



ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 90985

(22) Заявено на 23.01.90

(24) Начало на действие
на патента от:

Приоритетни данни

(31) 13202 (32) 24.01.89 (33) JP

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 10А на 24.12.93

(45) Отпечатано на 30.11.95

(46) Публикувано в бюлетин № 8
на 28.08.95(56) Информационни източници:
US 3207700; US 2766261
US 3172893; US 3664970

(62) Разделена заявка от рег.

(73) Патентоприитежател(и):

Nippon Shokubai Kagaku Kogyo
Co. Ltd., Osaka (JP)

(72) Изобретател(и):

Takeshi Yamamoto
Shinichi Nagase
Hirohiko Tanabe
Tokyo (JP)(74) Представител по индустриална
собственост:Фани Владимирова Божинова
1000 София, ул. "Кърниградска" 17,
п.к. 728

(86) № и дата на РСТ заявка:

(87) № и дата на РСТ публикация:

(54) СРЕБЪРЕН КАТАЛИЗАТОР ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ЕТИЛЕНОВ ОКИС И МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО МУ

(57) Сребърният катализатор съдържа от 5 до 25% тегл., по отношение общото количество на катализатора, фино смляно метално сребро и 0,001-0,05 грам-еквивалента цезий на кг обработен катализатор, отложени върху α -алумоокисен носител с външна повърхност и повърхност на порите в него, покрити с аморфен силициев двуокис. Методът за получаване на катализатора включва отлагане на фино смляното метално сребро и цезия върху носител и следваща високотемпературна обработка на получената композиция в среда от инертен газ при температура от 400 до 950°C.

16 претенции

(54) СРЕБЪРЕН КАТАЛИЗАТОР ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА ЕТИЛЕНОВ ОКИС И МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО МУ

Изобретението се отнася до сребърен катализатор, който ще намери приложение при получаването на етиленов окис чрез каталитично окисление в газова фаза на етилен с молекулен кислород, както и до метод за получаване на сребърния катализатор.

Сребърният катализатор, който се използва за получаване на етиленов окис за търговски цели, чрез каталитично окисление на етилен в газова фаза с молекулен кислород, трябва да показва висока селективност, висока активност и да има дълъг период на живот, за да задоволява всички изисквания, поставени от функцията, която изпълнява.

Многобройни изследвания са проведени с оглед подобряване на характеристиките на сребърния катализатор и следователно, постигане на необходимите изисквания. Усилията са насочени към подобряване на носителите, инициаторите на реакцията, сребърните съединения и др. В по-голяма част от публикациите по въпроса се разглежда разпределението на порите и специфичната повърхност на носителите /1-9/.

В източник /10/ е описано влиянието на соли на алкални метали, включително натриеви или калиеви, използвани като добавка към сребърния катализатор при получаването на етиленов окис.

Съгласно източник /11/ натриевият хидроокис подобрява активността на сребърния катализатор за получаване на етиленов окис, а калиевият хидроокис има неблагоприятно въздействие върху активността на катализатора.

В източник /12/ е описано, че сребърният катализатор е подобрен чрез добавяне на от 1 до 2,000 тегл. части на милион от неорганично хлорсъдържащо вещество, като например натриев хлорид, към носител на катализатора преди среброто да бъде отложено върху носителя.

В източник /13/ е разкрито действието на хлорид, като натриев или калиев хлорид, използван в количество от 20 до 16,000 части на милион /ppm/, като инхибитор, предизвикващ понижаване на активността на сребърния катализатор.

В източник /14/ е описан катализатор за получаване на алкиленов окис, които съдържа мед, злато, цинк, кадмий, живак, ниобий, тантал, молибден, волфрам, ванадий или за предпочитане хром, калций, магнезий, стронций, и/или още по-добре барий, и за предпочитане допълнително алкален метал, в количество, превишаващо нормално съдържащото се като примес в носителя и достатъчно, за да окаже действие като ускорител на реакцията.

Съгласно източник /15/ катализаторът за получаване на алкиленов окис съдържа сребро, отложено върху порьозен /порест/ топлоустойчив носител, и има специфична повърхност в границите от 0.05 до 10 м²/г и допълнително съдържа натрий и поне още един алкален метал, избран от групата, включваща калий, рубидий и цезий, в активизиращо количество, в излишък по отношение на нормално съдържащото се като примес количество или свързващо вещество в носителя.

В източник /16/ е описан катализатор за получаване на алкиленов окис, получен чрез отлагане на сребро и, по желание, натрий или ли-

тий в следващата обработка, отлагане върху него на соли на алкални метали, като калиеви, рубидиеви и цезиеви, заедно с амин и/или амоняк.

В източник /17/ е описан сребърен катализатор, който катализира окислението и съдържа сребро и когато е необходимо допълнително алкален или алкалоземен метал, отложен върху некисел носител, съдържащ алумоокис, силициев двуокис и титанов двуокис, като общото им количество е не по-малко от 99 тегл.%, както и метал от Va, VIa, VIIa, VIII, Ib и IIb група на Периодичната система в количество по-малко от 0.1 тегл.%. Не се допуска кисело оцветяване по отношение на индикатора метилрот, който има рКа стойност +4.8.

