

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



6 NOV. 1978

ES

NUMERO

461.441

AI

FECHA DE PRESENTACION

8-Agosto-1.977

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

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:			32 FECHA			33 PAIS		
31 NUMERO			14 Agosto 1.976			República Federal Alemana		
P 26 36 680.3								
47 FECHA DE PUBLICIDAD		51 CLASIFICACION INTERNACIONAL		62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA				
		B 01 J y C 07 D						
64 TITULO DE LA INVENCION								
"PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA EFICACIA DE CATALIZADORES USADOS DE SOPORTE IMPREGNADO DE PLATA".								
71 SOLICITANTE (S)								
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE								
D-6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana								
72 INVENTOR (ES)								
1). Dr. Siegfried Rebadat			4). Dr. Josef Riedl			do sus derechos a		
2). Sigmund Mayer			1) a 4) de nacionali-			le solicitante		
3). Josef Alfronseder			dad alemana han cedi-			(Ley 25-7-57)		
73 TITULAR (ES)								
El mismo solicitante								
74 REPRESENTANTE								
D. Pablo Agudo Obregón								

BAD ORIGINAL

" PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA EFICACIA DE CATALIZADORES USANDO DE SOPORTE IMPREGNADO DE PLATA".

Memoria descriptiva

5 Para la obtención de etileno mediante oxidación de etileno con oxígeno o aire se utilizan catalizadores de plata, cuya obtención es conocida desde hace mucho tiempo y está descrita en diferentes memorias de patentes. Toda una serie de instalaciones a escala industrial para la obtención de etileno
10 xido funcionan según el procedimiento de catalizador de plata. En este caso sólo se transforma habitualmente una fracción del etileno utilizado. El etileno transformado se convierte en su mayor parte en etileno en el material de soporte impregnado de plata con oxígeno, mientras el resto se transforma de manera prácticamente completa en dióxido de carbono y agua.

15 En el curso del tiempo han sido desarrollados los más diversos catalizadores de plata, y concretamente con el objeto de aumentar la selectividad en relación con la formación preferida de etileno y reducir la formación de CO_2 y agua.

20 Dadas las incrementos de los precios de las materias primas y la creciente escasez de éstas corresponde una importancia económica especial a una mayor selectividad de los catalizadores. Así se ha conseguido en los últimos años desarrollar

catalizadores de plata cuya selectividad es de hasta un 70% de etilóxido en comparación con tipos más antiguos con solo el 65 al 70% de selectividad.

25 Estos catalizadores - tales como los que se describen por ejemplo en el DAS 23 00 512 - se obtienen gracias a que sobre un material soporte inerte, como por ejemplo Al_2O_3 , se adiciona al mismo tiempo que la plata, 0,0004 a 0,0027 g del equivalente de un compuesto de potasio, rubidio o cesio por kg de catalizador de solución acuosa. Por otra parte es 30 sabido también que los catalizadores de plata pierden selectividad en el curso del tiempo y que después de algunos años de uso deben ser sustituidos por un catalizador nuevo. El cambio de un catalizador "agotado" por otro nuevo en instalaciones a gran escala requiere muchísimo tiempo y un trabajo intenso - prescindiendo de los gastos del material causa además 35 la falta de producción y costos elevados. En consecuencia se impone la tarea de mejorar nuevamente si es posible, los catalizadores agotados en su selectividad mediante un tratamiento sencillo, para evitar o para retrasar en todo lo posible 40 el cambio por un catalizador nuevo.

Un procedimiento de esta clase se describe en el DAS 25 19 599. En este caso un catalizador de plata que se encuentra ya en uso desde hace mucho tiempo se impregna con una solución de cesio y/o nitrato de rubidio en alcohol etílico que contiene agua y después de dejar escurrirse la 45

solución se evapora el alcohol que queda todavía en el catalizador a 700 a 1200C haciendo pasar al mismo tiempo nitrógeno. El catalizador tratado de esta manera ha sido mejorado notablemente en la selectividad, de manera que con frecuencia se consigue nuevamente la selectividad de un catalizador de plata sin usar.

