



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	476.302	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	22-12.78	

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

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
77 38744	22.12.77	Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO2, BOIJ	
64 TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PREPARACION EN FASE DE VAPOR DE OXIDO DE ETILENO.		
71 SOLICITANTE (S)		
PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Tour Manhattan - La Defense 2 - 5&6 Place de l'Iris 92400 COURBEVOIE Francia.		
72 INVENTOR (ES)		
Jean-Marie Cognion y Jacques Kervennal, franceses.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1           La presente invención se refiere a catalizadores a  
base de plata sobre soporte utilizados en la epoxidación  
en fase de vapor de las olefinas y más particularmente para  
la producción, por esta técnica, de óxido de etileno a  
5           partir de etileno y de oxígeno molecular.

          En general la producción de óxido de etileno se rea-  
liza en fase de vapor, en unos reactores tubulares de lecho  
fijo, mediante reacción de oxígeno y etileno sobre fases  
catalíticas a base de plata depositadas sobre soportes re-  
10          fractarios e inertes formados principalmente por alúmina,  
sílice-alúmina, magnesia, piedra pomez, circonio, arcilla,  
cerámica, grafito natural o artificial, amianto, zeolita  
natural o artificial o carburo de silicio. La técnica an-  
terior prefiere generalmente los sólidos con superficies  
15          específicas pequeñas y todos los soportes reivindicados  
tienen unas superficies inferiores a 10 m<sup>2</sup>/g. Así es como  
se cita, en la patente francesa No. 2.253747, toda una  
serie de productos porosos: carburo de silicio, circonio,  
sílice, sílice-alúmina, alúmina  $\alpha$  con superficies compren-  
20          didas entre 0,04 y 10 m<sup>2</sup>/g. En las patentes francesas  
No. 2.117.183, 2.130.465, 2.167.728, 2.249.087 y 2.271.869  
se reivindican igualmente unas superficies específicas  
aproximadas de 0,03 a 10 m<sup>2</sup>/g con ayuda de soportes comer-  
cializados todos a base de alúmina o de sílice-alúmina.  
25          De hecho las superficies específicas de los soportes utili-

1 zados son claramente más pequeñas y se han reivindicado  
valores inferiores a  $m^2/g$  en las patentes francesas  
No. 2.243.193 (alúmina, carburo de silicio, sílice-alú-  
mina) y No. 1.522.279 (sílice-alúmina). Estas superficies  
5 específicas se determinan en la mayoría de los casos, por  
el método de adsorción de nitrógeno, método denominado de  
B.E.T descrito por BRUNAUER, EMMET y TELLER en "the  
journal of the american chemical Society" vol. 60, página  
309, 1938. La segunda característica importante de estos  
10 soportes es la porosidad. Todos los autores están de acuer-  
do en admitir que una porosidad, que puede llegar al 60%  
en volumen resulta favorable para la actividad y para la  
selectividad de óxido de etileno de los catalizadores ob-  
tenidos. Por el contrario existe una cierta divergencia en  
15 las reivindicaciones sobre las dimensiones de los poros.

Esta divergencia se pone claramente de manifiesto  
por las cifras siguientes:

- de 0,2 a 0,4 micras en la patente francesa No. 2.249.087
- de 1 a 15 micras en las patentes francesas No. 2.253.747,  
20 2.117.183 y en la patente belga No. 848.659 para sopor-  
tes de alúmina o de sílice-alúmina de escasas granulome-  
trias.
- de 50 a 200 micras en las patentes francesas No. 1.354.391  
y 1.413.213 para soportes de alúmina o carburo de silicio  
25 de importante granulometria que puede llegar a 9 mm.

- 1 - de 10 a 300 micras en las patentes francesas No. 2.243.193,  
2.023.984 y 2.208.713 y la patente inglesa No. 1.133.484.  
- de 50 a 1.500 micras en las patentes francesas No. 2029.751,  
2.059.124 y la patente checa No. 130.654 para soportes a  
5 base de alúmina de granulometría elevada, que pueden al-  
canzar los 9 mm.

La importancia de la relación entre el diámetro de los poros y la granulometría de los catalizadores de síntesis del óxido de etileno ha sido señalada en dos patentes: la patente francesa No. 2.253.747 que indica que el aumento de la granulometría de los soportes sílice-alúmina debe ir acompañada de un aumento del diámetro medio de los poros y la solicitud de patente francesa No. 77.21118 de la Firma solicitante que reivindica, para soportes de grafitos artificiales, el efecto beneficioso de un aumento  
10 del diámetro de los macroporos con la granulometría.

