



ESPAÑA

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

11	NUMERO	10	AI
19	ES	21	463.432
22	FECHA DE PRESENTACION		21 Octubre 1.977

44 463.432 780701 B01J 23/96

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 26 49 359.4		29-10-1.976		República Federal Alemana

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B01J y C07D		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES PORTADORES DE PLATA USADOS"

71	SOLICITANTE (S)
	HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
D-6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana -

72	INVENTOR (ES)	
1) Dr. Siegfried Rebsdat	4) Dr. Josef Riedl	dido sus derechos a
2) Sigmund Mayer	1) a 4) de naciona-	la solicitante.
3) Josef Alfranseder	lidad alemana han co	(Ley 25-7-57)

73	TITULAR (ES)
	La misma solicitante

74	REPRESENTANTE
	D. Pablo Agudo Obregón

BAD ORIGINAL

" PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES POR
TANQUES DE PLATA USADOS".

Memoria descriptiva

El objeto del invento es un procedimiento para me-
jorar la actividad de catalizadores portadores de plata destina-
dos a la oxidación directa de etileno en óxido de etileno con
oxígeno molecular o aire, mediante la aplicación de 1 a 1.000
partes de cesio y/o rubidio por cada millón de partes de catali-
zador sobre el catalizador ya consumido para la oxidación
directa con un líquido de impregnación que contenga compo-
nentes de cesio y/o de rubidio, procedimiento que está caracteriz-
ado por el hecho de que la aplicación se efectúa en dos o más
pasos, empleándose el catalizador después de cada paso del tra-
tamiento nuevamente para la obtención de óxido de etileno me-
diante oxidación directa de etileno con oxígeno molar o aire.

Para la obtención de óxido de etileno mediante ox-
idación de etileno con oxígeno o aire se emplean catalizadores
de plata, cuya elaboración es conocida ya desde hace mucho
tiempo, y ha sido descrita en diversas patentes. Toda una se-
rie de instalaciones para la obtención de óxido de etileno a
escala industrial trabajan por el procedimiento de catalizador
de plata. A este respecto es transformada usualmente tan solo
una fracción del etileno empleada. El etileno reaccionado es

transformado con oxígeno en el sustrato, impregnado con plata, preponderantemente en óxido de etileno, mientras que el resto se transforma prácticamente en su totalidad en dióxido de carbono y agua.

25 En el transcurso del tiempo han sido proyectados los más diversos catalizadores de plata, a saber, con la finalidad de aumentar la selectividad con relación a la formación preferente de óxido de etileno, y de reducir la formación de CO_2 y agua.

30 Al subir los precios de las materias primas e ir aumentando éstas cada vez más, adquiere una especial importancia cuando una mayor selectividad del catalizador. Así, por ejemplo, se ha conseguido en los últimos años desarrollar catalizadores de plata, cuya selectividad es de hasta 75 % de óxido de etileno, frente a tipos más antiguos, con tan solo 35 65 a 70 % de selectividad. Tales catalizadores -según han sido descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente alguna publicada nº 25 40 512- se obtienen aplicando sobre un sustrato inerte, tal como, por ejemplo, Al_2O_3 , al mismo tiempo que la plata 0,0004 a 0,0027 g equivalentes de un compuesto de platino, rubidio o cesio por cada kg de catalizador, 40 empleando para ello una solución acuosa. Por otra parte es sabido también que los catalizadores de plata pueden perder selectividad al cabo del tiempo, teniendo entonces que ser 45 sustituidos por nuevos catalizadores después de unos cuantos

efico de uso. El recambio de un catalizador "fatigado" por uno nuevo en instalaciones a escala industrial es -aparte de los costes de material- un proceso oneroso y requiere una gran intensidad de trabajo; además origina pérdida de producción.

50 En general se producen con ello costes muy altos para un intercambio de catalizador. Por consiguiente se plantea el problema de si es posible mejorar de nuevo en su selectividad, los catalizadores fatigados por medio de un tratamiento con
60 ello, con objeto de evitar el recambio por un catalizador nuevo, o respectivamente retrasarlo lo más posible.

