



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 25.08.1970 (P. 142866)

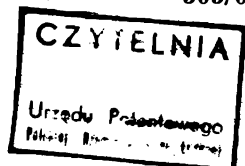
Pierwszeństwo: 29.07.1970 dla zastrz. 1 i 9
26.08.1969 dla zastrz. 2—8
Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1976

MKP C07d 1/14

Int. Cl.² C07D
303/04



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Snam Progetti S.p.A. Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania tlenku etylenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tlenku etylenu przez katalityczne utlenianie etylenu.

Znane są sposoby wytwarzania tlenku etylenu przez utlenienie etylenu w obecności odpowiednich katalizatorów. Sposoby te można podzielić na dwie grupy. Wg pierwszej utlenienie prowadzi się w obecności powietrza, wg drugiej w obecności czystego tlenu. W obu przypadkach stosuje się znany w technice katalizator srebrowy przyspieszający utlenianie etylenu do tlenku etylenu. Wiadomo również, że w celu poprawienia aktywności można go umieścić na odpowiednich nośnikach, albo też jak wiadomo z opisów patentowych RFN nr 1279007 i nr 1223357 zastosować katalizator zawierający dodatkowo metale ziem alkalicznych, takie jak wapń i bar.

W procesach przemysłowych tlenek etylenu otrzymuje się przez doprowadzenie do złoża katalizatora, w temperaturze 150—400°C, przy ciśnieniu 0,7—35 atmosfer mieszaniny, zawierającej etylen w ilości 1—30%, korzystnie 2—10% i tlen lub powietrze w ilości 2—8%. Otrzymany tlenek etylenu odzyskuje się następnie z mieszaniny reakcyjnej. W mieszaninie substratów obecny jest zazwyczaj inhibitor, najczęściej związek chlorowcoorganiczny, na przykład dwuchloroetan, który dodaje się w celu podniesienia wydajności tlenku etylenu. Czas kontaktu mieszaniny substratów z katalizatorem wynosi zazwyczaj 0,1—15 sekund.

2

Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3119837 w procesie wytwarzania tlenku etylenu stosuje się znane katalizatory srebrowe, na których poddaje się reakcji mieszaninę gazową zawierającą wysokie stężenie etylenu 4—40% oraz metan. Sposób ten jest związany z koniecznością oczyszczania strumienia gazów od etanu występującego zwykle obok metanu w gazie surowym, np. pochodzącym z krakingu ropy naftowej co poważnie utrudnia jego stosowanie. W opisie stwierdzono, że obecność etanu w mieszaninie gazowej obniża wydajność tlenku etylenu.

Według francuskiego opisu patentowego nr 1555797 do wytwarzania tlenku etylenu stosuje się mieszaninę gazową zawierającą etylen i etan przy czym reakcję utleniania etylenu przyspiesza się stosując znany katalizator. W opisie tym podano, że obecność etanu wpływa korzystnie na wydajność reakcji utleniania. Jednakże, zgodnie z tym znanym sposobem stosuje się mieszaninę gazową, w której stężenie etylenu jest niższe niż 40%, a ponadto używa się dużych ilości inhibitora 1—100 ppm/wagowego. Użycie większej ilości inhibitora utrudnia polimeryzację tlenku etylenu, a więc i dalszą przeróbkę produktu co stanowi poważną wadę tego sposobu wytwarzania.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tlenku etylenu na drodze utleniania etylenu tlenem lub mieszaniną gazową zawierającą tlen w temperaturze 100—400°C i pod ciśnieniem 0,7—35

atmosfer w obecności katalizatora. Stężenie etylenu w mieszaninie gazowej wynosi 40—80%. Do utleniania etylenu stosuje się osadzony na nośniku katalizator zawierający srebro, wapń i bar o stosunku gramoatomów srebra do sumy gramoatomów wapnia i baru w zakresie 4:1—15:1 korzystnie o stosunku gramoatomów Ag:Ca:Ba równym 15:2,5:1.

Mieszanina reakcyjna poza etylenem i tlenem zawiera gaz obojętny etan i/lub dwutlenek węgla ewentualnie argon i azot pochodzące z powietrza w stężeniu niższym niż 50% objętościowych oraz jako inhibitory chlorowcowe związki organiczne w ilości mniejszej niż 0,3 ppm objętości. Szczególnie korzystne jest stosowanie inhibitora w ilości 0,01—0,3 ppm w stosunku do objętości całej mieszaniny gazowej.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że w przypadku stosowania wysokiego stężenia etylenu poczynając od pewnej wartości tego stężenia, występuje nowe zjawisko, to znaczy proces utleniania etylenu nie jest hamowany obecnością etanu w mieszaninie reakcyjnej, podczas gdy przy niższych stężeniach etan wywiera wpływ zdecydowanie niekorzystny. Mechanizm tego zjawiska nie jest znany.

Zastosowanie odpowiedniego zestawu katalitycznego pozwala uzyskać duże przyspieszenie szybkości reakcji przy wysokich stężeniach etylenu, wyższych niż 40% mieszaniny reakcyjnej. Różnica między sposobem według wynalazku a sposobem znanym z francuskiego opisu patentowego nr 1555797 polega na tym, że stosuje się wyższe stężenie etylenu i znacznie niższe stężenie inhibitora, dzięki czemu polimeryzacja podczas dalszej przeróbki otrzymanego produktu nie jest hamowana.

