% son especialmente preferidos.

La naturaleza del soporte refractario poroso no es crítica para el proceso de esta invención. De este modo, este procedimiento es aplicable a cualquiera de los soportes convencionales de la técnica anterior. Esto no supone decir que las características del soporte no influenciarán el rendimiento del catalizador; se sabe que existen relaciones entre las características del soporte y el rendimiento, por ejemplo, como se describe en la patente USA nº 3.664.970. Sin embargo, el pro-

ceso de esta invención es aplicable a todos los soportes convencionales para la catalísis de óxido de etileno en el sentido de que el empleo del proceso de esta invención producirá un catalizador de mayor rendimiento, independientemente de los soportes, en comparación con un catalizador obtenido con el mismo soporte pero utilizando los procedimientos de preparación del catalizador de la técnica anterior.

Se obtiene catalizadores de buen rendimiento con soportes que comprenden alúmina, sílice, mezclas de sílice y alúmina, sílice-alúmina y carburo de silicio, bien obtenidos de fuentes naturales o bien preparados de forma sintética.

Los soportes preferidos son materiales que contienen alfa-alúmina, opcionalmente conteniendo hasta 15-20% en peso de sílice. Los soportes especialmente preferidos tienen una porosidad aparente de al menos 30% y con preferencia del orden de 40-60%. Los soportes preferidos tienen también por lo menos 30% y con preferencia por lo menos 50% de sus poros con diámetros del orden de 10 a 100 micras. Los soportes preferidos son también de una baja área superficial. Por el término "baja área superficial" se quiere dar a entender que el soporte tiene un área superficial inferior a $10 \text{ m}^2/\text{gramo}$, convenientemente inferior a $1 \text{ m}^2/\text{g}$ y con preferencia del orden de $0,005$ a $1 \text{ m}^2/\text{g}$, especialmente $0,01-0,10 \text{ m}^2/\text{g}$. Las áreas superficiales se determinan por el método BET. Las porosidades aparentes se determinan mediante el método del porosímetro de mercurio; véase Drake y Ritter, "Ind. Eng. Chem, Anal. Ed.," 17, 787 (1945). Los diámetros de poros y distribuciones de los diámetros de poros se determinan a partir de las mediciones del área superficial y mediciones de la porosidad aparente utilizando técnicas de porosimetría de mercurio. Los soportes que tienen ca-

características preferidas se encuentran fácilmente a partir de distintas fuentes comerciales, por ejemplo en la Norton Company. Ejemplos ilustrativos de materiales que contienen alfa-alúmina de baja área superficial, disponibles comercialmente a partir de la Norton Company, se venden en el mercado por las designaciones "SA-5203", "SAC-5218", "SA-5121", "SA-5223" y "SA-5252", los cuales tienen las propiedades indicadas en la siguiente tabla. De otras fuentes se pueden encontrar materiales similares de parecida utilidad.

Designación	SA-5203	SA-5218	SA-5121	SA-5223	SA-5252
Alúmina, % en peso	86,9	86,1	89,4	87,2	93,1
Sílice, % en peso	11,6	12,0	9,3	11,1	5,6
Porosidad aparente, % de poros con diámetros en la gama de (en micras):					
1-10	20	-	15	20	50 ±
10-100	70	80	75	60	34
>100	10	20	10	20	6
Área superficial, m ² /g	0,02-0,08	0,005-0,04	0,02-0,07	0,02-0,06	0,2-0,5
Volumen de poros, cc/gm	0,21	0,19	0,22	0,17	0,31

± 10% de los poros tienen diámetros de < 1,0 micras.

Para emplearse en aplicaciones de producción comercial de óxido de etileno, los soportes se forman deseablemente en pellets, esferas, anillos, etc., regularmente conformados, puesto que las partículas regularmente conformadas proporcionan en general caídas de presión más bajas o al menos más previsibles. Convenientemente, las partículas soportes utilizadas tienen "diámetros equivalentes" del orden de 2 a 12 mm y con preferencia de 4 a 10 mm. El "diámetro equivalente" es un

término reconocido en la técnica (véase patente USA nº 3.725.307) y se refiere al diámetro de una esfera que tiene la misma relación de superficie externa (es decir, despreciando la superficie existente dentro de los poros de la partícula) al volumen tal y como se utilizan las partículas soporte.