La Firma solicitante ha descubierto además y es el objeto de la presente invención, que la epoxidación catalítica del etileno en lecho fijo podía realizarse con muy  
20 buenas selectividades mediante la utilización, como soportes de las fases activas a base de plata, de materiales porosos con una superficie específica inferior a 10 m<sup>2</sup>/g, pudiendo alcanzar un volumen de porosidad total del 60% por volumen, de granulometría superior a 1 mm y con una  
25 distribución bimodal de la porosidad. Una distribución de

1           este tipo significa que la porosidad del soporte está formada por dos grupos de poros que difieren por su diámetro.

          La Firma solicitante ha encontrado así que, para catalizadores utilizados en lecho fijo, con granulometría  
5           comprendida entre 1 y 15 mm y más particularmente entre 3 y 10 mm, la coexistencia de dos ámbitos de porosidad formada por poros de diámetros distintos era favorable para la selectividad de óxido de etileno. El diámetro medio de los poros que forma estos dos ámbitos de porosidad se sitúa  
10          por una parte en la zona de 1 a 5 micras y por otra parte en la zona de 60 a 200 micras. Cada uno de estos dos ámbitos de porosidad representa de forma preferencial como mínimo un 25% y como máximo un 75% de la porosidad total.

          La superioridad de los catalizadores, objeto de la  
15          presente invención, se ha puesto claramente en evidencia por la realización de ensayos comparativos sobre tres soportes comercializados por la firma NORTON bajo las denominaciones SA 5239, SA 5151 y SA 5205, y de los cuales uno solo el SA 5239 tiene una distribución bimodal de la porosidad e ilustra de un modo no limitativo la presente invención. Las características de estos soportes se reagrupan en la tabla 1 y en la figura 1 que proporciona la variación de los volúmenes de porosidad, expresada en  $\text{cm}^3/\text{g}$   
20          en función al diámetro de los poros, expresados en micras.

25

1

TABLA No. 1

V<sub>p</sub>: volúmen de porosidad

R<sub>M</sub>: radio medio de los poros

SOPORTE		SA 5239	SA 5151	SA 5205
5	Forma granulométrica.	esferas de $\frac{1}{4}$ de pulgada (6,4 mm)	extrusionadas $\frac{1}{4} \times \frac{1}{4}$ de pulgada (6,4x6,4 mm)	esferas de $\frac{1}{4}$ de pulgada (6,4 mm)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	86,4	99,3	86,1
	SiO <sub>2</sub> %	12	0,4	11,3
	CaO %	0,2	0,1	0,4
10	Na <sub>2</sub> O %	0,4	0,1	0,4
	K <sub>2</sub> O %	0,2	-	0,6
	Superficie específica BET (m <sup>2</sup> /g)	0,30	0,20	0,30
15	<u>POROSIDAD:</u>			
	V <sub>p</sub> total (cm <sup>3</sup> /g)	0,340	0,270	0,100
	V <sub>p</sub> (R=0,25- 5 μ)	0,160 (47%)	0,240 (89%)	0
	V <sub>p</sub> (R=5-100 μ)	0,180 (53%)	0,030 (11%)	0,100 (100%)
20	R <sub>M</sub> de los poros (μ)	0,7 y 50	2	55
	Figura:	Soporte No.1	Soporte No.2	Soporte No.3
		=====		

25

1 Estas medidas de porosidad han sido realizadas por el método llamado medidor de poros de mercurio, preconizado por E.W. WASHBURN en los Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, vol. 7, página 115, 1927, y descrito por L.C. DRAKE en Industrial and Engineering Chemistry, 5 vol. 41, página 780, 1949 y en Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition, vol. 17, página 782, 1945.

La naturaleza de los soportes tiene igualmente su importancia. En el marco de la presente invención, se pueden utilizar soportes refractarios, más o menos buenos conductores como la alúmina  $\alpha$ , las sílice-alúminas, el carburo de silicio, el circonio o el grafito. Pueden presentarse en forma de anillos, pastillas, cuadradillos, esferas o de formas extrusionadas con propiedades mecánicas satisfactorias, que no permiten en ningún caso la formación de polvo 15 durante la preparación del catalizador, de sus manipulaciones o de su funcionamiento.

Las superficies específicas inferiores a 10 m<sup>2</sup>/g están ventajosamente comprendidas entre 0,1 y 1 m<sup>2</sup>/g y 20 los volúmenes de porosidad total que pueden alcanzar el 60% por volumen se encuentran preferentemente comprendidos entre el 20 y el 50%.