Stwierdzono, że można zrealizować bardzo korzystny proces przemysłowy, gdy mieszaninę gazów o podanej poprzednio bardzo wysokiej zawartości etylenu zetknie się z katalizatorem srebrowym w temperaturze 150°C, a nawet niższej, do 400°C. W procesie tym tlen jest korzystnym czynnikiem utleniającym w stężeniu 2—8%. Prowadząc reakcję w szczególnych warunkach można stosować większe ilości tlenu. Za górną granicę stężenia tlenu uważa się stężenie 15% przy czym praktycznie proces prowadzi się stosując stężenie tlenu 10—15%, ale można stosować również stężenie wyższe. Proces prowadzi się stosując czas kontaktu mieszaniny reakcyjnej z katalizatorem używany zazwyczaj we współczesnych procesach przemysłowych.

Katalizator stosowany w procesie osadzony jest na nieaktywnym nośniku, takim jak karborund, tlenek glinu lub inne i znane w technice zwykle stosowane nośniki. Korzystne jest stosowanie nośnika porowatego, który ułatwia rozwinięcie powierzchni katalizatora.

Katalizator można stosować również w postaci fluidalnej. Wtedy nośnik stały nie jest potrzebny, a składniki aktywne rozproszone są w nośniku gazowym.

Wzrost stężenia etylenu w mieszaninie reakcyjnej powoduje zwykle odpowiedni wzrost selektywności i obniżenie szybkości reakcji utleniania.

Gdy utlenianie prowadzi się sposobem według wynalazku i przy wskazanym stężeniu etylenu można stwierdzić, że materiał reaktora, węglowodory nasycone, ani gazy szlachetne, które mogą znajdować się w mieszaninie reakcyjnej, nie obniżają szybkości reakcji. Wpływ taki występuje przy niektórych stężeniach etylenu i istnieją na ten temat wzmiarki w literaturze.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku należy sprawdzać tylko skład mieszaniny reakcyjnej kierowanej do utleniania oraz, w przypadku stosowania obiegu zamkniętego również skład mieszaniny zawracanej do obiegu. Kontrolę tę można praktycznie ograniczyć do oczyszczania mieszaniny gazowej.

Jak wykazała praktyka przy podanych poprzednio wysokich stężeniach etylenu stosowanych w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku dwutlenek węgla pozostający w obiegu syntezy, nie powoduje żadnych negatywnych skutków. Jest to nieoczekiwane, gdyż przy niskich stężeniach etylenu, niższych niż 15% zawarty w mieszaninie gazowej, dwutlenek węgla wywiera bardzo niekorzystny wpływ na aktywność katalizatora. Stwierdzono przy wyższych stężeniach etylenu wpływ ten zmniejsza się do nieznacznej wartości.

Jako surowce do wytworzenia tlenku etylenu sposobem według wynalazku stosuje się etylen i tlen lub mieszaninę gazową zawierającą tlen, oraz etan i/lub dwutlenek węgla. Odpowiednia górna granica zawartości CO₂ może być utrzymana na poziomie 50%, natomiast dolna granica może wynosić 7%, a korzystnie więcej niż 20%. Tak duża tolerancja zawartości CO₂ wynika z właściwości katalizatora stosowanego w sposobie według wynalazku. Ponadto nieoczekiwanie stwierdzono, że zawarty w mieszaninie gazowej etan nie wywiera żadnego ani dodatniego ani ujemnego wpływu na przebieg reakcji utleniania, co jest nieoczekiwane w porównaniu z informacjami z francuskiego opisu patentowego nr 1555797 w którym podano, że domieszka etanu wpływa korzystnie na przebieg reakcji i doświadczeń opisanych w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3119837, z których wynika, że etan szkodzi przebiegowi reakcji utleniania etylenu. Odkrycie, że zawarty w mieszaninie reakcyjnej etan zachowuje się jak gaz obojętny jest jedną z cech charakterystycznych sposobu według wynalazku.

W każdym przypadku całkowita zawartość gazów obojętnych, takich jak etan i/lub dwutlenek węgla oraz ewentualnie azotu i argonu musi być niższa niż 50% objętościowych.

Stosowany według wynalazku katalizator przygotowuje się w następujący sposób. Z roztworu rozpuszczalnych w wodzie soli wyżej wymienionych metali wytrąca się te metale, stanowiące część aktywną katalizatora, a następnie uzyskaną zawiesinę nanosi się na nośnik. Wilgotny nośnik z naniesioną częścią aktywną suszy się i wygrzewa. Tak przygotowany katalizator można bezpośrednio zastosować w reakcji wytwarzania tlenku etylenu.