Uno de estos procedimientos se describe en la solicitud de patente alemana publicada y examinada no 25 19 599. A este respecto, un catalizador de platino ya en uso durante largo tiempo se impregna con una solución de nitrato de cesio y/o de rubidio en alcohol alifático acuoso, ajustándose sobre
65 el catalizador una concentración de 1 a 1.000 ppm (partes en peso por 1 millón de partes en peso) de cesio y/o rubidio, y el alcohol y eventualmente el agua restante sobre el catalizador después de dejar ocurrir la solución se evaporan a
70 70 hasta 120°C, al mismo tiempo que se hace pasar nitrógeno. El catalizador así tratado está mejorado considerablemente en la selectividad.

Ha sido descubierto ahora un nuevo procedimiento para mejorar catalizadores usados, que todavía es superior
70 al procedimiento descrito en la solicitud de patente alemana

publicada y examinada no 25 19 309. Se trata a esta particu-
lar de la mejora de un catalizador portador de plata usado ya
para la oxidación directa de etileno con oxígeno molecular o
aire, y que, una vez tratado con una solución de impregna-
75 ción a base de compuestos de cesio y/o rubidio, contiene 1 a
1.000 partes de cesio y/o rubidio por cada millón de partes
de catalizador (partes en peso por 1 millón de partes en pe-
so), efectuándose la aplicación del cesio y/o rubidio en dos
o más pasos, y aplicándose al catalizador después de cada pa-
80 so del tratamiento nuevamente para la producción de óxido
de etileno. El tiempo durante el que el catalizador que ha
de ser tratado posteriormente ha estado en uso para la oxida-
ción de etileno y su transformación en óxido de etileno
antes del tratamiento, puede oscilar entre unas pocas sema-
95 nas y varios años. No es imprescindible que el catalizador
haya perdido actividad, es decir, que haya disminuido su
selectividad, ahora bien, el efecto del tratamiento es tanto
mayor, mientras más haya perdido ya el catalizador de su se-
lectividad primitiva.

90 El líquido de impregnación debe contener los com-
puestos de cesio y/o rubidio en forma distribuida lo más fi-
namente posible. Los compuestos mencionados pueden encon-
trarse en dispersión o emulsión, si bien se aplican preferen-
temente en forma disuelta.

95 Como disolvente o fase líquida de una dispersión

se emplean sustancias orgánicas inertes con respecto al catalizador, con preferencia las que estén dotadas de una volatilidad media hasta muy buena. Así, por ejemplo, se pueden emplear uno o varios compuestos con hasta aproximadamente 10 átomos de carbono, de la clase siguiente: hidrocarburos de cadena recta, ramificados o cíclicos, eventualmente aromáticos; cetonas; ésteres o amidas carboxílicos o dicarboxílicos; aminas o éteres primarios, secundarios o terciarios. Con preferencia se emplean alcoholes alifáticos, de cadena recta, ramificados o cíclicos, con hasta aproximadamente 10 átomos de carbono, con preferencia los de con 1 a 8 átomos de carbono, y en especial los de con hasta 3 átomos de carbono, tales como etanol, propanol o isopropanol. De menor preferente se emplea metanol. También se pueden utilizar mezclas de los líquidos mencionados.

Eventualmente se pueden agregar a estas sustancias orgánicas todavía hasta 40 % en peso (con relación a la totalidad del líquido) de agua, por ejemplo, con el fin de facilitar la solución de los compuestos de calcio y/o rubidio. Ahora bien, soluciones puramente acuosas de dichos compuestos no debieran ser empleadas en general, puesto que influyen desfavorablemente en la eficacia del catalizador. Esta disminución de la eficacia es no obstante reversible, es decir, que puede ser compensada por medio de condiciones de reacción especialmente activantes, por ejemplo, por medio de tempera

tura elevada, con lo que se obtiene la mejora de la actividad pretendida con el tratamiento de acuerdo con el invento. El empleo de líquidos de impregnación puramente acuosos es por lo tanto fundamentalmente posible, si bien no es conveniente por consideraciones prácticas.