Se ha hallado ahora un catalizador que presenta una selectividad mejor todavía que un catalizador de soporte de plata tratado según DAS 25 19 599. Se trata de un catalizador de soporte impregnado de plata usado ya para la oxidación directa de etileno con oxígeno molecular o aire, que contiene por término medio 10 a 1000 partes, por 1 millón de partes de catalizador, de cesio y/o de rubidio y cuyas partículas estén dispuestas en un lecho fijo, que se caracteriza por el hecho de que la concentración del cesio y/o del rubidio sobre las partículas del catalizador en dirección longitudinal del lecho fijo presenta un incremento medio de 0,5 a 20, preferentemente 1 a 15 partes, por 1 millón de partes del catalizador y metro de lecho fijo, y la longitud del lecho fijo alcanza por lo menos 2 metros.

Objeto de la invención es además un procedimiento para mejorar la eficacia de catalizadores de soporte impregnados de plata para la oxidación directa de etileno con oxígeno o aire, estando dispuesto el catalizador como lecho fijo, mediante rociado de un catalizador de plata ya usado para

la oxidación directa con un líquido de impregnación, que contiene compuestos de cesio y/o de rubidio, tras lo cual el catalizador impregnado presenta un contenido medio de cesio y/o rubidio de 10 a 1.000 partes por millón (= partes de peso por millón de partes de peso del catalizador), que se caracteriza por el hecho de que el rocío se efectúa de manera que se produce sobre el catalizador un gradiente de concentración de 0,5 a 20, preferentemente 1 a 15 partes de peso por 1 millón de partes de peso de catalizador m, de cesio y/o de rubidio sobre 2 metros de lecho fijo por lo menos, preferentemente sobre 5 a 20 m de lecho fijo - en dirección opuesta al sentido de circulación de los gases que se han de transformar.

El tiempo durante el cual se ha usado el catalizador, que ha de ser tratado posteriormente, para la oxidación de etileno hasta formar etilenoóxido antes del tratamiento según la invención, pueda oscilar entre unas pocas semanas (aproximadamente 2 a 3) y varios años (6 a 10). No es absolutamente necesario que el catalizador haya cedido en su eficacia, es decir que haya disminuido en la selectividad. Sin embargo el efecto del tratamiento es tanto mayor cuanto más ha perdido ya el catalizador de su selectividad primitiva.

El líquido de impregnación ha de contener los compuestos de cesio y/o de rubidio en la forma más finemente distribuida posible. Los compuestos mencionados pueden darse en dispersión o emulsión, pero preferentemente se aplican en forma disueltos.

Como disolventes o fase líquida de una dispersión se utilizan sustancias orgánicas que son inertes respecto al catalizador, preferentemente aquellas que presenten una volatilidad medianamuy buena. Por ejemplo se puede utilizar uno o varios compuestos con hasta unos 10 átomos de carbono de la siguiente clase: hidrocarburos de cadena recta, ramificados o cíclicos, eventualmente aromáticos; cetonas; ésteres o amidas del ácido carboxílico o dicarboxílico; aminas primarias, secundarias o terciarias o éter. Se utilizan preferentemente alcoholes alifáticos, de cadena recta, ramificados o cíclicos con hasta 10 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 6 átomos de carbono, especialmente los que tienen hasta 3 átomos de carbono como etanol, propanol, isopropanol. Se utiliza de manera especialmente preferida el metanol. Pueden utilizarse también mezclas de los líquidos mencionados.

Eventualmente se puede añadir a estas sustancias orgánicas hasta el 40 % de peso (en relación con la totalidad del líquido) de agua, por ejemplo para aligerar la solución de los compuestos de cesio y/o de rubidio. Pero en general no deberían utilizarse soluciones meramente acuosas de los compuestos mencionados, pues influyen desfavorablemente en la eficacia del catalizador.

En relación con el efecto según la invención, prácticamente sólo es decisiva la cantidad del cesio y/o del ru

- bidio aplicada sobre el catalizador, generalmente en forma de los cationes correspondientes. Tiene poca importancia en unión con que resto (anión) se de el cesio y/o el rubidio.
- 125 Se pueda tratar de restos inorgánicos u orgánicos. De todos modos este resto no debería comprender sustancias que especialmente tras el tratamiento con la mezcla gaseosa de reacción para la obtención de etileno óxido actúan a 230 a 270°C como el llamado "veneno del catalizador". Pueden ser restos (aniones) adecuados para el procedimiento por ejemplo: sulfato, nitrito, cloruro, bromuro, fluoruro, clorato, bromato, cianato, silicato, oxalato, malonato, succinato, butirato, laurato, estearato, benzoato, fenolato.
- 130 Se utilizan preferentemente los formiatos, acetatos, carbonatos, bicarbonatos, nitratos, hidróxidos o alcoholatos de alcoholes alifáticos con 1 a 3 átomos de carbono.
- 135 Se pueden utilizar tanto uno como también varios compuestos de cesio o de rubidio, siendo asimismo adecuadas mezclas de compuestos de cesio y de rubidio. Hay que elegir la concentración de los compuestos de cesio y/o de rubidio de manera que haya 0,003 a 0,6 % de peso de cesio y/o de rubidio en relación con todo el líquido de impregnación. Por debajo de 0,003 % de peso la cantidad aplicada sobre el catalizador de los mencionados metales pesados alcalinos (como
- 140 cationes) es demasiado reducida y por encima de 0,6% en peso es demasiado elevada. El aumento de selectividad por medio
- 145

