



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

230865
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 23/90
C 07 D 303/04

(22) Přihlášeno 04 03 82
(21) [EV 1459-82]

(40) Zverejnené 13 01 84

(45) Vydané 15 11 86

(75)
Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY, DÉRER TIBOR ing.,
KISS GABRIEL RNDr. CSc., PRIEVIDZA, VANKO ANTON ing. CSc.,
PARTIZÁNSKE, HLINŠTÁK KAREL ing.,
KOPERNICKÝ IVAN ing. RNDr. CSc., HUBA FRANTIŠEK ing.,
BUČKO MILOŠ ing., ZAJAČIK ANTON ing., ŠNAJDR VÁCLAV ing.,
HARACH MILAN ing., STUHLÍK JIŘÍ ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob reaktívácie katalyzátora oxidácie etylénu na etylénoxid

1

2

Reaktivácia katalyzátora na báze striebra, prípadne spolu s promótormi a aktivátormi, spravidla na nosičoch sa robí tak, že sa na katalyzátor pôsobí rozpúšťadlom (vodno-acetónový alebo vodno-alkoholický roztok) a/alebo roztokom kyseliny oxálovej. Rozpúšťadlo sa spravidla v ďalšom z katalyzátora odstráni a katalyzátor sa vystaví pôsobeniu teploty 100 až 500 °C (150—350 °C) v atmosfére syntézneho alebo inertného plynu s obsahom 10 až 100 % obj. oxidu uhličitého.

Vynález sa týka reaktívácie, resp. regenerácie katalyzátora oxidácie etylénu na etylén-oxid na báze striebra, prípadne spolu s promótormi a aktivátormi pomocou fyzikálnych a chemických metód, s využitím dostupných chemikálií.

Známa je príprava strieborného katalyzátora oxidácie etylénu na etylén-oxid impregnáciou α -aluminu mliečnanom strieborným a spracovaním pri teplote 270 až 350 °C v atmosfére obsahujúcej viac ako 70 % obj. oxidu uhličitého a 1 až 20 % obj. kyslíka počas 7 až 10 h (USA pat. 3 943 069, V. Brit. pat. 1 440 332). Vlastná výroba etylén-oxidu sa zasa uskutočňuje molekulárnym kyslíkom alebo kyslík obsahujúcim plynom na striebornom katalyzátore, pričom v reakčnom plyne okrem etylénu, etánu, metánu, kyslíka, dusíka s argónom je okolo 5 % obj. oxidu uhličitého, resp. v hraniciach 1 až 9 % obj. (NSR pat. 2 505 414, 2 219 748). Je to vcelku pochopiteľné, lebo vedľajším produktom oxidácie etylénu je oxid uhličitý. Vyšší obsah oxidu uhličitého v procese syntézy znižuje výrobnosť katalyzátora. Avšak aj za týchto podmienok dochádza k zníženiu ako celkovej kvality katalyzátora, tak aj jeho selektivity. Strieborný katalyzátor je zapotreby reaktivovať. Známa reaktívacia vodno-alkoholickými roztokmi alkalických kovov, zvlášť solí cézia a rubídia (V. Brit. patent 1 578 133, 1 571 123, USA pat. 4 033 903, NSR pat. 2 611 856 a 2 636 680). Tieto spôsoby sú však ako pri pasivácii katalyzátora zlúčeninami síry, tak aj vyššími uhľovodíkmi, či splodinami oxidácie a kondenzácie vyšších uhľovodíkov málo alebo vôbec neúčinné. Výrazne účinný je spôsob reaktívácie alebo regenerácie strieborného katalyzátora oxidácie etylénu na etylén-oxid pôsobením teploty 150 až 500 °C v atmosfére syntézneho plynu, spravidla v podstate s vyreagovaným kyslíkom a/alebo účinkom korodujúcej látky, pričom navyše sa môže impregnovat roztokom solí promótujúcich prvkov (čs. autorské osvedčenie č. 222 335). Nevyčerpáva však všetky možnosti reaktívácie priotráveného katalyzátora. A tak spôsob podľa tohto vynálezu využíva prednosti známych postupov a rozširuje ich o ďalšie v závislosti od špecifického zníženia aktivity a selektivity strieborného katalyzátora oxidácie etylénu na etylén-oxid.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob reaktívácie katalyzátora oxidácie etylénu na etylén-oxid, na báze striebra, prípadne spolu s promótormi a aktivátormi, spravidla na nosičoch uskutočňuje tak, že sa na katalyzátor pôsobí organickým rozpúšťadlom alebo zmesou organických rozpúšťadiel s teplotou varu do 150 °C, pričom rozpúšťadlom jednotlivé alebo v zmesi je alifatický alkohol, ketón, amín a prípadne voda a/alebo roztokom kyseliny oxálovej o koncentrácii 0,05 až 10 % hmot., pričom sa v ďalšom rozpúšťadlo odčerpá a zvyšky rozpúšťadla sa odstraňuje a/alebo katalyzátor sa vystaví pôso-

beniu teploty 100 až 500 °C a atmosfére syntézneho alebo inertného plynu s obsahom 10 až 100 % obj. oxidu uhličitého.