5. Mediante el proceso de esta invención, independientemente del soporte usado, la plata se añade al soporte por inmersión del soporte en un líquido que contiene un compuesto o complejo de plata, permitiendo con ello que el líquido que
10. contiene plata penetre por absorción y/o acción capilar en los poros del soporte. Puede emplearse una sola inmersión o una serie de inmersiones múltiples, con o sin secados intermedios. La concentración del compuesto o complejo de plata en el líquido establecerá, en gran medida, el contenido en plata del
15. catalizador acabado a menos que se utilicen impregnaciones múltiples. Para obtener catalizadores que tienen contenidos en plata dentro de la gama preferida, las soluciones adecuadas de impregnación contendrán generalmente de 5 a 50% en peso de
20. plata, expresado como metal, pero suministrada como compuestos o complejos de plata. Naturalmente, las concentraciones exactas empleadas dependerán, entre otros factores, del contenido en plata deseado, naturaleza del soporte y viscosidad del líquido. Los métodos para variar el contenido en plata son convencionales así como las técnicas para determinar analíticamente
25. la cantidad realmente depositada de plata.

El medio de impregnación se define aquí como un líquido que contiene un compuesto o complejo de plata. Esta definición intenta abarcar soluciones y complejos de sales de plata, tanto acuosas como no acuosas, así como sales de plata
30. fundidas, con o sin diluyentes adicionales.

- Una forma común, adecuada y fácilmente preparada, de líquido que contiene un compuesto o complejo de plata, adecuado para utilizarse en esta invención, es una sal de plata fundida de un ácido orgánico, bien sola o bien en combinación con ácido orgánico en exceso. El anión carboxilato asociado con dicha sal de plata no es crítico. Con igual facilidad, se pueden utilizar aniones carboxilatos, alifáticos, hidrocarbólicos, monobásicos, dibásicos o tribásicos, cuyas necesidades de valencia pueden satisfacerse total o solamente parcialmente con catión plata. De este modo, por ejemplo, se puede utilizar acetato, benzoato, oxalato, malonato, succinato, glutarato y maleato de plata. Igualmente, se pueden utilizar aniones carboxilato hidroxisustituidos, tales como, por ejemplo, los iones malato, lactato, citrato, glicolato, tartarato, etc. En especial se prefieren las sales de ácidos carboxílicos hidroxisustituidos y de ácidos dibásicos. Para permitir el desarrollo de niveles de plata relativamente altos sobre el catalizador, con un número mínimo de inmersiones, los aniones que contienen más de 12 átomos de carbono no son generalmente tan deseables como aquellos que contienen 12 átomos de carbono o menos. Sin embargo, es preferible evitar los aniones carboxilato que contienen sustituyentes halo y/o azufre. En consecuencia, ejemplos ilustrativos de las sales de plata especialmente preferidas serían el acetato, oxalato, citrato, lactato, benzoato de plata, etc. Igualmente, pueden utilizarse los complejos de plata tales como el acetylacetonato o complejos similares de plata con una mitad orgánica. Pueden emplearse soluciones acuosas de compuestos de plata inorgánicos tales como nitrato de plata y carbonato de plata amoniacal. Dichas soluciones contienen también preferiblemente un compuesto orgánico tal como los ácidos
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

mencionados anteriormente, alquilaminas tales como alquildiaminas y etanolamina y similares.

5. Como se ha indicado, la plata se deposita sobre el soporte por inmersión del soporte en un líquido que contiene un compuesto o complejo de plata hasta que la solución ha sido absorbida en los poros del soporte. El tiempo y la temperatura de inmersión no son críticos, en tanto o en cuanto se deje suficiente tiempo para lograr la absorción deseada y no son críticos en el caso de que se utilicen absorciones múltiples. Suponiendo una sola absorción, la cantidad de tiempo necesario para dicha absorción dependerá de la forma de plata utilizada, de su concentración en el líquido y de la temperatura a la cual la solución se mantiene durante la inmersión. Los tiempos de inmersión típicos de 1 a 60 minutos, a temperaturas de 30 a 120°C, serán suficientes normalmente para conseguir contenidos en plata tan elevados como de 10 a 25% en peso, como plata, con los sistemas preferidos como de 10 a 25% en peso, como plata, con los sistemas preferidos en donde se utilizan sales fundidas de carboxilatos de plata con ácido carboxílico fundido en exceso, conteniendo del orden de 30 a 60% de plata, expresado como metal. Naturalmente, las mayores temperaturas se correlacionan con los tiempos de contacto más cortos y viceversa.

15. Si se emplean sistemas acuosos, es preferible que la inmersión se efectúe a temperaturas y/o presiones tales que no se presente la vaporización sustancial del agua, dando a entender con ello que el contacto se efectúa preferiblemente a presiones super-atmosféricas en el caso de que las temperaturas de inmersión sean superiores a 95-100°C, mientras que será adecuada la presión atmosférica en el caso de que la temperatura de contacto sea del orden de la temperatura de ambiente hasta unos 95°C.

