



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

253418
(11) (B1)

(22) Prihlášené 12 02 86
(21) (PV 945-86.I)

(51) Int. Cl.⁴
B 01 J 23/96
B 01 J 23/50

(40) Zverejnené 12 03 87

(45) Vydané 15 10 88

(75)

Autor vynálezu

DUNAJ-JURČO MICHAL doc. ing. CSc., MELNÍK MILAN RNDr. CSc.,
BRATISLAVA, DĚŘER TIBOR ing. CSc., PRIEVIDZA,
JUŠČÍK MIKULÁŠ ing., RÉVUS MILOŠ ing., ÍROVÁ MAGDA RNDr.,
KRIVULKA IVAN ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob regenerácie strieborného katalyzátora oxidácie etylénu
na etylénoxid

1

2

Riešenie sa týka spôsobu regenerácie strieborného katalyzátora používaného pre oxidáciu etylénu na etylénoxid.

Podstata riešenia spočíva v tom, že na o-potrebovaný katalyzátor so pôsobí zmesou pár oxidu uhličitého a acetónu v molárnom pomere 1:1 pri teplote 220 až 270 °C, výhodne 240 až 260 °C, tlaku 0,1 až 0,3 MPa počas 7 až 9 hodín.

Vynález sa týka spôsobu regenerácie strieborného katalyzátora oxidácie etylénu na etylénoxid.

Jedným zo spôsobov výroby etylénoxidu je oxidácia etylénu kyslíkom, alebo kyslík obsahujúcim plynom na striebornom katalyzátore, pričom v reakčnom plyne je prítomný ešte dusík, argón, etán a oxid uhličitý. Časom dochádza k zníženiu celkovej aktivity tak aj selektivity strieborného katalyzátora, ktorý treba buď vymeniť, poprípade ho regenerovať.

V literatúre sú popísané viaceré spôsoby regenerácie strieborných katalyzátorov. Účinný spôsob je reaktivácia či regenerácia strieborného katalyzátora pôsobením teploty v rozmedzí 150 až 500 °C v atmosfére syntézneho plynu spravidla v podstate s vyregagovaným kyslíkom a/alebo inertného plynu a/alebo účinkom korodujúcej látky, pričom sa môže navyše impregnovat roztokom solí promótujujúcich prvkov [Čs. AO 222 335], ako aj spôsob reaktivácie katalyzátora rozpúšťadlom a/alebo roztokom kyseliny oxálovej, pričom sa spravidla v ďalšom rozpúšťadle odstráni a/alebo sa katalyzátor vystaví pôsobeniu teploty 100 až 500 °C v atmosfére syntézneho alebo inertného plynu s obsahom 10 až 100 % obj. oxidu uhličitého (Čs. AO 230 865).

Reaktiváciou opotrebovaných strieborných katalyzátorov je tiež možné robiť kyslík — dusíkovou zmesou (80 % kyslíka) pri teplote 280 °C alebo tým, že do reakčného plynu sa pred katalytické lôžko pridávajú kovové promótory K, Rb a/alebo katalyzátory sa tiež reaktivujú impregnáciou soľami alkalických kovov K, Cs, Rb, ktorú možno robiť opakovane. Soli alkalických kovov sú rozpustené v zmesiach voda + 1 — 6 C alifatický alkohol alebo ketón, eventuálne tiež alifatický amín alebo amoniak. Tieto rozpúšťadlá sú tiež používané na pranie samotného katalyzátora pred impregnáciou. Taktiež je známa reaktivácia strieborného katalyzátora jeho navlhčením vodou a sušením pri teplotách 100 až 300 °C.

Podstata spôsobu regenerácie strieborného katalyzátora podľa vynálezu spočíva v tom, že na opotrebovaný katalyzátor sa pôsobí zmesou pár oxidu uhličitého a acetónu v molárnom pomere 1 : 1 pri teplote 220 až 270 °C, výhodne 240 až 260 °C, tlaku 0,1 až 0,3 MPa počas 7 až 9 hodín.

Proces regenerácie môže prebiehať kon-

tinuálne alebo polokontinuálne, pričom na regeneráciu 1 g katalyzátora sa použije maximálne 1,2 g acetónu.

Výhodou spôsobu regenerácie podľa vynálezu je dobrá účinnosť zregenerovaného katalyzátora a na rozdiel od doterajších spôsobov katalyzátor sa vôbec nemusí vyberať z reaktora: regeneráciu katalyzátora teda možno realizovať priamo v priemyselných reaktoroch. Ide o tzv. regeneráciu „in situ“.

Príklad 1

30 cm³ strieborného katalyzátora s obsahom 10,2 % hmot. striebra na keramickom nosiči sa dá do reaktora laboratórnej testovacej aparatury. Katalyzátor je v tvare guľôček o priemere 7 mm a jedná sa o deaktivovaný katalyzátor po niekoľkoročnom používaní, ktorého aktivita poklesne približne na hodnotu zodpovedajúcu 25 %-nej hodnote aktivity čerstvého katalyzátora pri teplote 250 °C, objemovej rýchlosti 250 h⁻¹ a tlaku 0,6 MPa. Na tento katalyzátor vyhriaty na reakčnú teplotu 250 °C sa vedie reakčný plyn obsahujúci 5,7 % obj. kyslíka, 4,1 % obj. etylénu, 6,9 % obj. oxidu uhličitého a 83,3 % obj. dusíka za tlaku 0,6 MPa pri objemovej rýchlosti 250 h⁻¹. Za týchto podmienok sa stanovuje konverzia etylénu a kyslíka na jeden priechod katalyzátora a selektivita na etylénoxid. Po ustálení konštantných hodnôt sa dosiahla konverzia kyslíka 23,8 %, konverzia etylénu 12,6 % a selektivita na etylénoxid 38,2 %.

Po skončení týchto meraní sa znížil tlak v reaktore z 0,6 MPa na 0,2 MPa a privádzala sa zmes oxidu uhličitého a pár acetónu v molárnom pomere 1 : 1 pri teplote na katalyzátore 250 °C. Pary acetónu sa vyvíjajú v odparovači pri teplote 150 až 200 °C, cez ktorý prechádza oxid uhličitý za požadovaného prietoku. Rýchlosť pridávania kvapalného acetónu je 6,25 cm³/h po dobu 8 hodín. Po skončení dávkovania acetónu a po prefúkaní systému s oxidom uhličitým sa začne pridávať reakčný plyn o zložení 5,7 % obj. kyslíka, 4,1 % obj. etylénu, 6,9 % obj. oxidu uhličitého a 83,3 % obj. dusíka a zvyšovať tlak na 0,6 MPa. Po 6 hodinách sa stanovila konverzia kyslíka 80,2 %, konverzia etylénu 40,7 % a selektivita pre etylénoxid 33,2 % pri teplote 250 °C a objemovej rýchlosti 250 h⁻¹, čo sú hodnoty blízke hodnotám, ktoré sa dosiahli na čerstvom katalyzátore.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob regenerácie strieborného katalyzátora oxidácie etylénu na etylénoxid vyznačujúci sa tým, že na opotrebovaný katalyzátor sa pôsobí zmesou pár oxidu uhličitého a

acetónu v molárnom pomere 1:1 pri teplote 220 až 270 °C, výhodne 240 až 260 °C, tlaku 0,1 až 0,3 MPa počas 7 až 9 hodín.