La preparación de estos nuevos catalizadores no plantea ningún problema y puede realizarse por cualquier 25 procedimiento clásico. Se puede en particular operar de

1 forma conocida por el entendido en la materia en dos etapas por impregnación, o revestimiento de un compuesto de plata en solución o suspensión en un disolvente volátil, seguido de un tratamiento que permita el paso sobre el  
5 soporte al metal.

Los compuestos de plata utilizados pueden ser ya sean sales: nitrato, formiato, lactato, citrato, carbonato, oxalato, acetato, sulfato, propionato, maleato, malato, malonato, ftalato, picolinato, antranilato, tartrato, glicolato, succinato, óxido, hidróxido, acetiluro o cetenuro,  
10 o bien complejos de sales de plata con las moléculas nitrogenadas y/o oxigenadas como el amoniaco, acrilonitrilo, piridina, etanolamina, etilendiamina, o bien complejos de plata con moléculas orgánicas tales como el ácido salicílico, el salicilaldehído, las  $\beta$ -dicetonas y las  $\beta$ -  
15 cetoesteres. Los principales disolventes o líquidos de suspensión utilizados son el agua, la acetona, los alcoholes ligeros; el éter, la piridina, el etilenglicol, el dietilenglicol o los disolventes clorados.

20 Todas las técnicas que permiten el paso de estos compuestos al metal o al óxido pueden aplicarse, por ejemplo, la precipitación, la descomposición térmica en atmósfera inerte, oxidante o reductora y la reducción química.

25 Los catalizadores, objeto de la presente invención

1 han sido preparados preferentemente por un procedimiento que comprende las tres etapas siguientes:

5 a) impregnación del soporte con una solución del compuesto de plata seleccionado. Esta impregnación que puede realizarse bien sea por inmersión del soporte en la solución, o por rociado continuo del soporte bajo presión reducida y a una temperatura que permita la eliminación inmediata del disolvente.

b) secado del soporte impregnado.

10 c) tratamiento térmico del producto obtenido con el fin de liberar la plata del compuesto depositado sobre el soporte.

15 La eventual adición de los promotores habituales alcalinos o alcalinotérreos resulta beneficiosa y puede realizarse durante la impregnación. Resulta así posible añadir a estos catalizadores, en los contenidos habituales del 0 al 2% en peso, uno o varios promotores clásicos de plata descritos en la técnica anterior y seleccionados por ejemplo entre los elementos siguientes:

20 K, Ca, Cs, Ba, Pt, Ni, Sn, Cd, Sr, Li, Mg, Na, Rb  
Au, Cu, Zn, La, Ce, Th, Be, Sb, Bi, Ti, Pd, Ir, Os,  
Ru, Fe, Al.

25 Igualmente, la Firma solicitante ha observado que de forma conocida algunos derivados halogenados de los hidrocarburos, añadidos en pequeñas cantidades a los reac-

1           tivos, aumentan la selectividad de los catalizadores des-  
critos en la presente invención. La utilización del 1,2-  
dicloroetano, a una concentración máxima de 1 ppm con re-  
lación al volumen total gaseoso, se ha mostrado por ejem-  
5           plo particularmente interesante.

          Los ejemplos comparativos 1 y 2 ponen claramente en  
evidencia la superioridad del catalizador preparado sobre  
un soporte que tiene una distribución porosa bimodal, mien-  
tras que los ejemplos 3 a 10 dados a continuación ilustran  
10          de forma no limitativa la preparación y la utilización de  
los catalizadores de acuerdo con la invención.

          Los resultados obtenidos en estos ejemplos se expre-  
san en porcentajes de transformación global del etileno y  
en selectividad en óxido de etileno.

15                   - porcentaje de transformación global del etileno  
(T.T.G.):

$$\text{T.T.G.} = \frac{\text{Número de moles de etileno transformados}}{\text{Número de moles de etileno introducidos}} \times 100$$

          - selectividad de la transformación en óxido de  
20           etileno (S.O.E.)

$$\text{S.O.E.} = \frac{\text{Número de moles de óxido de etileno formados}}{\text{Número de moles de etileno transformados}} \times 100$$

EJEMPLO 1: Ensayo comparativo

25           Se colocan en un matraz de sólidos, montado sobre  
un evaporador rotativo, 42,4 g de soporte SA 5151 fabri-