Uproszczony schemat procesu prowadzonego sposobem według wynalazku przedstawiono na rysunku fig. 1. Do reaktora 1 zawierającego katalizator srebrowy doprowadza się przewodem 2 przez przewody wlotowe 3 i 4 etylen i tlen lub mieszaninę zawierającą tlen. Mieszaninę poreakcyjną zawierającą tlenek etylenu odprowadza się z reaktora 1 i przesyła do wieży 5, w której zostaje zaadsorbowany tlenek etylenu, a nieprzereagowane gazy odpływające z górnej części wieży adsorbcyjnej zawraca się bezpośrednio do reaktora 1 przewodem 6. Część nieprzereagowanych gazów przesyła się do wieży 8, w której z mieszaniny wymywa się etylen i oczyszcza się CO_2 i gazy obojętne. Wymyty etylen odzyskuje się w wieży 10 i zawraca się do obiegu przewodem 9.

Przewodami 7 i 11 wprowadza się wodę i rozpuszczalnik etylenu. Pomiedzy wieżami 5 i 8 może być zainstalowany etap pośredni do wymywania CO_2 jak również można zastosować kilka reaktorów utleniających zamiast jednego, a także zastosować inne znane w technice aparaty w celu zmodyfikowania opisanego urządzenia, które można traktować jedynie jako ilustrację nie ograniczającą wszystkich instalacji, w których można prowadzić proces sposobem według wynalazku.

Sposobem według wynalazku pozwala uzyskać wysoką selektywność, wzrastającą ze stężeniem etylenu. Ponadto stosując sposób według wynalazku można pracować, w przeciwieństwie do znanych sposobów w pobliżu górnej granicy zakresu stężeń etylenu 40–80% bez inhibitorów, uzyskując znaczne korzyści, ponieważ tlenek etylenu opuszczający reaktor posiada znaczną czystość co jest ważne zwłaszcza w procesach polimeryzacji oraz wszędzie, tam gdzie wymagana jest wyjątkowa czystość surowca.

Jako inhibitory stosuje się związki ogólnie znane w technice z tego zastosowania, np. chlorowane związki organiczne, a wśród nich dwuchloroetan. Praktycznie w sposobie według wynalazku nie ogranicza się ilości stosowanego inhibitora, który używa się np. w ilości niższej niż 0,3 ppm (objętościowo) w stosunku do całej mieszaniny gazowej, a korzystnie 0,01–0,03 ppm. Można stosować także stężenie wyższe 1–30 ppm (objętościowo).

Korzystną cechą sposobu według wynalazku jest wyeliminowanie lub znaczne zmniejszenie skrubera CO_2 , który może występować w mieszaninie praktycznie bez ograniczeń, ponieważ zawartość CO_2 nie wywiera widocznego wpływu na aktywność katalizatora. Wymywanie dwutlenku węgla prowadzi się w celu częściowego usunięcia tego gazu w takim stopniu, aby nie nagromadzał się w układzie.

Inną korzystną cechą sposobu jest, że mieszanina reakcyjna może zawierać etan, który gromadzi się wskutek zawracania gazów poreakcyjnych do obiegu. Prowadzony proces sposobem według wynalazku nie wymaga usuwania etanu, co obniża koszty inwestycyjne i operacyjne.

Jeśli etan występuje w etylenie doprowadzonym do reaktora, może on pozostać w mieszaninie re-

akcyjnej, a zapobiega się jedynie gromadzeniu się etanu w obiegu, które wynika z cyrkulacji części gazów poreakcyjnych. Nie dopuszcza się do nagromadzenia się etanu przez częściowe wymywanie.

Korzystną cechą sposobu jest także to, że w sposobie według wynalazku można operować ilością tlenu większą niż 8%, aż do granic wybuchowości mieszaniny, co podwyższa wydajność instalacji.

Korzystną cechą sposobu według wynalazku jest również to, że w celu osiągnięcia tej samej wydajności proces prowadzi się w temperaturze niższej niż w znanych sposobach. Temperatura może wynosić nawet 30°C , a niekiedy mniej przedłużając w ten sposób czas życia katalizatora.

Poniższe przykłady ilustrują bliżej sposób według wynalazku nie zawężając jego zakres. Analizy mieszanin gazowych uzyskano za pomocą chromatografii gazowej.

Przykład I. Przeprowadzono próby przy stałej temperaturze i przy różnych stężeniach etylenu w mieszaninie zasilającej, z katalizatorem o uziarnieniu 7,94 m. 100 g azotanu srebra, 29 g czterowodnego hydratu azotanu wapnia i 11 gramów azotanu baru rozpuszczono w 1500 ml wody destylowanej (stosunek $\text{Ag}:\text{C}:\text{Ba}$ wynosił 15:2,5:1). Otrzymany roztwór, który może lekko opalizować ze względu na obecność niewielkich śladów chlorku srebra, sączy się przez warstwę adsorbenta. 42 g bezwodnego węglanu sodu rozpuszcza się w roztworze 2 g azotanu srebra w 500 ml destylowanej i oczyszczonej wody.

Otrzymany roztwór przesącza się, przed zmieszczeniem obu roztworów, do roztworu azotanowego dodaje się około 10 mg chlorku wapnia. Następnie przeprowadza się wspólne wytrącenie węglanów srebra, wapnia i baru, dodając do roztworu azotanów przy szybkim mieszanii roztwór węglanu sodu. Uzyskuje się osad węglanów w bardzo drobnej postaci. Osad odsadza się, przemywa wodą detylowaną i suszy w ciągu kilku godzin w suszarce powietrza w temperaturze 110°C przy niewielkim przepływie. Otrzymuje się około 120 g katalizatora w postaci proszku. Proszek ten miele się w młynie młotkowym, a następnie nanosi na nośniki. Nośnikiem może być na przykład handlowy tlenek glinu o następującej charakterystyce.

