ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENŢII ŞI MĂRCI
Bucureşti

(11) Nr. brevet: 110209 B1
(51) Int.Cl.[6] B 01 J 23/04;
B 01 J 23/50

(12) # BREVET DE INVENTIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenţie poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **145007**

(22) Data de depozit: **07.05.90**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotarârii de acordare a brevetului:
30.11.95 BOPI nr. **11/95**

(45) Data eliberării şi publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecţionare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internaţională PCT:
Nr.

(87) Publicare internaţională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2709173; 4039561; DE 2640540; GB 2043481

(71) Solicitant: **Union Carbide Chemicals and Plastics Company Inc., Danbury, Connecticut, US**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Pen-Yuan Chou, Madan Mohan Bhasin, Hwaili Soo, Erlind Magnus Thorsteinson, US**

Mandatar:

(54) Catalizator de argint, folosit la obţinerea oxidului de alchilenă

(57) **Rezumat:** Invenţia se referă la un catalizator de argint, folosit la obţinerea oxidului de alchilenă, care conţine argint metalic, depus pe un suport solid, refractar, inert şi un promotor pentru creşterea eficienţei, care este un compus al unui metal alcalin, un metal alcalino-pământos sau un oxianion al unui element diferit, de mangan şi oxigen, ales dintre elementele grupelor 3_b până la 7_b şi 3_a până la 7_a din tabelul periodic al elementelor. Catalizatorul conţine o cantitate suficientă, dintr-un compus de mangan, care îi intensifică activitatea şi/sau stabilitatea, în comparaţie cu un catalizator similar, dar care nu conţine un compus de mangan, comparaţia menţionată efectuându-se în condiţii standard, ale procedeului de obţinere a oxidului de etilenă, în care catalizatorul menţionat are un conţinut de potasiu solubil, mai mic de 25 p.p.m în greutate faţă de greutatea totală a catalizatorului, cel puţin unul din promotorii catalizatorului fiind unul din anionii sulfat, fluorosulfat, un oxianion de cesiu sau molibden.

Revendicări: 4

RO 110209 B1

Invenția se referă la un catalizator, conținând argint, folosit la epoxidarea alchenei în special a etilenei.

Se știe că oxidul de etilenă se obține pe cale comercială prin epoxidarea etilenei în prezența unui catalizator care conține argint la temperatură ridicată. Cercetările făcute au fost îndreptate în sensul găsirii de catalizatori, care măresc eficiența sau selectivitatea procesului de obținere a oxidului de etilenă.

Fabricarea oxidului de etilenă, prin reacția oxigenului sau a gazelor conținând oxigen cu etilenă, în prezența unui catalizator de argint, este un procedeu vechi și dezvoltat. De exemplu, în brevetul **US 2040782**, se descrie fabricarea oxidului de etilenă prin reacția oxigenului cu etilenă, în prezența de catalizatori de argint, care conțin o clasă de promotori metalici. Intr-un alt brevet american, se arată că formarea oxizilor de olefine poate fi efectuată prin combinarea directă a olefinelor cu oxigenul molecular, în prezența unui catalizator de argint. De la acest punct, stadiul tehnicii și-a focalizat eforturile pe îmbunătățirea eficienței catalizatorilor folosiți la producerea de oxid de etilenă.

In caracterizarea acestei invenții, termenii conversie, selectivitate și randament sunt folosiți conform definițiilor din brevetele **US 3420784**, **2766261** și **3144916**.

Catalizatorii de argint, folosiți la fabricarea oxidului de etilenă, au suferit schimbări semnificative de la începutul perioadei lor de folosire. Conform procedeelor descrise în stadiul tehnicii, particulele de argint au fost depuse mai întâi pe materiale de suport, având anumite caracteristici, în ceea ce privește suprafața specifică, volumul porilor și lipsa inerției chimice. Odată cu evoluția studiilor de specialitate, s-au dezvoltat tehnologii speciale, legate de materialele de suport sau purtătorii conținând argint, care sunt mai eficiente pentru reacția etilenei cu oxigen, pentru a produce oxidul de etilen. In prezent, cele mai multe materiale de suport, pentru catalizatori de argint, sunt sub

formă de particule, care pot fi încărcate în interiorul reactorului, în care gazele care reacționează și produsele gazoase ale reacției sunt capabile să curgă în, și peste aceste materiale sub formă de particule, pentru a trece prin reactor și pentru a fi recuperate. Mărimea și forma suportului sunt factori variabili, în funcție de reactorul folosit, de presiunea de-a lungul reactorului și de alți factori, luați în considerare.

Purtătorii folosiți sunt din materiale anorganice, în general de natură minerală. In cele mai multe cazuri, purtătorul preferat este *alfa*-alumină, (**US 2294383**, **3172893**, **3332887**, **3423328** și **3563914**).

La fabricarea materialelor de suport, pentru catalizatori, trebuie luați în considerare o serie de factori, ca de exemplu puritatea și alte proprietăți fizico-chimice ale materiilor prime folosite.

Argintul, care se depune pe materiale de suport, poate fi sub formă de mici particule, ceea ce s-a constatat prin tehnicile microscopice curente. Literatura de brevete indică că, mărimea particulelor de argint este un factor care contribuie la eficiența catalizatorilor respectivi, în cele mai multe cazuri, utilizându-se particule fine de argint.

Astfel, în brevetele **US 2554459**, **2831870**, **3423328**, se specifică că particulele de argint sunt de 150...400 Å. In brevetul **US 3702259**, este descris un procedeu, prin care se obțin particule de argint, mai mici de 1 μ în diametru, iar în brevetul **US 3758418**, particule de argint având un diametru de mai puțin de 1000 Å. Examinările microscopice ale catalizatorilor de argint au arătat că se pot obține particule de argint, având dimensiuni chiar mai mici decât cele menționate.

Depunerea argintului pe suport poate fi realizată printr-o serie întreagă de modalități, dar două tehnici sunt mai frecvent folosite, implicând, într-un caz, impregnarea suportului cu o soluție de argint, urmată de un tratament termic al suportului impregnat, și în alt caz, acoperirea suportului cu argint prin precipitarea argintului sau preformarea

argintului într-un nămol, astfel că particulele de argint sunt depuse și aderă la suprafața suportului, când purtătorul sau suportul este încălzit, pentru a îndepărta lichidele prezente. Aceste procedee sunt descrise în brevetele **US 2773844**, **3207700**, **3501407**, **3664970** și **3172893**.

Suprafața specifică a suportului catalizatorilor de argint constituie de asemenea un factor foarte important. Informații în legătură cu acest aspect pot fi găsite în brevetul **US 2766261**, în care se arată că o arie a suprafeței de 0,002...10 m^2/g este potrivită, brevetul **US 3172893** care indică o porozitate de 35...65 % și un diametru al porilor de 80...200 μ ; brevetul **US 3725307** care indică o arie a suprafeței de mai puțin de 1 m^2/g și un diametru al porilor de 10...15 μ , brevetul **US 3664970** care utilizează un suport având o porozitate minimă în care 30 la cel puțin 90 % din pori au diametre cuprinse în intervale de 1...30 μ, media unor astfel de diametre fiind în intervalul de 4...10 μ și brevetul **US 3563914** care utilizează un suport de catalizator având o arie a suprafeței sub 1 m^2/g, un volum de 0,23 ml/g și o mărime a particulelor cuprinsă între 0,074 și 0,30 mm. In stadiul tehnicii, se indică în calitate de material de suport convenabil *alfa*-alumină cu suprafața specifică mică.

Se știe că, impuritățile prezente în catalizator și în materiile prime, în fază gazoasă, pot influența procesul tehnologic, dar nu s-a putut constata rolul pe care îl joacă aceste impurități, din cauza lipsei mijloacelor de măsurare. Se cunoaște totuși, folosirea de metale alcaline ca promotori pentru producerea de catalizatori cu argint, pentru obținerea oxidului de etilenă. Astfel, brevetul **US 2177361** indică folosirea metalelor alcaline în catalizatori de argint. In brevetul US 2238471, se arată că litiul este foarte potrivit ca promotor, dar că potasiul și cesiul sunt în detrimentul acestora, când se folosesc în cantități de 10 % în greutate, sub formă de hidroxid de potasiu sau de cesiu față de oxidul de argint. Mai târziu, în brevetul **US 2404438**, se consideră că sodiul și litiul sunt promotori eficienți, pentru această reacție. Aceeași considerație poate fi găsită în brevetul **US 2424084**. In brevetul **US 2671764**, se consideră că metalele alcaline, sub formă de sulfați, sunt eficiente ca promotori pentru catalizatorii de argint. In acest brevet, se consideră că sodiul, potasiul, litiul, rubidiul sau cesiul, sub formă de sulfați, pot fi folosiți ca promotori, în mod special.

Brevetul **US 2765283** descrie pretratamentul suportului cu o soluție diluată a unui compus conținând clor și indică că astfel de compuși cu clor trebuie să fie anorganici. In acest sens, se citează, ca minerale potrivite, compuși de clor, care includ clorura de sodiu, clorura de litiu și cloratul de potasiu. Acest brevet specifică că, cantitatea de compus anorganic conținând clor, care este depozitată pe suportul catalizatorului este de 0,0001 la 0,2 % în greutate, calculată față de greutatea suportului. Brevetul **US 2615900** descrie folosirea unei halogenuri metalice, în tratamentul catalizatorului pe suport și specifică că astfel de halogenuri pot fi ale metalelor alcaline: litiul, sodiul, potasiul și cesiul. Halogenura este prezentă în intervalul cuprins între 0,01 până la 50 % calculat față de greutatea argintului metalic. Brevetul specifică, de asemenea, că amestecurile de halogenuri de metale individuale pot fi folosite în mod avantajos, în concetrații moderate, astfel încât să asigure activitatea catalizatorului pe o perioadă de timp, extinsă în timpul unei operații normale. Astfel, un catalizator tratat cu o halogenură metalică specială poate dovedi pe timp scurt o activitate inițială înaltă, în timp ce alte halogenuri metalice, pot conduce un timp mai lung la o activitate moderată a catalizatorului. In acest brevet, se consideră că halogenurile metalice, furnizate pentru catalizatori, servesc la inhibarea combustiei etilenei la dioxid de carbon și consideră aceste materiale ca depresanți pentru catalizatori sau materiale anticatalitice.

Brevetul **US 2709173** descrie folosirea unui catalizator cu argint, folosit la obținerea oxidului de etilenă, în care, simultan cu introducerea argintului în suportul solid, se introduc orice halogenuri de metale alcaline, ca de exemplu litiu, sodiu, potasiu și rubidiu, sub formă de compuși de clor, brom sau iod, care au ca efect mărimea producției de etilenoxid. In special, în brevet, se accentuează că "proporții de halogenuri de metale alcaline, cuprinse în intervalul de 0,0001 la 0,1 %" sunt cele mai preferate". Brevetul stabilește că "cu toate că compoziția catalitică preferată conține un promotor separat, nu este totdeauna necesară introducerea acestuia, deoarece în timpul preparării catalizatorului, halogenurile de metale alcaline pot fi convertite în oxidul metalului alcalin, care acționează ca promotor". Brevetul **US 2766261** indică, din cele stabilite în brevetul **US 2238474**, că cesiul și potasiul sunt în detrimentul catalizatorilor de argint, iar sodiul și litiul sunt sugerați ca promotori utili. Totuși, brevetul **US 2769016** consideră că sodiul, potasiul și litiul sunt indicați ca promotori în catalizatorii de argint. Acest din urmă brevet recomandă de asemenea, pretratamentul suportului cu soluții diluate de clorură de sodiu, clorură de litiu sau clorat de potasiu.

Brevetul **US 2799687** arată că, adăugarea de halogenuri metalice, în intervalul descris în brevetul **US 2615900**, nu este productiv cu rezultate optime. Aceasta este valabilă în cazul halogenurilor de metale alcaline, în special cloruri și fluoruri de sodiu și potasiu. Brevetele recomandă că, compusul halogenat anorganic al catalizatorului să fie menținut în intervalul cuprins între 0,01...5 % procente în greutate, de preferință 0,01... 0,1 %, calculat față de greutatea "compusului de argint oxidabil, adică sarea de argint, transformată în argint elementar. Brevetul **US 3144416** menționează o varietate de metale de promotori, unul dintre aceștia fiind cesiul. Brevetul **US 3258433** indică că sodiul este un promotor eficient. Brevetul **US 3563913** recomandă folosirea ca metal alcalin, compuși de litiu ca promotori. Cantitatea preferată de materiale promotoare se arată a fi de circa 0,03 la 0,5 % în greutate de oxid metalic, calculat față de greutatea suportului. Brevetul **US 3585217** stabilește că clorurile de metale alcaline "sunt cunoscute că contracarează formarea de dioxid de carbon" și "pot fi încorporate în catalizator". Brevetul **US 2135538** descrie un catalizator de argint pe suport, conținând un metal alcalin, depus concomitent, ales dintre potasiu, rubidiu și cesiu, într-un anumit raport în greutate față de argint. Greutatea argintului este preferabil de 2...5 % din greutatea catalizatorului. Se consideră că acest catalizator este potrivit, pentru reacția oxidului nitric cu propilenă. Acest catalizator este produs prin procedeele descrise în exemplele din brevetul **US 3702259**, brevet care indică folosirea sa, pentru fabricarea oxidului de etilenă. Brevetele **US 3962136** și **4012425** descriu același catalizator, ca fiind util pentru producerea oxidului de etilenă. Brevetul **US 3962136** descrie un procedeu conform căruia are loc depunerea concomitentă a metalului alcalin și a argintului pe suport, metalele alcaline fiind prezente în forma lor finală, pe suport, sub forma unui oxid de cesiu, rubidiu sau amestecuri din amândouă, facultativ combinate cu o mică cantitate dintr-un oxid de potasiu. Cantitatea dintr-un astfel de oxid este de circa $4,0 \times 10^{-5}$ greutate/kg la $8,0 \times 10^{-3}$ greutate/kg raportat la catalizatorul total. Brevetul **US 4356312** descrie folosirea aceluiași catalizator. Cererea de brevet **US 317349**, înregistrată la 21 decembrie 1972 și brevetele **US 3962136**, **4010115** conțin date interesante, deservind comentariul. In exemplul 2, care conține unele date experimentale comparative, este descrisă fabricarea unui catalizator care conține 310 p.p.m. în greutate potasiu, adăugat concomitent

cu argintul. Acest catalizator, când este folosit ca un catalizator de oxidare a etilenei, a fost găsit a fi inactiv, pentru producerea oxidului de etilenă.

Brevetele **US 4033903** și **4125480** descriu supunerea catalizatorilor, conținând argint, la o adiție posterioară a potasiului, rubidiului sau cesiului. Aparent, un astfel de tratament regenerează capacitatea catalizatorului și mărește selectivitatea la oxid de etilenă. Alt brevet indică că, adăugarea ulterioară de metal alcalin, ca de exemplu cesiu, dă rezultate echivalente, fie la preadiție, fie la adiția simultană, (**US 4066575**).