de gradiente de concentración aplicado sigue siendo tan solo reducido en ambos casos.

150 A continuación en relación con el concepto "cesio y/o rubidio" se utilizará asimismo la abreviatura "metales pesados alcalinos", aún cuando no se trata de metales pesados en el sentido usual. Se hace referencia a metales alcalinos con una densidad de 1,5 y más.

155 El contenido medio del catalizador de soporte impregnado de plata tras el tratamiento según la invención ha de ascender a 10 hasta unos 1.000 partes de peso por 1 millón de partes de peso cesio y/o rubidio. Como este tratamiento tiene como fin la creación de un gradiente de concentración, las porciones individuales de todas las partículas de catali-
160 zador dispuestas como lecho fijo pueden presentar concentraciones inferiores a 10 y superiores a 1.000 partes por 1 millón de partes de los mencionados metales pesados alcalinos. Pero si el valor medio comprobado sobre el catalizador total es inferior a 10 o superior a unos 1.000 partes de peso
165 por 1 millón de partes de peso, ya no se comprobará mejora alguna importante de la selectividad gracias al procedimiento según la invención.

170 El gradiente de concentración de los compuestos aplicados sobre el catalizador ha de alcanzar 0,5 a 20 partes de peso, por 1 millón de partes de peso, de cesio y/o de rubidio por metro de catalizador recorrido por la mezcla de

reacción gaseiforme, preferentemente se aplica un gradiente de concentración de 1 a 15 partes de peso, por 1 millón de partes de peso, del catalizador/m. En este caso las partes del catalizador con la cantidad más pequeña de compuestos de metales pesados alcalinos aplicados han de contener por lo menos 1 parte de peso por 1 millón de partes de peso de metal pesado alcalino, pues por debajo de esta concentración ya no se comprueba efecto alguno ventajoso de esta concentración. Estas partes de catalizador consumen innecesariamente un espacio menos efectivo en el lecho fijo.

Asimismo la capa de catalizador recorrida en el lecho fijo por los gases que se han de transformar ha de alcanzar por lo menos dos metros. Por debajo de esta longitud no se puede comprobar prácticamente mejora alguna de la selectividad en comparación con el procedimiento según DAS 25 19 599. Hacia arriba la longitud de la capa de catalizador recorrida por gases sólo está limitada por consideraciones técnico-económicas, puede alcanzar 40 m y más. Preferentemente se elige una longitud de 5 a 20 m.

Para la obtención de un catalizador de soporte impregnado de plata, que presenta un gradiente de concentración de metales pesados alcalinos descrito anteriormente es adecuado el procedimiento siguiente:

Varias porciones separadas del catalizador de plata usado se rocían con líquidos de impregnación que presentan

concentraciones diferentes entre sí dentro de un margen de 0,003 a 0,5 % de peso (en relación con este líquido) de cesio y/o de rubidio en forma de un compuesto químico disuelto o dispersado por lo menos en un disolvente orgánico por lo menos, inerte respecto al catalizador, eventualmente bajo adición de agua, permaneciendo cada porción de catalizador aproximadamente 3 a 120 minutos en contacto con el líquido de impregnación, a continuación se deja secuir este líquido y acto seguido se eliminan los componentes volátiles del líquido de impregnación que todavía quedan sobre las partículas de catalizador mediante calentamiento, eventualmente haciendo pasar al mismo tiempo un gas inerte, tras lo cual las porciones de catalizador tratadas de esta manera se disponen en un reactor de forma que aumente constantemente en dirección de la corriente de los gases que se han de transformar en el catalizador la concentración de cesio y/o de rubidio de los líquidos de impregnación con los que han sido tratadas las partículas de catalizador.