1 cado por la Sociedad NORTON y cuyas características se  
reagrupan en la tabla 1 de la figura 1. Se lleva la tempe-  
ratura del baño de aceite del evaporador a 120°C y se deja  
desgasificar el soporte durante una hora bajo una presión  
5 parcial de 100 mm de mercurio. En las mismas condiciones  
de temperatura y de presión, se introduce seguidamente,  
gota a gota, sobre el soporte agitado, una solución cons-  
tituida por 11,7 g de acetato de plata en 220 ml de piri-  
dina. En estas condiciones, la evaporación del disolven-  
10 te es instantánea. Después de la introducción de la tota-  
lidad de la solución, el soporte, impregnado y secado, se  
transfiere a un reactor tubular para experimentar en el un  
tratamiento térmico que libera el metal. Este tratamiento  
se realiza bajo corriente de nitrógeno con una subida de  
15 temperatura de 20°/hora hasta 280° donde se deja al mismo  
nivel durante 18 horas. La dosificación indica un conteni-  
do en plata del 13,3% en peso en el catalizador.

Se cargan 30 ml de este catalizador en un reactor  
de laboratorio que funciona bajo presión, constituido por  
20 un tubo de acero inoxidable de 355 mm de largo, y 16 mm  
de diámetro interior, calentado por un baño de nitratos  
fundidos. Los reactivos admitidos por la parte baja del  
reactor se precalientan sobre un relleno de porcelana de  
42 mm de altura. Los gases que entran y salen del reactor  
25 se analizan en línea con ayuda de un cromatógrafo de doble

1 detección: un detector de ionización de llama para el óxi-  
do de etileno, el metano, el formol, el propileno, el pro-  
pano, el metanol y el acetaldehído y un detector de conduc-  
5 tibilidad térmica para el oxígeno-nitrógeno, el dióxido de  
carbono, el etileno y el agua. Dos columnas con un diámetro  
de 1/8 de pulgada y una longitud de 2,5 metros, montadas  
en serie, se llenan una con cromosorb 101, la otra con po-  
rapak Q.

Se hace primeramente experimentar al catalizador un  
10 pretratamiento de activación mediante una mezcla de etileno-  
aire 50%-50% a la presión atmosférica durante 35 horas entre  
168°C y 194°C. Se introducen seguidamente, bajo una presión  
de 20 barías, los reactivos constituidos por una mezcla del  
13% de etileno, 5% de oxígeno, 82% de nitrógeno y 35 partes  
15 por billón de 1,2-dicloroetano, a un caudal de 9.000 litros  
normales/hora por litro de catalizador. A 198°C, se obtiene  
para un porcentaje de transformación global del etileno del  
4,1% una selectividad en óxido de etileno del 71,2%.

EJEMPLO 2: Ensayo comparativo

20 Se cargan en un matraz de sólidos, montado sobre un  
evaporador rotativo 29,5 g de soporte SA 5205, fabricado  
por la Sociedad NORTON, y cuyas características se reagrupan  
en la tabla No. 1 y en la figura 1. Se opera del mismo modo  
que en el ejemplo 1 y se impregna el soporte mediante una  
25 solución de 8 g de acetato de plata en 200 ml de piridina.

1 El análisis, después de un tratamiento térmico rea-  
lizado de un modo idéntico al descrito en el ejemplo 1, in-  
dica un contenido de plata del catalizador del 14,9% en  
peso. Se cargan 30 ml de este catalizador en el reactor que  
5 funciona bajo presión descrito en el ejemplo 1. Después de  
un pretratamiento de activación por una mezcla de aire-eti-  
leno 50%-50%, durante 36 horas entre 182 y 198°C, efectuado  
a presión atmosférica, se introducen los reactivos bajo 20  
barias en las proporciones siguientes: etileno 13%, oxíge-  
no 5%, nitrógeno 82%, 1,2-dicloroetano 35 ppb, caudal gaseo-  
10 so 9.000 litros normales/h/litro de catalizador. A 199°C,  
para un porcentaje de transformación global del 4,7%, la  
selectividad en óxido de etileno es del 72%.

### EJEMPLO 3

15 Se colocan en un matraz de sólidos, montado sobre un  
evaporador rotativo 42,5 g de soporte SA 5239 fabricado por  
la Sociedad NORTON y cuyas características se reagrupan en  
la tabla 1 y la figura 1. Se impregna este soporte, de una  
forma idéntica a la descrita en el ejemplo 1, con ayuda de  
20 una solución de 11,6 g de acetato de plata en 220 ml de  
piridina.