Kształt: kulki o średnicy 7,94 mm. Skład w procentach wagowych Al_2O_3 — 85,50, SiO_2 — 12,40, Fe_2O_3 — 0,20, TiO_2 — 0,10, MgO — 0,60, CaO — 0,40, Na_2O — 0,03, K_2O — 0,50.

Badanie rentgenograficzne wykazało obecność α i mulitu. Struktura nośnika porowatość 50,8% objętościowych o promieniu porów 100–700 μ . Nośnik taki, znany jako Aluminium S. A. 5218 ma szczególnie korzystną strukturę porowatą, która pozwala uzyskać całkowitą penetrację katalizatora, nawet do wewnętrznej części kulek. Oczywiście, można używać innych typów tlenku glinu o takich samych właściwościach.

Osadzenie na nośniku prowadzi się mieszając otrzymany katalizator w postaci proszku z 800

g 30% roztworu glikolu etylenowego, dodanie do otrzymanej zawiesiny 50 g nośnika i mieszanie całości zapewniające jednolite nasiąkanie. Uzyskaną substancję suszy się i aktywuje przez kilka godzin w temperaturze około 350°C przy kontrolowanym przepływie powietrza. Katalizator ten, w celu przeprowadzenia prób, umieszcza się w reaktorze o długości 1 m i średnicy 2,54 cm utrzymanym w stałej temperaturze za pomocą płaszcza grzeijnego z dowthermem, mieszanym strumieniem azotu.

Proces przebiega przy ciśnieniu atmosferycznym, w temperaturze 171°C. Stosuje się 484 g katalizatora o zawartości 99% srebra. Mieszanina reakcyjna przepływa przez reaktor z szybkością 210 normalnych litrów/godzinę. Czas kontaktu mieszaniny reakcyjnej z katalizatorem wynosi 4,6 sekundy. Otrzymano wyniki zestawione w tablicy 1.

Tablica 1

Nr próby	%O ₂ w mieszaninie zasilającej	%C ₂ H ₄ w mieszaninie zasilającej	% gazów obojętnych w mieszaninie zasilającej	Szybkość reakcji/ilość moli C ₂ H ₄ przereagowanych w ciągu godziny	Selektywność % molowy	Temperatura °C
1	5	40	55	129	63	171
2	5	60	35	80	74	171
3	5	77	18	55	76,5	171

Z tablicy 1 wynika, że szybkość reakcji maleje ze wzrostem stężenia etylenu w mieszaninie reakcyjnej, a selektywność reakcji wzrasta wraz ze wzrostem stężenia etylenu.

takich samych jak w przykładzie I (z wyjątkiem temperatury) prowadzono próby przy stałej szybkości reakcji, zmieniając stężenie etylenu i podnosząc temperaturę.

Przykład II. W reaktorze i w warunkach

Otrzymano wyniki zestawione w tablicy 2.

Tablica 2

Nr próby	Temperatura °C	% O ₂ w mieszaninie zasilającej	% C ₂ H ₄ w mieszaninie zasilającej	% gazów obojętnych w mieszaninie zasilającej	Szybkość reakcji/ilość moli C ₂ H ₄ przereagowanych w ciągu godziny	Selektywność % molowy
1	155	5	5	90	55+60	57
2	160	5	40	55	55+60	71,5
3	166	5	60	35	55+60	76,5
4	171	5	77	18	55+60	76,5

Z tablicy 2 wynika podobnie jak i z tablicy 1, że wraz ze wzrostem stężenia etylenu w mieszaninie gazowej wzrasta selektywność i maleje szybkość reakcji.

Przykład III. W reaktorze ze stali nierdzewnej o średnicy wewnętrznej 16 m i długości 28 cm, zaopatrzonym w zewnętrzny płaszcz grzejny wypełniony olejem silikonowym jako cyrkulującą cieczą termostującą przeprowadzono serię prób.

Zastosowano katalizator w formie proszku, otrzy-

many z węglanów Ag, Ca i Ba (jak w przykładzie I) kalcynowany w temperaturze 300°C przy przepływie powietrza. Temperatura i ciśnienie wynosiły odpowiednio 158°C i 1 atmosferę. Próby prowadzono załadując reaktor katalizatorem w ilości 24,5 (wysokość złoża katalizatora = 14,5 cm) i zasilając go mieszaniną gazów zawierającą 5% O₂, 7–60% etylenu a resztę do 100% gazu obojętnego, z szybkością 5 litrów/godzinę. Czas kontaktu wynosił 12,8 sekundy.

Otrzymano wyniki zastosowane w tablicy 3.

Tablica 3

Nr próby	% O ₂ w mieszaninie zasilającej	% C ₂ H ₄ w mieszaninie zasilającej	Szybkość reakcji (ilość moli C ₂ H ₄ przereagowanych w ciągu godziny)	Selektywność % molowy
1	5	32	1,50	73,6
2	5	43	1,30	74,9
3	5	64	0,78	77,4

Dla stężenia etylenu 7% selektywność wynosiła około 62%, a dla stężenia etylenu 22% selektywność nie przekraczała 70%.

