



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102001900927511
Data Deposito	04/05/2001
Data Pubblicazione	04/11/2002

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	J		

Titolo

CATALIZZATORE PER OSSIDO DI ETILENE.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Catalizzatore per ossido di etilene",

di: Scientific Design Company, Inc., nazionalità
statunitense, 49 Industrial Avenue, Little Ferry,
New Jersey 07643-190 (Stati Uniti d'America).

Inventori designati: Rizkalla, Nabil; Pak, Serquei;
Schmitz, Andrew D.

Depositata il: - 4 MAG. 2001 TO 2001A 000421

* * * * *

DESCRIZIONE

Sfondo dell'invenzione

Campo dell'invenzione

La presente invenzione si riferisce ad un catalizzatore per l'ossidazione di etilene ad ossido di etilene costituito da argento, un metallo alcalino come cesio, un metallo alcalino terroso come stronzio, un componente a base di zolfo e opzionalmente un componente a base di fluoro, depositato su un supporto come α -allumina, ed alla produzione di ossido di etilene usando il catalizzatore. Il catalizzatore è essenzialmente privo di renio o componenti a base di metalli di transizione.

Descrizione della tecnica precedente

I procedimenti per la produzione di ossido di etilene prevedono l'ossidazione in fase vapore di

/FC

etilene con ossigeno molecolare usando un catalizzatore solido costituito da argento su un supporto come allumina. Molti tecnici hanno fatto grandi sforzi per migliorare l'efficacia e l'efficienza del catalizzatore di argento per la produzione di ossido di etilene. Il Brevetto U.S. 5.051.395 fornisce una analisi globale di questi sforzi dei tecnici precedenti.

Fra i molti insegnamenti precedenti in questo campo vi è quello del Brevetto U.S. 4.007.135 (vedi anche UK 1.491.447) che descrive diversi catalizzatori di argento per la produzione degli ossidi di etilene e propilene, costituito da una quantità di attivazione di rame, oro, magnesio, zinco, cadmio, mercurio, stronzio, calcio, niobio, tantalio, molibdeno, tungsteno, cromo, vanadio e/oppure preferibilmente bario, oltre a qualsiasi presente in forma immobile nel supporto preformato come impurezze o cementi (colonna 2, righe 1-15), catalizzatori di argento per la produzione di ossido di propilene comprendenti una quantità di attivazione di almeno un attivatore scelto da litio, potassio, sodio, rubidio, cesio, rame, oro, magnesio, zinco, cadmio, stronzio, calcio, niobio, tantalio, molibdeno, tungsteno, cromo, vanadio e bario, oltre a

qualsiasi presente in forma immobile nel supporto preformato come impurezze o cementi (colonna 2, righe 16-34), come pure catalizzatori per la produzione di ossido di etilene oppure ossido di propilene, comprendenti (a) una quantità di attivazione di sodio, cesio, rubidio e/oppure potassio, e (b) magnesio, stronzio, calcio e/oppure preferibilmente bario in una quantità di attivazione (colonna 3 righe 5-8).

Il Brevetto U.S. 5.057.481 e 4.908.343 relativo, si riferiscono a catalizzatori di argento per ossido di etilene, costituiti da cesio ed un ossianione di un elemento del gruppo 3b a 7b. Lo stronzio è elencato come componente possibile.

Il Brevetto U.S. 3.888.889 descrive catalizzatori adatti per l'ossidazione di propilene a ossido di propilene, costituiti da argento elementare modificato mediante un composto di un elemento del gruppo 5b e 6b. Sebbene venga citato l'uso di supporti, non vi sono esempi. Non viene citato l'uso del cesio.

La Pubblicazione Europea 0 266 015 si riferisce a catalizzatori di argento supportati con renio ed un lungo elenco di possibili copromotori.

Il Brevetto U.S. 5.102.848 si riferisce a ca-

talizzatori adatti per la produzione di ossido di etilene, costituiti da un supporto impregnato con argento su cui vi è almeno un promotore cationico comprendente (i) un anione solfato, (ii) un anione fluoruro, e (iii) un ossianione di un elemento del gruppo 3b a 6b compresi della Tabella Periodica. Possibilmente per scopi di confronto, poiché è al di fuori del campo del catalizzatore rivendicato, il brevetto mostrate alle colonne 21 e 22 un catalizzatore n. 6 costituito da Ag/Cs/S/F su un supporto, la quantità di Cs essendo di 1096 ppm.

Il Brevetto U.S. 5.486.628 descrive un catalizzatore di argento attivato con metallo alcalino, renio e un componente delle terre rare o lantanidi.

Il Brevetto U.S. 5.502.020 descrive un catalizzatore per ossido di etilene che contiene argento, tungsteno, cesio e opzionalmente un metallo alcalino diverso dal cesio, un metallo alcalino terroso, un metallo delle terre rare e un metallo scelto dal gruppo IB-VB e IVA-VIA.