Brevetul **DE 2640540** descrie în exemplele sale un catalizator de argint, pentru producerea oxidului de etilenă, care conține, fie sodiu, fie potasiu, rubidiu, fie cesiu.

Cererea publicată a brevetului **JP 95213/75** descrie un procedeu pentru producerea oxidului de etilenă, folosind o compoziție de catalizator, cuprinzând argint, bariu, potasiu și cesiu în rapoarte atomice specificate. Tabelul 1 al acestei publicații totalizează datele eficienței, realizate cu diferite compoziții de catalizatori.

Brevetul**US 4039561** descrie un catalizator pentru prepararea oxidului de etilenă, care conține argint, staniu, antimoniu, taliu, potasiu, cesiu și oxigen, în rapoarte atomice specificate.

Brevetul **BE 854904** descrie catalizatorii de argint, conținând diferite amestecuri de sodiu și cesiu. Brevetul **GB 2002252** descrie, în tabelul 2, catalizatori de argint pe suport, conținând diferite amestecuri de cesiu și taliu, din care unii conțin, în mod adițional, potasiu sau antimoniu. Brevetul **US 4007135** descrie pe larg catalizatori de argint, pentru producerea de oxid de alchilenă, conținând argint "împreună cu o cantitate de promotor ,din cel puțin un promotor, ales dintre litiu, potasiu, sodiu, rubidiu, cesiu, cupru, aur, magneziu, zinc, cadmiu, stronțiu, calciu, niobiu, tantal, molibden, tungsten, crom, vanadiu și bariu". Brevetele **US 3844981** și **3962285** descriu catalizatori și procedee pentru epoxidarea olefinelor, în prezența unui component multimetalic. Catalizatorul descris în brevetul **US 3962285** conține o cantitate mică, dintr-unul sau mai multe metale, alese dintre paladiu, ruteniu, seleniu, fier și platin, cu o mai mare cantitate de argint. In brevetul **US 3844981**, este descris un catalizator preparat dintr-o sare a unui element din grupele a 7 b, 1 b sau grupa a 8-a a tabelului periodic al elementelelor. De preferință, sarea este aleasă dintre sărurile de aur, cupru, reniu, magneziu și fier. Cu toate că în brevet se consideră că aceste metale sunt în stare metalică, condițiile de oxidare, în timpul epoxidării, pot să se petreacă cu unul sau mai multe din aceste metale, de exemplu reniu, spre a forma oxicianuri conținând metalul respectiv.

In brevetul **US 2605239**, se folosește oxid de beriliu ca promotor. Alte metale promotoare sunt cupru, aluminiu, mangan, cobalt, fier, magneziu, aur, toriu, nichel, cesiu și zinc. Aceste metale promotoare trebuie să fie încorporate în catalizator, prin amestec mecanic sau coprecipitare. In brevetul european **0003642**, în tabelul 3, sunt prezentați catalizatori care conțin argint și amestecuri de potasiu și cesiu și catalizatori care conțin sodiu și cesiu.

In brevetul **BE 867045**, sunt descriși catalizatori cu argint, pe suport, care conțin o proporție eficientă de litiu și o cantitate substanțială mai mică de metal alcalin, ales dintre cesiu, rubidiu și/sau potasiu.

Brevetul **BE 867185** se referă la catalizatori cu argint, pe suport, pentru producerea oxidului de etilenă, care conțin o cantitate specifică de potasiu și cel puțin un alt metal alcalin, ales dintre rubidiu și cesiu.

Brevetul **GB 2043481** descrie folosirea unei combinații sinergice de cesiu și cel puțin un alt metal alcalin, în combinație cu argintul pe un suport inert. Acești catalizatori sunt superiori celor cunoscuți până în prezent. Astfel de catalizatori au fost folosiți pe larg în co-

merț. Compușii de metale alcaline sunt depuși pe suport printr-o varietate de modalități. Metalul alcalin poate fi depus pe suport sub formă de sare. In mod specific, se pot folosi sulfați ai metalelor alcaline.

Cererea de brevet european **85237** descrie un catalizator pentru obținerea oxidului de etilenă, în care introducerea promotorilor pe suport are loc prin "absorbție chimică" prin spălări cu alcool a cesiului și/sau rubidiului. Cererea de brevet **JP Kokai 56/105750**descrie catalizatori, pentru obținerea oxidului de etilenă conținând molibdat de cesiu sau wolframat de cesiu sau borat de cesiu. Catalizatorul are un suport de alumină, având un conținut de sodiu, de mai puțin de 0,07 % în greutate și în principal, constând din *alfa*-alumină, având o arie a suprafeței specifice de 1 la 5 m^2/g.

Purtătorul este impregnat cu o soluție de sare de argint, care se descompune, conținând un complex borurat de metal alcalin, complex de metal alcalin cu molibden și/sau complex de metal alcalin și wolfram. Brevetul **JP Kokai 57/21937** descrie catalizatori conținând taliu, în care taliu poate fi o sare, borat sau titanat.

Cererea de brevet europeană **247414**, publicată în 12 decembrie, 1987, descrie catalizatori conținând metale alcaline și/sau bariu, care poate fi furnizat ca săruri. Sărurile includ nitrați, sulfați și halogenuri. Brevetele **US 4761394** și **4766105** descriu catalizatori conținând un compus de reniu, de exemplu oxid de reniu, reniu cation sau anion renat sau perrenat. Un exemplu de catalizator poate conține oxalat de argint, hidroxid de cesiu, perrenat de amoniu și sulfat de amoniu. Acest catalizator este descris în brevetul **US 4761394**. Numeroase exemple de catalizatori de argint conținând cesiu, săruri de renat și copromotori, sunt prezentate în brevetul **US 4766105**. Experimentele 7...1; 7...2; 7...3; 7...4; 7...12 și 7...27, după cum sunt descrise în brevetul **US 4766105**, sunt prezentate mai jos.

Experiment	% Ag	Ca, p.p.m.	Re, p.p.m.	Alt component, p.p.m.	Inițial S_{40}, %	Inițial T_{40}, °C
7...1	14,3	236	0		80,0	242
7...2	13,9	360	186		80,6	241
7...3	14,2	438	372		81,9	248
7...4	13,3	405	186	$(NH_4)_2SO_4$,32(S)	83,1	259
7...12	13,5	328	186	$KMnO_4$,55(Mn)	80,8	242
7...27	14,3	293+7Li	186	$(NH_4)_2SO_4$,32S	82,4	245

T_{40} și S_{40} sunt definite în brevet și sunt eficiența și temperatura la o conversie a oxigenului de 40 %, care s-au determinat la circa 16 și 4 h. Din aceste date, rezultă următoarele: renatul pare să mărească eficiența, în special în prezența unor "copromotori", (anionul sulfat). Mai departe, când cantitatea de renat este mărită sau este folosit un copromotor, care mărește eficiența, temperatura necesară pentru conversia de 40 % oxigen ("T_{40}°C) se mărește. Prezența a 55 p.p.m. Mn sub formă de $KMnO_4$ în experimentul 7...12 pare să aibă puțin, dacă nu deloc, efect asupra S_{40} (selectivitatea la 40 mol % conversie oxigen) sau T_{40}.

Totuși, creșterea concomitentă a conversiei oxidului de etilenă cu temperatura poate conduce la pierderea activității catalizatorului. Instalațiile în care se produce oxid de etilenă sunt

proiectate astfel, încât să producă un echilibru între productivitate și eficiență. Catalizatori mai puțin activi sunt acei cu care se lucrează la temperaturi mai înalte, pentru a realiza o productivitate dorită. Totuși, un interval de temperatură mai ridicat a catalizatorului este limitat. In consecință, catalizatorii care au temperaturi inițiale înalte, pentru o rată de conversie înaltă, pot avea vieți utile mai scurte. Catalizatorul este nu numai o cheltuială mai mare, pentru propria instalație de oxid de etilen, dar instalația trebuie să fie închisă pentru perioadele de timp de descărcare a vehiculului catalizator și încărcarea noului catalizator la reactoarele tubulare tipice. De aceea, fără o viață utilă a catalizatorului, de exemplu de 2 ani și mai mult, beneficiul unei eficiențe îmbunătățite este repede pierdut în costurile de înlocuire a catalizatorului și timpul cât instalația stă închisă.

Sunt cunoscuți și catalizatori pe suport conținând argint, pentru producerea oxidului de etilenă, și săruri de cesiu ai oxianionilor, având greutatea atomică de 15 ... 83 și fiind cuprinși în grupele "3b" ... "7b" și / sau grupele "3a" la "7a" ale tabelului periodic al elementelor. Oxianionii pot fi sulfați, fosfați, manganați, titanați, tantalați, molibdați, vanadați, cromați, zirconat, polifosfați, tungstați, cerați.

Cererea de brevet **GB 2095242 A**, publicată la 29 septembrie 1982, descrie oxiclorurarea alcanilor în prezența unei compoziții catalitice solide, sub formă de particule, cuprinzând (1) argint metalic și/sau un compus al acestuia și (2) unul sau mai mulți compuși de mangan, cobalt sau nichel. Cererea de brevet **JP Kokai 57/136941**, publicată la 24 August 1982, descrie catalizatori pentru descompunerea ozonului. Catalizatorul pare să fie făcut prin adăugarea de 0,1...20 % în greutate argint și 1...20 % în greutate oxid de cobalt (calculat ca procent atomic de cobalt) la dioxidul de mangan. Imamura și alții în *Oxidation of Carbon Monoxide Catalized by Manganese-Silver Composite Oxides*, J. of Catalysis, vol. 109, pp. 198...205 (1988) și *Effect of Samarium on the Thermal Stability and Activity of the Mn/Ag Catalyst in the Oxidation* of Co, J. of Catalysis vol. 115, pp. 258...264 (1989) descriu catalizatori de argint-mangan pentru oxidarea catalitică a monoxidului de carbon. Brevetul **US 4800070** se referă la cataliza unui sistem nitrat-nitrit, pentru separarea oxigenului din gazele conținând oxigen, ca de exemplu din aer. Catalizatorul conține un oxid al unui metal de tranziție, ales din grupa constând din oxizi de mangan, ruteniu, reniu, osmiu, rodiu, iridiu și amestecuri ale acestora.

Diferitele metode cunoscute au ca scop să mărească activitatea și/sau stabilitatea catalizatorilor cu argint, pentru producerea oxidului de etilenă. Temperaturile înalte pot scurta viața catalizatorului astfel, încât acești catalizatori sunt neatractivi din punct de vedere economic și comercial.

Catalizatorul de argint, folosit la obținerea oxidului de alchilenă, prin epoxidarea alchilenei, conform invenției, elimină dezavantajele catalizatorilor cunoscuți, prin aceea că, conține argint metalic, depus pe un suport solid, refractar, inert, și un promotor pentru creșterea eficienței, care este un compus al unui metal alcalin, un metal alcalino-pământos sau un oxianion al unui element diferit de mangan și oxigen, ales dintre elementele grupelor 3_b până la 7_b și 3_a până la 7_a din tabelul periodic al elementelor și o cantitate suficientă, dintr-un compus de mangan, pentru a intensifica activitatea și/sau stabilitatea catalizatorului, în comparație cu un catalizator similar, dar care nu conține un compus de mangan, comparația menționată efectuându-se în condiții standard ale procedeului de obținere a oxidului de etilenă, în care catalizatorul menționat are un conținut de potasiu solubil mai mic de 25 p.p.m. în greutate față de greutatea totală a catalizatorului, cel puțin unul din promotorii catalizatorului fiind unul din anionii sulfat, fluorosulfat, un oxianion de cesiu sau molibden.

Catalizatorul conform invenției prezintă avantajul unei activități, eficiențe și stabilități superioare catalizatorilor cunoscuți.

Se dau, în continuare, o serie de date, cu privire la obiectul invenției. Astfel, catalizatorii, care conțin un compus de mangan, au o activitate eficientă și stabilitate superioară față de alți catalizatori, care nu conțin mangan, dar care sunt exploatați în aceleași condiții.

Compusul de mangan este prezent într-o cantitate de cel puțin 20 sau 60 până la 70...1000 de preferință 80...500 p.p.m. în greutate, calculat la greutatea manganului, bazat pe greutatea totală a catalizatorului. Cantitatea de mangan, care contribuie la mărirea activității și/sau eficienței și/sau stabilității, variază în general după natura și cantitatea altor compuși, prezenți în catalizator.

Când activitatea catalizatorului este mărită, temperatura necesară, pentru a produce, în condițiile date, mărirea concentrației în oxid de alchilenă prin stratul de catalizator este redusă. Stabilitatea unui catalizator poate fi privită din punct de vedere al eficienței vitezei de măsurare și activitatea vitezei de maturare. Intr-un catalizator mai stabil, eficiența vitezei de maturare și/sau activitatea vitezei de maturare este mai mică decât într-un catalizator mai puțin stabil.

Termenul de compus se referă la combinația unui element sub formă de particule, cu unul sau mai multe elemente diferite, prin legături ionice și/sau covalente și/sau cordinative. Termenul de legătură ionică se referă la o jumătate încărcată chimic, pe cale electrică, care este" cation pozitiv" și la un anion negativ. Termenul oxianionic sau oxianion se referă la o jumătate încărcată negativ conținând cel puțin un atom de oxigen în combinație cu alt element. Un oxianion este astfel un anion conținând oxigen. Ionii cu sarcini electrice diferite sunt combinați între ei.

Catalizatorul conține de preferință cel puțin un alt promotor, într-o cantitate suficientă pentru a-i mări eficiența în comparație cu un catalizator asemănător, dar care nu conține promotor. Adesea promotorii cuprind un compus al unui element altul, decât manganul, care este ales din grupele 1_a și/sau 2_a și/sau din grupele 3_b..7_b sau 3_a la 7_b ale tabelului periodic. Promotorii preferați sunt oxianionii elementelor, altele decât oxigenul, având o greutate moleculară de 5...83 din grupele 3_b...7_a ale tabelului periodic. De preferință, promotorii sunt unul sau mai mulți oxianioni ai azotului, sulfului, tantalului, molibdenului, tungstenului sau reniului. Mulți din acești promotori măresc eficiența și reduc activitatea catalizatorilor. Catalizatorii conțin combinații sulfat, cu unul sau mai mulți oxianioni ai elementelor din grupele 3_b...7_b, ca de exemplu molibden și reniu, adesea cu activități semnificativ mărite, datorită prezenței compusului de magneziu.

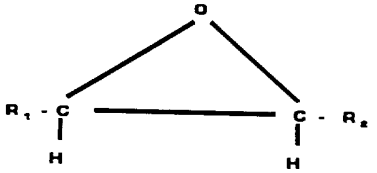
Intr-un alt aspect preferat al invenției, catalizatorii conțin un compus de reniu, care poate fi sub formă de cation sau anion, de exemplu renat.