Para el efecto conforme al invento es decisiva prácticamente tan solo la cantidad de cesio y/o rubidio aplicada sobre el catalizador, por lo general en forma de los catiónes correspondientes. Es de poca importancia el radical (anión) con el que está ligado el cesio y/o rubidio. Puede tratarse de radicales inorgánicos u orgánicos. Ahora bien, estos radicales no debieran consistir en sustancias que, en especial después del tratamiento con la mezcla gaseosa de la reacción para la obtención del óxido de etileno a 230 hasta 270°C, actúen a manera del llamado "veneno de catalizador". Convenientemente se emplean sales inorgánicas u orgánicas del cesio y rubidio, hidróxidos, alcoholatos o fenolatos, siendo preferidos las sales, en especial inorgánicas, hidróxidos y alcoholatos. Radicales (aniones) apropiados para el procedimiento pueden ser, por ejemplo, sulfato, nitrato, cloruro, bromuro, fluoruro, clorato, bromato, cianato, silicato, oxalato, malonato, succinato, butirato, laurato, octoato, benzoato, fenolato. Son preferidos en especial los formiatos, acetatos, carbonatos, bicarbonatos, nitratos, hidróxidos o alcoholatos de alcoholes alifáticos con 1 a 3 átomos

de carbano.

150 pueden aplicarse, tanto uno, como tambien varios compuestos de cesio o rubidio. Mezclas de compuestos de cesio y rubidio con anionos especificas. La concentracion del compuesto de cesio y/o rubidio en el liquido de impregnacion puede variar dentro de amplios limites. Convenientemente se elige la concentracion de los compuestos de cesio y/o rubidio de tal modo, que existan 0,003 a 0,6 % en peso de cesio y/o rubidio, con relacion a la totalidad del liquido de impregnacion.

160 El contenido del catalizador portador de plata despues del tratamiento de acuerdo con el invento debe ascender a 1 hasta 1.000 ppm de cesio y/o rubidio. Cuando el contenido de cesio y/o rubidio sobre el catalizador es inferior a 1 ó respectivamente superior a 1.000 ppm, no se consigue una mejora digna de mención de la selectividad como consecuencia del proceso de acuerdo con el invento.

165 La aplicacion del cesio y/o rubidio sobre el catalizador que va a ser tratado tiene lugar convenientemente mediante tratamiento (humectacion) del catalizador con el liquido de impregnacion. La humectacion se puede practicar, por ejemplo, mediante pulverizacion o rociado por encima. Ha demostrado ser de facil manejo y bien eficaz el introducir el catalizador a tratar en un recipiente, y llenar éste con liquido de impregnacion hasta algo por encima

170

del nivel de las partículas del catalizador.

175 Debe utilizarse tal cantidad de líquido de impregnación, que todos las partículas del catalizador queden húmedas totalmente. Hacia arriba no está limitada la cantidad de líquido de impregnación en cuanto a su efecto. Logrando gasto y efecto, se consiguen por lo general resultados favorables con 75 a 150 % en peso de líquido de impregnación, con relación al catalizador que va a ser tratado. El tiempo de actuación del líquido de impregnación sobre el catalizador no es crítico. Por lo general se dejará escapar el líquido de impregnación después de un tiempo de actuación de unos 3 a 120 minutos, con preferencia de 5 a 20 minutos, y se dejará que escurran las partículas del catalizador.

185 Después de secadas las partículas, se eliminan los componentes volátiles del líquido de impregnación mediante calentamiento, eventualmente haciendo pasar al mismo tiempo por encima un gas inerte. Como gases inertes se emplean convenientemente gases incombustibles, que no favorecen la combustión, tales como nitrógeno o dióxido de carbono. Siempre que se excluyan fuentes de encendido y/o se evite un gran exceso del gas que forme mezclas explosivas con las sustancias volátiles, pueden emplearse también otros gases, en especial aire.

195 Después de que sobre el catalizador usado se han aplicado con el líquido de impregnación en un primer paso del

tratamiento al menos 1 ppm de cesio y/o rubidio, con preferencia 10 a 300 ppm, se vuelve a utilizar el catalizador acti-
vamente, es decir, para la oxidación de etileno para formar
óxido de etileno con oxígeno molecular o aire. El lapso de
200 tiempo de su empleo puede variar dentro de amplios límites
y oscilando por lo general a por lo menos 1 día, con preferen-
cia a 2 hasta 66 semanas, en especial a 2 hasta 20 semanas.
Hacia arriba no existen en el límites para el lapso de tien-
po. Después de esta utilización del catalizador tiene lugar
205 de acuerdo con el invento un segundo tratamiento del catali-
zador con líquido de impregnación. La cantidad de cesio y/o
rubidio aplicada con ello puede variar dentro de amplios lí-
mites, siendo preferentemente de 5 hasta 100 ppm de cesio y/o
rubidio. Después de este segundo tratamiento con líquido de
210 impregnación, se vuelve a emplear el catalizador activamente.