Este aumento de las concentraciones de metal pasado alcalino de los diferentes líquidos de impregnación puede desarrollarse de forma constante o inconstante. Convenientemente se elige un incremento aproximadamente constante. Se obtienen buenos resultados con un incremento de concentración que asciende al 3 hasta el 30 % de la concentración más baja o de la concentración precedente en cada caso.

Hacia arriba la cifra de porciones de catalizador

que se han de tratar sólo está limitada por consideraciones técnico-económicas. En principio el procedimiento descrito se puede realizar en una serie cualquiera de porciones de catalizador. Preferentemente se tratan 3 a 20 porciones con otros tantos líquidos de impregnación de diferente concentración. Si se compara el coste técnico y el efecto, se obtienen resultados especialmente buenos con 5 a 15 porciones de catalizador tratadas. Estas porciones de catalizador pueden ser de una magnitud diferente entre sí, preferentemente se tratan porciones de igual magnitud.

Durante el tiempo de contacto con el líquido de impregnación se pueden mover las partículas del catalizador por ejemplo mediante agitación o palado para lograr una humectación regular.

La humectación de las partículas de catalizador con el líquido de impregnación puede efectuarse por ejemplo mediante rociado o vertido. Se ha mostrado como de manejo fácil y de buena efectividad el verter la correspondiente porción de catalizador en una vasija y rellenar con líquido de impregnación hasta algo por encima del nivel de las partículas de catalizador.

Hay que utilizar tanto líquido de impregnación que todas las partículas estén humedecidas completamente. Hacia arriba la cantidad de líquido de impregnación es ilimitada desde el punto de vista de su efecto. Si se pondera el gasto

y el efecto, se obtienen por lo general resultados favorables con 75 a 150 % de peso de líquido de impregnación, en relación con el catalizador que se va a tratar.

250

Después de un tiempo de acción de unos 3 a 120 minutos, preferentemente 5 a 20 minutos, se puede dejar ocurrir el líquido de impregnación y gotear las partículas de catalizador. La salida del líquido puede acelerarse por ejemplo por medio de bombas o mediante la aplicación de sobrepresión.

255

Tras el goteo de las partículas los componentes volátiles del líquido de impregnación se eliminan mediante calentamiento, eventualmente haciendo pasar al mismo tiempo un gas inerte. Como gases inertes se utilizan convenientemente gases irinflamables, que no favorecen la combustión, como el nitrógeno o dióxido de carbono. Si se descarten fuentes de inflamación y/o se utiliza un gran excedente del gas, que no forma mezclas inflamables, con las sustancias volátiles, se pueden utilizar también otros gases, especialmente aire.

260

265

En caso de eliminación de materias muy volátiles no se requiere absolutamente el calentamiento, pero es recomendable para acelerar el proceso de desecación. Las temperaturas aplicadas se rigen convenientemente por las materias que se han de evaporar y oscilan entre unos 50 y 150°C, preferentemente entre 70 y 120°C, pudiendo aplicarse también presión negativa para el accado cuidadoso y aceleración del

270

proceso de secado.

Una vez realizado el secado, las porciones individuales de catalizador se disponen en dirección longitudinal de un lecho fijo, por ejemplo de un tubo, en el orden de sucesión de la concentración creciente de los líquidos de impregnación, con los que se han tratado estas porciones. El lecho fijo se utiliza para la oxidación de etileno con oxígeno molecular o aire de seneca que la mezcla fresca de gas que se produce entra primeramente en contacto con las partículas de catalizador, que han sido tratadas con la más pequeña concentración de metal pesado alcalino del líquido de impregnación. La dirección de la circulación del gas y el gradiente de concentración de metal pesado alcalino de las partículas de catalizador marchan por consiguiente en sentido opuesto entre sí.

Junto al procedimiento descrito se pueden aplicar también por otros medios gradientes de concentración de metal pesado alcalino sobre las partículas de un catalizador de soporte impregnado de plata para la oxidación de etileno, por ejemplo haciendo afluir de forma lenta eventualmente escalonada un líquido de impregnación descrito anteriormente en una carga de las partículas de catalizador, bastando justamente la cantidad de líquido para mojar todas las partículas. Pero con este método no se pueden lograr los elevados gradientes de concentración como con el tratamiento del catalizador por porciones, asimismo la amplitud de variación es relativamente

pequeña.