Przykład IV. Używano reaktora i katalizatora jak w przykładzie III, w którym przeprowadzono serię prób przy różnych stężeniach etyle-

nu, utrzymując za pomocą temperatury stałą szybkość reakcji. Mieszanina zasilająca miała stałe stężenie tlenu około 5%, podczas gdy stężenie etylenu zmieniało się od 7 do 80%. Czas kontaktu wynosił, jak w przykładzie III 12,8 sekundy.

Otrzymano wyniki zestawione w tablicy 4.

Tablica 4

Nr próby	Temperatura °C	% O ₂ w mieszaninie zasilającej	% C ₂ H ₄ w mieszaninie zasilającej	Szybkość reakcji (ilość moli C ₂ H ₄ przereagowanych w ciągu godziny)	Selektywność % molowy
1	173,5	5	32	3,70	67,6
2	178	5	43	3,67	69,2
3	183	5	64	3,73	71,0
4	184	5	73	3,75	73,2
5	185	5	83	3,76	73,4

Selektywność wzrasta od około 57% dla mieszaniny zasilającej o zawartości 7% etylenu, nie przekraczając jednak 69%, gdy stężenie etylenu w mieszaninie zasilającej wynosi 20%. Z przeprowadzonych prób wynika, że selektywność reakcji wzrasta wraz ze wzrostem stężenia etylenu w mieszaninie reakcyjnej.

Przykład V. W celu zbadania wpływu materiału, z którego zbudowany jest reaktor na prze-

bieg reakcji, przeprowadzono dwie serie prób, na tym samym katalizatorze i przy tym samym stężeniu etylenu w mieszaninie gazów zasilającej reaktor, zawartym w granicach 40—80%. Do prób zastosowano reaktor ze stali nierdzewnej według przykładu I oraz reaktor żeliwny o takich samych wymiarach. Katalizator był podobny jak w przykładzie I. Z prób przeprowadzonych w reaktorze ze stali nierdzewnej otrzymano wyniki zestawione w tablicy 5.

Tablica 5

Nr próby	Temperatura	% O ₂ w mieszaninie zasilającej	% C ₂ H ₄ w mieszaninie zasilającej	Szybkość reakcji (ilość moli C ₂ H ₄ przereagowanych w ciągu godziny)	Selektywność % molowy
1	174	5	40	101,3	70,8
2	174	5	60	71,8	74,8
3	174	5	77	53,1	76,6

Tablica 6

Nr próby	Temperatura	% O ₂ w mieszaninie zasilającej	% C ₂ H ₄ w mieszaninie zasilającej	Szybkość reakcji (ilość moli C ₂ H ₄ przereagowanych w ciągu godziny)	Selektywność % molowy
1'	174	5	40	90,0	70,3
2'	174	5	60	63,6	74,6
3'	174	5	77	53,5	77,5

Wyniki otrzymane w reaktorze żeliwnym zestawiono w tablicy 6.

Z powyższych danych wynika, że utlenianie można prowadzić z prawie identycznym skutkiem w reaktorze ze stali nierdzewnej i w reaktorze żeliwnym.

Przykład VI. W celu sprawdzenia wpływu etanu na przebieg reakcji przeprowadzono próbę porównawczą z dwiema mieszaninami zasilającymi, z których jedna zawierała 60% etylenu, 5% tlenu, 10% etanu i 25% N₂ z powietrza, a druga 60% etylenu, 5% O₂ i 35% N₂ z powietrza. Obie próby prowadzono w warunkach podanych w przykładzie I. Otrzymano następujące wyniki prób bez etanu w temperaturze 173°C. Szybkość reakcji wynosiła 80,3 mola C₂H₄ przereagowanego w ciągu godziny, a selektywność 73,8% molowych w próbie z 10% etanu, przy temperaturze 173°C szybkość reakcji wynosiła 89,1 mola C₂H₄ przereagowanego w ciągu godziny, a selektywność 72,6% molowych.

Przykład VII. W celu sprawdzenia wpływu argonu, który występuje w mieszaninie reakcyjnej, jeżeli do utleniania stosuje się powietrze przeprowadzono dwie próby, jak w przykładzie I w temperaturze 171°C. Użyto mieszaniny zasilającej o składzie (1) 60% C₂H₄, 5% O₂, 35% N₂, (2) 60% C₂H₄, 5% O₂, 35% Ar.

Otrzymano wyniki szybkości i selektywności reakcji, zestawione w tablicy 7.

Tablica 7

	Szybkość reakcji (ilość przereagowanego C ₂ H ₄ w ciągu godziny)	Selektywność % molowy
Mieszanina (1)	79,1	74,1
Mieszanina (2)	89,1	73,8

W próbach, w których azot i argon zastąpiono dwutlenkiem węgla o takim samym stężeniu, otrzymano podobne wyniki selektywności jak dla prób z azotem.