Съгласно източник /18/ сребърният катализатор, използван при получаване на етиленов окис, се получава чрез импрегниране на носител, като се използва γ -алумоокис като основен компонент, съдържанието на натрий е не повече от 0.07 тегл.% и специфичната повърхност е в границите от 1 до 5 $\text{m}^2/\text{г}$. Импрегнирането се осъществява с от 0.001 до 0.05 грам-еквивалента на кг обработен катализатор. Използва се и алкалнометален комплекс на бор, комплекс на алкален метал с молибден и/или комплекс на алкален метал с волфрам. Съдържанието им в сребърния разтвор е такова, че да се получи степен на отлагане от 5 до 25 тегл.% по отношение на готовия катализатор. Следва нагряване и редуциране или термично разлагане на продукта от импрегнирането.

Сребърният катализатор за получаване на етиленов окис, съгласно източник /19/, включва освен сребро, натрий като катионен компонент и хлор, като анионен компонент, в такова количество, че атомното отношение хлор/натрий да бъде под 1.

В източник /20/ е описан сребърен катализатор за получаване на етиленов окис, съдържащ освен сребро, поне натрий и цезий, като катионни компоненти и хлор като анионен компонент.

В източник /21/ е описан сребърен катализатор за получаване на етиленов окис, който съдържа сребърни метални частици, отложени в ко

личество от 5 до 25 тегл.%, по отношение на целия катализатор, върху носител - γ -алумоокис, със съдържание на натрий не повече от 0.07 тегл.% и специфична повърхност в границите от 0.5 до 5 $\text{m}^2/\text{г}$ и от 0.001 до 0.05 грам еквивалента от поне един алкален метал или от негово съединение на кг катализатор и в излишък по отношение на количеството, обичайно съдържащо се в носителя.

Според източник /22/ сребърният катализатор за получаване на етиленов окис, съдържа поне натрий, калий, рубидий и/или цезий, освен сребро, като катиони, заедно с други компоненти на катализатора. Носителят съдържа главно γ -алумоокис със специфична повърхност в границите от 0.6 до 2 $\text{m}^2/\text{г}$, степен на водна абсорбция в границите от 0.5 до 12 тегл.% със съдържание на силициев двуокис /тегл.%/ $\text{m}^2/\text{г}$ от 0.5 до 12, за предпочитане от 1 до 8, и със съдържание на натрий в границите от 0.08 до 2 тегл.%.

Както се вижда, голям брой катализатори са предложени за целта. Повечето от тях имат подобрени каталитични характеристики чрез включване в сребърните катализатори на определени количества алкали, попадащи в посочените граници. Въпреки това тези катализатори показват задоволително каталитично действие в началото, но са несъвършени по отношение на продължителност на живот /време на живот/.

Що се отнася до носителя на сребърния катализатор за получаване на етиленов окис, много въпроси остават да бъдат изяснени и много проблеми, свързани с него, чакат своето разрешение. Например, физичните свойства на веществата, влизащи в носителя, като: специфична повърхност, диаметър на порите, разпределение на порите, обем на порите, порьозност, диаметър на частиците и тяхната форма, както и химичните свойства на тези вещества /като например, γ -алумоокис, силициев карбид, силициев двуокис, циркониев окис/ могат да бъдат обект на по-нататъшно подобрене, целящо оптимизиране на процеса.

Задачата на изобретението е да се създаде сребърен катализатор за получаване на етиленов окис, който да притежава едновременно висока селек

тивност, висока активност и продължително време на живот, като се предложи и метод за получаване на катализатора.

Друга задача на изобретението е да се предложи сребърен катализатор за получаване на етиленов окис, които се отличава с подобро време на живот, дължащо се на използването на носител от γ -алумоокис със специфична повърхност в границите от 0.75 до 5 $\text{m}^2/\text{г}$ и привидна порьозност в границите от 45 до 70%, както и на метод за получаване на този катализатор.

Сребърният катализатор за получаване на етиленов окис, съгласно изобретението, съдържа от 5 до 25 тегл.% по отношение на готовия катализатор, фино смляно метално сребро и от 0.001 до 0.05 грам-еквивалента цезий на килограм готов катализатор, отложени върху носител от γ -алумоокис с външна повърхност и повърхност на порите, покрити с аморфен силициев двуокис. Фино смляно метално сребро и цезий, отложени върху носителя, след това се подлагат на топлинна обработка /нагриване, при температура от 400°C до 950°C в среда от инертен газ.

Методът за получаване на сребърен катализатор за производство на етиленов окис, съгласно изобретението, се осъществява чрез импрегниране на γ -алумоокисен носител с воден разтвор на колоиден силициев двуокис, изсушаване на така импрегнирания носител чрез нагриване, допълнително наляване на изсушения алумоокисен носител, при което се получава γ -алумоокисен носител с външна повърхност и повърхност на порите в носителя, покрити с аморфен силициев двуокис, в резултат на което от 5 до 25 тегл.% от фино смляното метално сребро /изчислено по отношение на количеството на обработения катализатор/ и от 0.001 до 0.05 грам-еквивалента цезий на килограм обработен катализатор, могат да се носят от γ -алумоокисния носител, активиране на получената композиция, за да се отложат среброто и цезият върху получения неорганичен огнеупорен носител и следващо нагриване на композицията при температура от 400°C до 950°C в среда от инертен газ, съдържащ не повече от 3 обемни % кислород.