Výhodou spôsobu reaktívácie katalyzátora podľa tohto vynálezu je možnosť uskutočniť ju nielen na vybranom katalyzátore z reaktora, ale aj priamo v katalytickom lôžku reaktora, resp. v reaktoroch oxidácie etylénu na etylén-oxid. Ďalej úplná prevádzková bezpečnosť postupov reaktívácie a technická dostupnosť chemikálií potrebných na reaktíváciu. V neposlednom rade, výhodou je skutočnosť, že spôsob reaktívácie možno využiť na reaktíváciu prakticky všetkých technických komerčne dostupných katalyzátorov na báze striebra na oxidáciu etylénu na etylén-oxid všetkými známymi procesmi, teda ako pre technológiu „kyslíkovú“, tak aj „vzduchovú“.

Ako rozpúšťadlo prichádza do úvahy voda, vodno-acetónový roztok, vodno-alkoholický roztok, prípadne samotný acetón, metyletylketón, samotný nízkomolekulárny alifatický alkohol, ako metanol, etanol, menej vhodný, ale použiteľný je tiež propanol, izopropylalkohol, terc.-butylalkohol. Syntézny plyn alebo inertný plyn musí obsahovať minimálne 10 % obj. oxidu uhličitého, pričom ako prímеси, či dokonca komponent inertného plynu môžu byť okrem všeobecne známych a technicky dostupných inertných plynov, ako dusíka, argónu, hélia ap., tiež oxid uhoľnatý. Najvhodnejší je však samotný oxid uhličitý. Vhodnejšie je, či už samotný oxid uhličitý alebo syntézny, resp. inertný plyn s obsahom nad 10 % hmot. oxidu uhličitého počas reaktívácie vymeniť. Tento spôsob reaktívácie možno uplatniť navyše po aktivácii podľa čs. autorského osvedčenia 222 335, resp. po teplotnej aktivácii podľa uvedeného vynálezu a navyše potom katalyzátor dopovať zlúčeninami alkalických kovov. Pri reaktívácii je nevhodná vyššia teplota ako 500 °C, najmä pri vysokoúčinných typoch katalyzátorov, lebo dochádza už k aglomerácii častíc striebra i sublimácii aktivátorov.

Ďalšie podrobnosti i výhody spôsobu reaktívácie podľa tohto vynálezu sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do mikroreaktora testovacej aparatury z nehrdzavejúcej ocele o vnútornom priemere mikroreaktora 4 mm opatreného čidlom na meranie teploty sa dá 0,4 g (0,35 cm³) čerstvého strieborného katalyzátora zrnienia 0,5 až 0,63 mm obsahujúceho 10 % hmot. striebra na makropórovitom keramickom nosiči. Na testovanie sa aplikuje objemová rýchlosť plynov 1430 h⁻¹. Zloženie syntézneho plynu je takéto (v % obj.): 7,3 kyslíka, 3,6 oxidu uhličitého, 33,5 etylénu a zvyšok tvorí dusík s ďalšími inertami.

Aktivácia katalyzátora sa uskutoční počas 5 h v prúde syntézneho plynu pri tep-

lote 280 °C. Potom s uvedeným syntéznym plynom sa konverzia kyslíka 40 % dosiahne pri teplote 241 °C, pričom selektivita na etylénoxid dosahuje 52 %.

Podobný katalyzátor exploatovaný 4 roky v prevádzkovom meradle sa tak dezaktivoval, že podobná vzorka 0,4 g (0,35 cm³) v testovacej aparátúre s tým istým syntéznym plynom a objemovej rýchlosti 1430 h⁻¹ dosahuje konverziu kyslíka 40 % až pri teplote 324 °C, pričom selektivita na etylénoxid dosahuje 37 %.

Tento katalyzátor s výrazne zníženou aktivitou sa reaktivuje v laboratórnom mikroreaktore v prúde oxidu uhličitého pri teplote 340 °C počas 24 h. Potom sa zníži teplota mikroreaktora a katalyzátora a oxid uhličitý sa vymení za syntézny plyn, pričom jeho objemová rýchlosť dosahuje 1430 h⁻¹. Konverzia kyslíka 40 % sa dosahuje pri teplote 282 °C, pričom selektivita na etylénoxid dosahuje 44 %.

Príklad 2

Reaktivácia takmer dezaktivovaného katalyzátora (štvorročnou exploatáciou) špecifikovaného v príklade 1 sa najskôr robí teplotne v prúde syntézneho plynu špecifikovaného v príklade 1 pri objemovej rýchlosti 1500 h⁻¹ a teplote 340 °C počas 24 h. Dosiahne sa tým zvýšenie aktivity a selektivity katalyzátora tak, že konverzia kyslíka 40 % sa dosiahne pri teplote 279 °C, pričom selektivita na etylénoxid dosahuje 42 %. Potom sa ďalších 24 h katalyzátor reaktivuje pri teplote 340 °C v prúde oxidu uhličitého. Dosiahne sa ďalšie zvýšenie aktivity a selektivity katalyzátora tak, že po výmene oxidu uhličitého syntéznym plynom pri objemovej rýchlosti 1500 h⁻¹ konverzia kyslíka 40 % sa dosahuje pri teplote 274 °C, pričom selektivita na etylénoxid stúpne na 47 %.