Con el procedimiento según la invención se consigue consolidar en su eficacia, caracterizada por la selectividad de la oxidación para obtener etilenóxido, por encima del efecto alcanzable con el procedimiento según DAS 25 19 599 a los catalizadores de soporte impregnados de platino que han estado ya en uso durante algún tiempo para la oxidación de etileno con oxígeno molecular o aire. Se produce asimismo un aumento de la selectividad en catalizadores que solo han estado usando unas pocas semanas y que no habían perdido nada de su selectividad primitiva. Con respecto a las grandes cantidades de etilenóxido, que se producen según el procedimiento de oxidación de etileno, le corresponde una notable importancia económica a un aumento de rendimiento solo un pequeño porcentaje, incluso de algunas décimas de porcentaje. El procedimiento según la invención se puede aplicar con catalizadores habituales en el comercio en instalaciones corrientes de producción sin un gasto adicional notable de energía, inversiones y material. El etilenóxido obtenido no presenta pérdidas de calidad de ninguna clase.

A continuación la invención se explica con ejemplos, los ejemplos y ensayos comparativos se realizan en un tubo de 10 m de largo y de 40 mm de diámetro. El tubo tiene una doble envoltura, en el que se trasiega un medio portador térmico y gracias a esto se mantiene constante la temperatura en el tubo.

Este se carga completamente con el catalizador que se ha de verificar. Los gases de reacción comprenden:

30 % de volumen de etileno

325 7 % de volumen de oxígeno

5 % de volumen de dióxido de carbono

58 % de volumen de metano.

A esta mezcla se añade como inhibidor 0,0003 % de volumen (en relación con la mezcla) de cloruro de vinilo. Estos gases se conducen con una presión de 15 bar de arriba hacia abajo a través del tubo que se encuentre en posición vertical sobre el catalizador. La velocidad/volumen/tiempo alcanza:

330

$$3.500 \frac{\text{partes de volumen de gas}}{\text{horas. partes de volumen de catalizador}} \quad (\text{h}^{-1})$$

335

Para establecer la comparación en cuanto a eficacia entre cada uno de los catalizadores se regula la temperatura del medio portador térmico de manera que resulte una transformación de etileno del 5 %. Mediante cromatografía de gases se mide en el gas de reacción que sale la concentración de dióxido de carbono y etileno y se calcula partiendo de aquí la selectividad y la transformación. Por selectividad hay que entender la parte porcentual de etileno, que se transforma, en etileno

340

xido. La eficacia de un catalizador es tanto mayor, cuanto más baja es la temperatura del portador térmico requerida para lograr el 5 % de transformación de etileno y cuanto más elevada es la selectividad.

345

El catalizador utilizado para los ensayos es un catalizador de soporte impregnado de plata, habitual en el comercio, para la oxidación directa de etileno y comprende 10,5 % de plata sobre óxido de aluminio como soporte. El catalizador comprende cuerpos anulares de 8 mm de longitud, que tienen un diámetro exterior de 8 mm y un diámetro interior de 2 mm. La plata está distribuida sobre la superficie del soporte en estructura discreta, esférica. Los diámetros de las partículas de plata oscilan entre 1 y 3 μ . El material del soporte posee una superficie específica de 0,1 a 0,5 m²/g.

Tras un tratamiento con compuestos de rubidio y/o cesio se determina el contenido medio del catalizador en cuanto a rubidio y/o cesio así como el gradiente de concentración existente aproximadamente por medio de la espectroscopia de absorción atómica. (Ver monografía "Atomabsorptionsspektroskopie" Bernhard Wallis Verlag Chemie 1972, página 114 ss.). La determinación se efectúa en una llama de acetileno aire y la absorción atómica se mide en emisión.

Cada uno de los catalizadores tratados con compuestos de metal pesado alcalino, descritos a continuación de forma detallada, se utiliza durante 200 horas para la oxidación de etileno con oxígeno molecular. Después de este tiempo se han establecido generalmente valores medidos constantes.

Las condiciones y resultados del ensayo han sido recopilados en tablas por razones de claridad.

Ensayo comparativo A

El catalizador de plata, habitual en el comercio, descrito anteriormente, sin ulterior tratamiento con compuestos de metal pasado alcalino, se utiliza en la disposición de ensayo descrita, a una temperatura de portador térmico de 245° y una transformación de etileno del 5% durante 3 semanas, a continuación se interrumpió el ensayo. La selectividad medida inicialmente de 66% no varía durante todo el período del ensayo.