De acuerdo con el invento deben llevarse a cabo el
menos dos tratamientos con líquido de impregnación. Hacia
arriba puede ser todo lo alto que se quiera el número de los
tratamientos con líquido de impregnación, empleándose el ca-
215 talizador después de cada tratamiento de nuevo para la obten-
ción de óxido de etileno mediante oxidación directa de etileno
con oxígeno o aire; más bien viene a estar determinado por
consideraciones prácticas. convenientemente se practican
por lo tanto 2 a 6, con preferencia 2 a 5, y en especial 2 a
220 4 tratamientos con líquido de impregnación. A este respecto

225 dependerá la cantidad de cesio y/o rubidio que se aplica
en cada caso sobre el catalizador de la cantidad que se pre-
tende aplicar en total, que preferentemente asciende a 20
hasta 500 ppm de cesio y/o rubidio, después de que con el pri-
230 mer tratamiento han sido aplicados al menos 1 ppm, con prefer-
encia 10 a 300 ppm de cesio y/o rubidio. Por lo general se
aplicarán en los otros tratamientos con líquido de impregna-
ción, con cada paso del tratamiento, al menos 5, con preferen-
cia 5 a 100 ppm de cesio y/o rubidio. El lapso de tiempo que
235 debe ser utilizado el catalizador después del primer, segundo,
tercer, cuarto y eventualmente otros tratamientos, puede ser
en cada caso el mismo, o también distinto (dentro de los li-
mites mencionados más arriba).

235 De acuerdo con el invento se consigue un mayor aumen-
to de la actividad de catalizadores usados, cuando un determi-
nado contenido de cesio y/o rubidio no se aplica en una sola
vez -tal como se describe en la solicitud de patente alemana
publicada y examinada n.º 25 19 509-, sino en varios pasos, y
cuando entre los pasos del tratamiento se emplea el cataliza-
240 dor activamente al menos dos semanas con preferencia, para la
producción de óxido de etileno.

245 El invento será explicado a base de los ejemplos si-
guientes, indicándose al mismo tiempo también el sorprendente
alto aumento de actividad con él conseguido. El reactor de
ensayo consiste, tal como se desprende de la fig. 1, en un tubo

reactor 1 de acero al cromo vanadio, con un diámetro interior de 10 mm y un largo de 300 cm. El tubo reactor 1 se calienta por medio de una camisa 2 por la que circula aceite, penetran- do el aceite calentado por 3 en la camisa, abandonándose de nuevo por 4. La zona 5 del tubo reactor 1 (de un largo de 250 cm) está llena de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y sirve para el precalentamiento del gas empleado. La zona 6 (de 70 cm de largo) del tubo contiene el catalizador. El gas empleado penetra en el tubo reactor 1 a través de la conducción 7, y lo abandona a través de la conducción 8.

La mezcla de gases empleada consiste en:

C_2H_4	20 %
CH_4	53 %
O_2	8 %
CO_2	5 %
N_2	6 %

y contiene adicionalmente 2 ppm de cloruro de vinilo en calidad de inhibidor.

El gas caliente por la salida del reactor se analiza por vía de cromatografía de gases, calculándose la conversión y la selectividad. La temperatura del medio portador de calor se varía hasta que se consigue una transformación constante de etileno de 5 %.

La duración de los ensayos se elige de modo que al final no tenga lugar ya variación de los valores de medición.

Tal es normalmente el caso al cabo de una duración de 200 horas.

275 Para los ensayos se emplea un catalizador portador de plata. Consiste éste en aproximadamente 10,2 % de plata sobre α - Al_2O_3 en calidad de sustrato. El catalizador se encuentra en forma de elementos anulares de 8 mm de largo, un diámetro exterior de 8mm y un diámetro interior de 2 mm.

Este catalizador se emplea en dos tipos distintos:

280 Tipo I: El catalizador descrito más arriba, al cabo de usado durante ocho semanas en una instalación de obtención de óxido de etileno a escala industrial;

285 Tipo II: El catalizador descrito más arriba al cabo de dos años de uso en una instalación de obtención de óxido de etileno a escala industrial.