Przykład VIII. Przykład dotyczy jednego ze sposobów przygotowania katalizatora stosowanego

w sposobie według wynalazku. Postępuje się jak w przykładzie I, wytrącając z odpowiednich roztworów azotanów lub innych rozpuszczalnych w wodzie soli pojedynczo węglan lub wspólnie węglany pierwiastków, tworzących aktywną część katalizatora. Węglany te otrzymuje się w postaci bardzo rozdrobnionej i po odsączeniu przemycia się je wodą destylowaną i suszy przez kilka godzin w suszarce przy słabym przepływie powietrza w temperaturze około 110°C. Tak przygotowany materiał umieszcza się na nośniku, którym może być tlenek glinu o właściwościach podanych w przykładzie I.

Nasycając nośnika częścią aktywną katalizatora odbywa się z zawiesiny tej części aktywnej w mieszaninie glinku etylenowego i wody. Otrzymany materiał suszy się w ciągu kilku godzin w temperaturze 350°C przy kontrolowanym przepływie powietrza. W ten sposób otrzymuje się katalizatory oznaczone w tablicy 8 numerami od 1 do 9. Katalizator oznaczony w tablicy 8 numerem 4 bis wytwarza się sposobem, w którym osobno wytrąca się węglan srebra, a osobno węglany promotorów Ca i Ba mieszając mechanicznie oba osady i dodając do katalizatora niewielką ilość CaCl₂, zazwyczaj 5×10^{-4} grama na gram Ag.

Wszystkie wymienione katalizatory zawierają 10% wagowych Ag. Możliwe są różne warianty wytrącania soli, tworzących czynną część katalizatora, różne od podanego wyżej. Można na przykład wytrącać tlenki metali lub nasycać nośnik bez użycia alkoholi wielowodorotlenowych, na przykład glikolu etylenowego, lub zastąpić wspólne wytrącanie wytrącaniem poszczególnych składników z osobna i następnym mechanicznym zmieszaniem wszystkich osadów.

Inny sposób wytwarzania katalizatorów polega na zastosowaniu techniki roztworowej. Polega ona na utworzeniu organicznej soli srebra i możliwych promotorów, korzystnie mleczanów i na impregnowaniu tymi roztworami nośnika, utrzymując temperaturę 90–95°C i stosując różny czas impregnacji zależny od rodzaju nośnika, jednak nie dłuższy niż 1 godzina. Następnie roztwory usuwa się, a impregnowany materiał utrzymuje się w ciągu 15 minut w temperaturze 90–95°C. Dalej umieszcza się katalizator na 12 godzin w suszarce ze słabym przepływem powietrza w temperaturze 70–80°C i wreszcie podaje kalcynacji w temperaturze 320°C w ciągu około 5 godzin przy

kontrolowanym dopływie powietrza. Sposobem tym wytworzono katalizatory oznaczone w tablicy 8 numerami od 10 do 15.

Wszystkie katalizatory oznaczone w tablicy 8 numerami od 1 do 15 stosowano do wytwarzania tlenku etylenu z mieszanin zawierających 5—60% etylenu i 5% tlenu. Wyniki prób pokazano w tablicy 8, w które wskazano także możliwe zmiany składu mieszaniny zasilającej. Próby prowadzono w zwykłym reaktorze o średnicy 2,54 cm

i długości 1 metr w stałej temperaturze utrzymanej za pomocą płaszczu grzejnego wypełnionego dowthermem, wprowadzonym w ruch przepływającym azotem, aby w ten sposób uzyskać taką samą wydajność, to znaczy taką samą ilość moli etylenu przereagowanego w ciągu godziny na jednostce katalizatora. Praktycznie wydajność utrzymywała się na poziomie 180—200 milimoli etylenu przereagowanego w ciągu godziny na litr katalizatora.

Tablica 8

Katalizator	Stosunek atomowy Ag : Ca : Ba	ST	°C % mol.		Nośnik	Srebro % wagowy	
1	15/0/0	5% C ₂ H ₄		60% C ₂ H ₄		Kulki o średnicy 7,94 mm α Al ₂ O ₃ + mulit Porowatość: 50,8% objętościowych. Promienie porów: 100—700 mikronów (*)	10
		bez inhibitora	0,06 części inhibitora na milion części	bez inhibitora	0,12 części inhibitora na milion części		
		46 ¹⁸⁰		67 ¹⁹⁰	77 ²²⁰		
2	15/0/1	47 ¹⁸⁶	70 ¹⁷² (b) 67 ¹⁹⁵ 71 ²⁰³	67 ¹⁷⁸	75 ¹⁸⁵	"	"
3	15/2,5/0	46 ¹⁸⁶		70 ¹⁷⁰	76 ¹⁸⁰	"	"
4	15/2,5/1	(a) 40 ¹⁸¹		74 ¹⁸⁵	76 ¹⁸⁰	"	"
4 bis	15/2,5/1	32 ¹⁸³		65 ¹⁸⁹	73 ¹⁷⁷	"	"
5	15/0/3,5	43 ¹⁸²		68 ¹⁷⁷	74 ¹⁸⁶	"	"
6	15/3,5/0	41 ¹⁷⁰		67 ¹⁷⁶	74 ¹⁸⁸	"	"
7 (c)	15/0/0	(a) 50 ²¹⁰		63 ¹⁹⁷	71 ²¹²	"	"
8 (c)	15/0/1	62 ¹⁹⁹		61 ¹⁹⁹	70 ²⁰⁹	"	"
9 (c)	15/2,5/0	(a) 60 ¹⁹⁰		66 ¹⁷⁹	72 ¹⁸⁵	"	"
10	200/0/1	(a) 55 ²¹⁶		57 ²¹²		CHT-R, średnica 4,76 mm produkt firmy Carborundum Co Karborund średnica porów = 50—250 mikronów	14,6
11	14/0/1	34 ¹⁹⁵		47 ²⁰¹	65 ²¹⁹	Tlenek glinu LA 64 Produkcja — Norton średnica porów = 2 mikrony. Porowatość całkowita: 0,46 cm ³ /gram	14,7
12	14/0/0				(d) 62 ¹⁹⁸	Tlenek glinu kulki o średnicy 4,76 mm Średnica porów 50—250 mikronów	14,5
13	15/2,5/1	33 ¹⁹²	(b) 60 ²¹³	57 ¹⁹⁴	66 ²⁰⁵		8