Ensayos comparativos B y C

Un catalizador usado durante 3 semanas según ensayo comparativo A se toma del tubo de ensayo y se introduce durante una hora en una solución de impregnación que contiene los compuestos de metal pasado alcalino, a continuación se deja ocurrir la solución y se seca el catalizador. El catalizador tratado de esta forma se vuelve a introducir en el tubo y se utiliza para la oxidación del etileno.

Ver tabla II en relación con los valores suariguados.

Ejemplos I a III

Se vuelve a utilizar un catalizador usado previamente según ensayo comparativo A. Para cada uno de los ejemplos este catalizador se divide en 10 porciones iguales y estas porciones se tratan con soluciones de impregnación de concentración decreciente de compuestos de metal pasado alcalino. Después de dejar ocurrir la solución de impregnación, las diferentes porciones de catalizador se secan en el armario-estufa de vacío

400

e la temperatura que pueda verse en la tabla II. Se determina el contenido de metal pesado alcalino de cada porción de catalizador del modo descrito más arriba, así como se calcula el gradiente medio de la concentración y el contenido medio de metal pesado alcalino. Los valores averiguados así están señalados en la siguiente tabla I.

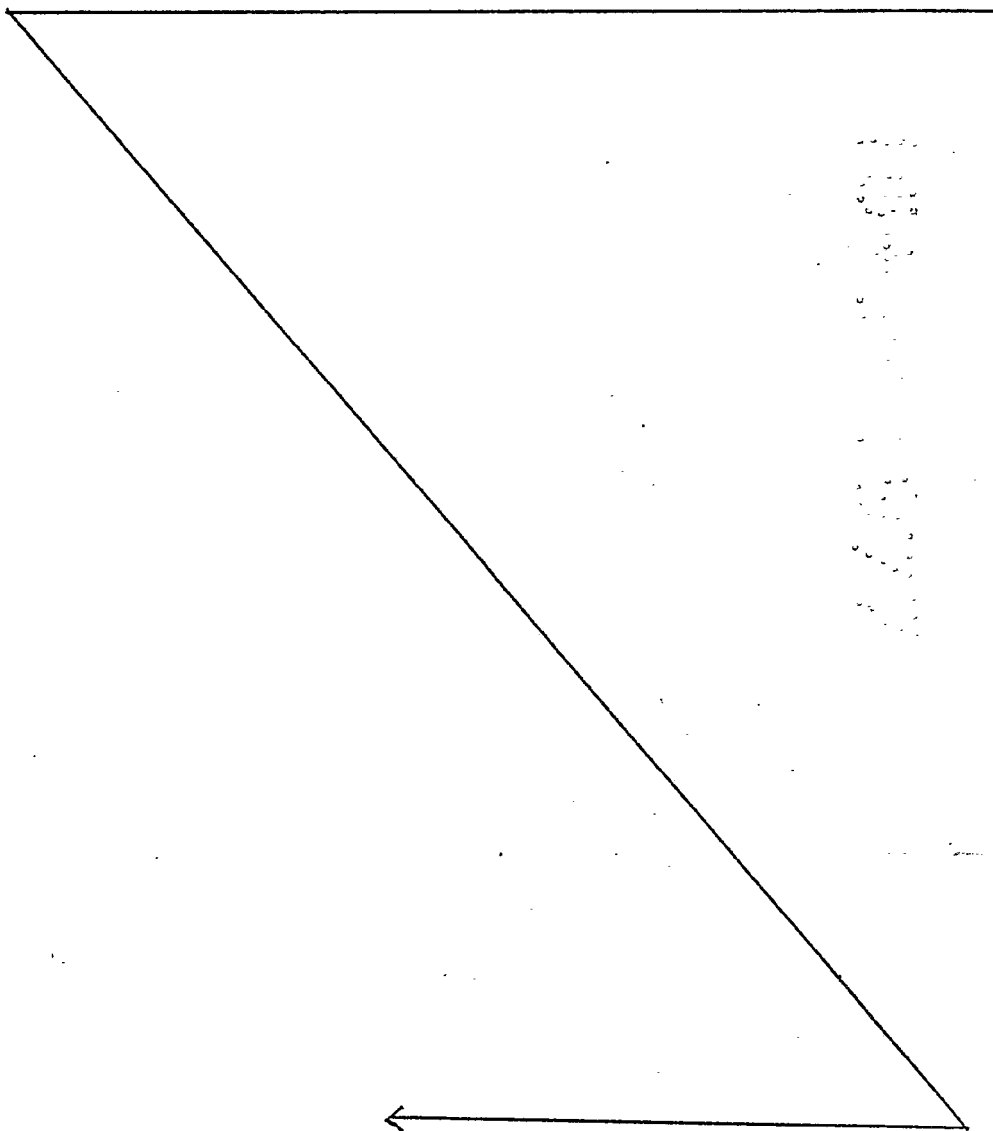


TABLA I

Ejemplo No	Porción No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Conc. media de Cs y/o Rb de Cataliz. (TPM)	Gradiente de conc. media de Cs y/o Rb. (TPM / m)
405	1 - 6	Rb + Cs o Cs conc. en soluc. (TPM)	70	82	95	108	120	133	147	160	175	192	
		Rb + Cs o Cs conc. sobre cataliz. (TPM)	26,5	29,5	32,5	35,5	38,5	41,5	44,5	47,5	50,5	53,5	40
415	7	Cs conc. en Solucion (TPM)	270	293	318	345	372	400	430	460	490	520	
	8 y 9	Cs conc. sobre Cataliz. (TPM)	67	71	75	79	83	87	91	95	99	103	85
420		Cs o Rb, conc. en Soluc. (TPM)	295	315	335	355	375	397	418	440	462	485	
		Cs o Rb, conc. sobre cataliz. (TPM)	71,5	74,5	77,5	80,5	83,5	86,5	89,5	92,5	95,5	98,5	85
425	10	Cs conc. en Soluc. (TPM)	215	250	287	325	365	408	450	498	543	590	
	11	Cs conc. sobre Cataliz. (TPM)	58	64	70	76	82	88	94	100	106	112	85
425		Cs conc. en soluc. (TPM)	125	173	225	288	350	423	495	573	650	738	
		Cs conc. sobre Cataliz. (TPM)	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	85