Ejemplo 1

40 g del tipo de catalizador I descrito más arriba se mojan en un vaso con 100 g de una solución de impregnación preparada a base de

290 0,5 g de CeNO_3
25,0 g de H_2O
974,5 g de CH_3OH

Al cabo de 15 minutos se decanta la solución. El catalizador se seca durante 1 hora a 120°C en una estufa de desecación,
295 y después se carga en el reactor de ensayo.

300 Par encima del catalizador se hace pasar el gas de la composición citada más arriba, a una velocidad de espacio-tiempo de 250 h^{-1} , a presión atmosférica. La temperatura del portador de calor se ajusta de tal modo, que la conversión del etileno ascienda a 5 %. Al cabo de 200 horas asciende la temperatura del portador de calor a 236°C , siendo de 5 % la conversión del etileno.

305 El ensayo se prosigue durante 10 semanas. Durante este tiempo no tiene lugar variación alguna de los valores de medición. Se interrumpe entonces el ensayo, se retira el catalizador del tubo reactor, y se trata de nuevo - de la manera descrita más arriba - con la misma solución de impregnación.

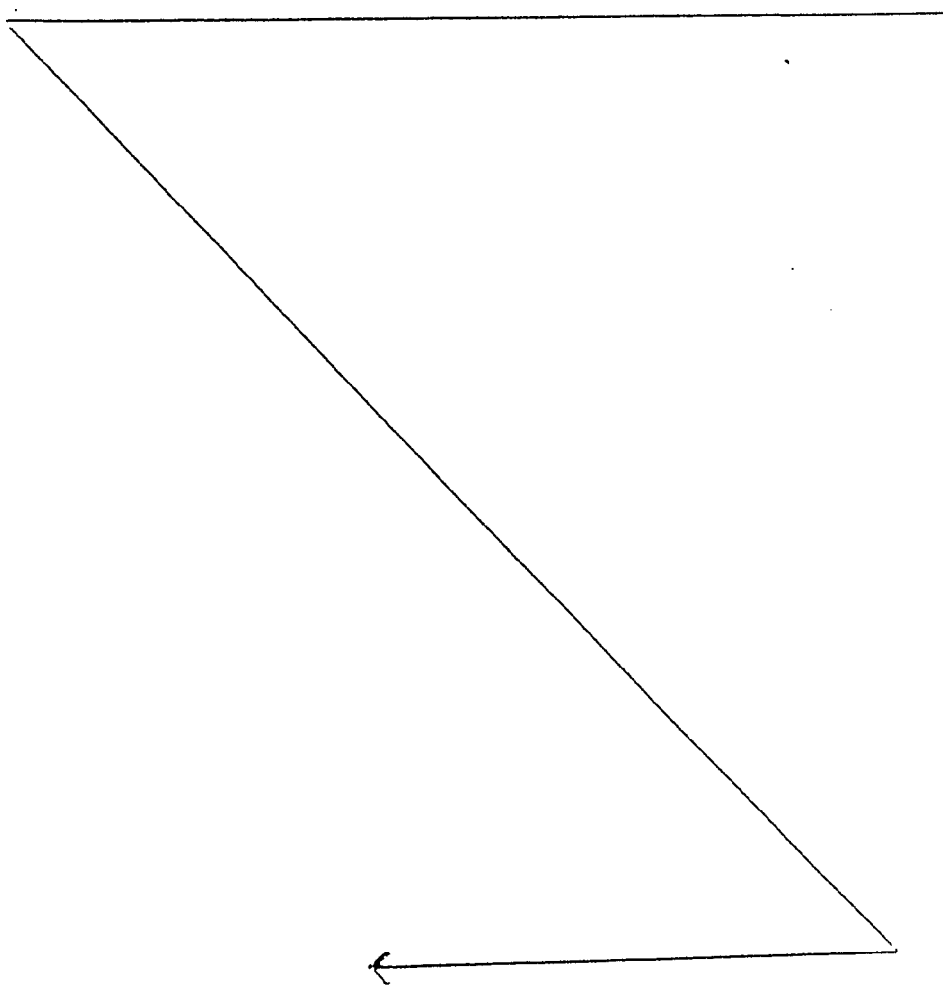
310 El catalizador se vuelve a introducir a continuación en la instalación de ensayo, prosiguiéndose el ensayo de la manera descrita más arriba. La selectividad asciende entonces a 76,3 %, a una temperatura del portador de calor de 237°C .