El contenido en plata obtenido por dosificado, des-  
pués de un tratamiento térmico realizado en las mismas con-  
diciones que las descritas en el ejemplo 1, es del 12,5%  
25 en peso. Se cargan 30 ml de este catalizador en el reactor

1 de ensayo descrito en el ejemplo 1 y se hace pasar durante  
29 horas a presión atmosférica una mezcla de etileno-aire  
50%-50% entre 160 y 176°V. Se introducen seguidamente los  
5 reactivos bajo una presión de 20 barías, en las mismas con-  
diciones que las descritas en los ejemplos 1 y 2. A 205° C,  
para un P.T.G. de etileno del 5%, se obtiene una selectivi-  
dad en óxido de etileno del 75%, claramente superior a las  
obtenidas en los dos ejemplos precedentes.

#### EJEMPLO 4

10 A continuación del ensayo No. 3 se hace pasar sobre  
la misma carga de catalizador, bajo una presión de 20 barías  
una corriente gaseosa de 9.000 litros normales/hora y por  
litro de catalizador, formado por etileno, oxígeno, nitróge-  
no y diferentes contenidos en dióxido de carbono, así como  
15 35 ppb de 1,2-dicloroetano. Se obtienen los resultados des-  
critos en la tabla No. 2.

T A B L A No. 2

Gases entrantes		Temp. (°C)	P.T.G. etileno (%)	S. Oxido de etile- no (%)	
% etileno	% oxígeno				% nitró- geno
13	5	72	10 221	5	75
13	5	68	14 221	5	73

#### EJEMPLO 5

25 El objeto de este ejemplo es el de estudiar un cata-

1 lizador con una fuerte concentración de plata. Se utilizan  
como soporte las bolas de sílice-alúmina comercializadas  
por la Sociedad NORTON bajo la referencia SA 5239 y cuyas  
características se reagrupan en la tabla No. 1 y la figura  
5 No. 1.

Se impregnan 36 g de este soporte en condiciones idénticas a las descritas en el ejemplo 1 con ayuda de una solución de 15 g de acetato de plata en 300 ml de piridina. Después de un tratamiento térmico idéntico al descrito en el ejemplo 1, la dosificación indica un contenido de plata del 20% en peso en el catalizador. Se cargan 30 ml de catalizador en el reactor del ensayo descrito en el ejemplo 1 y se introduce durante 28 horas una mezcla gaseosa de etileno-aire 50%-50%, a la presión atmosférica, entre 158° y 166°C. A continuación se hace pasar por el reactor una corriente gaseosa de 9.000 litros normales/hora/litro catalizador, bajo una presión de 20 barías, formada por un 13% de etileno, 5% de oxígeno, 82% de nitrógeno y 35 ppb de 1,2-dicloroetano. En estas condiciones a 198°C, el porcentaje de transformación global del etileno es del 5% y la selectividad en óxido de etileno del 76%.

#### EJEMPLO 6

La impregnación del soporte mediante el compuesto de plata puede realizarse en medio puramente orgánico o en medio acuoso. Así, sobre 29,5 g de soporte SA 5239 cuyas

1 características se describen en la tabla No. 1 y la figura  
1, se introduce en condiciones idénticas a las descritas en  
el ejemplo 1, una solución de 11,8 g de acetato de plata  
en 220 g de una mezcla de agua-piridina 50%-50%.

5 Después de un tratamiento térmico idéntico al descri-  
to en el ejemplo 1, el contenido de plata del catalizador,  
obtenido por dosificación, es del 13% en peso. Se cargan  
30 ml del catalizador en el reactor descrito en el ejemplo  
1 y se hace pasar por el durante 32 horas una mezcla de  
10 aire-etileno 50%-50% a la presión atmosférica entre 157 y  
171°C. Se introduce seguidamente, bajo una presión de 20  
barias, una mezcla gaseosa de 9.000 litros normales/hora/li-  
tro de catalizador formado por el 13% de etileno, 5% de  
oxígeno, 82% de nitrógeno y 35 ppb de 1,2-dicloroetano.  
15 A 204°C, el p.T.G. del etileno es del 5% y la selectividad  
en óxido de etileno del 75%.