Като се получава γ -алумоокисен носител с външна повърхност и по-

върхност на порите в носителя, покрити с аморфен силициев двуокис и отложени върху носителя от 5 до 25 тегл.%, изчислени по отношение на обработения катализатор, фино смляно метално сребро и от 0.001 до 0.05 грам-еквивалента цезий на кг обработен катализатор, се осигурява нов сребърен катализатор за получаване на етиленов окис, запазващ висока селективност и активност продължително време.

Нашите изследвания по отношение на подходящ носител за сребърен катализатор за получаване на етиленов окис показват, че когато γ -алумоокисният носител има специфична повърхност в границите от 0.075 до 5 м²/г и привидна порьозност от 45 до 70%, както и външна повърхност и повърхност на порите, покрити с аморфен силициев двуокис и се приложи методът за получаване на сребърен катализатор, съгласно изобретението, то се получават показатели на катализатора, като висока активност, висока селективност, запазващи се продължително време, недостигнато до момента. Катализаторите, които се използват при получаването на етиленов окис чрез каталитично окисление в газова фаза на етилен с молекулен кислород, са сребърни и съвсем естествено, повечето от тях са върху носители. Добре известно е, че носителите, използвани в тези сребърни катализатори, са порьозни, до известна степен огнеупорни материали.

Тези порьозни, частично огнеупорни, носители са много разнообразни. Физичните свойства на носителя, такива като специфична повърхност, разпределение на порите, обем на порите, диаметър на частиците и формата им, както и химическите свойства, присъщи на материала на носителя, като γ -алумоокис, силициев двуокис, силициев карбид, циркониев двуокис и глина, влияят върху получените катализатори в голяма степен.

Изборът на носител със специфичен комплекс от свойства представлява от само себе си сериозен проблем за работещите в тази област. Между останалите свойства специфичната повърхност заслужава специално внимание тъй като тя влияе и върху диаметъра на порите, както и върху качеството на получения катализатор в голяма степен. От гледна точка на активността и трайността е за предпочитане катализаторът да има голяма специфична по

върхност и поради това се предпочита носителят да има голяма специфична повърхност. За да бъде носителят с голяма специфична повърхност, частиците на алумоокиса, когато той е избран за материал на носителя, трябва да имат малък диаметър. Този факт означава необходимост от образуване на пори със съвсем малък диаметър. Този факт доказва неудобството от гледна точка на диспергиране и задържане на газ и отделяне на топлината от реакцията. Това също има за последица недостатъкът, че площта на откритата повърхност от носителя е голяма. Тези фактори неизбежно допринасят за намаляване на селективността. В светлината на тези съображения, твърдението, че е за предпочитане специфичната повърхност да бъде голяма, не винаги важи и има известни граници. Повечето носители, използвани до сега в търговската мрежа, имат специфична повърхност по-малка от $1 \text{ м}^2/\text{г}$ и дори по-малка от $0.5 \text{ м}^2/\text{г}$. По изключение носителите в някои катализатори имат специфична повърхност над $1 \text{ м}^2/\text{г}$. Но, въпреки това, те имат по-ниска селективност отколкото тези, в които носителите са с по-малка специфична повърхност.

След продължителна работа по избягването на този недостатък, ние намерихме метод, който позволява ефективното използване на носител с голяма специфична повърхност, над $0.75 \text{ м}^2/\text{г}$, без да се жертва селективността и позволяващ да се получи катализатор с допълнително подобрене на активността и трайността. Накратко, този метод се осъществява като се използва α -алумоокисен носител с външна повърхност и повърхност на порите в него, покрити с аморфен силициев двуокис. Методът е по-специално ефективен при носители, които притежават голяма специфична повърхност, не по-малка от $0.75 \text{ м}^2/\text{г}$, както и при катализатор, в който е включено цезиево съединение. Изненадващо е, че недостатъкът, възникващ от физично свойство на носителя се компенсира от химично качество на носителя, дължащо се на покритието на външната повърхност и повърхността на порите на носителя с аморфен силициев двуокис. Специфичната повърхност, съгласно изобретението, има стойности, определени по метода на Brunauer - Emmett Teller / по-нататък означен като "BET"/.