Epoxidarea alchenei, conform invenției, are loc în prezența unui gaz, conținând oxigen și constă în contactarea alchenei cu catalizatorul, în condiții de epoxidare, în prezența cel puțin a unui reactant gazos, care mărește eficiența și a unei perechi de reacție, pe jumătate redox. Catalizatorul conține ca promotor o cantitate care mărește eficiența, din cel puțin o sare a unei perechi de reacție, pe jumătate redox. Intr-un alt aspect preferat al invenției, catalizatorul conține un nitrat al unui metal alcalin, în special nitrat de de potasiu, și/sau de rubidiu, în cantități mai mari de 400...500 p.p.m. în greutate, calculat la greutatea potasiului. Conform acestui aspect al invenției, un compus care conține azot și oxigen, de exemplu oxid de azot, dioxid de azot, oxid nitros, poate fi introdus în zona de reacție, care conține catalizatorul ca un promotor, pentru a mări cel puțin una din performanțele catalizatorului (activitate, eficiența și stabilitatea).

Catalizatorul conține mai puțin de

50 p.p.m. în greutate, preferabil mai puțin de 25 p.p.m. în greutate, potasiu solubil. La aceste concentrații scăzute ale potasiului, efectul prezenței compusului de mangan poate, în unele cazuri, să fie pronunțat.

Oxizii de alchilenă, obținuți folosind catalizatorul conform invenției, sunt caracterizați prin formula structurală:



în care R_1 și R_2 sunt alchil inferior, de exemplu metil sau etil, de preferință hidrogen. De preferință, oxidul de alchilen este oxid de etilenă. Oxizii de etilenă sunt obținuți din alchena corespunzătoare, adică $R_1 - HC = CHR_2$. Pentru ușurința înțelegerii, explicațiile următoare se referă la oxidul de etilenă și etilenă.

Catalizatorul conform invenției este caracterizat prin prezența unei cantități suficiente, din cel puțin un compus de mangan, pentru a mări activitatea și/sau eficiența și/sau stabilitatea catalizatorului, în comparație cu un catalizator asemănător, care nu conține mangan.

Procedeul pentru obținerea oxidului de etilenă, conform invenției, se desfășoară în condiții standard, care implică folosirea unei autoclave standard, prevăzută cu mijloace de agitare și cu mijloace de reciclare completă a gazului, care este dioxid de carbon. Autoclava se alimentează cu etilenă, oxigen și inhibitor al fazei gazoase. Procedeul de obținere a oxidului de etilenă poate fi condus în două variante: într-o variantă, în care în calitate de agent de oxidare se folosește oxigenul din aer și într-o altă variantă, în care se folosește oxigenul molecular ca atare. Eficiența obținută este diferită. Astfel, în cazurile în care se folosește ca sursă de oxigen, aerul, cantitățile de oxigen sunt mai mici, iar eficiența obținerii oxidului de etilenă este cu 2...4 procente mai mică decât atunci când se utilizează oxigenul molecular.

Condițiile folosite, când gazul din reactor conține la ieșire 1 % moli oxid de etilenă, iar catalizatorul conține o pereche de săruri, în care o jumătate are o acțiune redox, sunt următoarele:

Component	Procesul cu aer Condiții Mol %	Procesul cu oxigen Condiții Mol %
Oxigen	6,0	8,0
Etilen	8,0	30
Etan	0,5	0,5
Carbon dioxid	6,5	6,5
Nitrogen	Balanța gazului	Balanța gazului
P.p.m. clorură de etil (sau 1/2 cantitate când se folosește diclorura de etilenă)	Optim pentru eficiență	Optim pentru eficiență
D-16153-1 p.p.m. membru gazos din perechea de reacție pe 1/2 (când necesită catalizator)	Optim pentru eficiență	Optim pentru eficiență

Presiunea este menținută constantă la 19,25 kgf/cm^2, iar viteza este menținută la 0,63 m^3/h, la o temperatură de 0°C și la o presiune de 1 at. Concentrația la ieșire a oxidului de etilen este menținută la 1,0 % prin ajustarea temperaturii de reacție. Astfel, temperatura (°C) și eficiența catalizatorului sunt factori care dau performanțele catalizatorului.

Condițiile folosite la testarea catalizatorului sunt următoarele:

1. - 80 cm^3 de catalizator este încărcat într-o autoclavă prevăzută cu agitator. Se notează greutatea catalizatorului;

2. - autoclava este încălzită la temperatura de reacție într-un curent de azot introdus cu o viteză de 0,56 m^3/h. Curentul de azot este apoi întrerupt și curentul de alimentare este introdus în reactor. Viteza totală de ieșire este ajustată la 0,63 m^3/h. Temperatura este ajustată astfel încât concentrația oxidului de etilenă, în gazul care iese, să fie de aproximativ 1,0 %;

3. - concentrația oxidului, care iese, este controlată în următoarele 4...6 zile, pentru a fi sigur că catalizatorul a atins stadiul de vârf, în ceea ce privește performanța. Temperatura este în mod periodic ajustată, pentru a realiza 1 % oxid la ieșire. Se obține astfel selectivitatea catalizatorului la oxid de etilenă.

Eroarea standard a unui test unic, raportată la eficiența catalizatorului, este de 0,7 % unități de eficiență. Eroarea standard a activității catalizatorului, în conformitate cu procedura descrisă mai sus, este de 1,2°C.

Cantitatea compusului de mangan este în general suficientă pentru a produce o mărire a activității în condițiile standard ale procesului de obținere a oxidului de etilenă.

Totuși, ca agent de oxidare, se preferă oxigenul molecular. Pentru determinarea creșterii activității, procedeul și catalizatorul trebuie să fie în condiții standard constante. In unele cazuri, catalizatorul activează o perioadă de timp, mai mare de o săptămână sau chiar mai mult, înainte ca să atingă maximum activității inițiale. Așadar, activitatea este de obicei determinată după ce catalizatorul a lucrat cel puțin 24 h, preferabil 120...170 h.

Cantitatea optimă de compus de mangan poate varia cu conținutul de argint, cantitățile și tipurile de promotori prezenți și în funcție de proprietățile chimice și fizice ale suportului. Compusul de mangan este adesea prezent într-o cantitate de cel puțin 60 p.p.m. greutate (părți per milion în greutate) calculat ca greutate de mangan. Dacă se folosește prea mult compus de mangan, performanța catalizatorului, de exemplu eficiența și/sau activitatea pot suferi. Dacă compusul de mangan prezent este prea puțin, este posibil ca performanța catalizatorului să sufere. In unele cazuri, este de dorit să varieze cantitățile altor compuși, de exemplu argintul sau alți promotori, pentru a realiza combinații optime, privind efectele și performanțele catalitice. De obicei, cantitatea de compus de mangan este cuprinsă în intervalul de 70...1000, de preferință 80...5000 p.p.m. greutate, calculat ca greutate a manganului.

Compusul de mangan poate fi furnizat sub diferite forme, de exemplu ca un compus covalent, dioxidul de mangan, ca un cation sau ca un anion, anion manganat. Felul manganului, care furnizează activitate și/sau stabilitate mărită, nu este sigur, el constă în compusul adăugat ca atare sau este generat în timpul preparării catalizatorului sau în timpul folosirii acestuia. In general, rezultate mai bune sunt obținute dacă compusul de mangan este adăugat la catalizator sub formă de permanganat (MnO_2^-). Manganul poate fi folosit sub formă de ion manganat (MnO_4^-) sau ca un cation ($Mn(NO_3)_2$), dar în aceste cazuri, este necesară o oarecare activare în timp. Diferiții compuși de mangan adăugați pot să aibă o concentrație optimă diferită, pentru a realiza rezultatele dorite. Adesea, manganul din compusul manganic se află în treptele de oxidare de +2, +3, +4 și/sau +7, de preferință +3, +4, și/sau +7.

Compușii de mangan utilizați includ: acetat de mangan, sulfat de amoniu mangan, citrat de mangan, ditionat de mangan, oxacetat de mangan, nitrat de mangan, sulfat de mangan și anion manganat, de exemplu anionul permanganat, anionul manganat. Sub forma unui anion, compusul de mangan poate fi furnizat ca acid sau în modul cel mai frecvent, ca o sare, de exemplu săruri de metale alcaline sau alcalino-pământoase; litiu, sodiu, potasiu, rubidiu, cesiu, beriliu, mangan, calciu, stronțiu, bariu. Amestecuri de compuși de manganat pot fi de asemenea folosiți. Pentru a obține performanțe optime, trebuie avuți în vedere o serie de factori. Factorii luați în considerare în mod frecvent includ (i) natura suportului, (ii) cantitatea de argint, pe sau în suport, (iii), compușii și cantitățile acestora, în sau pe suport; (iv) impuritățile sau contaminanții furnizați odată cu argintul sau cu alți compuși, (v) procedeul de obținere a catalizatorului și (vi) condițiile sub care catalizatorul este folosit pentru a produce oxid de etilenă. La evaluarea performanțelor unui catalizator, trebuie avută în vedere o valoare de bază. In cadrul acestei invenții, valoarea de bază, care trebuie luată în considerare, poate fi cantitatea de argint sau o combinație a cantității de argint cu natura suportului. In cele mai multe cazuri, ultima combinație reprezintă valoarea de bază. Fiindcă valoarea de bază cuprinde cel puțin două valori, pentru performanța catalizatorului, este evident că, corelațiile între astfel de combinații și alți factori pot fi destul de complexe.

Performanțele catalizatorului depind într-o măsură foarte mare de tehnologia de obținere a acestuia.

Concentrația argintului în catalizatorul finit variază de la 2...45 sau mai mult, adesea de la 2 la 40 sau mai mult, procente în greutate, un interval comercial preferat fiind cel cuprins între 6...35 % în greutate argint. Concentrații inferioare de argint sunt preferate din punct de vedere economic. Concentrația optimă a argintului, pentru un catalizator special, este dependentă de factorii economici și de caracteristicile catalizatorului, ca de exemplu, eficiența, cantitatea de catalizator care acționează și temperatura de reacție.

Particulele mici de argint de pe catalizatorul finit și /sau pe catalizatorul folosit pot fi dispuse sub o formă unghiulară sau neregulată, adesea paralelipipedică, chiar cubică, opusă în general formei sferice sau hemisferice pe care o au catalizatorii descriși în brevetul **US 3702259**. Particulele au adesea o dimensiune mai mare 0,2, adesea mai puțin de 0,1 μ.

Suportul sau purtătorul folosit în acești catalizatori este ales dintr-un număr mare de materiale suport sau purtătoare refractare poroase, care sunt considerate relativ inerte în prezența materiilor prime de la epoxidarea etilenei și a condițiilor de reacție. Aceste materiale sunt cunoscute și pot fi de origine naturală sau sintetică și au de preferință o structură macroporoasă. Compoziția chimică a purtătorului nu este strict critică. Purtătorii pot fi compuși din *alfa*-alumină, carbură de siliciu, bioxid de siliciu, oxizi de zirconiu, magneziu și diferite argile. Suporturile preferate sunt alumina *alfa*, sub formă de particule, adesea legate împreună printr-un agent de legătură, cu o foarte mare puritate, adică cel puțin 98 % în greutate *alfa*-alumină (restul putând fi silicea, oxizi de metale alcaline, de exemplu oxid de sodiu) și cantități în urme de alte metale conținând și/sau aditivi și impurități, nemetalice; sau pot fi de puritate inferioară, adică 80 % în greutate *alfa*-aluminiu, restul fiind un amestec de dioxid de siliciu, diferiți oxizi metalici, oxizi de alcalino-pământoase, oxizi de fier, și alt metal, și oxizi nemetalici. Purtătorii sunt inerți față de catalizator și condițiile de reacție.

In cazul suporturilor conținând *alfa*-alumină, preferința este dată acelora care au aria suprafeței specifice, măsurată prin metoda BET, de 0,03 la 10 m^2/g, preferabil de 0,05 la 5, mai preferabil de 0,1 la 3 m^2/g și un volum al porilor, măsurat prin tehnici convenționale de absorbție a apei de 0,1 la

0,85 cm^3/g în volum. Metoda BET pentru determinarea ariei suprafeței este descrisă în detaliu în Brauner, S. Emmet, P și Teller, E. Y. Am. Chem. Soc. 60, pp. 309...16 (1938). Anumite tipuri de suporturi, conținând *alfa*-alumină, au diametrul porilor relativ uniform și sunt mai complet caracterizate, având (1) aria suprafeței specifice BET de 0,1 la 3,0 m^2/g, preferabil 0,1 la 2,0 m^2/g, și (2) volumele porilor de 0,10 la 0,85 cm^3/g, preferabil de 0,25 la 0,75 cm^3/g. Diametrele medii ale porilor, pentru purtătorii descriși mai sus, fiind în intervalul de 0,01 la 100 μ, intervalul preferat fiind de la 0,5 la 50 μ. Purtătorii pot avea distribuirea porilor monomodală, bimodală sau multimodală. Proprietățile tipice ale unor suporturi, găsite în literatură, sunt arătate în tabelul 1.

Tabelul 1

Purtător	A	B	C	D	E	F
BET aria suprafeței m^2/g[a]	0,21 0,26 100% 20 bis	0,42 0,36 97 % 15	0,42 0,41 Avg. 21 Rd.15...30	0,48 0,49 90 % 14	0,57 0,44 90 % 15	2,06 0,65 No Data
Volum tot.por.Hg,cc/g/[c]	0,26	0,42	0,42	0,46	0,42	0,65
Diametru mediu, por Hg, Å[c]	620	560	640	550	770	1000
Diametru mediu, por Hg, μ [c, e]	3,7	2,7	3,4	3,4	2,4	2,4
Procent volum pori în pori	90,0%	88,5%	89,5%	89,1 %	91,5%	94,1%
Mai mare decât 350 Å[c]						
Procent volum pori în pori	87,0%	82,5%	83,4%	82,3 %	83,5%	61,0%
Mai mare decât 1 μ[c]						
% Wt.*Alfa*-alumină diluată cu apă p.p.m.g	99,5	98	98,5	98,5	98	70...75
Na, diluat cu apă p.p.m.g	12	53	21	24	18	No-data
Na diluat cu acid p.p.m.g	40	96	87	51	45	No-data
K diluat cu apă p.p.m.g	5	22	21	22	10	No-data
Fe diluat cu acid p.p.m.g	2	5	No Data	1	5	No-data
% greutate SiO_2	5	2	1,5	15	2	25...30

(a) Metoda Braunaer, Emmet și Teller;
(c) Determinată prin imersie în mercur la 3,85 hgf/cm^2;
(e) Diamentrul mediu al porilor care reprezintă 50 % din totalul porilor.