Además del compuesto o complejo de plata, el líquido en el cual se sumerge el soporte puede contener convenientemente otros ingredientes. Por ejemplo, si se ha de incorporar un promotor de metal alcalinotérreo en el catalizador, el mismo se incorpora convenientemente en esta etapa añadiendo al líquido una sal del metal promotor que sea soluble en el líquido en una cantidad suficiente para proporcionar el contenido en metal promotor deseado en el catalizador acabado. El anión asociado con el metal promotor no es crítico y pueden emplearse los mismos o similares aniones que los mencionados en conexión con el compuesto o complejo de plata.

Adicionalmente, y debido a que es deseable mantener la plata en estado oxidado durante esta etapa, se utilizan frecuentemente aditivos. Entre los aditivos más comunes, útiles para esta finalidad, se encuentra el peróxido de hidrógeno.

Para evitar la deposición prematura de plata así como para realzar la capacidad del compuesto o complejo de plata para penetrar en el soporte, la solución de sal de plata debe mantenerse en estado ácido, preferiblemente por incorporación de ácido carboxílico libre, con preferencia aquel correspondiente al anión de la sal de plata. Tales líquidos se preparan fácilmente, por ejemplo, mezclando óxido de plata con un ácido carboxílico tal como ácido láctico y calentando y haciendo que el óxido reaccione con el ácido para formar el carboxilato de plata, disuelto en ácido carboxílico en exceso, liberando agua subproducto que no necesita separarse del líquido.

Después de dicho procedimiento, y suponiendo que sea deseable utilizar lactato de plata como sal de plata e incorporar bario (suministrado como acetato de bario) como promotor, un líquido normalmente adecuado, después de la reacción

del óxido de plata con ácido láctico, contendrá:

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
	Lactato de plata	de 55 a 73
	Acido láctico	de 15 a 45
5.	Acetato de bario	de 0,05 a 0,30
	Peróxido de hidrógeno (base 100%)	de 0 a 0,5
	Agua	de 0 a 20

10. Como anteriormente se ha indicado el peróxido de hidrógeno debe añadirse para mantener la plata en estado oxidado.

15. Los líquidos de las concentraciones anteriormente indicadas proporcionarán fácilmente catalizadores acabados que tienen contenidos en plata, expresados como metal, de 8 a 15% basado en el peso del catalizador total y contenido en bario dentro de la gama preferida de 100 a 500 ppm, pero con una sola etapa de inmersión.

20. Después de la impregnación, el soporte se separa de cualquier solución no absorbida. El método para llevar a cabo esta separación no es crítico y puede utilizarse cualquier técnica conveniente, incluyendo, de forma ilustrativa, decantación, filtración o centrifugado. Si la inmersión se efectúa por la simple técnica de colocar el soporte en un recipiente perforado e introducir el recipiente en otro que contiene la solución, la separación se lleva a cabo fácilmente extrayendo simplemente el recipiente del otro y dejando que se evacue libremente la solución en exceso durante 3 a 5 mm o más.

30. El catalizador se activa entonces calentando las partículas impregnadas a una temperatura suficiente para decomponer el compuesto o complejo de plata, al menos en parte, a plata elemental en una atmósfera de gas inerte esencialmente

- libre de oxígeno. Convenientemente, las partículas secas se calientan gradualmente a una temperatura del orden de 300 a 400°C aproximadamente e incluso mayores y se mantiene a esta temperatura durante un tiempo suficiente para completar la activación. A unos 350°C, esto se lleva a cabo fácilmente en el espacio de 0,2 a 3 horas. Durante esta etapa debe estar presente una atmósfera de gas inerte esencialmente libre de oxígeno. Con preferencia, se pasa una corriente de gas inerte a través de las partículas de catalizador a una velocidad de por lo menos 0,0015 m³ normales (volumen de gas medido a 0°C y 760mm de Hg) por hora por kg de partículas (abreviado como "NM³/hr-kg"), para facilitar la separación de los productos volátiles de descomposición de las partículas durante la activación. El gas inerte se puede emplear de una sola vez o puede recircularse total o parcialmente, según lo que sea más conveniente.

- En este punto del procedimiento de preparación del catalizador, el compuesto o complejo de plata se ha convertido a plata elemental, quizás junto con uno o más óxidos de plata. Sin embargo, y como anteriormente se ha indicado, el catalizador es distintivamente hidrofobo. En consecuencia, y según una opción preferida, el catalizador se trata con oxígeno a temperaturas elevadas para separar cualquier material orgánico residual que podría estar contenido sobre o dentro de las partículas de catalizador. Esto se efectúa preferiblemente calentando las partículas de catalizador en una atmósfera que contiene oxígeno (por ejemplo, aire, si bien también son adecuados aire enriquecido en oxígeno o aire diluido) a una temperatura del orden de 160 a 300°C, durante un periodo de 0,5 a 24 horas. En esta etapa, en el caso de emplearse, es preferible usar temperaturas de 200 a 230°C, puesto que el uso prolongado de tempe-

raturas superiores a unos 250°C tiende a disminuir en cierto grado la selectividad del catalizador acabado, debido quizás a la aglomeración de partículas de plata finamente divididas. Suponiendo que se utilice aire, es preferible pasar una corriente de aire a través del catalizador, ajustándose la velocidad de flujo del aire al objeto de controlar la temperatura al nivel deseado. En general se utiliza una velocidad de flujo de aire de 0,005 a 0,5 NM³/hr-kg o más.