#### EJEMPLO 7

Se impregna un compuesto de plata y un compuesto de  
bario sobre 36 g de soporte SA 5239 cuyas características  
20 se describen en la tabla No. 1 y la figura 1. Con ayuda de  
dos bombas que funcionan en paralelo, se introduce sobre  
el soporte situado en un matraz de sólidos montado sobre un  
evaporador rotativo por una parte una solución de 15 g de  
acetato de plata en 285 ml de piridina y por otra parte  
25 20,4 ml de una solución de 1,07 g de acetato de bario en

1 en 100 ml de agua, todo bajo una presión parcial de 100 mH  
de mercurio, calentándose el baño de aceite del evaporador  
a 120°C. El tratamiento térmico es idéntico al descrito en  
el ejemplo 1 y las dosificaciones indican que el conteni-  
5 do en plata es del 19% en peso y el de bario del 0,25% en  
peso. Se cargan 30 ml del catalizador en el reactor descri-  
to en el ejemplo 1 y se introduce durante 45 horas, a la  
presión atmosférica, una mezcla gaseosa aire-etileno 50%-50%  
entre 150 y 169°C. Seguidamente se hace pasar, bajo una pre-  
10 sión de 20 barías, una mezcla gaseosa a un caudal de 9000  
litros normales/hora/litro de catalizador, constituido por  
el 13% de etileno, 5% de oxígeno, 82% de nitrógeno y 35 ppb  
de 1,2-dicloroetano. A 180°C, para un P.T.G. del etileno  
del 4,5%, la selectividad en óxido de etileno es del 75%.

15 EJEMPLO 8

Se prepara el complejo de plata con el salicilaldehi-  
do, añadiéndole a una solución de 10,8 g, o sea 0,06 moles,  
de nitrato de plata en 50 ml de agua, una solución de 8 g,  
o sea 0,06 moles de salicilaldehído en 40 ml de etanol y,  
20 seguidamente, gota a gota, una solución de 2,6 g de sosa  
en 80 ml de agua. A un pH = 7,7 se forma un precipitado ama-  
rillo verde que se filtra. Se toma de nuevo el filtrado al  
cual se le continua añadiendo, gota a gota la solución de  
sosa, hasta que el pH alcanza de nuevo el valor de 7,7 y  
25 aparezca un nuevo precipitado. Se recoge este con el pre-

1 cedente y se comienza de nuevo la operación hasta agota-  
miento del filtrado. La adición de sosa debe realizarse  
con precaución con el fin de evitar el paso brusco de un  
pH demasiado básico trayendo consigo la precipitación de  
5 óxido de plata. Después de varios lavados con agua y con  
etanol del precipitado, se recogen después del secado  
12,7 g de un producto verde que contiene 46,9% en peso de  
plata, para una valor teórico del 47,1%. El rendimiento  
molar es del 87%. El producto debe conservarse protegido  
10 del aire y de la luz, pues experimenta una lenta descompo-  
sición. De acuerdo con el modo operatorio descrito en el  
ejemplo 1, se prepara un catalizador a partir de una so-  
lución de 12,7 g del complejo de plata del salicilaldehi-  
do así obtenido en 200 ml de piridina y de 23,5 g de un  
15 soporte 5239 fabricado por la Sociedad NORTON y cuyas ca-  
racterísticas se reagrupan en la tabla No. 1 y la figura 1.  
El soporte impregnado y secado se transfiere a un reactor  
tubular para descomponer el complejo en una corriente de  
nitrógeno a la cual se añade un 1,5% de hidrógeno. Con el  
20 fin de controlar térmicamente la reacción, este tratamien-  
to se realiza con una subida de temperatura de 20°C/hora  
hasta un nivel de 18 horas a 280°C. El dosificado, reali-  
zado después de este tratamiento, indica un contenido en  
plata del 20% en peso en el catalizador. Se colocan 30 ml  
25 de este catalizador en un reactor constituido por un tubo

1 de acero inoxidable de 600 mm de longitud y 16 mm de diámetro interior. Los reactivos son introducidos por la parte inferior y se precalientan sobre un lecho de anillos de  
5 porcelana de 200 mm de altura, que soporta igualmente la carga del catalizador. El calentamiento del conjunto está asegurado por una circulación de aceite por una doble cubierta. Los gases, a la entrada y a la salida del reactor, son analizados con ayuda de un dispositivo similar al descrito en el ejemplo 1.

10 Se hace pasar a través del lecho de catalizador situado en el reactor una mezcla aire-etileno 50%-50%, a presión atmosférica, durante 25 horas, a una temperatura de 190°C. Se introducen seguidamente en el reactor, a la  
15 presión atmosférica, una corriente gaseosa de 14 l/hora, constituida por una mezcla del 13% de etileno, un 5% de oxígeno, un 82% de nitrógeno y 640 ppb de 1,2-dicloroetano. Después de 60 horas de funcionamiento, se obtienen los resultados dados en la tabla No. 3.