Príklad 3

Na takmer dezaktivovaný katalyzátor špecifikovaný v príklade 1 sa pôsobí vodno-acetónovým roztokom kyseliny oxálovej [obsah kyseliny oxálovej 1,3 % hmot.] počas 24 h pri teplote 25 °C. Po odstránení roztoku kyseliny oxálovej sa katalyzátor suší počas 2 h pri teplote 120 °C a počas 24 h pri teplote 330 °C v prúde syntézneho plynu, ktorého zloženie je špecifikované v príklade 1. Po tejto reaktivácii konverzia kyslíka 40 % sa dosiahne pri teplote 288 °C a selektivita na etylénoxid 56 %.

Príklad 4

Takmer dezaktivovaný strieborný katalyzátor špecifikovaný v príklade 1 v množstve

0,35 cm³ sa zmieša s 20 cm³ acetónu, ktorý sa nechá pôsobiť počas 24 h pri teplote 25 °C. Potom sa acetón odstráni a ešte trikrát v polhodinových intervaloch sa nechá pôsobiť po 10 cm³ acetónu za miešania. Po odstránení acetónu sa katalyzátor suší počas 2 h v sušiarňi pri teplote 120 °C a potom v reaktore počas 24 h pri teplote 315 až 335 °C za prietoku syntézneho plynu špecifikovaného v príklade 1. Konverzia kyslíka 40 % sa dosiahne pri teplote 314 °C, pričom selektivita na etylénoxid dosahuje 44 percent.

Príklad 5

Reaktivácia takmer dezaktivovaného katalyzátora, špecifikovaného v príklade 1, sa vykoná podobne ako v príklade 4, ale miesto acetónu sa použije dietylamin. Po tejto reaktivácii sa konverzia kyslíka 40 % dosiahne pri teplote 229 °C, pričom selektivita na etylénoxid dosahuje 42 %.

Príklad 6

Dezaktivovaný katalyzátor, špecifikovaný v príklade 1 sa reaktivuje najprv počas 24 h pri teplote 340 °C v prúde syntézneho plynu, ktorého zloženie je špecifikované v príklade 1 a v prúde oxidu uhličitého pri teplote 340 °C počas 24 h. Po vychladnutí 0,7 cm³ katalyzátora sa impregnuje štyrikrát po 1,4 cm³ vodno-acetónovým roztokom chloridu cézneho (177 mg CsCl v 28 cm³ vody a 680 cm³ acetónu). Po odstránení impregnačného roztoku sa katalyzátor suší 16 h v sušiarňi pri teplote 120 °C. Potom sa ešte dosuší v reaktore pri teplote 330 °C počas 12 h. Po reaktivácii sa dosahuje konverzia kyslíka 40 % pri teplote 294 °C a selektivita na etylénoxid 51 %.

Príklad 7

Reaktivácia takmer dezaktivovaného katalyzátora, špecifikovaného v príklade 1, sa vykoná podobne ako v príklade 4, ale miesto acetónu sa použije metanol. Po tejto reaktivácii sa pri teplote 305 °C dosiahne selektivita na etylénoxid 50 % a konverzia kyslíka 40 %.

Príklad 8

Postupuje sa podobne ako v príklade 7, len miesto metanolu ako rozpúšťadlo sa použije vodný roztok etanolu o konc. 76 % hmot. Pri použití takto reaktivovaného katalyzátora pri teplote 301 °C sa dosahuje konverzia kyslíka na jeden priechod 40 % a selektivita na etylénoxid 52 %.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob reaktívácie katalyzátora oxidácie etylénu na etylénoxid, na báze striebra, prípadne spolu s promótorami a aktivátormi, spravidla na nosičoch, vyznačujúci sa tým, že sa na katalyzátor pôsobí organickým rozpúšťadlom alebo zmesou organických rozpúšťadiel s teplotou varu do 150 °C, pričom rozpúšťadlom jednotlive alebo v zmesi je alifatický alkohol, ketón, amín a prípadne voda a/alebo roztokom kyseliny oxálovej o koncentrácii 0,05 až 10 % hmot., pričom sa

v ďalšom rozpúšťadle odčerpá a zvyšky rozpúšťadla sa odstránia a/alebo katalyzátor sa vystaví pôsobeniu teploty 100 až 500 °C a atmosfére syntézneho alebo inertného plynu s obsahom 10 až 100 % obj. oxidu uhličitého.

2. Spôsob reaktívácie katalyzátora podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa zvyšky rozpúšťadla odstránia odparením a/alebo prefúkaním plynom, s výhodou prefúkaním plynom obsahujúcim oxid uhličitý.