Suportul sau purtătorul folosit este de preferință format din particule, ciopliturl, bucăți, pelete, inele, sfere, de mărimi adecvate reactorului folosit. Reactoarele comerciale convenționale, cu pat fix, folosite pentru obținerea oxidului de etilenă, sunt formate din mai multe tuburi paralele, alungite, umplute cu catalizator. In astfel de reactoare, este de dorit să se folosească un suport format din sfere, pelete, inele, tablete, având diametrele de 2,54...20,32 mm.

Performanțele catalizatorului depind de proprietățile sale fizico-chimice, adică de suprafața sa specifică, porozitatea și volumul porilor.

Catalizatorul conform invenției conține, pe lângă compusul cu mangan, cel puțin un alt promotor sau agent de modificare, pentru îmbunătățirea performanțelor sale, adică pentru reducerea arderii oxidului de etilenă, îmbunătățirea eficienței și a activității.

Promotorii sunt promotori cationici, de exemplu metale alcaline și alcalino-pământoase și promotori anionici. Oxizii de metale alcaline sau MeO_3, cu toate că nu sunt ionici, se pot converti la compuși ionici, de exemplu în timpul preparării catalizatorului sau la folosire. Indiferent de conversia la care ei sunt supuși, acești compuși sunt definiți ca specie de cationi sau anioni, de exemplu metal alcalin sau molibdat. In mod frecvent, catalizatorul conține metal alcalin și/sau metal alcalino-pământos ca promotor cationic. Ca exemple de metale alcaline și/sau alcalino-pământoase sunt litiu, sodiu, potasiu, rubidiu, cesiu, beriliu, magneziu, calciu, stronțiu și bariu. Alți promotori cationici includ ioni de metale din grupa 3 b, scandiu, ytriu, lantan și metale din seria lantanidelor. In unele cazuri, promotorul conține un amestec de cationi, de exemplu cesiu și cel puțin un alt metal alcalin, obținându-se efecte sinergice de îmbunătățire a eficienței. Promotorul cationic furnizează numărul de ioni unui compus anionic, manganat. Sărurile de cesiu, singure, sau în combinație cu alte săruri, sunt adesea folosite.

In multe cazuri, catalizatorul conține o sare sau sărurile a cel puțin unui oxianion al unui element (altul decât oxigenul), având un număr atomic de 5...83 din grupele 3 b la 7 b sau grupele 3 a la 7 a inclusiv, din tabelul periodic al elementelor. In unele cazuri, s-a găsit potrivit să se adauge mai mult anion decât este necesar, pentru asocierea cu metalul alcalin total sau cu metalul alcalino-pământos, din catalizator. Anionul adițional poate fi adăugat sub formă de acid, sare de amoniu, o sare aminică. O porțiune de metal alcalin și/sau alcalino-pământos poate fi adăugată ca o sare acidă, de exemplu sulfat acid de cesiu.

Concentrația sării (sărurilor) (inclusiv a altor săruri de metale alcaline și de metale alcalino-pământoase) în catalizatorul final nu este critică și poate varia într-un interval larg. Concentrația optimă de sare, pentru un catalizator, depinde de caracteristicile acestuia și influențează performanțele sale.

Concentrația sării (calculată în greutatea cationului, de exemplu cesiu), în catalizatorul final, poate varia de la 0,0005 la 1,0 % în greutate. Cantitatea preferată de promotor cationic depus sau prezent pe suprafața purtătorului sau în catalizator, în general, se află între 10 și 4000 de preferință 15 și 3000, preferabil între 20 și 2500 p.p.m. din greutatea cationului calculat la suportul total. Cantități între 50 și 2000 p.p.m. sunt mai puțin preferabile. Când cesiul este folosit în amestec cu alți cationi, cantitatea de sare de cesiu față de alte săruri de metale alcaline și alcalino-pământoase, nu este strictă. Concentrația de sare față de alte săruri poate varia de la 0,0001 : 1 la 10,000 : 1, preferabil de la 0,001 : 1 la 1,000 : 1. Preferabil, cesiu cuprinde, cel puțin 10, preferabil 20 la 100, procente în greutate de metal alcalin, total adăugat și metal alcalino-pământos în catalizatorul finit.

In unele variante de realizare preferate ale invenției, cantitatea de cation solubil de potasiu, determinată prin solubilizare în acid mineral, în special în acid azotic, într-o concentrație de 10 procente la volum, la o temperatură de 90°C, timp de o oră, urmată de spălarea cu apă distilată, este mai mică de 50 preferabil mai mică de 25, de exemplu 0 la 25 p.p.m. raportată la greutatea catalizatorului. In unele cazuri, concentrația scăzută de potasiu solubil, în combinație cu compusul de mangan, realizează o îmbunătățire mai mare a activității și/sau stabilității catalizatorului. De asemenea, în multe cazuri, variantele preferate ale catalizatorilor, conform invenției, conțin mai puțin de 100, de exemplu mai puțin de 500 p.p.m. în greutate cation de sodiu solubil.

Tipurile de promotori anionici sau agenți de modificare, folosiți în catalizatori, conform invenției, sunt următorii oxianioni; sulfat SO^{-2}, fosfați PO^{-3}, titanați TiO_3, tantalați $Ta_2O_6^{-2}$, molibdați MoO_4^{-2}, vanadați $V_2O_4^{-2}$, cromați CrO_4^{-6}, zirconați Zr_3^{-2}, polifosfați, nitrați, clorați, bromați, silicați, carbonați, wolframați, tiosulfați, cerați. Ionii de halogenuri pot fi de asemenea prezenți ca anioni și includ fluorura, clorura, bromura și iodura.

Este binecunoscut că, mulți anioni pot exista, în una sau mai multe forme, de exemplu ortovanadat și metavanadat, și diferiți oxianioni de molibdat, astfel ca MoO_4^{-2}; $Mo_2O_7^{-2}$. Oxianionii pot de asemenea să conțină metale amestecate, incluzând structuri polioxianionice. De exemplu, manganul și molibdenul pot forma un oxianion metalic prin amestecare. Și alte metale, dacă sunt furnizate în formă anionică, cationică, elementară sau covalentă pot intra în structuri anionice.

Un oxianion sau un precursor la un oxianion poate fi folosit în soluțiile cu care se impregnează suportul catalitic sau aceștia pot fi convertiți în timpul preparării catalizatorului la alte forme. Când se folosește un element, acesta poate fi convertit la o formă cationică sau covalentă. De preferință, elementul este asociat cu oxigen, adică este un oxianion, un oxid covalent sau are un anion conținând oxigen. In multe cazuri, tehnicile analitice nu sunt suficiente, pentru a identifica cu precizie speciile prezente.

Un promotor anionic preferat include sulfați și oxianioni de reniu, molibden, tungsten și/sau crom. Exemple de anioni cu sulf, care pot fi utilizați, includ sulfatul, sulfitul, bisulfitul, bisulfatul, sulfonatul, parsulfatul, tiosulfatul, ditionatul, ditionitul, halosulfatul, de exemplu fluorsulfatul. Compușii preferați sunt sulfați de metale alcaline. Exemple de anioni de molibden, tungsten și crom, potriviți pentru aplicare, includ molibdat, dimolibdat, paramolibdat, alți *izo* și heteromolibdați, wolframat, parawolframat, metawolframat, alți *izo* și heteropoliwolframați. Preferați sunt sulfații, molibdații, wolframații și cromații.

Când catalizatorul conține reniu, compusul de reniu poate fi furnizat sub diferite forme, de exemplu ca metal, ca un compus covalent ca un cation sau ca un anion. Compusul de reniu care contribuie la mărirea eficienței și/sau activității nu este anumit, el poate fi adăugat sau generat în timpul preparării catalizatorului sau în timpul folosirii acestuia. Exemple de compuși de reniu includ săruri de reniu, oxihalogenurile de reniu, renații, perrenații, oxizii și acizii de reniu. Perrenații de metale alcaline, perrenații de metale alcalinopământoase, perrenații de argint, alți perrenați și heptoxidul de reniu pot fi de asemenea utilizați în mod potrivit. Heptoxidul de reniu Re_2O_7, când se dizolvă în apă, hidrolizează la acid, $HReO_4$, sau perrenat de hidrogen. Astfel, pentru scopul acestei descrieri, heptoxidul de reniu poate fi considerat a fi un perrenat, adică ReO_4.

Cantitatea de promotor anionic, poate varia de la 0,0005 la 2 procente greutate, preferabil de la 0,001 la 0,5 procente greutate, calculat față de greutatea totală a catalizatorului. Când se folosește compusul de reniu, este furnizat într-o cantitate de cel puțin 1, sau cel puțin 5, de exemplu 10 la 2000,

de 10...20 și 1000 p.p.m. greutate, calculat ca greutate de reniu, la greutatea totală a catalizatorului.

Catalizatorul conform invenției poate fi folosit în procesele de epoxidare, în care cel puțin un membru gazos dintr-o reacție pe jumătate redox este prezent.

Termenul pereche de reacții pe jumătate redox se referă la perechile de atomi, molecule ioni sau amestecuri ale acestora, care au o acțiune oxidantă sau reducătoare pe jumătate asupra reacției în care se folosesc. Cationul preferat este potasiu. Sodiul, rubidiul și cesiul pot fi de asemenea folosiți. Anionii preferați sunt nitratul, nitritul și alți anioni care formează anionul nitrat în condiții de epoxidare. Săruri preferate sunt KNO_3 și KNO_2, KNO_3 fiind mai preferat.

Sarea unui membru a unei perechi de reacție, pe jumătate redox, este adăugată într-o cantitate suficientă, pentru a mări eficiența reacției de epoxidare. Cantitatea variază în funcție de mediul gazos folosit și concentrația acestuia, concentrația altor compuși în fază gazoasă, cantitatea de argint conținută în catalizator, aria suprafeței suportului, condițiile procedeului, de exemplu viteza, temperatura și morfologia suportului. Totuși, un interval potrivit al concentrației sării adăugate, pentru mărirea eficienței, calculat ca, cation este de 0,01 la 5 %, de preferință de 0,02 la 3 % în greutate raport la greutatea totală de catalizator. De preferință, sarea este adăugată într-o cantitate de 0,03 la 2 procente în greutate.

Promotorii cationic sau anionic sunt furnizați într-o cantitate promotoare. Termenul "cantitate promotoare" a unui component al catalizatorului se referă la cantitatea unui compus, care lucrează în mod efectiv, pentru a îmbunătăți proprietățile catalitice ale catalizatorului, când acesta se compară cu un catalizator care nu conține acest component. Proprietățile, care pot fi îmbunătățite, sunt rezistente la reciclare, selectivitatea, activitatea, conversia, stabilitatea și randamentul. Promotorul poate mări eficiența, dar descrește activitatea unui catalizator exploatat la obținerea oxidului de etilenă, în condiții standard. Proprietățile catalitice diferite pot fi îmbunătățite în condiții de operare diferită.

Efectul promotorilor poate fi afectat de un număr de variabile, ca de exemplu condițiile de reacție, tehnicile de preparare a catalizatorului, aria suprafeței și structura porilor și proprietățile chimice ale suprafeței suportului, conținutul în argint și co-promotor al catalizatorului, prezența altor cationi și prezența anionilor pe catalizator. Prezența altor activatori, stabilizatori, promotori, agenți de mărire sau alți amelioratori ai catalizatorului pot afecta de asemenea efectele promotorilor.

Pot fi folosite o varietate de procedee, pentru prepararea catalizatorilor, în conformitate cu prezenta invenție. Procedeul preferat cuprinde: (1) impregnarea purtătorului poros cu o soluție cuprinzând un solvent sau un agent de solubilizare, complex de argint într-o cantitate suficientă pentru a se depune pe purtător cantitatea dorită de argint și "promotorii mai sus-menționați anionici și/sau cationici și (2) tratarea suportului impregnat pentru a converti sarea de argint la argint metalic și a efectua depunerea argintului și promotorilor anionici și/sau cationici pe suprafețele exterioare și interioare ale suportului. Pentru realizarea repetării, la folosirea și refolosirea soluțiilor de impregnare, purtătorul trebuie să nu conțină cantități nedorite de ioni, care sunt solubili în soluția de impregnare și/sau care nu reacționează cu promotorul din catalizator, care se produce la prepararea sau la folosirea catalizatorului. Dacă purtătorul conține astfel de ioni, ionii trebuie în general să fie îndepărtați prin solubilizarea acestora. Depunerile de argint și promotor sunt în general realizate prin încălzirea purtătorului la temperaturi ridicate, pentru a evapora lichidul din suport și pentru a efectua depunerea argintului și promotorilor pe suprafețele din interiorul și exteriorul purtătorului. Impregnarea purtătorului este tehnica preferată pentru

depunerea argintului, datorită faptului că utilizează argintul mult mai eficient decât procedeele de acoperire, ultima fiind în general incapabilă de a efectua o depunere substanțială de argint pe suprafața interioară a purtătorului. In plus, catalizatorii acoperiți sunt mai susceptibili să piardă argint la abraziunea mecanică.

Secvența de impregnare sau de depunere pe suprafețele purtătorului ale argintului și promotorilor este facultativă. Astfel, impregnarea și depunerea argintului și sărurilor poate fi efectuată concomitent sau succesiv, adică promotorii pot fi depozitați înainte, în timpul sau după adăugarea argintului la purtător. Promotorii pot fi depuși împreună sau pe rând. De exemplu, una sau mai multe săruri pot fi depuse mai întâi, urmată de depunerea concomitentă sau următoare a argintului și adițional a altor săruri.

Impregnarea suportului catalitic este efectuată, folosind una sau mai multe soluții conținând argint și promotori. Pentru depunerea următoare impregnării, purtătorul este încălzit sau tratat chimic, pentru a reduce compusul de argint, la argint metalic, apoi se depun celelalte săruri pe suprafețele catalizatorului.

Pentru depunerea ulterioară, purtătorul este inițial impregnat cu argint sau promotor și apoi încălzit sau tratat chimic, după cum s-a descris mai sus. Aceasta este urmată de o a doua fază de impregnare și un tratament corespunzător chimic sau prin încălzire, pentru a produce catalizatorul final conținând argint și promotori.

La fabricarea catalizatorilor, conform invenției, unii promotori ca sărurile de metale alcaline sau alcalino-pământoase care au temperaturi ridicate de topire, când se depun pe suportul cu compus de argint și se supun încălzirii, spre a converti compusul de argint la argint metalic, sărurile pot rămâne neschimbate. Se întâmplă ca sărurile metalelor alcaline sau alcalino-pământoase, având o stare de oxidare nestabilă să treacă într-o treaptă de oxidare stabilă, de exemplu sulfiți sau sulfați. Dacă de exemplu, metalul alcalin sau metalul alcalino-pământos este depus ca hidroxid sau carbonat, poate fi transformat în prezență de amine, care pot fi folosite la impregnarea catalizatorului, la o sare diferită ca formă (nitrat) în timpul fazei de încălzire (prăjire), în funcție de condițiile de prăjire.