Katalizator	Stosunek atomowy Ag : Ca : Ba	S ^T	°C ‰ mol.			Nośnik	Srebro ‰ wagowy
		5‰ C ₂ H ₄		60‰ C ₂ H ₄			
		bez inhibitora	0,06 części inhibitora na milion części	bez inhibitora	0,12 części inhibitora na milion części		
14	14/0/1	35 ¹⁹⁹	60 ²⁴⁴	54 ²⁰⁹	61 ²¹²	Tlenek glinu wytłaczany w kształcie cylindrów o średnicy 2 mm i długości 8 mm Średnica porów: 16—30 mikronów Porowatość całkowita: 0,18 cm ³ /g	15,1
15	14/0/1	34 ¹⁹⁵	52 ²⁵⁰	52 ²⁰⁵	61 ²⁰⁵	Tlenek glinu, kulki o średnicy 4,76 mm Średnica porów: 50—250 mikronów Porowatość całkowita: 0,25 cm ³ /g	8

* Można odpowiednio stosować nośniki o innej porowatości

Objaśnienia do tablicy 8,

S Selektowność

T°C Temperatura reakcji

a) Próbę prowadzono z mieszaniną zawierającą: 5% C₂H₄, 6,5% CO₂, 6% O₂

(b) Próbę prowadzono w obecności 0,03 części inhibitora na milion części objętościowych mieszaniny

(c) Przygotowano katalizator z CaO₁₂

(d) Próbę prowadzono z mieszaniną zawierającą 0,24 ppm objętościowych inhibitora.

Przykład IX. Do reaktora ze stali węglowej utrzymywanego za pomocą dowthermu o stałej temperaturze, doprowadzono pod ciśnieniem 18 kG/cm² kilka mieszanin zasilających o składach podanych w tablicy 9. Tablica ta podaje temperatury procesu i otrzymane wyniki. Pozostałe warunki procesu pozostały niezmiennione we wszystkich próbach w celu umożliwienia ich konfrontacji. Stosowano katalizator, podany w tablicy 8 według przykładu I. W każdej próbie, prócz podanych składników do mieszaniny reakcyjnej dodawano jako inhibitor 0,03 części dwuchloroetanu na milion części objętościowych całej mieszaniny. Pozostałymi składnikami mieszaniny były gazy obojętne, zwłaszcza azot. Otrzymane wyniki prowadzą do wniosku, że przy niskich stężeniach

etylenu, około 5% obecność etanu znacznie obniża selektywność procesu. Działanie to maleje ze wzrostem stężenia etylenu i jest praktycznie równe zeru przy stężeniu etylenu około 40%.

Przykład X. W reaktorze z nierdzewnej stali, utrzymywanym w stałej temperaturze za pomocą dowthermu i pracującym pod ciśnieniem 18 kG/cm² badano siedem katalizatorów. Katalizatory oznaczone w tablicy 10 liczbami od 1 do 6 były podobne do opisanego w przykładzie I. Katalizator oznaczony liczbą 7 był opisany w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2577435.

Składy mieszanin reakcyjnych podano w tablicy 10. Jako inhibitor stosowano dwuchloroetan w ilości 0,03 części na milion części mieszaniny reagujących gazów. Uzupełniające składniki mieszanin stanowiły gazy obojętne, zwłaszcza azot. Pozostałe warunki prowadzenia procesu we wszystkich próbach były takie same w celu umożliwienia ich konfrontacji. Przeprowadzone próby wykazują, że przy niskich stężeniach etylenu około 5% obecność CO₂ znacznie obniża zarówno aktywność jak i selektywność katalizatora. Ten negatywny wpływ z dwutlenku węgla znacznie maleje przy stężeniu etylenu w mieszaninie zasilającej wynoszącym 40%.