315 Los ejemplos de comparación, al igual que los ejemplos, han sido recopilados en la tabla siguiente. La práctica de los ensayos es a este respecto en principio la misma que en el ejemplo 1.

320 Las condiciones que difieren del ejemplo 1 -a saber, contenido de escoria o rubidio en la solución de impregnación y en el catalizador, número de pasos de tratamiento, duración

entre los pasos de tratamiento, así como la selectividad con
seguida, se desprenden de la tabla.

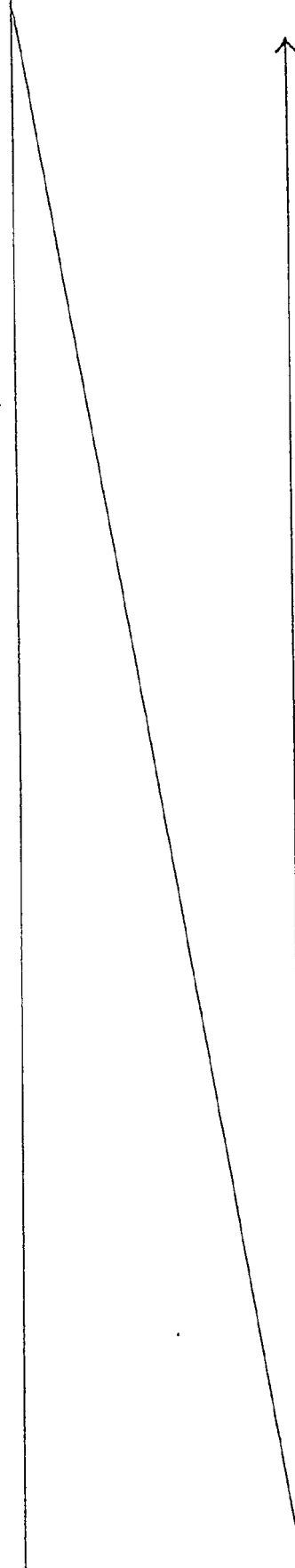
325 En la fig. 2 han sido evaluados los ejemplos de ma
nera gráfica. La selectividad a 5 % de conversión, ha sido
registrada en función del contenido de cesio en el cataliza-
dor. Resulta un claro aumento mediante la aplicación paso a
paso, en igual contenido definitivo de cesio y/o rubidio, con
relación a la impregnación en una sola vez.



Ejemplo	Catalizador	Concentra- ción de Cs y/o Rb en la solución en el cata- lizador ppm	Concentra- ción de Cs y/o Rb en el cata- lizador ppm	Selectividad %	Temperatura del portador de calor pa- ra 5 % de con- versión de C ₂ H ₄	Duración entre los pasos de tratamiento (semanas)
330						
335	Ejemplo de comparación A	---	---	69,5	245	---
	Ejemplo de comparación B	---	---	68,0	247	---
	Ejemplo de comparación C	900	150	76,2	241	---
	Ejemplo n.º. 1	a) 350 b) 350	150	78,9	237	10
340	Ejemplo n.º. 2	a) 350 b) 180 c) 100	150	79,9	231	a) - b) 11 b) - c) 13
345	Ejemplo de comparación D	400	80	76,8	238	
	Ejemplo n.º. 3	a) 150 b) 150	80	79,1	237	10
	Ejemplo de comparación E	200	40	74,6	242	
	Ejemplo n.º. 4	a) 80 b) 80	40	75,7	239	10
	Ejemplo de comparación F	900	150	76,5	241	
350	Ejemplo n.º. 5	a) 350 b) 350	150	78,6	237	10
	Ejemplo de comparación G	400	80	76,4	238	

Ejemplo	Catalizador	Concentra- ción de Cs y/o Rb en la solución ppm	Concentra- ción de Cs y/o Rb en el catali- zador ppm	Selectividad %	Temperatura del portador de calor para 5% de conver- sion de C ₂ H ₄	Duración entre los pasos de tratamiento (semanas)
355						
360		a) 100 b) 90 c) 80	80	80,3	226	a) - b) 6 b) - c) 15
365	Ejemplo de comparación H I	400	80 (Rb)	74,3	242	
	Ejemplo no. 7	a) 200 b) 90	80 (Rb)	75,6	240	10