Soluția de argint, folosită pentru a impregna purtătorul, este formată dintr-un compus de argint într-un solvent de complexare sau solubilizare. Compusul de argint sub formă de particule folosit poate fi ales, de exemplu dintre mai mulți complecși de argint, nitrat, oxid de argint sau carboxilat de argint, astfel ca acetatul, oxalatul, citratul, ftalatul, lactatul, propionatul, butiolatul și săruri acide ale acizilor agrași. Se preferă oxidul de argint complexat cu amine.

O mare varietate de solvenți sau agenți de complexare solubilizare poate fi folosită pentru o solubilizare a argintului la concentrația dorită în mediul de impregnare. Printre cei potriviți pentru acest scop sunt acidul lactic (**US 2477436** și **3501417**); amoniacul (**US 2463228**); alcooli, ca etilen glicolul (**US 2825701** și **3563914**); amine și amestecuri apoase de amine (**US 2459896**; **3563914**; **3215750**; **3702259**; **4097414**; **4374260**; **4321206**).

Intr-un procedeu preferat, în special pentru fabricarea catalizatorilor cu conținut ridicat de argint, sunt necesare două sau mai multe impregnări succesive ale argintului, cu sau fără promotori, fiecare dintre aceste impregnări fiind urmată de prăjire sau alte proceduri, pentru a face argintul insolubil. In mod avantajos, suportul are un volum al porilor și o arie a suprafeței mari, dacă se folosesc încărcături mari de argint.

După impregnarea purtătorului catalizatorului, cu argint și promotor, particulele de purtător impregnate sunt separate de orice soluție neabsorbită, care rămâne. Aceasta este în mod convenabil realizată prin drenarea exce-

sului care impregnează mediul sau, alternativ prin folosirea tehnicilor de separare, filtrarea sau centrifugarea. Purtătorul impregnat este apoi în general tratat prin încălzire (prăjit), pentru a efectua descompunerea și reducerea compusului metalic cu argint (complecși în cele mai multe cazuri) la argint metalic și depunerea sărurilor de metale alcaline sau alcalino-pământoase. Astfel, prăjirea poate fi realizată la o temperatură de 100 la 900°C, de preferință de la 200 la 700°C, pentru o perioadă de timp suficientă, pentru a converti în mod substanțial orice sare de argint la argint metalic. In general, temperaturile mai ridicate, reduc perioada de reducere necesară. De exemplu, la o temperatură de 400 la 900°C, reducerea poate fi realizată în circa 1 la 5 min. Incălzirea, pentru tratarea termică a suportului impregnat (**US 3563914**), poate fi efectuată pe o perioadă mai mică decât prăjirea. Brevetul **US 3702259** recomandă încălzirea de la 2 la 8 h, la o temperatură de la 100 la 375°C, pentru a reduce sarea de argint a catalizatorului, brevetul **US 3962136** sugerează 1/2 până la 8 h, pentru același interval de temperatură. Important este numai ca timpul de reducere să fie corelat cu temperatura astfel, încât să fie realizată complet reducerea sării de argint la metal. Este de dorit un program de încălzire continuu sau pe faze, pentru acest scop. Prăjirea continuă a catalizatorului, pentru o perioadă scurtă de timp, nu mai mult de 1/2 h, este de preferat și poate fi făcută eficient la fabricarea catalizatorilor, conform invenției.

Tratamentul prin căldură este realizat de preferință în aer, dar o atmosferă de azot de bioxid de carbon poate fi de asemenea folosită. Tratamentul termic poate fi efectuat într-o atmosferă statică sau de curgere a gazelor în care să se efectueze reducerea, dar o atmosferă de curgere este preferată.

O condiție importantă la fabricarea catalizatorului conform invenției este eliminarea folosirii soluțiilor puternic acide sau bazice, care atacă suportul și a impurităților care pot otrăvi catalizatorul. Folosirea sărurilor, conform invenției, cuplată cu suporturi de înaltă puritate, permite să se folosească temperaturi mai scăzute și timp de rezistență scurt.

Mărimea particulelor de argint metalic, depus pe suport, depinde de procedeul de preparare a catalizatorului. Solventul și/sau agentul de complexare, compusul de argint, condițiile tratamentului termic și natura suportului catalizatorului pot afecta, în diferite grade, mărimea intervalului particulelor care rezultă, și care sunt vizibile pe suport.

In mod tipic, se obține mărimea particulelor de argint, cuprinsă în intervalul de 0,005 la 2,0 μ. Rolul mărimii particulelor de catalizator de argint, asupra eficienței catalizatorului, în fabricarea oxidului de etilenă, nu este clar înțeleasă. Faptul că particulele de argint migrează pe suprafața catalizatorului, când acesta se folosește în reacția catalitică, arată că mărimea particulelor de argint, vizibile pe suport, nu poate fi un factor semnificativ în performanța catalitică.

Catalizatorii de argint, conform invenției, sunt potriviți pentru producerea de oxid de etilenă, prin oxidarea în fază de vapori a etilenei cu oxigen molecular. Condițiile de reacție, pentru realizarea reacției de oxidare, sunt bine cunoscute și descrise pe larg în stadiul tehnicii, în care sunt menționate condițiile de reacție, temperatura, presiunea, timpul de reacție, concentrația reactanților, diluanții în fază gazoasă (azot, metan și CO_2), inhibitorii pentru faza gazoasă (clorură de etilenă și diclorură de etilenă).

Gazele alimentate în reactor pot conține agenți de modificare, inhibitori sau aditivi, după cum este descris în brevetele **US 2279469** și **2279470**.

Termenii "membru gazos al reacției pereche pe jumătate redox", "membru gazos de mărire a eficienței a unei reacții pereche pe jumătate redox" sau termeni asemănători au o semnificație similară cu aceea pentru "sare a unui membru al unei reacții pe-

reche pe jumătate redox" sau termenii asemănători, definiți mai sus. Materialele gazoase preferate, care măresc eficiența, sunt compuși conținând un element capabil de a exista, în mai mult decât două strări de valențe, preferabil azot și alt element, care este de preferință oxigen. Exemple de membri preferați gazoși, care măresc eficiența pentru perechi de reacție pe jumătate redox, includ cel puțin unul dintre NO; NO_2; N_2O_4; N_2O_3 sau unele substanțe gazoase, capabile de a forma unul din gazele sus menționate, în special NO și NO_2, în condițiile de epoxidare și amestecuri ale acestora, cu unul sau mai mulți compuși, aleși dintre PH_3; CO; SO_3; SO_2; P_2O_3 și P_2O NO este adesea preferat ca, compus gazos de mărirea eficienței.

Cu toate că, în unele cazuri, este de preferat să se folosească membri din aceeași pereche de jumătate de reacție, în sistemul de reacție, adică membrul sare, care mărește eficiența, asociat cu catalizatorul și membru gazos, în curentul de alimentare ca și de exemplu, o combinație preferată de nitrat de potasiu și oxid nitric, acesta nu este necesar în toate cazurile, pentru a realiza rezultate satisfăcătoare. Alte combinații ca $KNO_3/NO_2/NO$; KNO_3/N_2O_4; KNO_3/SO_2; KNO_2/NO; KNO_2/N_2O_3 și KNO_3; un amestec de SO_2 și NO pot fi de asemenea folosite în același sistem. In unele cazuri, sarea și membrii gazoși pot fi găsiți în diferite jumătăți de reacții, care reprezintă prima și ultima reacție, într-o serie de ecuații ai unei reacții totale.

Membru gazos de mărire a eficienței unei perechi de reacții pe jumătate redox este de asemenea prezent într-o cantitate suficientă pentru a mări performanța, ca activitatea catalizatorului și în special eficiența reacției de epoxidare. Cantitatea precisă este determinată în parte de sarea specială de mărire a eficienței unui membru al reacției pereche pe jumătate redox, folosit, de concentrația acesteia, și de alți factori notați mai sus, care influențează unitatea de sare, provocând mărirea eficienței unui membru a perechii reacției pe jumătate redox. In mod tipic, o concentrație potrivită a unui membru gazos dintr-o pereche de reacție pe jumătate redox, pentru epoxidarea celor mai multe alchene, inclusiv a propilenei, este de 0,1 la 2000 p.p.m., în volum, a unui curent de alimentare gazos, când N_2 este folosit ca mediu inert. Când un membru gazos preferat al unei perechi de reacție pe jumătate redox, este NO, folosit la epoxidarea propilenei, concentrația propilenei este de 2000 p.p.m. în volum. Când etilena este oxidată, o concentrație potrivită pentru etilenă este de 0,1 la 100 p.p.m. în volum. De preferință, membrul gazos de mărire a eficienței unei perechi de reacție pe jumătate redox este prezent într-o cantitate de 1 la 80 p.p.m., când circa 3 % în volum CO_2 este prezent în amestecul de reacție. Când oxidul nitric este folosit ca, compus gazos de mărire a eficienței într-un sistem de epoxidare a etilenei, acesta este prezent într-o cantitate de 0,1 la 60 p.p.m., de preferință 1 la 40 p.p.m., când CO_2 este prezent în amestecul de reacție, de exemplu în cantități de până la 3 volume la %.

Dorința de reciclare a materialului nereacționat sau folosirea unui sistem de trecere unică sau folosind reacții succesive, pentru a mări conversia etilenei prin întrebuințarea reactoarelor în serie, este determinată de specialiștii în domeniu. Modul special de lucru ales este de obicei dictat de rațiuni economice.

In general, procedeele practicate comercial sunt realizate prin introducerea în mod continuu a unui curent de alimentare conținând etilenă și oxigen într-un reactor conținând catalizator la o temperatură de 200 la 300°C și o presiune, care poate varia de la 5 la 30 at, în funcție de viteza masei și productivitatea dorită. Timpul de staționare în reactoarele la scară mare este în general de ordinul a 0,1...5 s. Oxigenul poate fi furnizat în reacție de un curent de aer conținând oxigen, sau ca oxigen comercial. Oxidul de etilen, care rezultă, este separat și recuperat din

produsele de reacție, folosind metode convenționale. In procedeul de obținere a oxidului de etilenă, gazul care se folosește, dioxidul de carbon, se recirculă în concentrații normale, de 0,5 la 6 % volume.

Condițiile specifice standard ale procesului de obținere a oxidului de etilen sunt expuse în exemplele care urmează. In procedeele comerciale, condițiile de operare tipice pot varia și cantitățile de ingrediente folosite pot fi ajustate, pentru a realiza eficiențele cele mai bune. In special, cantitățile de etan, dioxid de carbon și clorură pot fi variate, pentru a optimiza eficiența pentru fabricarea oxidului de etilen. Etanul este o impuritate conținută în cantități variabile în materialul brut de etilenă. Etanul poate fi adăugat într-un reactor comercial, pentru a permite un control mai bun al acțiunii de inhibare a clorurii. In mod tipic, cantitatea de etan folosită în procedeele comerciale poate varia de la 0,001 la 5 moli la sută, pentru a realiza optimizarea, atât a condițiilor procesului cu aer, cât și a condițiilor procesului cu oxigen. Când concentrația etanului crește în reactor, concentrația în clor pe suprafața efectivă a catalizatorului descrește și crește eficiența pentru fabricarea oxidului de etilenă. Cantitatea de clorură, de exemplu clorură de etil sau diclorură de etil, variază proporțional cu concentrațiile de etan prezent și cu tipul de promotori sau de agenți de modificare din catalizator. Cantitatea de clorură organică, folosită în procesele comerciale, poate să varieze de la 1,0 la 100 p.p.m., pentru realizarea optimizării, atât în condițiile procesului cu aer, cât și în condițiile procesului cu oxigen. Dioxidul de carbon este considerat în general un inhibitor, efectul de inhibitor al dioxidului de carbon, în eficiența procesului, variază cu concentrația lui. In funcție de diferitele tipuri de promototri sau agenți de modificare, folosiți la prepararea catalizatorilor, conform invenției, concentrațiile de dioxid de carbon pot fi dorite în anumite procese comerciale și acestea variază de la 1,0 până la 100 p.p.m. Dioxidul de carbon este considerat în general un inhibitor. Efectul de inhibitor al dioxidului de carbon, în eficiența procesului, variază cu concentrația lui. In mod tipic, cantitatea de dioxid de carbon, folosită în procesele comerciale, poate varia de la 2 la 15 moli la sută, pentru realizarea optimizării, atât în condițiile procesului cu aer, cât și în condițiile procesului cu oxigen. In special, în procesele de oxidare folosind cel puțin un membru gazos de mărirea eficienței al unei perechi de reacții pe jumătate redox, în legătură cu cel puțin o sare a unei concetrații a dioxidului de carbon, este preferabil menținută sub 1,5, de exemplu sub 1,0 sau chiar 0,5 vol/%.

Pentru obținerea catalizatorului, conform invenției, purtătorul sau suportul este impregnat sub vid, după cum s-a descris mai înainte, cu o soluție a unui complex de argint și săruri ale metalelor alcaline și metale alcalino-pământoase. Compușii metalelor alcaline și/sau alcalino-pământoase nu se introduc ca săruri. De exemplu, hidroxidul de cesiu poate fi folosit împreună cu o sare de amoniu (de exemplu sulfat de amoniu) sau acid (de exemplu acid sulfuric) sau compus organic (de exemplu etilsulfonat) și în condițiile de preparare sau folosire a catalizatorului, conversia este făcută la specia dorită. Soluția de impregnare este preparată într-o concentrație astfel aleasă, încât catalizatorul final să conțină cantitatea dorită de argint și promotor sau agent de modificare. Concentrația necesară de argint și promotor în soluție, pentru purtătorul dat, este calculată din densitatea produsului (g/cm^3) și volumul porilor suportului, care fie că este cunoscut, fie că este determinat. Relația poate varia în funcție de natura suportului, de exemplu volumul porilor poate influența cantitatea de argint depusă dintr-o soluție dată.

La prepararea catalizatorului, în general, o cantitate de etilendiamină (cu grad de puritate mare) este amestecată cu cantități identice de apă distilată. Apoi, acidul oxalic dihidrat este ușor adăugat la soluție, la temperatura ambiantă (23°C), sub continuă agitare. In timpul acestei adăugări de acid oxalic,

temperatura soluției crește la 40°C, datorită reacției exoterme. Oxidul de argint praf este apoi adăugat la sarea acidă diamin oxalică, soluție apoasă, în timp ce soluția se menține la o temperatură sub 40°C. In final, la monoetanolamină, sarea metalului alcalin în soluție apoasă, se adaugă apă distilată, pentru a completa soluția. Greutatea specifică a soluției care rezultă este de 1,3...1,4 g/ml.