Съгласно изобретението, външната повърхност на носителя и повърхността на порите в него прецизно влияят върху работните характеристики на получения катализатор. В случай, че носителът има специфична повърхност до $0.5 \text{ м}^2/\text{г}$, както е използван до сега в практиката, се наблюдава неблагоприятният ефект на намаляване на общата повърхност пропорционално на намаляването на специфичната повърхност, постепенно нарастване на общата повърхност, когато специфичната повърхност прехвърля границата от $0.5 \text{ м}^2/\text{г}$ и очевидно нарастване на общата повърхност, ако специфичната повърхност е над $0.75 \text{ м}^2/\text{г}$. Сега се установи, че носител със специфична повърхност над $0.75 \text{ м}^2/\text{г}$, който обаче не е намерил приложение поради незадоволителната селективност на катализатора, получен с него, като например Δ -алумоокисен носител, при който се използват отпадъчни алумоокисни частици, със специфична повърхност в границите от 0.75 до $5 \text{ м}^2/\text{г}$, с привидна порьозност в границите от 45 до 70 % и с диаметър на частиците от 50 до 100 микрона, съгласно изобретението е не само приложим, но се отличава и с висока активност и селективност. Както се вижда от примерните изпълнения, дадени по-долу, Δ -алумоокисен носител със специфична повърхност около $0.89 \text{ м}^2/\text{г}$ дава възможност чрез покриване на външната повърхност на носителя и повърхността на порите в него с аморфен силициев двуокис, да се получат различия във времето на живот на катализатора, получен чрез включване в него на цезий, въпреки че останалите свойства на носителя малко или повече влияят върху разликата в качеството. Този факт е изненадващ и механизмът, който лежи в основата на това неочаквано подобрене е все още извън нашите схващания. Присъствието на аморфен силициев двуокис в предписаните количества върху външната повърхност на носителя и върху повърхността на порите в него, осигурява полезен ефект. Катализаторът, получен чрез отлагане на сребро и цезий и/или цезиево съединение върху порьозен неорганичен огнеупорен носител, следващо високотемпературно нагряване на композицията в инертен газ, съдържащ не повече от 3 обемни процента кислород, като температурата е от 400 до 950°C , показва подобрене на селе

тивността с около 2 % в сравнение с катализатор, който не е претърпял тази топлинна обработка. Освен това силициевият двуокис зависи значително от величината на рН. Когато всички тези неща са вземат пред вид, само е логично да се счита, че присъствието на аморфен силициев двуокис върху външната повърхност на носителя и върху повърхността на порите в него, има силно влияние, тъй като се свързва с разпределението на рН в носителя, с отлагането и разпределението на среброто и още повече на цезия. Допуска се, че този факт влияе върху характеристиките на получения катализатор.

Количеството цезий и/или цезиево съединение, което трябва да бъде включено в катализатора, съгласно изобретението, е в границите от 0.001 до 0.05 грам-еквивалента, за предпочитане от 0.003 до 0.03 грам-еквивалента и най-добре от повече от 0.008 грам-еквивалента до 0.03 грам-еквивалента на кг обработен катализатор.

Изискването е γ -алумоокисният носител да има специфична повърхност в границите от 0.75 до 5 $\text{m}^2/\text{г}$, за предпочитане от 0.8 до 2 $\text{m}^2/\text{г}$, за да бъде той достатъчно ефективен, съгласно изобретението.

γ -алумоокисният носител със специфична повърхност над 5 $\text{m}^2/\text{г}$ е неизползваем, тъй като с него не се получава катализатор със задоволителни характеристики. Допълнително към γ -алумоокиса и натриевия компонент /главно Na_2O / се предпочита включването на обичайните компоненти в обичайните количества за такива носители до сега.

Привидната порьозност на γ -алумоокисния носител, съгласно изобретението, е за предпочитане да бъде в границите от 45 до 70%, като най-добре е да бъде от 50 до 60%. Специфичният обем на порите на γ -алумоокисния носител, съгласно изобретението, е за предпочитане да бъде в границите от 0.1 до 0.8 $\text{cm}^3/\text{г}$ или още по-добре от 0.2 до 0.5 $\text{cm}^3/\text{г}$. γ -алумоокисният носител, съгласно изобретението, съдържа за предпочитане не по-малко от 90 тегл.% γ -алумоокис с диаметър на частиците от 3 до 20 μm , още по-добре от 7 до 14 μm и вторични /отпадъчни/ алумокисни частици с диаметър от 50 до 100 микрона. Носителят, който се из

пелети или пръстени, чиито среден еквивалентен диаметър е от 3 до 20 мм, за предпочитане от 7 до 14 мм. Процентният състав на компонентите в носителя, както и специфичната повърхност на носителя, оказват много голямо влияние върху характеристиките на получения катализатор. Изборът на формата на носителя, така че да позволява лесно и равномерно отлагане на среброто и цезия и/или цезиевото съединение по време на получаването на катализатора, е предпоставка, за да се получи с успех катализатор с отлична селективност.

За да се използват **предимствата**, съгласно изобретението, е за предпочитане γ -алумоокисният носител да се получи с не по-малко от 90 тегл.% γ -алумоокис със специфична повърхност по "ВЕТ" в границите от 0.8 до 2 м²/г, с привидна порьозност от 50 до 60%, със специфичен обем на порите от 0.2 до 0.5 см³/г и с диаметър на частиците от 3 до 20 мм. γ -алумоокисният носител следва да се импрегнира с разтвор, съдържащ колоиден силициев двуокис с диаметър на частиците от 5 до 50 милимикрона, за предпочитане от 6 до 20 милимикрона, диспергиран във вода, **темперирание на импрегнирания носител чрез нагряване**, след което се налява при температура от 700 до 1,500°C, за предпочитане от 1,000 до 1,400°C, в продължение на от 1 до 10 часа, за предпочитане от 2 до 6 часа. В резултат на прилагане на тази последователност от обработки γ -алумоокисният носител се получава с **външна повърхност** и повърхност на порите в него, покрити с аморфен силициев двуокис.