*) a), b), c) = Pasos del tratamiento



REIVINDICACIONES

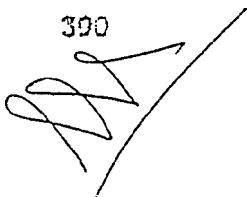
370 1). Procedimiento para mejorar la actividad de catalizadores portadores de plata usados destinados a la oxidación directa de etileno en óxido de etileno con oxígeno molecular o aire, mediante la aplicación de 1 a 1.000 partes de cesio y/o rubidio por cada millón de partes de catalizador sobre el catalizador ya consumido para la oxidación directa, con un líquido de impregnación que contenga compuestos de cesio y/o de rubidio, caracterizado porque la aplicación se efectúa en dos o más pasos, empleándose el catalizador después de cada paso del tratamiento nuevamente para la obtención de óxido de etileno mediante la oxidación directa de etileno con oxígeno molar o aire.

380 2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la aplicación tiene lugar en dos hasta ocho pasos, empleándose el catalizador durante dos a sesenta semanas después de cada paso del tratamiento.

385 3). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque con el primer paso del procedimiento se aplican 10 a 300 ppm de cesio y/o rubidio, y con los siguientes pasos del tratamiento, en cada caso 5 a 100 ppm de cesio y/o rubidio, de modo que en total existen sobre el catalizador 20 a 500 ppm de cesio y/o rubidio.

390

4). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3,



395 caracterizado porque, como compuestos de cesio y/o rubidio, se emplean los del grupo de las sales inorgánicas u orgánicas, hidróxidos o alcoholatos, y como disolvente, alcoholes alifáticos de cadena recta o ramificados con 1 a 8 átomos de carbono, eventualmente en combinación con hasta 40 % en peso de agua, con relación a la totalidad del líquido de impregnación.

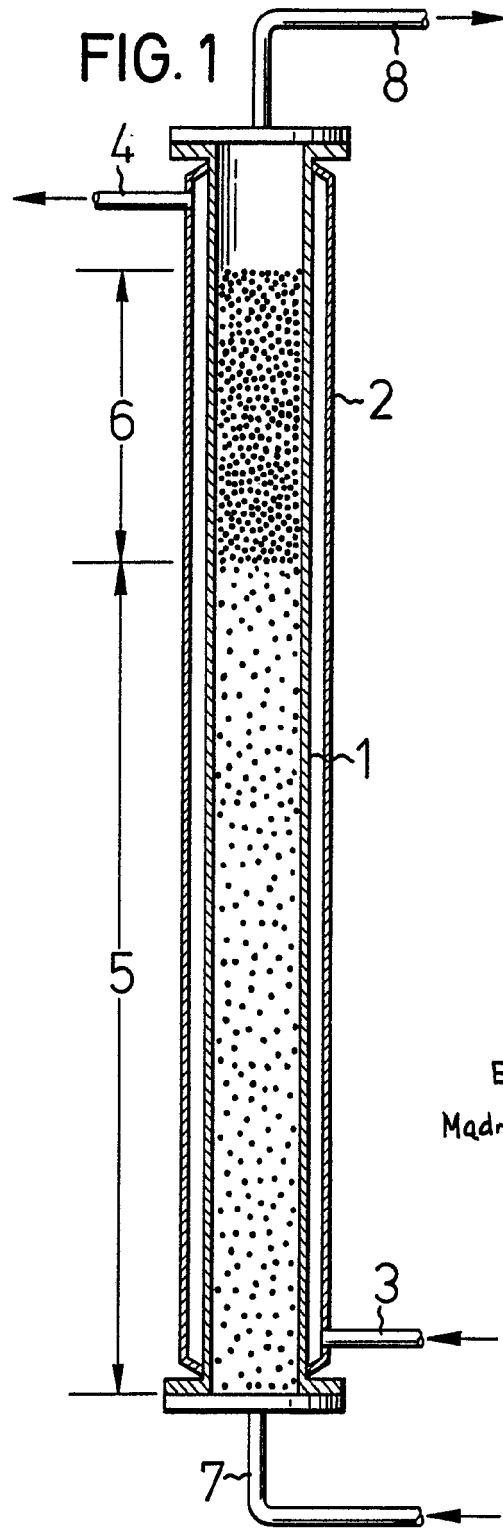
400 5). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque, como compuestos de cesio y/o rubidio, se emplean acetatos, formatos, carbonatos, bicarbonatos, nitratos, hidróxidos o alcoholatos de alcoholes alifáticos con 1 a 3 átomos de carbono, y como disolvente, un alcohol con 1 a 3 átomos de carbono.

6). " PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES PORTADORES DE PLATA USADOS".

405 Esta memoria consta de 18 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 21 de Octubre de 1.977





Escala variable
Madrid, 21 Septiembre 1977

S. Bar

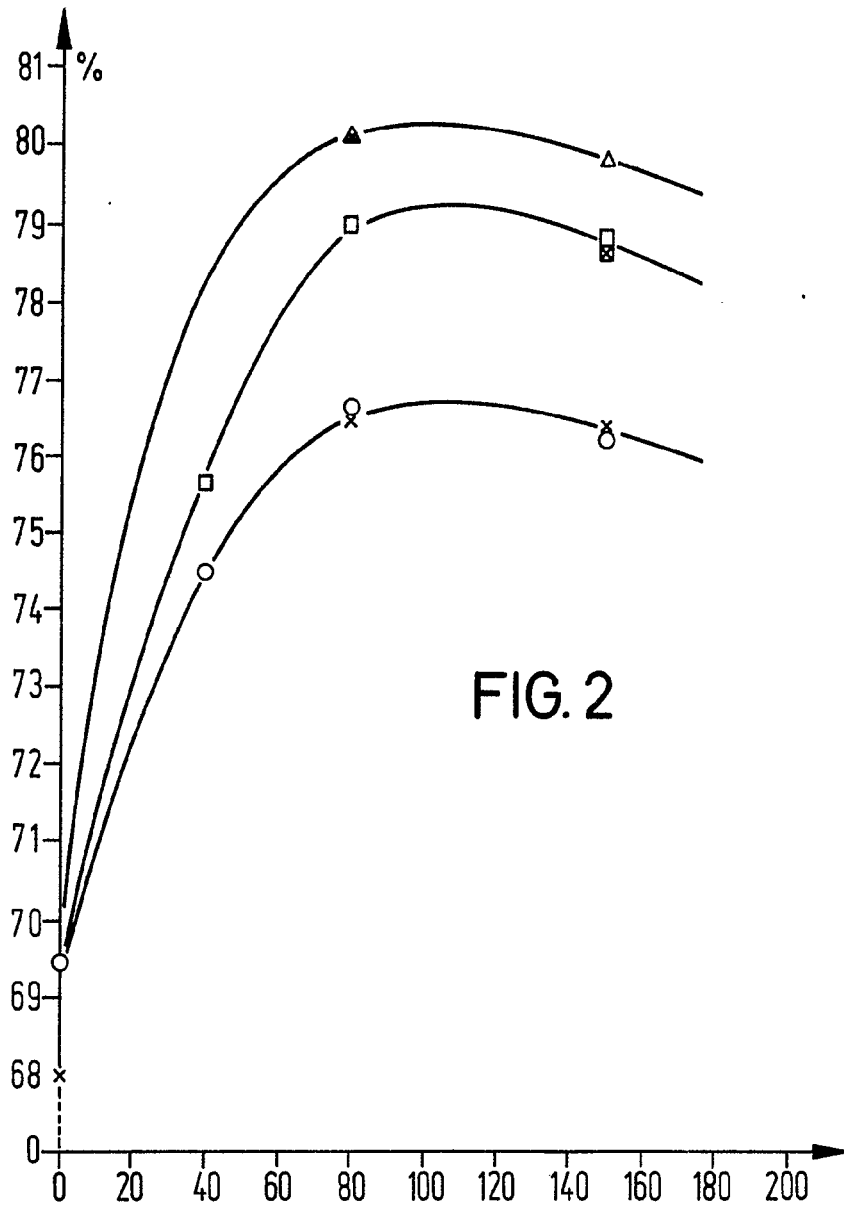


FIG. 2

-
- ×
-
- ⊠
- △
- ▲

Escala variable
Madrid, 21 Septiembre 1977

[Handwritten signature]