Purtătorul poate fi impregnat într-un vas cilindric de sticlă, lung de 304,8/50,8 mm, prevăzut cu un robinet pentru scurgerea purtătorului după impregnare. Pot fi folosite și alte vase potrivite ca mărimi și forme. O pâlnie separatoare, de mărime potrivită, pentru a conține soluția de impregnare, este legată printr-un dop de cauciuc, prevăzut cu un tub de metal la instalația de *vacuum*. Vasul de impregnare, conținând purtătorul, este evacuat la aproximativ 0,066 at, timp de 20 min, după care soluția de impregnare este adăugată lent la purtător prin deschiderea robinetului până ce purtătorul este complet imersat în soluție, presiunea în vas fiind menținută la aproximativ 0,066 at. După adăugarea soluției, se deschide instalația, pentru a se atinge presiunea atmosferică. Purtătorul rămâne astfel imersat în soluția de impregnare în condiții ambiante, timp de o oră și după aceea, excesul de soluție este scurs, timp de circa 30 min. Suportul impregnat este apoi supus unui tratament termic, pentru a efectua reducerea stării de argint și depunerea promotorului pe suprafață. Purtătorul impregnat este aranjat într-un strat unic pe o bandă fără sfârșit de oțel inoxidabil și transportat într-o zonă încălzită timp de 2,5 min, zona care se încălzește fiind menținută la 500°C prin trecerea aerului fierbinte în sus spre bandă și spre particulele de catalizator. Aerul fierbinte este generat prin trecerea lui printr-o conductă de oțel inoxidabil, care este încălzită la partea externă cu ajutorul unui cuptor electric, capabil de a elibera 5400 w. După prăjire, în zona de încălzire, catalizatorul finit este cântărit și în funcție de greutatea suportului și de concentrațiile cunoscute de argint din soluția de impregnare, este calculat conținutul în greutate de argint la sută și greutatea promotorului dorit.

Analiza pentru argint este realizată prin următoarea metodă: o probă de aproximativ 50 g de catalizator este pulverizată într-o moară și 10 g din proba simplă este cântărită cu o precizie cu o precizie de 0,1 mg. Argintul din proba de catalizator este dizolvat în soluție de acid fierbinte (80°C), 50 procente în volum. Particulele de alumină insolubilă sunt filtrate și spălate cu apă distilată, pentru a îndepărta toate sărurile aderente de nitrat de Ag, Cs etc. Această soluție este adusă la 250 ml într-o sticlă de măsurare a volumelor, folosind apa distilată. Un alicot de 25 ml din această soluție este titrat conform procedeelor standard, folosind o soluție 0,1 normală de tiocianat de amoniu și nitrat feric drept indicator. Cantitatea de argint, astfel determinată în 250 ml soluție, este apoi folosită pentru a calcula greutatea în procente a argintului în proba de catalizator.

Concentrațiile în argint și promotor, pentru toți catalizatorii, sunt descrise în brevet și valorile sunt calculate, după cum s-a descris mai înainte.

Purtătorii sunt de formă sferică.

PURTĂTORUL "J". Purtătorul "J" este un purtător din *alfa*- alumină preparat prin calcinarea *gama* aluminei (n-6573) la o temperatură maximă de circa 1025°C, care a fost impregnată cu o soluție apoasă de 3,44 procente în greutate soluție fluorură de amoniu. Purtătorul conține cel puțin 99,0 în greutate procente de *alfa*-alumină, circa 0,2 în greutate procent fluorură și componenți solubili în apă: aluminiu 118 p.p.m. greutate; calciu 68 p.p.m. greutate, magneziu 7 p.p.m. greutate, potasiu 3 p.p.m. greutate, sodiu 36 p.p.m. greutate, fluor 375 p.p.m. greutate, nitrat 4 p.p.m. greutate, fosfat 30 p.p.m. greutate, fluorofosfat 3 p.p.m. greutate; sulfat 2 p.p.m. greutate; siliciu 6 p.p.m. greutate.

PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE PURTĂTORULUI "J".: aria suprafeței 1,09 m^2/g; volumul porilor 0,668 cm^3/g; diametrul mediu al porilor 1,85 μ; densitatea superficială 0,53 g/ml.

DISTRIBUIREA MĂRIMII PORILOR Mărimea porilor în microni	% VOLUMUL TOTAL AL PORILOR Volum total por %
P_1 (< 0,1)	0;
P_2 (0,1...0,5)	1;
P_3 (0,5...1,0)	6;
P_4 (1,0...10)	88,5;
P_5 (10...100)	1,5;
P_6 (> 100)	3;

PURTĂTORUL "K". Purtătorul" K" este purtătorul"J" care a fost spălat de cinci ori cu apă fierbinte deionizată (aproximativ la 70°C).

PURTĂTORUL "N". Compoziția chimică a purtătorului "N" este *alfa*-alumină cel puțin 98 % greutate.

IMPURITĂȚI SOLUBILE IN ACID. Solubilizantul conține 378 p.p.m. sodiu și 330 p.p.m. potasiu.

PROPRIETĂȚI FIZICE ALE PURTĂTORULUI "N"

Aria suprafeței (Kr) (1)	1,66 m^2/g;
Volum (por) (2)	0,697 cc/g;
Densitatea la împachetare (3)	52,38 g/ml;
Diametrul mediu al porilor (4)	15 μ;
Porozitatea aparentă (%)	72;
Absorbția apei %	65,4;
Densitate	1,1 g/cm^3.

PURTĂTORUL "O". Purtătorul "O" este un purtător de *alfa*-alumină preparat prin calcinarea gama aluminei (N-6573), impregnată cu 3,4 procente în greutate soluție fluorură de amoniu, la o temperatură maximă de 1025°C. Proprietățile chimice și fizice ale purtătorului sunt date mai jos.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A PURTĂTORULUI "O":

Alfa-alumină 99 % în greutate și fluorură 0,28 % în greutate.

IMPURITĂȚI SOLUBILE ÎN APĂ: 64 p.p.m. aluminiu, 9 p.p.m. calciu, 5 p.p.m. magneziu, 2 p.p.m. potasiu, 12 p.p.m. sodiu, 2 p.p.m. siliciu, 173 p.p.m. fluorură, 11 p.p.m. nitrat, 3,2 p.p.m. fosfat și 2 p.p.m. sulfat.

PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE PURTĂTORULUI "O":

Aria suprafeței (1)	1,10 m^2/g;
Volum por (2)	0,69 cc/g;
Densitatea la împachetare (3)	52,38 g/m;l
Diametrul median al porilor (4)	2,3 μ.

DISTRIBUIREA MĂRIMII PORILOR, % VOLUM TOTAL PORI (4)	
Mărimea porilor în microni	% Total volum por
P_1 (< 0,1)	0;
P_2 (0,1...0,5)	1;
P_3 (0,5...1,0)	5;
P_4 (1,0...10)	89,2;
P_5 (10...100)	1,8;
P_6 (> 100)	3.

PURTĂTORUL "P". Purtătorul "P" este un purtător de *alfa*-alumină nelegată.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A PURTĂTORULUI "P":

Alfa-alumină 99 % în greutate .

IMPURITĂȚI SOLUBILE ÎN APĂ: 168 p.p.m. aluminiu, 30 p.p.m. calciu, 1,3 p.p.m. magneziu, 102 p.p.m. potasiu, 197 p.p.m. sodiu, 148 p.p.m. siliciu, 0,8 p.p.m. vanadiu; 2,8 p.p.m. fosfor; 1 p.p.m. clor; 2 p.p.m. nitrat, 5 p.p.m. fosfat; 1 p.p.m. sulfat; 3 p.p.m. fluor; 4 p.p.m. acetat; 1 p.p.m. formiat.

PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE PURTĂTORULUI "P":	
Aria suprafeței (1)	1,35 m^2/g;
Volum por (2)	0,561 cc/g;
Densitatea la împachetare (3)	0,61 g/ml;
Diametrul median al porilor (4)	6,3 μ.

DISTRIBUIREA MĂRIMII PORILOR %, VOLUM TOTAL POR (4)	
Mărimea porilor în microni	% Total volum por
P_1 (< 0,1)	0,5;
P_2 (0,1...0,5)	16,0;
P_3 (0,5...1,0)	17,0;
P_4 (1,0...10)	18,5;
P_5 (10...100)	38,5;
P_6 (> 100)	8,5.

PURTĂTORUL "Q". Purtătorul "Q" este preparat prin înmuierea purtătorului "P" în soluție 10 % HF la 25°C, timp de o oră și spălarea cu apă distilată deionizată la 25°C de cinci ori, urmată de uscarea în aer la 300°C, timp de o oră.

IMPURITĂȚI SOLUBILE ÎN APĂ: 266 p.p.m. aluminiu, 313 p.p.m. calciu, 5,4 p.p.m. magneziu, 128 p.p.m. potasiu, 106 p.p.m. sodiu, 16 p.p.m. siliciu, 0,2 p.p.m. vanadiu; 0,3 p.p.m. zinc; 1,8 p.p.m. fosfor; 1 p.p.m. clor; 10 p.p.m. nitrat, 1 p.p.m. sulfat; 1011 p.p.m. fluor.

PURTĂTORUL "R". Purtătorul "R" este preparat prin spălarea purtătorului "O" de cinci ori cu apă fierbinte, deionizată la aproximativ 70°C.

PURTĂTORUL "S". Purtătorul "S" este un purtător de *alfa*-alumină preparat prin calcinarea unui amestec de bifluorură de boehmit-amoniu conținând 3 părți în greutate de bifluorură de amoniu mai întâi la circa 600°C și apoi calcinarea la 1025°C. Proprietățile fizice și chimice ale purtătorului sunt:

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A PURTĂTORULUI "S":

Alfa-alumină 99 % în greutate; fluor 0,25 % în greutate.

IMPURITĂȚI SOLUBILE ÎN APĂ: 6 p.p.m. aluminiu, 9 p.p.m. calciu, 5 p.p.m. magneziu, 1 p.p.m. potasiu, 13 p.p.m. sodiu, 36 p.p.m. fluor și 1 p.p.m. sulfat.

PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE PURTĂTORULUI "S":	
Aria suprafeței	1,24 m^2/g;
Volum por	0,77 cc/g;
Densitatea la împachetare	0,50 g/ml;
Diametrul median al porilor	1,7 μ.

DISTRIBUIREA MĂRIMII PORILOR, % TOTAL VOLUM POR	
Mărimea porilor în microni	% Total volum por
P_1 (< 0,1)	0,5;
P_2 (0,1...0,5)	3;
P_3 (0,5...1,0)	9,5;
P_4 (1,0...10)	81;
P_5 (10...100)	2;
P_6 (> 100)	4.

PURTĂTORUL "T". Purtătorul "T" este un purtător de *alfa*-alumină preparat prin calcinarea unui amestec de bifluorură de boehmit-amoniu conținând 3 părți în greutate de bifluorură de amoniu, mai întâi la circa 600°C și apoi calcinarea la 1025°C. Proprietățile fizice și chimice ale purtătorului sunt:

COMPOZIȚIA CHIMICĂ:

Alfa-alumină 99 % în greutate; fluor 0,20 % în greutate.

IMPURITĂȚI SOLUBILE ÎN APĂ: 8 p.p.m. aluminiu, 17 p.p.m. calciu, 8 p.p.m. magneziu, 5 p.p.m. potasiu, 6 p.p.m. sodiu, 55 p.p.m. fluor și 1 p.p.m. sulfat.

PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE PURTĂTORULUI "T":

Aria suprafeței	1,13 m^2/g;
Volumul porilor	0,75 cc/g;
Densitatea la împachetare	0,51 g/ml;
Diametrul mediu al porilor	2,1 μ.

DISTRIBUIREA MĂRIMII PORILOR, % VOLUM TOTAL POR

Mărimea porilor în microni	Volum total por %
P_1 (< 0,1)	0;
P_2 (0,1...0,5)	1;
P_3 (0,5...1,0)	5;
P_4 (1,0...10)	89,2;
P_5 (10...100)	1,8;
P_6 (> 100)	3.

PURTĂTORUL "U". Purtătorul "U" este un purtătorul "T" care a fost spălat de cinci ori cu apă deionizată la aproximativ 70°C.

(L) Metodă de măsurare descrisă în *Adsorbtion Surface Area and Porosity*, S.Y. Greff și K.K.W. Sing, Academic Press (1967) pp. 316...321. (2) Metodă de măsurare după cum s-a descris în ASTM C_{20}-46. (3) Valoarea calculată bazată pe măsurarea convențională a greutății purtătorului într-un container de volum cunoscut. (4) Metodă de măsurare descrisă în *Application of Mercury Penetration to Materials Analysis*, C.arr.Jr., Powder Technology, vol. 3, pp. 117...123 (1970).

Pierderea prin frecare și media puterii de sfărâmare și intervalul sunt determinate conform testului nr. 45 și respectiv testului nr. 6, așa cum s-a făcut referință la Catalist Carriers Norton Company, Akron, Ohio, Bulletin CC-11, 1974; 25 Ft.Drop Test este determinat cu pilulele de purtător care cad printr-un tub pe o distanță verticală de 25 picioare pe o palcă de oțel și observarea pentru sfărâmare. Nesfărâmarea pilulelor purtător indică procentele de trecere. Impuritățile solubile în acid sunt determinate prin contactarea pilulelor purtător cu 10 % acid azotic, timp de o oră la circa 90°C și determinând cationilor extrași prin tehnici spectroscopice de Adsorbție Atomică standard. Tehnicile spectoscopice de plasmă cuplate inductiv pot fi de asemenea folosite pentru astfel de determinări.

Identitatea și cantitățile de componente solubile în apă pot fi determinate prin orice tehnică analitică convențională. In general, purtătorii sunt încălziți în apă distilată la o temperatură de circa 50 la 95°C, timp de circa 0,5 la 2 h, de exemplu. Lichidul este apoi supus la cromatografie ionică și tehnică *Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*.

Se dau, în continuare, exemple de realizare a invenției.

Exemplele 1 și 2. Exemplul 1 este comparativ. Tabelul 2 totalizează datele despre catalizator, eficiență și condițiile de lucru.

Catalizatorii sunt preparați folosind procedurile generale arătate mai jos.

PREPARAREA SOLUȚIEI DE IMPREGNARE: **(1)** Etilendiamina (cu grad

mare de puritate) este amestecată cu apă distilată; (2) Acidul oxalic (acid oxalic dihidrat, p.a.) este adăugat lent la soluția de etilendiamină apoasă, în condiții ambiante. Are loc o reacție exeotermă și temperatura soluției crește la circa 40°C. (3) Oxid de argint este apoi adăugat ușor la soluția din faza 2. (4) La soluția din faza 3 de mai sus se adaugă monoetanolamină (Fe și Cl liber): fazele 1 la 4 au fost realizate într-o șarjă de 3 ori mărimea arătată aici și apoi divizate în trei alicoți, dintre care unul a fost folosit pentru fazele următoare. (5) Sărurile de metale alcaline au fost apoi adăugate. (6) S-a adăugat apă distilată pentru a aduce volumul de soluție la 150 ml.

IMPREGNAREA PURTĂTORULUI:1) Purtătorul este evacuat la temperatura camerei și soluția de impregnare A de deasupra este adăugată la purtător sub vid. (2) Excesul de soluție este îndepărtat.