TABLA No. 3

20

P °C del catalizador	% P.T.G.	% S.O.E.
180	5	76
194	10	73

25

1        EJEMPLO 9

      La carga de catalizador del ejemplo 8 se transfiere al reactor que funciona bajo presión de 20 barías descrito en el ejemplo 1. Se introduce una corriente gaseosa de caudal horario específico de 9.000 litros normales por litro de catalizador, formado por un 13% de etileno, un 5% de oxígeno, un 82% de nitrógeno y 35 ppb de 1,2-dicloroetano. Después de 27 horas de funcionamiento, se obtienen a 206°C una conversión de etileno del 5% con una selectividad en óxido de etileno del 76%.

5  
10

EJEMPLO 10

      Se prepara la sal de plata del ácido salicílico añadiéndola una solución de 17 g, o sea 0,10 moles de nitrato de plata en 30 ml de agua a una solución de 13,8 g, o sea 0,10 moles de ácido salicílico en 200 ml de etanol. Seguidamente se vierte de forma lenta en la mezcla 20 ml de una solución de amoníaco 5N. El precipitado blanco que se forma inmediatamente se lava con agua, se filtra y se seca. Se recogen 23 g de salicilato de plata que corresponde a un rendimiento molar del 94%. El contenido de plata corresponde en teoría al 44%.

15  
20

      De acuerdo con el modo operatorio descrito en el ejemplo 1, se prepara un catalizador a partir de una solución piridínica de 18 g del salicilato de plata preparado anteriormente y 32g de soporte 5239 fabricado por la Sociedad

25

1 NORTON y cuyas características se reagrupan en la tabla No.1  
y la fig. 1. Después de, un tratamiento térmico idéntico al descri-  
to en el ejemplo 8, la dosificación indica un contenido en -  
plata del 11,2% en peso en el catalizador. Se colocan 30 ml  
5 de este catalizador en el reactor descrito en el ejemplo 8 y  
se hace pasar por este a la presión atmosférica durante 14  
horas, una mezcla de aire-etileno 50%-50% a 215-250°C. Se in-  
troducen seguidamente a la presión atmosférica, 14 litros/  
hora de un gas que contiene un 14% de etileno, un 5% de oxí-  
10 geno, un 81% de nitrógeno y 540 ppb de 1,2-dicloroetano. Des-  
pués de 28 horas de funcionamiento se obtienen los resulta-  
dos dados en la tabla No. 4.

TABLA No. 4

15	P °C del catalizador	% P.T.G.	% S.O.E
	206	5	77
	227	10	74

20 En resumen la patente de invención que se solicita de-  
berá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento mejorado para la preparación en  
fase de vapor de óxido de etileno, que comprende hacer reac-  
25 cionar oxígeno, o mezclas gaseosas que lo contienen, con eti

1 leno, en presencia de un catalizador a base de plata consti-  
tuido por un soporte de un material poroso que presenta una  
superficie específica inferior a 10 m<sup>2</sup>/g, un volumen total -  
de porosidad comprendido entre 0,1 y 0,6 cm<sup>3</sup>/g y una distri-  
5 bución bimodal de la porosidad donde los poros más pequeños  
que representan del 35 al 65% del volumen de los poros, tie-  
nen un diámetro medio comprendido entre 1 y 5  $\mu$ , teniendo -  
los poros mayores un diámetro medio comprendido entre 60 y  
200  $\mu$ .

10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1 donde  
los poros más pequeños de diámetro medio comprendido entre 1  
y 5  $\mu$  representan del 45 al 55% del volumen de poros.

15 3. Un procedimiento según una de las reivindicaciones  
1 o 2, donde el soporte está esencialmente formado por alúmi-  
na o sílice-alúmina.

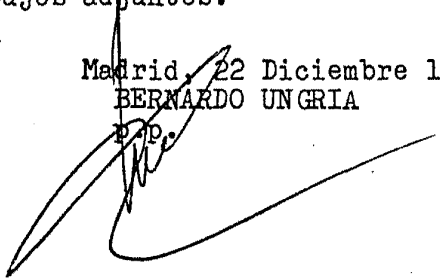
4. Un procedimiento según una de las reivindicacio-  
nes 1 a 3 donde el catalizador contiene del 5 al 25% en peso  
de plata.