La etapa final del proceso de preparación de catalizador de esta invención requiere la post-deposición de una sal de metal alcalino de modo que el catalizador final contenga de 4×10^{-5} a 4×10^{-3} g-at/kg del metal alcalino. La post-deposición se puede efectuar fácilmente mediante un procedimiento análogo al utilizado para la deposición de plata, es decir inmersión de las partículas de catalizador activadas en una solución, preferiblemente acuosa, de una sal de metal alcalino, efectuándose a continuación una etapa de separación. El catalizador que contiene metal alcalino se seca entonces para separar disolvente adsorbido bajo condiciones que no parecen ser críticas, siendo muy adecuado el empleo de temperaturas de 80 a 250°C o más y tiempos de 0,5 a 24 horas o más. Alternativamente, el catalizador se puede sumergir en una solución que contiene metal alcalino y mantenerse en contacto con la solución bajo la influencia de calor hasta que se evapore el disolvente. De los dos métodos descritos, se prefiere el primero. Sin embargo, el último es totalmente eficaz y, en el caso de que se elija el último método, se obtendría una ventaja derivada del empleo de un disolvente no acuoso tal como, por ejemplo, un alcohol inferior (por ejemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, etc), debido a que los alcoholes inferiores se volatilizan más fácilmente que el

agua a temperaturas inferiores.

5. Igualmente, y como anteriormente se ha indicado, el metal alcalino es post-depositado sobre el soporte en forma de una sal. El anión asociado con esta sal puede ser orgánico o inorgánico pero con preferencia no deberá contener halogeno e igualmente con preferencia no debe contener azufre. Las sales de metal alcalino adecuadas abarcan a las sales carboxilatos mencionadas anteriormente en conexión con la sal de plata, por ejemplo las sales acetato, benzoato, lactato y oxalato, pero se incluyen también, de forma ilustrativa, las sales carbonato, bicarbonato, cianuro, nitrato, nitrito, óxido e hidróxido.

10. Los catalizadores preparados por los procedimientos anteriormente descritos son particularmente adecuados para utilizarse en la producción de óxido de etileno por oxidación en fase vapor de etileno con oxígeno molecular. Con estos catalizadores, pueden emplearse las condiciones de reacción de oxidación como las ya conocidas en la técnica. Estas condiciones implican normalmente temperaturas de reacción de unos 150 a 400°C, normalmente 200-300°C, y presiones de reacción del orden de 1,5 a 35 kg/cm² absolutos. Las mezclas de alimentación de reactantes contienen normalmente 0,5 a 20% de etileno, 3 a 15% de oxígeno, siendo el resto materiales comparativamente inertes incluyendo sustancias tales como nitrógeno, dióxido de carbono, metano, etano, argón y similares.

15. Las operaciones de reciclo se utilizan convencionalmente en donde solamente se hace reaccionar, por paso, una porción del etileno. Después de la separación del producto óxido de etileno deseado y de la separación de corrientes de purga adecuadas y del dióxido de carbono para evitar una acumulación incontrolada de materiales inertes y/o subproductos, los materiales sin reaccionar se devuelven al

20.

25.

30.

sistema de reacción de oxidación.

A continuación se ofrecen los siguientes ejemplos para ilustrar adicionalmente la presente invención. Salvo en aquellos casos en donde se indique lo contrario, para los líquidos

5. y sólidos todas las partes y porcentajes se ofrecen en peso; para los gases, las composiciones se expresan en términos de moles % y las velocidad de flujo se expresan en términos de metros cúbicos normales por hora (es decir, volúmenes de gas medidos a 0°C y 760 mm de Hg y abreviado como "NM³/hr").

10. EJEMPLO 1.

Parte (a)- Preparación del catalizador:

15. A 3,30 partes de agua se añaden 60 partes de ácido láctico al 88% en peso, siendo agua el restante 12% del ácido láctico. La mezcla se calienta luego a 85-95°C y, mientras se agita, se añaden lentamente a esta mezcla 35 partes de óxido de plata. Después de la adición del óxido de plata, la solución ligeramente turbia se agita durante 30 mn más y se añaden lentamente 0,12 partes de peróxido de hidrógeno al 30% en peso en solución acuosa para obtener una solución de color amarillo

20. claro de lactato de plata en ácido láctico acuoso. La solución resultante se analiza encontrándose que contiene 37,2% en peso de plata expresado como metal.