PRĂJIREA CATALIZATORULUI: (1) Purtătorul impregnat este prăjit în aer fierbinte, folosind un prăjitor curea la circa 500°C, timp de 2,5 min. Catalizatorii sunt testați după Standard Ethylene Oxide Processs Conditions, în condiții de oxigen. Un sumar al exemplului 1 și 2 este dat în tabelul 2.

Tabelul 2

Exemplul nr.	Ag. greut %	Cs. p.p.m.	Anion	Alt cation metalic	Alt metal cation	Alt metal cation p.p.m.	Alt anion pur aditiv	Purtător	Ef. % temp.°C
1a comparativ	31	60 140 750	$Cs_2Ta_2O_6$ Cs_2MoO_4 Cs_2SO_4	-	-	-	-	K	82,6; 241°C
2b	30	220 100 750	$CsMnO_4$ Cs_2Mo_4 Cs_2SO_4	-	-	-	-	K	81,5; 229°C

a. 2,0 p.p.m. clorură de etil, 6,0 % intrare dioxid de carbon
b. 0,2 p.p.m. clorură de etil, 6,0 % intrare dioxid de carbon
x) aplicat folosind două impregnări și faze de calcinare
ef.=eficiență.

Exemplele 3 la 5. Intr-un pahar Pirex de 100 ml, cu posibilitate de agitare constantă, se adaugă 7,5 g etilendiamină; 7,0 ml de apă; 7,51 acid oxalic; 13,16 g acid de argint și 2,63 g monoetanolamină. Intre două adăugări, paharul este acoperit cu o sticlă de ceas. Temperatura soluției după fiecare adăugare se află între 25 și 60°C. Acest amestec este apoi diluat cu apă distilată la 35 ml. O soluție standard de perrenat de cesiu, conținând 0,00531 g de cesiu per gramul de soluție, este preparată prin adăugarea unei cantități echimolare de hidroxid de cesiu și perrenat de amoniu în apă distilată. O soluție standard de sulfat de cesiu conținând 0,015 g de cesiu per gramul de soluție este preparată prin adăugare de sulfat de cesiu la apă distilată.

Soluțiile standard sunt adăugate la soluția conținând oxid de argint, pentru a furniza soluția de impregnare dorită. Soluția de perrenat de cesiu este încălzită la 95°C, pentru a asigura că sarea este dizolvată și soluția de impregnare este încălzită la circa 40°C, pentru a se asigura că cesiul perrenat s-a dizolvat.

10 g de suport sunt adăugate în paharul Pirex de impregnare. Presiunea camerei este redusă la circa 2,0...5,0 mm Hg. Soluția de impregnare este adăugată lent. Presiunea în vas este lăsată

să crească să atingă presiunea atmosferică. Soluția de impregnare este scoasă după 20 min. Soluția scoasă este reținută într-un pahar acoperit. Suportul impregnat este calcinat într-un prăjitor la 500°C, timp de 3 min. Fazele de impregnare și calcinare sunt repetate, folosind soluția scursă pentru impregnare.

In tabelul 3, sunt date compozițiile catalizatorilor obținuți.

Tabelul 3

Exemplul nr.	Ag. greutate %	Cs. p.p.m.	Anion	Purtător
3	30	395 592	ReO_4 SO_4	N
4	30	390 592 160	ReO_4 SO_4 MnO_4	N
5	30	396 594 330	ReO_4 SO_4 MnO_4	N

Catalizatorii din exemplele 3, 4 și 5 sunt folosiți într-un microreactor pentru evaluarea performanțelor. Pentru testul microreactor, pilulele de catalizator sunt sfărâmate într-un mojar și cernute la mărimea dorită (0,4...0,9 mm). 2 g de catalizator sfărâmat sunt încărcate într-un tub de oțel inoxidabil. Tubul este plasat în interiorul unui cuptor de testare și conectat la un sistem de alimentare cu gaz. Temperatura cuptorului este controlată cu un dispozitiv de controlare a temperaturii și presiunea exterioară a reactorului este controlată la 10,5 kg/cm^2 cu un regulator de presiune Groven. Viteza gazului care curge este ajustată la viteza spațială orală dorită (12 l/h, la temperatura și presiunea standard). Temperatura de reacție este măsurată cu două termocupluri în interiorul reactorului. Unul este imersat în patul catalitic, cu circa 50,2 mm mai jos de vârful reactorului și altul este localizat la ieșirea din reactor. Media celor două citiri este considerată ca temperatură de reacție. Compoziția de alimentare cuprinde 30 % etilenă (în volume), 8 volume % oxigen; 6,5 volume % dioxid de carbon, etan și cloruri, așa cum este arătat în tabelul 4 și azot și cum este bilanțul/gazului.

Exemplele 6 la 23. Catalizatorii 6 la 23 sunt preparați într-un mod asemănător cu cel descris în exemplele 3...5. Fiecare catalizator este preparat printr-o tehnică de impregnare dublă, după cum urmează: purtătorul este impregnat cu o soluție conținând concentrațiile dorite de săruri de argint și promotori, folosind un vas cilindric, prevăzut pentru impregnarea sub vid. Soluția de impregnare în exces este contactată cu un purtător (suport), timp de 30...60 min. Suportul impregnat este apoi prăjit într-un curent de aer la 500°C, timp de 2,5 min. Procedurile descrise se repetă încă o dată, pentru a da catalizatorul final.

Concentrația argintului și greutatea promotorului în catalizatorul preparat depind de concetrația soluției de impregnare și volumul total al porilor.

Tabelul 4

Zile	Catalizator 3			Catalizator 4			Catalizator 5				
	EO %	Eficiență %	Temp. °C	EO %	Eficien-ță %	Temp. °C	EO %	Eficien-ță %	Temp. °C	Etan %	Clorură de etil p.p.m.
1	1,0	87,9/86,0	229	1,1	87,2	225	1,2	85,4	219	9,72	3,6
2	-	-	-	1,2	85,9	224	1,2	83,9	219	0,53	5,4
3	1,6	86,1	226	1,8	84,4	234	1,8	82,9	228	0,53	5,4
4	1,9	85,6	231	2,0	83,4	237	2,0	82,4	232	0,50	7,3
5	2,0	85,2	235	2,1	83,0	238	2,1	82,2	233	0,50	6,2
6	2,0	85,1	233	2,1	83,2	238	1,6	83,0	226	0,50	5,4
7	2,1	85,3	237	2,1	82,5	241	2,2	82,0	239	0,38	7,6
8	2,2	84,3	237	2,2	81,8	241	2,3	81,9	239	0,38	7,6
9	2,2	84,0	237	2,3	81,6	241	2,4	81,8	239	0,38	7,6
10	2,3	83,0	239	2,4	81,2	238	2,4	81,8	235	0,52	7,2
11	2,1	83,7	235	2,3	82,3	234	2,5	82,7	233	0,52	3,9
12	1,8	84,9	234	2,1	84,1	232	2,4	83,6	232	0,52	3,8

Pentru fiecare mol de argint, în soluție se folosesc 1,05 moli etilendiamină (EDA), 0,525 moli acid oxalic (OA), 0,378 moli monoetanolamină (MEA) și cantități potrivite de apă și promotori. Pentru a prepara soluția de impregnare, EDA este amestecat cu o cantitate potrivită de apă distilată. Se adaugă apoi lent acid oxalic, în timp ce soluția se agită în mod continuu, în condițiile mediului ambiant. Adăugarea de acid oxalic fiind exotermă, temperatura soluției poate crește la 40°C. Oxidul de argint și MEA sunt adăugate imediat la soluția de EDA-OA-apă. In final, soluția de promotor și cantitate de apă sunt adăugate pentru a da argintul dorit și concentrațiile promotorilor.

Pentru a prepara un catalizator, purtătorul este evacuat la temperatura camerei în vasul de impregnare. In timp ce purtătorul este încă sub vid, soluția de impregnare este introdusă în vas și contactată cu purtătorul. Excesul de soluție este scos din vas după 30...60 min, după impregnare. Purtătorul impregnat este apoi întins la forma de monostrat pe o țesătură de oțel inoxidabil și uscată la 500°C, timp de 2,5 min, într-un curent de aer fierbinte. Toți catalizatorii sunt catalizatori dublu impregnați. De aceea, modul de lucru descris este repetat încă o dată, folosind soluția de impregnare cu concentrația dorită. Catalizatorul finit este cântărit și din câștigul în greutate al suportului, cu argintul purtătorului, poate fi calculată concentrația argintului în catalizatorul finit. Este de așteptat ca unii promotori adăugați la prima impregnare să se poată redizolva la cea de-a doua impregnare. Deci, concentrația promotorului soluției de impregnare are nevoie de oarecare corectare, din cauza unei astfel de pierderi.

Tabelul 5 ilustrează compozițiile catalizatorilor, preparați în conformitate cu exemplele 6...23.

Tabelul 6 totalizează performanțele fiecărui catalizator folosit într-un procedeu de obținere a oxidului de etilenă.

1. Circa 8 cm^3 de catalizator este încărcat într-o autoclavă prevăzută cu agitator. Volumul catalizatorului este calculat din densitatea suportului și cantitatea de argint și aditivi.

2. Autoclava este încălzită la circa 230°C într-un curent de azotat cu un ventilator cu 1500 rot/min. Azotul care curge este apoi întrerupt și curentul de materii prime supuse epoxidării este introdus în reactor. Curentul total de gaz care curge în afară, este ajustat pentru a furniza viteza spațială dorită, dată, pentru cantitate de catalizator încărcat. Temperatura este treptat mărită în ultimele 4 zile astfel că, concentrația în oxid de etilenă, în gazul care iese, este de circa 2 %.

3. Cu catalizatorul se lucrează la temperatura constantă, timp de circa 1...4 săptămâni, după ce catalizatorul este complet activat. Viteza activității de acționare este calculată din schimbările concentrației de oxid de etilenă (moli %), la o temperatură constantă a condițiilor de lucru. Deoarece eficiența catalizatorilor este în funcție de concentrația oxidului de etilenă, în mod normal, aceasta nu rămâne constantă la temperatură constantă. Eficiența ajustată la 2 moli % oxid de etilenă este calculată prin folosirea ecuației: eficiența ajustată (%) = eficiența măsurată (%) + 3,75 (%/moli%) x (concentrația măsurată a oxidului de etilenă (moli %) - 2,0 (moli %)

Tabelul 5

Exemplu		% Argint	p.p.m. Cs (as MnO_4^-)	p.p.m. Cs (as MoO_4^-)	'p.p.m. Cs (as SO_4^-)	Purtător
6	1	8,9	16	62	-	
	2	22,1	20	80	750	K
	F	31,0	36	142	750	
7	1	8,6	39	39	–	
	2	22,2	50	50	750	K
	F	30,8	89	89	750	
8	1	8,5	62	15	–	
	2	22,6	80	20	750	K
	F	31,1	142	35	750	
9	1	6,9	62	62	–	
	2	22,6	80	80	750	K
	F	29,5	142	142	750	
10	1	8,2	40	88	–	
	2	20,2	50	110	750	K
	F	28,4	90	198	750	
11	1	8,6	86	39	–	
	2	21,6	110	50	750	K
	F	30,2	196	89	750	
12	1	8,6	158	63	–	
	2	21,1	200	80	750	K
	F	29,7	358	143	750	
13	1	8,6	153	76	–	
	2	23,5	200	100	–	K
	F	32,1	353	176	–	
14	1	7,2	132	39	-	
	2	22,2	170	50	750	K
	F	29,4	302	89	750	
15	1	7,7	110	63	–	
	2	21,1	140	80	750	K
	F	28,8	250	143	750	
16	1	7,8	132	–	–	
	2	22,2	170	–	750	K
	F	30	302	–	750	
17	1	8,0	180	39	-	
	2	21,8	230	50	750	K
	F	29,8	410	89	750	
18	1	8,3	194	–	–	
	2	22,2	250	–	750	K
	F	30,5	444	–	750	

Continuare tabel

19	1 2 F	7,6 22,8 30,4	131 170 301	39 50 89	– 800 800	R
20	1 2 F	8,2 21,8 30,0	156 200 356	47 60 107	– 800 800	R
21	1 2 F	8,1 23,0 31,1	- - -	77 100 177	– 750 750	K
22	1 2 F	13,1 18,2 31,3	139 170 309	41 50 91	– 800 800	Q
23	1 2 F	13,4 18,2 31,6	196 240 436	41 50 91	– 800 800	Q

Explicarea tabelului 5. Notația (1) înseamnă cantitatea materialului care trebuie să fie depozitat la prima impregnare (bazat pe greutatea finală a catalizatorului și (2) înseamnă cantitatea de material care trebuie să fie depozitat la a doua impregnare. Notația F înseamnă cantitatea de material în catalizatorul final. Cantitatea din fiecare dintre componenții anionici este cu referire la cantitatea de cation (cesiu) prezent.

Tabelul 6

Catalizator calculat la 8 rot/zi/ΔEO/2 % C

Exemplul	Temp.°C	Eficiență %	% EO/zi[d]	Rata % efic/zi[e]
6	258	78,4	- 0,046	0,0
7	245	79,3	- 0,011	- 0,04
8	241	79,3	- 0,021	+0,04
9	251	78,3	- 0,027	- 0,30
10	253	77,1	- 0,033	- 0,05
11	245	79,3	00,0	- 0,01
12	257	77,7	- 0,011	+ 0,20
13[a]	261	73,5	- 0,1	–
14	241	80,3	- 0,02	- 0,07
15	255	76,8	- 0,1	- 0,28

Continuare tabel

16	239	80,0	- 0,016	- 0,067
17	247	79,0	- 0,017	- 0,035
18	250	76,3	- 0,011	- 0,087
19	247	77,3	- 0,026	+ 0,035
20	251	76,0	- 0,023	b
21	253	78,4	- 0,01	- 0,52
22	240	78,8	- 0,025	+ 0,029
23	246	76,7	- 0,019	0,0

a) bioxid de carbon de 6 %, Δ EO este 1,43; b) dificultăți în sistemul reactor; c) temperatura și eficiența calculate prin interpolarea sau extrapolarea din datele generate, pentru a furniza bazele constituente pentru compararea la 2,0 procente Δ etilen oxid; d) activitatea calculată în funcție de viteză la temperaturi constante; e) eficiența calculată în funcție de viteză, bazată pe eficiențele ajustate la 2 moli la % de oxid de etilenă.

Exemplele 24 la 26. Se prepară două soluții, după cum urmează:

- SOLUȚIA STOCK 88: 11,47 părți în greutate diaminetilenă; 20,00 părți în greutate apă; 11,60 părți în greutate acid oxalic; 19,82 părți în greutate oxid de argint; 4,01 părți în greutate monoetanolamină.