(TPM) = 1 parte de peso por 1 millón de partes de peso de solución (1 TPM = 0,0001 % de peso)

430 Las porciones de catalizador se introducen en el tubo de reacción en el orden de sucesión de concentración decreciente de metal pesado alcalino, de manera que la concentración de metal pesado alcalino más elevada se encuentra abajo, la más reducida arriba y el tubo lleno de esta forma se utiliza para la oxidación de etileno.

435 Los valores averiguados están señalados en la tabla II.

Ensayo comparativo O₁

440 Para esto se utiliza un catalizador de soporte impregnado de plata, habitual en el comercio, sin tratamiento posterior con compuestos de metal pesado alcalino, tal como ha sido descrito al comienzo. Para diferenciarlo del ensayo comparativo A, este catalizador fue utilizado ya desde hace tres años en un reactor de servicio y sufrió una pérdida de actividad en este período. (Ver tabla II respecto a selectividad en comparación con el ensayo A).

445 Ejemplo 12₁

El catalizador utilizado en el ensayo comparativo O₁, utilizado ya durante tres años, se trata con un compuesto de metal pesado alcalino, tal como se ha descrito en el ejemplo 8 y se utiliza después de esto para la oxidación de etileno. Ver en la
450 tabla II los valores averiguados.

TABLE II

Ej. No	Ce/Rb en sol. ución de impregnación	Disol. vente de impregnación	Adición de H ₂ O	Comp. Ca/Rb	Temp. de reacción (1)	Temp. de secado	Conc. ma- de de Ca/ Rb del ca- talizador	Grad. de conc.	Selecti- vidad (2)	Temp. del portador térmico (3)
455	TPM	% en peso de S)	min.	°C	TPM	TPM m	%	°C		
A	---	---	---	---	---	---	68	255		
B	125	CH ₃ OH	2	CaNO ₃	60	100	40	0	74,6	244
C	390	CH ₃ OH	2	CaNO ₃	60	70	85	0	75,5	242
1	---	CH ₃ OH	2	Rb/CaNO ₃	10	70	40	3	76,1	238
2	---	C ₂ H ₅ OH	3	CaNO ₃	10	85	40	3	76,9	233
3	---	n-C ₄ H ₉ OH	4	CaNO ₃	10	130	40	3	77,0	232
4	---	CH ₃ OH	---	Ca ₂ CO ₃	10	70	40	3	76,6	235
5	---	CH ₃ OH	---	CaOOCCH ₃	10	70	40	3	77,2	232
6	---	CH ₃ OH	---	CaOH	10	70	40	3	77,2	232
7	---	CH ₃ OH	2	CaNO ₃	10	70	85	4	78,2	228
8	---	CH ₃ OH	2	CaNO ₃	10	70	85	3	77,6	230
9	---	CH ₃ OH	2	RbNO ₃	10	70	85	3	73,5	245
10	---	CH ₃ OH	2	CaNO ₃	10	70	85	6	77,5	230
11	---	CH ₃ OH	2	CaNO ₃	10	70	85	10	77,2	230
12	---	CH ₃ OH	2	CaNO ₃	10	70	85	3	77,6	237
0	---	---	---	---	---	---	---	---	64	265