25. Se prepara una solución de acetato de bario mezclando 12,1 partes de acetato de bario y 50 partes de agua y agitando hasta obtener una solución clara. A la solución de lactato de plata se añade entonces una porción de la solución resultante (0,6 partes).

30. La solución de lactato de plata - acetato de bario se calienta luego a 85-95°C y se introduce en la solución un cesto perforado conteniendo 60 partes de soporte catalítico

5. Norton SA-5121 (que tiene la composición y propiedades físicas que se indican en la tabla anterior) en forma de esferas de 4,76 mm precalentadas a 110°C. Después de 30 mn a 85-95°C, se retira el cesto y se deja escurrir durante 10 mn para separar las partículas impregnadas del resto de la solución acuosa de lactato de plata.

10. Una porción de las partículas así impregnadas se transfiere entonces a un recipiente de acero que tiene un tamiz perforado de finura suficiente para retener las partículas en el fondo del recipiente. El recipiente se cubre entonces con una tapa que tiene medios para permitir el escape de vapores del recipiente; el recipiente cubierto, conteniendo las partículas, se purga con nitrógeno y se coloca en un horno.

15. Parte (b) - Activación con gas inerte:

A continuación, sin separar las partículas del recipiente o el recipiente del horno, se aumenta gradualmente la temperatura a 350°C y se mantiene en este valor durante 1,5 horas con un flujo de nitrógeno mantenido en 0,1 $\text{NM}^3/\text{hr-kg}$. El catalizador ahora activado se separa del horno y se deja enfriar.

20. A continuación, el catalizador se coloca en un horno de circulación forzada y se trata en una atmósfera de aire durante 12 horas a 200°C.

25. Parte (c) - Post-deposición:

Se prepara una solución de acetato de cesio en agua conteniendo 293 ppm (base en peso) de cesio, como metal. A 45 partes de esta solución se añaden 32 partes del material obtenido como producto en la parte (b) anterior. Después de 30 minutos a 30°C, el catalizador se separa de la solución restante y se seca en una atmósfera de aire a 130°C durante 3 horas.

30.

El análisis del catalizador acabado demuestra que éste contiene 13,4% en peso de plata, 270 ppm de bario y 53 ppm de cesio. Este contenido en cesio es equivalente aproximadamente a 4×10^{-4} g-at/kg.

5. Parte (d) - Ensayo del catalizador:

Un reactor tubular encamisado con aceite, que tiene un diámetro interno de 21,8 mm se carga con 2.900 gramos del catalizador preparado anteriormente, de modo que la altura del lecho catalítico sea de 7,3 metros aproximadamente. Por medio del aceite caliente, la temperatura del lecho se eleva a 240°C y se introduce en el reactor un gas conteniendo 15% de etileno, 7% de oxígeno, 4% de dióxido de carbono y 0,1% de etano, siendo el resto nitrógeno, junto con una pequeña cantidad de dicloruro de etileno (aproximadamente 0,25 moles por millón de moles de gas total) en una proporción de 6000 $\text{NM}^3/\text{hr-kg}$ de catalizador. La temperatura se mantiene en 240°C y la presión en 22,1 kg/cm^2 (absolutos). Los resultados observados consisten en una conversión de etileno por paso de aproximadamente 14%, una selectividad de 77,6% y una concentración de óxido de etileno en el gas de salida del reactor de 1,60 moles %.

15. EJEMPLO II

(Con fines comparativos y no ilustrativos).

Una segunda porción de las partículas impregnadas del ejemplo 1 se seca y activa como se muestra en el ejemplo 1, pero sin post-deposición de metal alcalino. El catalizador resultante contiene 13,4% en peso de plata, como metal, 270 ppm de bario y ningún contenido detectable de cesio. Trás ensayar este catalizador a 234°C en la forma descrita en el ejemplo 1, se observa una conversión de etileno por paso de aproximadamente 14%, una selectividad de 75,3% y un contenido en

30.

óxido de etileno de 1,60% en el gas de salida del reactor. Este catalizador, cuando se ensaya al mismo nivel de productividad que el usado en el ejemplo 1, resulta ser significativamente menos selectivo.

5. En las tablas que describen los ejemplos restantes, el término "E.O%", se refiere al contenido en óxido de etileno en el gas de salida del reactor y el término "Sel.%" se refiere a la selectividad del catalizador para la formación de óxido de etileno.

10. EJEMPLO III

Se prepara una serie de catalizadores de distinto contenido en cesio con el soporte y según el procedimiento del ejemplo 1. Estos catalizadores se ensayan en la forma descrita en el ejemplo 1. La composición catalítica y resultados del ensayo obtenidos son:

15.