Благоприятно е γ -алумоокисният носител съгласно изобретението да включва аморфен силициев двуокис в концентрации от 3×10^{-4} до 2×10^{-1} г, за предпочитане от 5×10^{-4} до 1×10^{-1} г, изчислено като Si на грам носител.

Получаването на катализатора се осъществява по метод, който включва импрегнирането на носителя, описано по-горе, с воден или органичен разтвор на разложима сребърна сол, като например воден разтвор

на сребърен нитрат, амонячен комплекс на сребро с неорганична или органична киселина или воден разтвор на сребърен лактат. Цезият и/или цезиевото съединение могат да бъдат отложени предварително върху носителя или да се отложат едновременно със среброто върху носителя чрез предварително добавяне в сребърния разтвор. Иначе, той може да се отложи върху носителя, върху който вече е отложено среброто след разлагане и редукция на среброто следващ етап на разлагане и редукция на среброто и още един етап на разлагане и отделяне. След това импрегнираният носител се нагрява, за да се разложи или редуцира разложимата сребърна сол. Продуктите на това разлагане след това се разлага и отделя с помощта на нагрят газ.

Солиите на среброто с органични и неорганични киселини, подходящи за целите на изобретението, включват сребърен нитрат, сребърен карбонат, сребърен сулфат, сребърен ацетат, сребърен оксалат, сребърен лактат, сребърен сукцинат и др.

Амините, които са подходящи за образуване на amino-комплекс, включват алканоламини, такива като моно-, ди-, и три-етаноламини, моноди-, и три-н.-пропаноламини, моно-, ди-, и три-изопропаноламини и алкиламини, като норм. бутиламин и изобутиламин.

Водата се предпочита като разтворител за разтвора на разложимата сребърна сол. Други подходящи разтворители са: низши алифатни съединения с от 2 до 6 въглеродни атома и от 1 до 3 алкохолни хидроксилни групи в молекулата, като например метанол, изопропанол, норм. пропанол, моноетиленгликол, диетиленгликол, триетиленгликол, триметиленгликол, монопропиленгликол, метилцелосолв, етилцелосолв, метилкарбитол, етилкарбитол и глицерин.

Цезиевите съединения, които са подходящи за използване тук са например: цезиев оксалат, цезиев карбонат, цезиев ацетат, както и други соли, окиси и хидроокиси.

От значение е, че високотемпературната обработка се провежда в среда от инертен газ, съдържащ молекулен кислород в концентрация под

3 обемни %, за предпочитане не повече от 1 об.%. Подходящи инертни газове в случая са: азот, хелий, аргон, въглероден двуокис, неон и др.

Съгласно изобретението активиране означава нагряване при относително ниска температура, като например най-малко 150°C до по-малко от 400°C , в среда от газ, съдържащ молекулен кислород, като въздух, за да се разложи и диспергира органичното съединение след утаяване и

отлагане на сребърното и цезиевото съединение по традиционния метод за получаване на сребърен катализатор.

Що се отнася до получаването на сребърен катализатор за производство на етиленов окис чрез окисление на етилен в газова фаза с молекулен кислород, той може да се получи по метода, съгласно изобретението включващ приготвяне на Δ -алумоокисен носител, съгласно изобретението, импрегниране на носителя с разтвор на разложимо сребро, такова като аминен комплекс на сребро с органична киселина, нагряване на импрегнирания носител при температура от 100 до 300°C , при което се редуцира или термично разлага сребърната сол, осигуряващо отлагане на среброто и цезия и/или цезиевото съединение върху порьозния неорганичен огнеупорен носител и накрая високотемпературно нагряване на получената композиция в инертен газ, съдържащ не повече от 3 об.% кислород, като температурата е в границите от 400 до 950°C , за предпочитане ^{от} 500°C до 800°C .

В сребърния катализатор, съгласно изобретението, среброто се отлага върху повърхността на носителя под формата на фин прах в количество от 5 до 25 тегл.%, за предпочитане от 5 до 20 тегл.%, изчислени по отношение на количеството на обработения /готовия/ катализатор.

Цезият или цезиевото съединение могат да бъдат отложени едновременно със среброто, както и отделно от него преди или след неговото отлагане. Независимо от това, в кои момент ще се отложи цезият /респ. цезиевото съединение/, той се добавя под формата на воден или алкохолен разтвор към разтвора на среброто, в концентрация от 0.001 до 0.05 грам-еквивалента, за предпочитане от 0.003 до 0.03 грам-еквивалента на килограм обработен катализатор.