Tablica 9

% O_2H_4	% O_2	% C_2H_6	$^{\circ}\text{C}$	Ilość moli C_2H_4 przereagowanych w ciągu godziny	Selektyw- ność % molowy
4,9	4,0	—	216	7,1	71,7
5,0	4,2	10,4	205	6,8	62,8
20,3	4,0	—	209	7,1	75,3
20,3	4,1	10,0	207	7,2	71,7
39,4	4,1	—	213	6,8	76,1
40,1	4,1	10,5	215	7,0	74,7
39,4	3,9	—	233	10,5	71,3
40,4	4,0	10,7	233	10,0	71,8
40,1	4,0	—	243	11,3	69,5
39,7	4,0	30,7	233	11,3	67,8
40,2	10,3	30,8	214	13,4	69,4
40,7	4,0	—	253	12,2	66,5
40,8	4,1	10,8	243	12,2	67,3

Tablica 10

Kataliza- tor	% C_2H_4	% CO_2	% O_2	$^{\circ}\text{C}$	Ilość moli C_2H_4 prze- reagowanych w ciągu godziny	Selek- tywność % molowy
1)	5,1	0	4,0	218	7,3	72,1
2)	5,3	50,3	4,0	243	5,8	66,1
3)	40,0	0	4,0	215	7,0	76,5
4)	40,1	10,0	4,0	218	7,1	75,9
5)	40,1	30,0	4,0	219	7,1	73,6
6)	40,1	50,5	4,0	223	7,2	73,6
7)	40,0	50,2	4,1	246	7,0	69,6

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tlenku etylenu na drodze utleniania etylenu tlenem lub mieszaniną zawierającą tlen w obecności inhibitora i ewentualnie gazu obojętnego w temperaturze 100—400°C i przy ciśnieniu 0,7—35 atmosfer w obecności katalizatora zawierającego srebro, wapń i bar, **znamienny tym**, że etylen o stężeniu 40—80% doprowadza się wraz z tlenem na osadzony na nośniku katalizator, zawierający srebro, wapń i bar o stosunku gram-atomów srebra do sumy gram-atomów wapnia i baru w zakresie 4:1—15:1.

2. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator o stosunku gram-atomów Ag:Ca:Ba równym 15:2,5:1.

3. Sposób według zastr. 2, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator umieszczony na nośniku ceramicznym.

4. Sposób według zastr. 3, **znamienny tym**, że jako nośnik katalizatora stosuje się tlenek glinu.

5. Sposób według zastr. 4, **znamienny tym**, że stosuje się tlenek glinu o porowatości około 50% objętościowych.

6. Sposób według zastr. 5, **znamienny tym**, że stosuje się tlenek glinu, którego pory mają promienie korzystnie 100—700 mikronów.

7. Sposób według zastr. 6, **znamienny tym**, że stosuje się nośnik, którego cząstki mają kształt kulisty.

8. Sposób według zastr. 4, **znamienny tym**, że jako nośnik stosuje się porowaty tlenek glinu o składzie w % wagowych 85,50 — Al_2O_3 , 12,40 — SiO_2 , 0,10 — TiO_2 , 0,60 — MgO , 0,03 — Na_2O , 0,50 — K_2O , 0,20 — Fe_2O_3 i 0,40 CaO wykazujący w analizie rentgenowskiej strukturę α i zawartość mullitu.

9. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę zawierającą tlen o stężeniu wyższym niż 8%, aż do granicy wybuchowości mieszaniny.

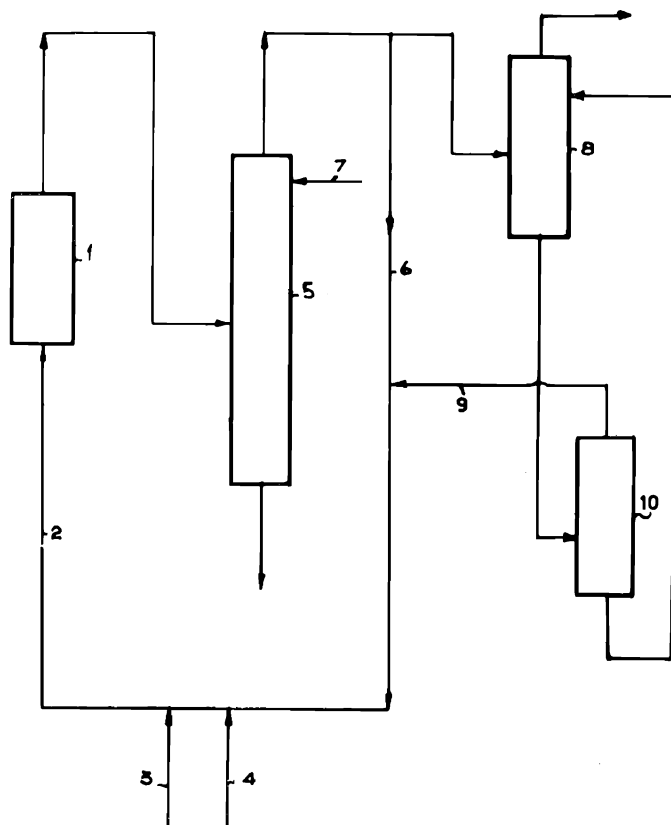


FIG. 1

Errata

W łamie 7, w wierszu 2

jest: otrzymanej zawiesziny 50 g nośnika i mieszanie

powinno być: otrzymanej zawiesziny 550 g nośnika i mieszanie

Errata

W łamie 7, w wierszu 60

jest: o średnicy wewnętrznej 16 m i długości

powinno być: o średnicy wewnętrznej 16 mm i długości