Experi- mento	Ag, % en peso	Contenido en Ba, ppm	Contenido en Cs		T ^o C	E.O.%	Sel.%
			g-at/kg	ppm			
3A	13,2	264	$7,7 \times 10^{-4}$	102	239	1,6	77,5
3B	13,4	270	$3,9 \times 10^{-4}$	52	240	1,6	77,6
3C	12,9	260	$1,8 \times 10^{-4}$	24	233	1,6	76,9

20. EJEMPLO IV

En la forma descrita en el ejemplo 1, se prepara una serie de catalizadores de distinto contenido en bario, utilizando el mismo soporte del ejemplo 1. Los catalizadores así preparados tienen la siguiente composición y cuando se ensayan en la forma descrita en el ejemplo 1 se obtienen los siguientes resultados:

25.

Experi- mento	Ag, % en peso	Contenido en Ba, ppm	Contenido en Cs		T ^o C	E.O.%	Sel.%
			g-at/kg	ppm			
4A	13,6	544	$3,9 \times 10^{-4}$	52	231	1,6	76,3
4B	13,2	528	$7,3 \times 10^{-4}$	97	247	1,6	76,6
4C	13,1	131	$1,7 \times 10^{-4}$	23	234	1,6	77,6

30.

EJEMPLO V

Según el procedimiento del ejemplo 1, se preparan los siguientes catalizadores, pero utilizando distintos soportes catalíticos. Los catalizadores se ensayan en un reactor con un diámetro interno de 12,7 mm con un lecho de catalizador de 45,7 cm a 22 kg/cm² absolutos, 3000 Hr⁻¹SV, con una mezcla gaseosa consistente en 6% de oxígeno, 5% de etileno, 3% de dióxido de carbono, 0,2 ppm de dicloruro de etileno y el resto nitrógeno. Las composiciones catalíticas y resultados de su ensayo son los siguientes:

Experi- mento	Designa- ción so- porte *	Ag, % en peso	Conteni- do en Ba ppm	Conteni- do en Cs g-at/kg ppm	T°C	E.O.%	Sel.%
5A	SA5218	14	280	-	0	225	1,0 72
5B	SA5218	14	280	3,4 x 10 ⁻⁴	45	231	1,0 78
5C	SA 5223	12,1	270	-	0	228	1,0 73
5D	SA5223	12,1	270	3,5 x 10 ⁻⁴	47	232	1,0 77
5E	SA5252	13,6	290	-	0	216	1,0 70
5F	SA5252	13,6	290	3,3 x 10 ⁻⁴	44	223	1,0 75

* Suministrado por Norton Company. Las propiedades son las indicadas anteriormente en forma tabular.

Observese que los experimentos 5A, 5C y 5E son controles, no ilustrativos de la invención.

EJEMPLO VI

Utilizando el procedimiento y soporte del ejemplo 1, se prepara una serie de catalizadores, pero empleando distintos promotores de metal alcalino. El procedimiento de ensayo usado es el del ejemplo V. Las composiciones catalíticas y resultados de su ensayo son los siguientes:

Experi- mento	Ag, % en peso	Contenido en Ba, ppm	Metal alca- lino g-at/kg ppm	E.O.%	Sel.%
6A	13,6	280	Cs 3,4 x 10 ⁻⁴ 45	1	78
6B	13,6	280	Rb 3,4 x 10 ⁻⁴ 29	1	76

6C	13,6	280	K $3,6 \times 10^{-4}$	14	1	73
6D	13,6	280	- -	-	1	71

Observese que el experimento 6D es un control, no ilustrativo de la invención.

5.

EJEMPLO VII

Se prepara el catalizador "A" en la forma descrita en el ejemplo I, pero se activa en una atmósfera de aire a 350°C y no contiene metal alcalino post-depositado. El catalizador "B" se prepara por impregnación del catalizador "A" con una solución de acetato de cesio, es decir contiene metal alcalino post-depositado. El catalizador "C" se prepara de forma idéntica al ejemplo 1. Para cada catalizador, el soporte utilizado en el ejemplo 1 se emplea aquí de nuevo. Los catalizadores se ensayan en la forma descrita en el ejemplo 1, obteniéndose los siguientes resultados:

15.

Experi- mento	Ag, % en peso	Contenido en Ba, ppm	Contenido en Cs		T°C	E.O. %	Sel. %
			g-at/kg	ppm			
7A	15	1000	0	0	240	1,6	73,5
7B	15	1000	4×10^{-4}	53	247	1,6	73,7
7C	15	1000	$3,8 \times 10^{-4}$	50	234	1,6	77,1

20.

Observese que el experimento 7B es un control, no ilustrativo de la invención.

EJEMPLO VIII

Se prepara una serie de catalizadores empleando el procedimiento y soporte del ejemplo 1; sin embargo, la activación se lleva a cabo con diferentes gases inertes, pero por otra parte con la misma velocidad de flujo y temperatura aproximada que en el ejemplo 1. Los catalizadores se ensayan como en el ejemplo 1, obteniéndose los siguientes resultados:

25.