Реакционните условия за протичане на окислението на етилен до етиленов окис, известни до сега, са приложими и при използването на събърния катализатор, съгласно изобретението. Преимуществено се прилагат реакционните условия за получаване на етиленов окис, обичайно използвани за получаване на търговския продукт - етиленов окис. Съдържанието на етилен в захранващия газ е от 0.5 до 40 обемни%, за предпочитане от 2 до 20 об.%, съдържанието на кислород в него е от 3 до 10 об.%, за предпочитане от 4 до 8 об.%, въглеродният двуокис е в границите от 5 до 30 об.%, за предпочитане от 6 до 12 об.% и останалото са такива газове като азот, аргон, и пара, нисши въглеводороди, като метан и етан, халиди, като етилен дихлорид и дифенил хлорид като инхибитори на реакцията. Обемната скорост на захранващия газ е от 1,000 до 30,000 hr^{-1} /STP, нормална температура и налягане/, за предпочитане от 1,000 до 10,000 $^{-1}$ /STP/ и налягането е в границите от 2 до 40 kg/cm^2 Г, за предпочитане от 10 до 30 kg/cm^2 Г /газово/.

Следващите работни и контролни примерни изпълнения илюстрират получаването на катализатора, съгласно изобретението, без да го ограничават.

Стойностите за степен на превръщане и селективност, дадени в примерите, са изчислени съгласно следните формули

$$\begin{aligned} \text{превръщане} &= \% \frac{\text{брой молове реагирал етилен}}{\text{брой молове етилен в захранващия газ}} \times 100 \\ \text{селективност}/\% &= \frac{\text{брой молове етилен, превърнати в етиленов окис}}{\text{брой молове реагирал етилен}} \times 100 \end{aligned}$$

Пример А

Получаване на носител А

Носител от Al_2O_3 /98.9% тегл., в проба/ /производство на Norton Co. и продаван под търговското наименование "Носител SA-5102"/ със специфична повърхност по BET 0.89 m^2/g , с привидна порьозност 52.8%

и специфичен обем на порите $0.28 \text{ см}^3/\text{г}$ се импрегнира с разтвор, съдържащ колоиден силициев двуокис с диаметър на частиците от 2 до 50 микрона, диспергиран в такова количество вода, което е еквивалентно на съдържащата се в носителя вода. Импрегнираният носител се концентрира и суши чрез нагряване, накалява се при температура $1,000^\circ\text{C}$ в продължение на четири часа. По този начин се получава Δ -алумоокисен носител със специфична повърхност по BET $0.89 \text{ м}^2/\text{г}$, с привидна порьозност 52.8% и обем на порите $0.28 \text{ см}^3/\text{г}$, като повърхността на порите в носителя от Al_2O_3 /98.4 тегл.%/ е покрита с аморфен силициев двуокис. Така полученият Δ -алумоокисен носител се означава като "носител А". Количеството аморфен силициев двуокис върху носителя А е определено по по-долу описания метод и е $5 \times 10^{-3} \text{ г Si} / \text{г носител}$.

Метод за определяне на количеството аморфен силициев двуокис върху външната повърхност на носителя /носител А/ и повърхността на порите в носителя.

10 г носител се смилат до размер на частиците от 8 до 10 меча, потопяват се за 1 час в 20 мл 46 тегл. %-ен воден разтвор на флуороводородна киселина и се филтруват. Филтратът се изследва за съдържание на силициеви йони с помощта на атомно-абсорбционен анализатор.

Пример 1

Разтворът за импрегниране се получава чрез приготвяне на суспензия, съдържаща 830 г сребърен оксалат и 200 мл вода, тази суспензия се добавя към 700 мл етаноламин, получената смес се разбърква добре до разтваряне на твърдите частици, като се получава разтвор, който също се разбърква добре и към него се прибавят 100 мл вода. Този разтвор също се разбърква с разтвор на 14.2 г цезиев нитрат в 200 мл вода.

4,000 мл Δ -алумоокисен носител, нагрят предварително до 100°C се оставя да престои в импрегниращия разтвор, за да се импрегнира. Импрегнираният носител се концентрира, суши се чрез нагряване, след това се нагрява във въздушна атмосфера при температура 120°C в продължение на 3 часа. Активира се в поток от въздух при 280°C в продължение на 48

часа.

Така полученият катализатор се напълва в затворен контейнер от неръждаема стомана, пригоден за работа с инертен газ, продухва се с газообразен азот и се обработва топлинно в електрическа пещ в легло на катализатор /слой катализатор/ при температура 600°C , в продължение на 3 часа, при което се получава готов катализатор. Общото количество цезий в готовия катализатор е 11×10^{-3} грам-еквивалента/кг катализатор.

Метод за определяне общото съдържание на цезий в готовия катализатор

Проба от около 20 г се разпрашава и пресова /с налягане 20 кг/см^2 /, за да се получи опитен **слой**. Катализатор с известно съдържание на цезий се обработва по същия начин, за да се получи стандартен опитен **слой**. Опитният слой се оценява, като се използва графика, получена от записани данни на стандартна проба с помощта на флуоресцентен рентгенографски спектрален анализатор. По този метод е определено горепосоченото съдържание на цезий в готовия катализатор - 11×10^{-3} грам-еквивалента /кг катализатор.