1) Tiempo durante el cual la solución de impregnación actúa inmóvil sobre el catalizador.
 2) con una transformación de etileno del 5 %
 3) Temperatura del portador térmico requerida para obtener el 5 % de transformación de etileno
 4) Relación molar 1=1
 5) en relación con la totalidad de la solución de impregnación.

REIVINDICACIONES

480 1). Procedimiento para mejorar la eficacia de catalizadores usados de soportes impregnados de plata para la oxidación directa de etileno con oxígeno molecular o aire, estando dispuesto el catalizador como lecho fijo, mediante aplicación de un contenido medio de 10 a 1.000 partes, por 1 millón de partes de catalizador, de casio y/o de rubidio, sobre el catalizador ya usado para la oxidación directa con un líquido de impregnación, que contiene compuestos de casio y/o rubidio, es caracterizado por el hecho de que la aplicación se efectúa de manera que se produce un gradiente de concentración de 1,5 a 20, preferentemente de 1 a 15 partes, por 1 millón de partes de catalizador de casio y/o rubidio por metro de lecho fijo -en sentido opuesto a la dirección de la circulación de los gases que se van a transformar.

495 2). Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que varias porciones separadas del catalizador de plata se humedecen con líquidos de impregnación, que presentan concentraciones diferentes entre sí dentro de un margen de 0,003 a 0,6 % de peso (en relación con este líquido) de casio y/o de rubidio en forma de un compuesto químico disuelto o dispersado por lo menos en un disolvente orgánico, inerte respecto al catalizador por lo menos, eventualmente bajo adición de agua, permaneciendo cada porción de catalizador aproximadamente 3 a 120 minutos en contacto con el líquido de impregnación.

500

a continuación se deja ocurrir este líquido y acto seguido los componentes volátiles del líquido de impregnación que todavía quedan sobre las partículas del catalizador se eliminan mediante calentamiento, haciendo pasar al mismo tiempo eventualmente un gas inerte, tras lo cual las porciones de catalizador tratadas de este modo se disponen en el reactor de manera que aumentan constantemente en la dirección de la corriente de los gases que se han de transformar en el catalizador las concentraciones de cesio y/o de rubidio de los líquidos de impregnación, con los que han sido tratadas las partículas del catalizador.

3). Procedimiento según reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que las concentraciones de cesio y/o de rubidio de los líquidos de impregnación, con excepción del líquido más diluido, aumentan en 3 a 30 % de la concentración inferior o de la concentración precedente en cada caso.

4). Procedimiento según reivindicaciones 2 y 3, caracterizado por el hecho de que 3 a 20, preferentemente 5 a 15 porciones de catalizador son tratadas con otros tantos líquidos de impregnación de diferente concentración.

5). Procedimiento según reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que como compuestos de cesio y/o rubidio se utilizan acetatos, formatos, carbonatos, bicarbonatos, nitratos, hidróxidos o alcoholatos y como disolventes alcoholes alifáticos, de cadena recta o ramificados, que tie

nen de 1 a 8 átomos de carbono, eventualmente junto con hasta 40 % de agua, en relación con la totalidad del líquido de impregnación.

530 6). Procedimiento según reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que como disolvente se utiliza un alcohol alifático muy volátil con 1 a 3 átomos de carbono, preferentemente metanol.

535 7). Procedimiento según reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que la aplicación de cesio y/o rubidio sobre el catalizador se efectúa sobre 2 metros, por lo menos, de lecho fijo, preferentemente sobre 5 a 20 metros.

8). " PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA EFICACIA DE CATALIZADORES USADOS DE SOPORTE IMPREGNADO DE PLATA".

540 Esta memoria consta de 23 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 8 de Agosto de 1977