20 5. Un procedimiento según una de las reivindicacio-  
nes 1 a 4 donde se introducen pequeñas cantidades de bario  
en forma de óxido o de sal, en el catalizador.

25 6. Se reivindica por último como objeto sobre el que  
ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN PRO-  
CEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PREPARACION EN FASE DE VAPOR DE  
OXIDO DE ETILENO.

1                    Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de veintitres pági  
nas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5                    Madrid, 22 Diciembre 1978  
BERNARDO UNGRIA



10

15

20

25

*mca*

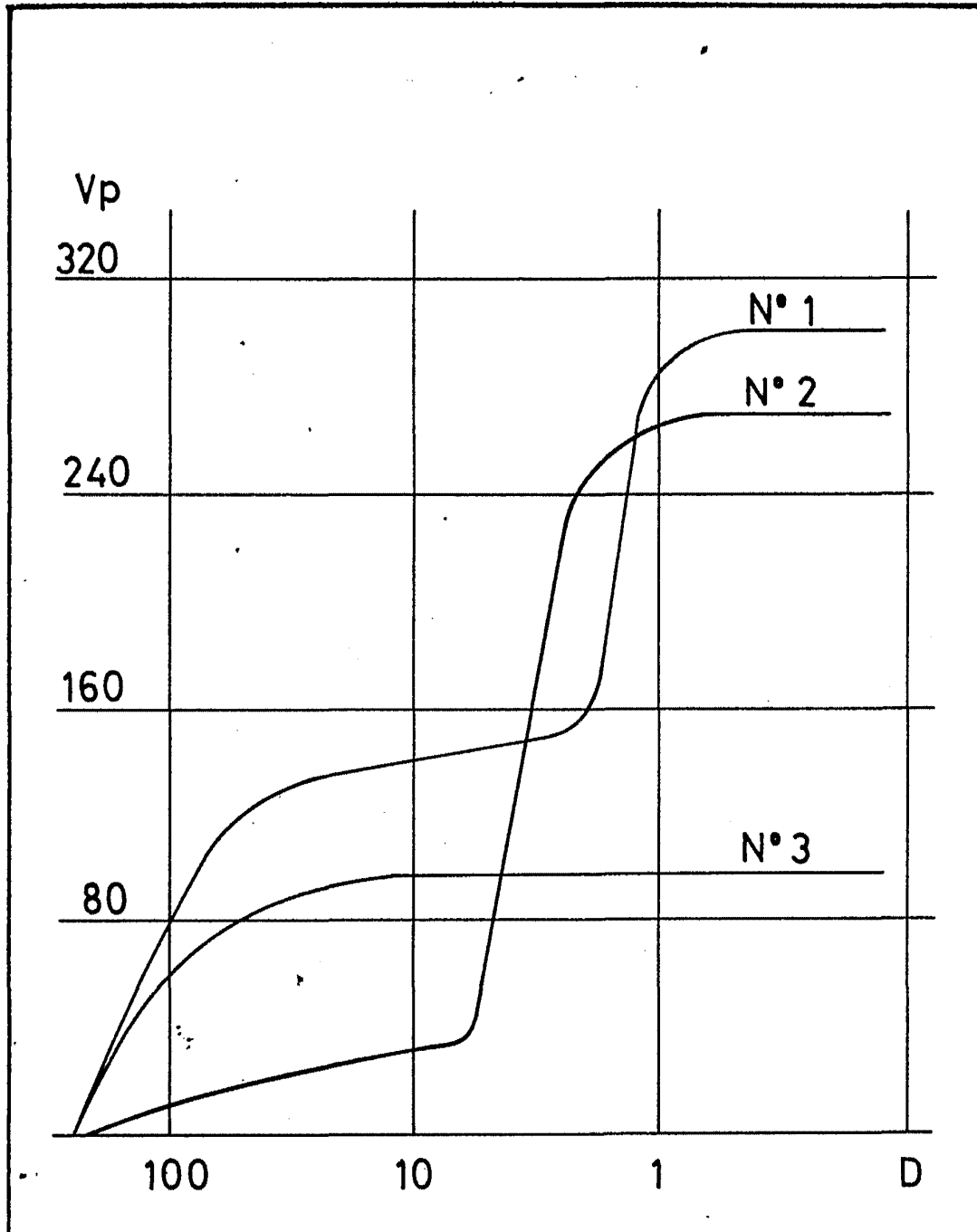


FIG - 1

ESCALA VARIABLE

Madrid, 22 de Diciembre de 1978

BERNARDO UNGRIA

1031