Така полученият катализатор се напълва в двойна тръба с външно нагряване. Към запълненото легло на катализатора се подава смес от газове, съдържаща 20 об.% етилен, 7 об.% кислород, 7 об.% въглероден диоксид и останалото е метан, азот, аргон и етан, заедно с 1 част/милион етилен дихлорид, за да се индуцира реакция при реакционно налягане 24 Кг/см^2 Г /газово/. Резултатите, получени от 10-дневна реакция и такава в продължение на 1 година, са показани в таблица 1.

Пример 2

Реакцията се провежда, като се следва процедурата в пример 1, с изключение на това, че нагряването се осъществява при условията, показани в таблица 1. Резултатите, получени след 10-дневна реакция и тези, получени след едногодишна реакция са представени в таблица 1.

Примери 3 и 4

Реакцията се осъществява, като се следва процедурата, описана в

пример 1, като се използват носителите, дадени в таблица 1. Резултатите след 10-дневна реакция и тези след 1-годишна реакция са представени в таблица 1.

Контролни примери 1 и 2

Реакцията се провежда, като се следва пример 1, с изключение на това, че нагряването се провежда при условията, посочени в таблица 1. Резултатите от реакцията в продължение на 10 дни са представени в таблица 1.

Контролен пример 3

Реакцията се осъществява, аналогично на тази, описана в пример 1 като използваният там носител /производство на Norton Co. с търговска марка "Носител SA-5102"/ е заменен тук с неговата немодифицирана форма. Резултатите след 10-дневна реакция са показани в таблица 1.

Контролен пример 4

Реакцията се осъществява като се следва процедурата, описана в пример 1, но използваният там носител /производство на Norton Co. с търговска марка "Носител SA-5102"/ е заменен с неговата немодифицирана форма и съдържанието на цезий е променено, както е показано в таблица 1. Освен това топлинното обработване е изпуснато. Резултатите след 10-дневна реакция и тези след 1-годишна реакция са представени в таблица 1.

Контролен пример 5

Реакцията се провежда аналогично на тази, описана в пример 1, като съдържанието на цезий се променя, както е показано в таблица 1, и се пропуска топлинното обработване. Резултатите от реакциите след 10 дни и след една година са представени в таблица 1.

Контролен пример 6

Реакцията се провежда, като се следва процедурата, описана в пример 1, като топлинното обработване се провежда във въздушна атмосфера, вместо в азот. Резултатите от реакцията в продължение на 10 дни са показани в таблица 1.

ТАБЛИЦА 1

	ПРИМЕР						КОНТРОЛЬ					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6		
< Свойства на носителя >												
Специфична повърхност (m^2/g)	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89
Привидна порьозност (%)	52,8	52,8	52,8	52,8	52,8	52,8	52,8	52,8	52,8	52,8	52,8	52,8
Специфичен обем на порите (cm^3/g)	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
< Състав >												
Al_2O_3 (тегл. %)	98,4	98,4	98,9	89,9	98,4	98,4	98,9	98,9	98,4	98,4	98,4	98,4
Количество аморфен силициев двуокис в обработения катализатор (г като Si/g от носителя)	5×10^{-3}	5×10^{-3}	5×10^{-4}	1×10^{-1}	5×10^{-3}	5×10^{-3}	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$	5×10^{-3}	5×10^{-3}	5×10^{-3}	5×10^{-3}
Степен на отлагане на среброто в обработения катализатор (тегл. %)												
Количество пезий в обработения катализатор (г-еквив./кг катализатор)	11×10^{-3}	22×10^{-3}	11×10^{-3}	11×10^{-3}	11×10^{-3}	11×10^{-3}	11×10^{-3}	11×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}	11×10^{-3}	11×10^{-3}
Температура на нагряване ($^{\circ}C$)	600	700	600	600	-	300	600	-	-	-	500	500
Време на топлинна обработка (ч)	3	3	3	3	-	3	3	-	-	-	3	3
Атмосфера на топлинна обработка	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	въздух
< Реакционни условия >												
Реакционна температура (след 10 дни) ($^{\circ}C$)	233	233	233	233	няма	няма	няма	230	230	230	245	245
Превръщане (%)	10	10	10	10	реакц.	реакц.	реакц.	10	10	10	10	10
Селективност (%)	81	81	80,5	80,5	80,5	80,5	80,5	78,5	79,0	79,0	79,0	79,0
(след една година)												
Реакционна температура ($^{\circ}C$)	235	235	235	235	-	-	-	235	235	235	235	235
Превръщане (%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Селективност (%)	80,5	80,5	79,8	80,0	80,0	80,0	80,0	76,5	77,0	77,0	77,0	77,0

ПАТЕНТНИ ПРЕТЕНЦИИ

1. Сребърен катализатор за получаване на етиленов окис, характеризиращ се с това, че съдържа от 5 до 25 тегл.%, по отношение количеството на обработения катализатор, фино смляно метално сребро и от 0.001 до 0.05 грам-еквивалента цезий на кг готов катализатор, отложени върху γ -алумоокисен носител с външна повърхност и повърхност на порите в него, покрити с аморфен силициев двуокис, носещ фино смляното метално сребро и цезия, като наслоеният носител е нагрят при температура от 400°C до 950°C в атмосфера от инертен газ.