Experi- mento	Gas usado	T°C	E.O. %	Sel. %
8A	CO ₂	243	1,6	77,4

30.

8B	Vapor de agua	240	1,6	77,7
8C	CH ₄	238	1,6	77,5

EJEMPLO IX-A

5. A 100 partes de catalizador preparado como en el ejemplo I, partes (a) y (b), se añade una solución de 0,0072 partes de acetato de cesio en 30 partes de agua. La mezcla se coloca entonces en un evaporador rotativo el cual se calienta para separar agua y preparar un catalizador que contiene 50 ppm de cesio.

EJEMPLO IX -B

10. Se repite el procedimiento de la parte A de este ejemplo excepto que se emplea metanol como disolvente en lugar de agua. Los catalizadores "A" y "B" se ensayan entonces en la forma descrita en el ejemplo I, obteniéndose los siguientes resultados:

Experi- mento	Ag, % en peso	Contenido en Ba ppm	Contenido en Cs g-at/kg	ppm	T ^o C	E.O.%	Sel.%
9A	13,4	270	4×10^{-4}	53	240	1,6	77,4
9B	13,4	270	4×10^{-4}	53	241	1,6	77,7

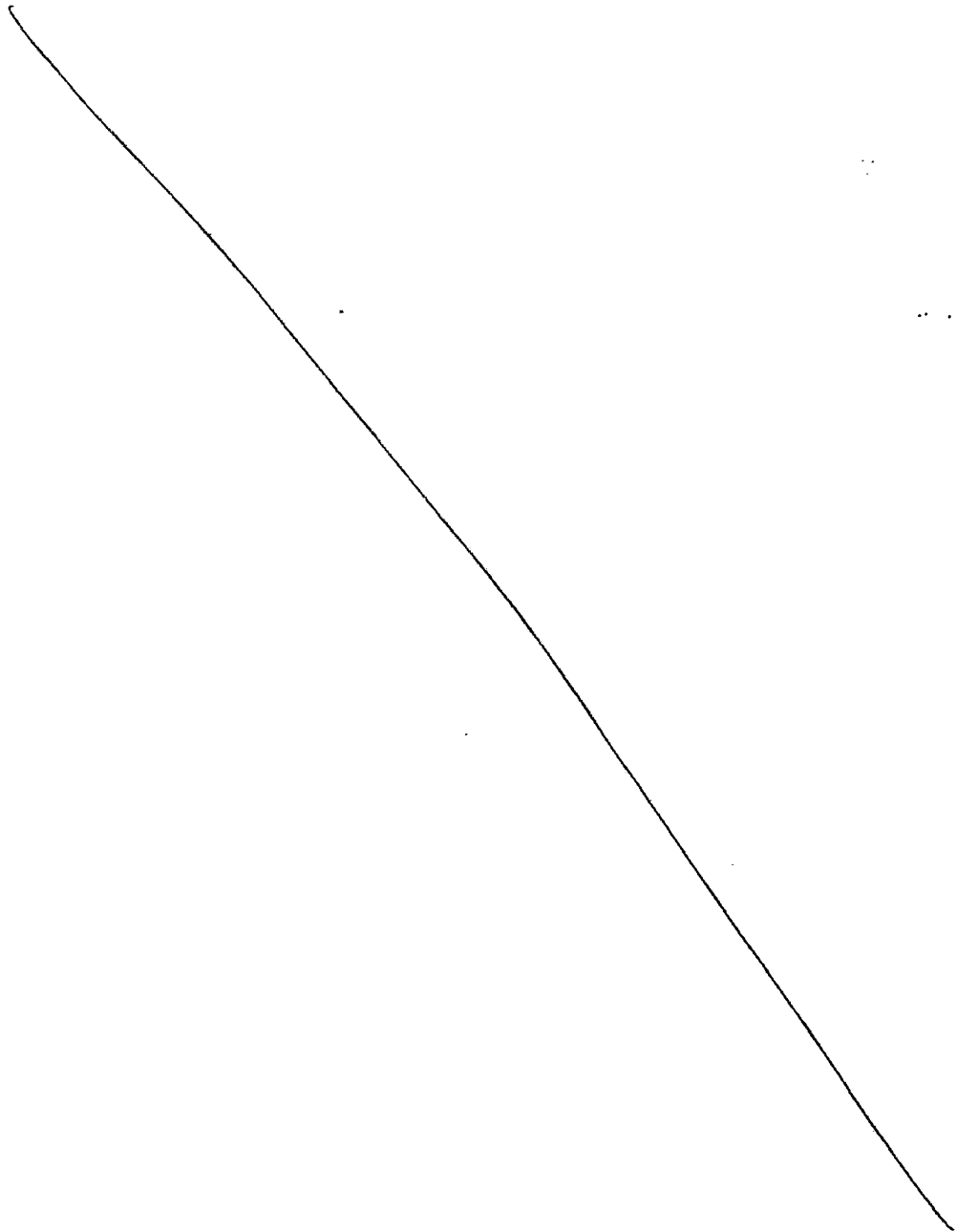
EJEMPLO X

20. Se repite el ejemplo I excepto que la solución de lactato de plata se diluye con ácido láctico para producir una solución que contiene 30% de plata. Se añade acetato de bario en cantidad suficiente para dar 450 ppm de bario en la solución. El catalizador así obtenido tiene 10,2% de plata, 150 ppm de bario y $3,91 \times 10^{-4}$ g-at/kg (52 ppm) de cesio. Cuando se ensaya en la forma descrita en el ejemplo 1, parte (d), se obtiene los siguientes resultados:

<u>T^o C</u>	<u>E.O.%</u>	<u>Sel. %</u>
244	1,6	76,5

30. Descrita suficientemente la naturaleza

del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento para preparar un catalizador de plata soportado, adecuado para la producción de óxido de etileno por oxidación parcial, en fase vapor, controlada, de etileno con oxígeno molecular; caracterizado porque comprende las etapas:

10. (a) impregnar un soporte refractario poroso con un líquido que contiene un compuesto o complejo de plata, sumergiendo dicho soporte en el líquido y manteniendo el soporte y el líquido en contacto hasta que el líquido ha sido absorbido en los poros del soporte;

(b) separar las partículas así impregnadas de cualquier resto no absorbido del líquido;

15. (c) activar las partículas así impregnadas, convirtiendo el compuesto o complejo de plata a por lo menos un miembro del grupo consistente en óxidos de plata y plata elemental, estando al menos parte de la plata en forma elemental, y siendo efectuada dicha conversión por calentamiento de las partículas impregnadas en presencia de un gas inerte esencialmente libre de oxígeno, a una temperatura a la cual se descompone el compuesto o complejo de plata para dar, al menos en parte, plata elemental;

20. (d) depositar sobre las partículas activadas de 4×10^{-5} a 4×10^{-3} átomos-gramo por kg de catalizador de al menos un metal alcalino elegido entre potasio, rubidio y cesio, estando dicho metal alcalino en forma de una sal.

25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el líquido empleado en la etapa (a) comprende una sal de metal alcalinotérreo soluble en dicho líquido.

30. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caract-

terizado porque la sal de metal alcalinotérreo es una sal de bario.

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la concentración de la sal de metal alcalinotérreo es tal que se proporciona de 10 a 5.000 partes en peso de sal de metal alcalinotérreo, expresado como metal, por millón de partes en peso de catalizador acabado.

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la concentración de la sal de metal alcalinotérreo es tal que se proporciona de 50 a 1000 partes en peso de sal de metal alcalinotérreo, expresado como metal, por millón de partes en peso de catalizador acabado.

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la concentración de la sal de metal alcalinotérreo es tal que se proporciona de 100 a 500 partes en peso de sal de metal alcalinotérreo, expresado como metal, por millón de partes en peso de catalizador acabado.

20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el metal alcalinotérreo es bario.

25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque las partículas activadas se calientan en presencia de un gas que contiene oxígeno a una temperatura del orden de 160-300°C durante un tiempo de 0,5 a 24 horas antes de la deposición de la sal de metal alcalino sobre las partículas activadas.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la temperatura de tratamiento con el gas que contiene oxígeno, es de 180 a 250°C.

30. 10.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la temperatura de tratamiento con el gas

30
K

que contiene oxígeno es de 200 a 230°C.

5. 11.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la cantidad de metal alcalino depositado sobre las partículas activadas, es de 8×10^{-5} a $1,5 \times 10^{-3}$ átomos-gramo por kg de catalizador.

12.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la cantidad de metal alcalino depositado sobre las partículas activadas es de $1,6 \times 10^{-4}$ a $7,5 \times 10^{-4}$ átomos-gramo por kg de catalizador.

10. 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el metal alcalino es cesio.

14.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el metal alcalinotérreo es bario.

15. 15.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el metal alcalino es cesio y el metal alcalinotérreo es bario.

20. 16.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el metal alcalinotérreo es bario y el líquido usado para la impregnación comprende 55-73% en peso de lactato de plata, 15-45% en peso de ácido láctico, 0,05-0,30% en peso de acetato de bario, 0-0,5% en peso de peróxido de hidrógeno y 0-20% en peso de agua.

25. 17.- Procedimiento para preparar un catalizador de plata soportado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 32 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 7 NOV. 1977

HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. W. EGLEY, DIRECTOR Y GERENTE

por 