- SOLUȚIA STOCK 115: 11,43 părți în greutate etilen-diamină; 24,00 părți în greutate apă; 11,60 părți în greutate acid oxalic; 19,82 părți în greutate oxid de argint; 4,00 părți în greutate monoetanolamină.

La prepararea soluțiilor stock, viteza de alimentare a acidului oxalic și oxidului de argint sunt astfel alese, încât temperatura soluției să fie mai mare, de circa 42°C.

Dintr-o porțiune de soluții stock, sunt preparate trei soluții de impregnare ale compoziției arătate în tabelul 7.

Tabelul 7

	Părți în greutate		
Component	Exemplul 24 (comparativ)	Exemplul 25 (comparativ)	Exemplul 26 (comparativ)
Stock soluție 88	190,25	178,88	-
Stock soluție 115	1	-	181,57
KNO_3	1,1254	1,0452	1,0175
$KMnO_4$	-	0,1174	-
$Mn(NO_3)_2$	-	-	0,3674

Catalizatorul este preparat folosind tehnica de dublă impregnare, în care o cantitate cântărită de purtător "S" este adăugată într-un vas de impregnare. Vasul conținând purtătorul este evacuat ca în exemplul 1 și este adăugată soluția stock indicată. Apoi se realizează vidul la presiune atmosferică. Suportul este apoi scurs și calcinat, ca în exemplul 1, pe o bandă transportoare. Catalizatorul este întors la vasul de impregnare, pentru cea de-a doua impregnare. Soluția de impregnare indicată este adăugată la vasul de impregnare, în timp ce vasul este menținut sub vid, ca în exemplul 1.

La prepararea soluțiilor de impregnare, se adaugă mai întâi nitratul de potasiu, sub agitare puternică. Compusul de mangan conținut este apoi adăugat sub agitare și soluția de impregnare este folosită imediat. Presiunea în vasul de impregnare este adusă la presiunea atmosferică. Catalizatorul este scurs și calcinat, după cum s-a scris mai sus. Amănunte asupra procedurilor de preparare a catalizatorului și supra-catalizatorului, care rezultă, sunt totalizate mai jos:

	Exemplul 24	Exemplul 25	Exemplul 26
Prima impregnare: Purtător (părți în greutate)	16,10	61,07	61,24
Stock soluție 88 (părți în greutate)	192,5	193,2	-
Stock soluție 115 (părți în greutate)	-	-	188,3
Vacuum (mm Hg)	30	30	30
Timp de impregnare (min)	30	30	30
Timp de scurgere (min)	15	15	15
A doua impregnare: Soluție de impregnare (părți în greut.)	191,38	180,04	182,95
Vacuum (mm Hg)	30	30	30
Timp de impregnare (min)	30	30	30
Timp de scurgere (min)	15	15	15
Analiză: Argint (g, %)	35,3	33,5	33,5
Potasiu (p.p.m., calculat față de K)	1405	1314	1350
Mangan (p.p.m., calculat față de Mn)	-	136	334
Sodiu (p.p.m., calculat pe bază de N_2)	25	35	20

Fiecare dintre catalizatorii preparați sunt evaluați în autoclave, după cum s-a descris mai sus, folosind aproximativ 80 cm^3 de catalizator. Compoziția de praf de alimentare în autoclavă este de 8 % volume procente oxigen, 30 % volume procente etilenă, circa 5 p.p.m. clorură de etil, circa 5 p.p.m. NO și azot. Când catalizatorii sunt porniți, temperatura este mărită o perioadă de timp de patru zile (220°, 230°, 240° și 255°), până la temperatura finală de 225°C. Concentrațiile în clorură de etilenă și oxid de azot

sunt optimizate pentru combinarea activității și eficienței. După 25 zile de lucru, activitatea în producerea oxidului de etilenă a catalizatorului din exemplul 24 a scăzut la circa 70 % din valoarea sa din ziua a cincea, în timp ce activitatea catalizatorilor din exemplele 25 și 26 rămân aproximativ aceleași ca cea din ziua a cincea, adică în intervalul a 5 procente din activitățile zilei a cincea.

Exemplele 27 la 43.

Procedeul de preparare a catalizatorului și de evaluare a acestuia din exemplele 6 la 23 sunt repetate cu execepția că, toate sărurile de cesiu sunt adăugate la cea de-a doua impregnare și catalizatorii sunt calcinați la 300°C, timp de 5 min, după fiecare impregnare. Suportul "U" este folosit pentru catalizatori. Compozițiile catalitice și performanțele sunt totalizate în tabelul 8.

Tabelul 8

Exemplul	Total Cs (p.p.m.)	p.p.m. Cs as Cs_2MoO_4	p.p.m. Cs as Cs_2SO_4	p.p.m. Cs as $CsMnO_4$	1,5 % EO*		
					Temp. °C	Eficiența, %	Scădere Δ%EO+
27	600	400	200	-	248	83,3	0,64
28	600	400	200	-	244	81,9	0,47
29	700	500	200	-	259	83,8	0,78
30	800	400	400	-	246	82,1	0,61
31	800	500	300	-	256	83,3	0,82
32	800	600	200	-	276	82,2	0,96
33	700	400	200	100	250	80,2	0,64
34	700	500	100	100	255	80,9	0,56
35	700	500	150	50	252	81,6	0,57
36	700	300	300	100	246	81,5	0,35
37	800	500	200	100	268	79,2	0,58
38	800	400	200	200	262	75,7	0,71
39	800	400	300	100	259	81,8	0,42
40	900	300	200	400	276	72,9	(0,75**)
41	900	400	200	300	266	75,5	0,48
42	900	400	400	100	249	81,8	0,58
43	1300	400	800	100	262	80,5	0,59

* Performanța după 7 zile:
8 % O_2, 30 % C_2H_4, 6,5 % CO_2, 2 p.p.m. ECl, 0,5 % C_2H_6, 8000 GHSV, 275 psig.;

\+ Concentrația % EO în a 5-a și a 8-a zi;

** Estimări din ziua a 4-a;

Exemplele 44 la 50. Tabelul 9, de mai jos, totalizează datele despre catalizator și eficiența. Trebuie să se menționeze că, performanța catalizatorului din aceste exemple nu reflectă optimizarea catalizatorului. Catalizatorii sunt în general preparați, folosind metodele de mai jos.

Prepararea soluției de impregnare: **(1)** Etilendiamina (cu grad mare de puritate) este amestecată cu apă distilată, (2) Acidul oxalic (dihidrat de acid oxalic, reactiv) este adăugat lent la soluția de etilendiamină apoasă, în condiții ambiante. Are loc o reacție exotermă și temperatura soluției se ridică la circa 40°C. (3) Oxidul de argint este apoi adăugat lent la soluția din faza 2. (4) La soluția din faza 3 de mai sus, se adaugă monoetanolamină (Fe și Cl liber). Fazele 1 la 4 au fost realizate într-o șarjă mare, pentru fabricarea catalizatorului comercial. Mici porțiuni de soluție de impregnare sunt apoi folosite în laborator, pentru a prepara catalizatori. Proporțiile în greutate de etilendiamină, acid oxalic (dihidrat), oxid de argint și monoetanolamină sunt 0,6; 0,6:1:0,2. Se adaugă destulă apă pentru a aduce concentrațiile argintului la 25,60 % în greutate. Mici porțiuni din această soluție sunt folosite în laborator, pentru a prepara catalizatorii. (5) Sărurile de metale alcaline au fost apoi adăugate.

Impregnarea purtătorului. (1) Purtătorul este evacuat la temperatura camerei și soluția de impregnare A de deasupra este adăugată la purtător sub vid. Este folsit purtătorul "T". (2) Excesul de soluție este îndepărtat.

Prăjirea catalizatorului. (1) Purtătorul care trebuie impregnat, este prăjit în aer fierbinte, folosind un prăjitor sub formă de bandă, la circa 500°C, timp de 2,5 min. Catalizatorii sunt testați după condițiile procesului standard de obținere a oxidului de etilenă în condiții de aer. Un rezumat al exemplelor 40 la 50 este dat în tabelul 9.

După cum s-a văzut, dacă este adăugat mangan, performanța catalizatorului poate suferi.

Tabelul 9

Ex	greutate p.p.m. Cs					condiții de aerare				
	Ag. concentr. %	Total	Ca MoO_4	Ca MnO_4	Ca SO_4	Zi	T°C	Efic./ zi %	Imbătrânire°C/ zi	Efic./ zi %
44	21,4	517	206	154	157	2	264	73,7	2	-0,5
45	21,4	520	310	159	51	2	276	71,6	2	-0,3
46	20,4	492	246	99	147	2	257	74,9	1,35	-0,18
47	20,6	496	199	48	249	2	256	74,8	0,76	-0,05
48	20,6	499	296	54	149	2	266	73,2	3,2	-0,7
49	21,2	518	256	30	232	2	267	74,4	2,82	-0,75
50	21,6	521	260	0	261	2	269	72	2,9	-0,7

* admisie clorură de etilenă 2 p.p.m.v; 1,4 % EO rezultat.

Exemplele 51 la 52. Este folosită următoarea tehnologie generală, pentru a prepara catalizatorii din exemplele 51 și 52 (comparativ).

Intr-un pahar de 150 ml cu agitare constantă, se adaugă: 36,72 g etilendiamină, 25,00 ml apă; 36,83 g acid oxalic; 63,94 g oxid de argint; 13,57 g monoetanolamină. Paharul eate acoperit cu o sticlă de ceas. Temperatura soluției după fiecare interval este de 25 la 60°C, după cum este preparat amestecul. Acest amestec este diluat cu apă distilată la 125 ml.

Se adaugă 10 g de purtător "O" în camera de impregnare. Presiunea camerei este redusă la o presiune de circa 2,0...5,0 mm Hg absolut. Circa 31,25 ml soluție de impregnare este adăugată lent în cameră. Presiunea camerei este lăsată să crească până la cea atmosferică. Soluția de impregnare este scursă după 10 min. Suportul impregant este calcinat pe o bandă, după cum s-a descris mai sus la 500°C, timp de 2,5 min. Fazele de impregnare și de prăjire sunt repetate, folosind 31,25 ml alicoți de soluție proaspătă pentru impregnare, care conține și săruri de rubidiu. Catalizatorul din exemplul 51 este preparat dintr-o soluție conținând 0,8217 g de nitrat de rubidiu și 0,0854 g de permanganat de rubidiu și catalizatorul din exemplul 52 este preparat dintr-o soluție conținând 0,8217 g de nitrat de rubidiu. Catalizatorul final din exemplul 51 conține circa 49 procente în greutate argint și 9273 p.p.m. în greutate rubidiu, sub formă de nitrat, calculat ca rubidiu. Catalizatorul final din exemplul 52 conține circa 40 procente în greutate argint și 8340 p.p.m. în greutate rubidiu, sub formă de nitrat, calculat ca rubidiu.

Catalizatorii sunt folosiți într-un microreactor pentru a evalua performanța. Pentru testul la microreactor, pilulele de catalizator sunt sfărâmate într-un mojar cu pistil și cernute la mărimea dorită (1,4...1,6 mm). Circa 0,9 g de catalizator sfărâmat este încărcat într-un tub cu anumite dimensiuni. Tubul este plasat în interiorul unui cuptor de testre, conectat la sistemul de alimentare cu gaze. Temperatura cuptorului este controlată printr-un controlor de temperatură și presiunea exterioară din reactor este controlată cu un regulator de presiune Groves-back. Viteza de curgere a gazului este ajustată la viteza orară spațială dorită pentru gaz (6 l/h la temperatura și presiunea standard). Temperatura de reacție este măsurată cu două termocupluri din interiorul reactorului. Unul măsoară temperatura gazului din interior, celălalt temperatura gazului din afară. Reacția este controlată prin temperatura de trecere a gazului.

Sarja de alimentare conține 30 % volume etilenă, 8 % în volume oxigen, circa 5 la 6 p.p.m. în greutate clorură de etil și circa 6 p.p.m. în greutate NO. La temperatura din reactor de 220°C la 12 zile de operare, catalizatorul din exemplul 52 are o activitate de circa 1/3 din activitatea furnizată de catalizatorul din exemplul 51.

Exemplul 53. Un catalizator asemănător cu cel preparat în exemplul 24 este pus să lucreze în condițiile din același exemplu, timp de circa 11 zile, la o temperatură de reacție de circa 255°C. Catalizatorul a fost dezactivat în timpul perioadei de lucru. Catalizatorul este îndepărtat din echipamentul de reacție și tratat cu $KMnO_4$ dizolvat în etilendiamină, astfel încât catalizatorul conține circa 2000 p.p.m. în greutate mangan, calculat față de greutatea totală a catalizatorului. Catalizatorul este utilizat la obținerea oxidului de etilenă ca în exemplul 24. Activitatea și eficiența prezentate de catalizator sunt mai mici decât, atunci când catalizatorul a fost scos din echipamentul de reacție; totuși activitatea pare să se stabilizeze și după încă 15 zile de lucru, are o activitate comparabilă cu cea așteptată pentru catalizatorul care nu a fost tratat cu permanganat de potasiu.

Componentul de manganat poate fi adăugat în timpul preparării catalizatorului sau poate fi preparat înainte și chiar folosit.

Revendicări

1. Catalizator de argint, folosit la obținerea oxidului de alchilenă, prin epoxidarea alchilenei, conținând argint metalic, depus pe un suport solid, refractar, inert și cel puțin un promotor pentru creșterea eficienței catalizatorului, **caracterizat prin aceea că**, promotorul de creștere a eficienței, menționat, este un compus, conținând cel puțin un metal alcalin, un metal alcalino-pământos sau un oxianion al unui element diferit de mangan și oxigen, ales dintre elementele grupelor 3b până la 7b și 3 a până la 7 a din tabelul periodic al elementelor și o cantitate suficientă dintr-un compus de mangan, pentru a intensifica activitatea și/sau stabilitatea catalizatorului, în comparație cu un catalizator similar, dar care nu conține un compus de mangan, comparația menționată efectuându-se în condiții standard ale procesului de obținere a oxidului de etilenă, în care catalizatorul menționat are un conținut de potasiu solubil mai mic de 25 p.p.m. în greutate față de greutatea totală a catalizatorului, cel puțin unul din promotorii catalizatorului fiind unul din anionii sulfat, fluorsulfat, un oxianion de cesiu sau molibden.

2. Catalizator conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, compusul de mangan conține un oxianion de mangan.

3. Catalizator conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, cel puțin o sare, care mărește eficiența unui component a unei perechi de reacții pe jumătate redox, cuprinde un nitrat de metal alcalin.

4. Catalizator conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, sarea pentru creșterea eficienței, calculată ca, cation, reprezintă aproximativ 0,01 până la 5 % în greutate, raportat la greutatea totală a catalizatorului.

Președintele comisiei de examinare: **chim. Iliescu Octavian**
Examinator: **chim. Ștefan Rodica**

Grupa 5 **Preț lei** 15600

Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: "Societatea Autonomă de Informatică SAI" SRL