2. Катализатор съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че съдържанието на аморфния силициев двуокис в γ -алумоокисния носител е от 3×10^{-4} до 2×10^{-1} г Si/г носител.

3. Катализатор съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че привидната порьозност на γ -алумоокисния носител е от 45 до 70%.

4. Катализатор съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че количеството на отложения цезий е от 0.003 до 0.03 грам-еквивалента на кг обработен катализатор.

5. Катализатор съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че нанасянето на аморфния силициев двуокис се осъществява чрез диспергиране на колоиден силициев двуокис с диаметър на частиците от 5 до 50 милимикрона във вода, чието количество е еквивалентно на водното съдържание в носителя, импрегниране на γ -алумоокисния носител с получената дисперсия, сушене и наляване на импрегнирания носител.

6. Катализатор съгласно претенция 4, характеризиращ се с това, че γ -алумоокисният носител съдържа аморфен силициев двуокис в количество от 5×10^{-4} до 1×10^{-1} г Si/г носител.

7. Катализатор съгласно претенция 3, характеризиращ се с това, че γ -алумоокисният носител е със специфична повърхност по BET от 0.75 до 5 м²/г, със специфична порьозност от 0.1 до 0.8 см³/г и диаметър на частиците от 3 до 20 мм.

8. Катализатор съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че отложеното количество сребро върху носителя е от 5 до 25 тегл. %

9. Метод за получаване на сребърен катализатор за получаване на етиленов окис, характеризиращ се с това, че γ -алумоокисният носител се импрегнира с воден разтвор, съдържащ колоиден силициев двуокис, след което се суши чрез нагряване, допълнително се накалява, при което се получава γ -алумоокисен носител с външна повърхност и повърхност на порите в него, покрити с аморфен силициев двуокис, върху носителя се отлагат от 5 до 25 тегл. %, по отношение количеството на обработения катализатор, фино смляно метално сребро и от 0.001 до 0.05 грам-еквивалента цезий на кг обработен катализатор, получената композиция се активира, среброто и цезият се отлагат върху порьозния неорганичен огнеупорен носител, след което многослойният материал се нагрява при температура от 400 до 950°C в среда от инертен газ, съдържащ не повече от 3 обемни % кислород.

10. Метод съгласно претенция 9, характеризиращ се с това, че γ -алумоокисният носител съдържа от 3×10^{-4} до 2×10^{-1} г като Si/g носител аморфен силициев двуокис.

11. Метод съгласно претенция 9, характеризиращ се с това, че γ -алумоокисният носител е с привидна порьозност от 45 до 70%.

12. Метод съгласно претенция 9, характеризиращ се с това, че отложеното количество цезий върху носителя е от 0.003 до 0.03 грам-еквивалента/кг обработен катализатор.

13. Метод съгласно претенция 10, характеризиращ се с това, че нанасянето на аморфния силициев двуокис се осъществява чрез диспергиране на колоиден силициев двуокис с диаметър на частиците от 5 до 50 милимикрона във вода, чието количество е еквивалентно на водното съдържание в носителя, импрегниране на γ -алумоокисния носител с получената дисперсия, сушене и накаляване на импрегнирания носител.

14. Метод съгласно претенция 12, характеризиращ се с това, че γ -алумоокисният носител съдържа аморфен силициев двуокис в количество

от 5×10^{-4} до 1×10^{-1} г като Si/г носител.

15. Метод, съгласно претенция 11, характеризиращ се с това, че α -алуминоокисният носител е със специфична повърхност по BET от 0.75 до $5 \text{ м}^2/\text{г}$, със специфична порьозност от 0.1 до $0.8 \text{ см}^3/\text{г}$ и диаметър на частиците от 3 до 20 $\mu\text{м}$.

16. Метод, съгласно претенция 10, характеризиращ се с това, че количеството на отложеното сребро върху носителя е от 5 до 25% тегл.

Литература

- | | |
|---------------------------|-----------------------------|
| 1. US 3 207 700 | 12. US 2 765 283 |
| 2. JP SHO 43/1968/-13 137 | 13. US 2 799 687 |
| 3. JP SHO 45/1970/-21 373 | 14. US 4 007 135 |
| 4. JP SHO 45/1970/-22 419 | 15. US 4 168 247 |
| 5. JP SHO 45/1970/-11 217 | 16. US 4 278 562 |
| 6. JP SHO 56/1981/-89 843 | 17. JP SHO 55/1980/-145 677 |
| 7. US 2 766 261 | 18. JP SHO 56/1981/-105 750 |
| 8. US 3 172 893 | 19. JP SHO 57/1982/-107 241 |
| 9. US 3 664 970 | 20. US 4 415 476 |
| 10. US 2 125 333 | 21. US 4 368 144 |
| 11. US 2 238 474 | 22. JP SHO 63/1988/-116 743 |

Издание на Патентното ведомство на Република България
1113 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: П. Димитров