Nel contesto del numero elevato e sbalorditivo di riferimenti, molti di loro in contraddizione, la richiedente ha scoperto un catalizzatore nuovo e migliorato per la produzione di ossido di etilene.

Breve descrizione dell'invenzione

La presente invenzione si riferisce ad un catalizzatore supportato migliorato per ossido di etilene contenente una combinazione di attivatore costituita da una quantità critica di un componente a base di metallo alcalino, preferibilmente cesio, insieme ad un componente a base di zolfo, un componente a base di metallo alcalino terroso e opzionalmente un componente a base di fluoro ed alla preparazione ed all'uso del catalizzatore; il catalizzatore è essenzialmente privo di renio e componenti a base di metalli di transizione.

Come risultato di studi recenti, abbiamo scoperto che i catalizzatori preparati con Cs/S/F e stronzio superano i catalizzatori base preparati con cesio, zolfo (come solfato) e fluoro (come fluoruro) da soli, specialmente con riferimento alla stabilità. In questo caso, i catalizzatori attivati con stronzio hanno fornito selettività dell'83,8% o maggiori e presentano stabilità grandemente migliorata.

Descrizione dettagliata

I catalizzatori preferiti preparati secondo la presente invenzione contengono fino a circa il 35% in peso di argento, espresso come metallo, depositato sulla superficie e entro i pori di un supporto

refrattario poroso. Contenuti di argento superiori al 20% in peso del catalizzatore totale sono efficaci, ma portano a catalizzatori che saranno costosi. Sono preferiti contenuti di argento, espresso come metallo, di circa il 5-20% rispetto al peso del catalizzatore totale, mentre contenuti di argento dell'8-15% sono specialmente preferiti.

Oltre all'argento, il catalizzatore dell'invenzione contiene anche una combinazione di attivatore critica costituita da certe quantità di metallo alcalino, zolfo, fluoro e stronzio. La quantità critica di componente attivatore a base di metallo alcalino è non superiore a 3000 ppm espresse come metallo alcalino rispetto al peso del catalizzatore; preferibilmente, il catalizzatore contiene 400-1500 per esempio, più preferibilmente 500-1000 ppm di metallo alcalino in base al peso del catalizzatore. Preferibilmente, il metallo alcalino è cesio, sebbene si possano anche usare litio, sodio, potassio, rubidio e loro miscele. Procedure di impregnazione come descritte nel Brevetto U.S. 3.962.136 vengono vantaggiosamente impiegate per l'aggiunta del componente a base di cesio al catalizzatore.

Per la realizzazione dell'invenzione, è necessario provvedere zolfo come componente di attiva-

zione del catalizzatore. Il componente a base di zolfo può venire aggiunto alla soluzione di impregnazione del supporto del catalizzatore come solfato, per esempio solfato di cesio, solfato di ammonio e simili. Il Brevetto U.S. 4.766.105 descrive l'uso di agenti di attivazione a base di zolfo, per esempio alla colonna 10, righe 53-60, e questa descrizione viene incorporata in questa sede per riferimento. L'uso di zolfo (espresso come elemento) in quantità di 5-300 ppm in peso, più preferibilmente 20-150 ppm in peso, rispetto al peso del catalizzatore, è essenziale secondo l'invenzione.

Il catalizzatore può anche contenere un attivatore a base di fluoro, in quantità espresse come elemento F, fino a 1000 ppm, preferibilmente 20-300 ppm in peso rispetto al peso del catalizzatore, come componente opzionale. Si possono usare fluoruro di ammonio, fluoruro di metallo alcalino e simili.

L'invenzione richiede una quantità di attivatore di un componente a base di metallo alcalino terroso. Componenti a base di metallo alcalino terroso adatti sono Ca, Ba e Sr, con Sr che è il componente preferito. L'uso del componente alcalino terroso come elemento nella quantità di 10-1000 ppm in peso, rispetto al peso del catalizzatore, più

preferibilmente 25-300 ppm, è essenziale secondo l'invenzione. Si possono usare acetato di stronzio, bromuro di stronzio, cloruro di stronzio, nitrato di stronzio e simili, come pure le controparti Ca e Ba.

I catalizzatori vengono realizzati con supporti preparati da materiali refrattari porosi. Supporti preferiti comprendono allumina, silice, silice-allumina o loro combinazioni, carbone vegetale, pomice, carburo di silicio, magnesia, ossido di zirconio e ossido di niobio. Supporti più preferiti sono quelli contenenti principalmente α -allumina, in particolare quelli contenenti fino a circa il 15% in peso di silice.

Supporti specialmente preferiti hanno una porosità di circa 0,1-0,9 cc/g e preferibilmente di circa 0,2-0,7 cc/g. Supporti preferiti hanno anche area superficiale relativamente bassa, cioè circa 0,2-5,0 m²/g, preferibilmente 0,4-2,0 m²/g e più preferibilmente 0,5-1,3 m²/g, determinata mediante il procedimento BET. Vedi J. Am. Chem. Soc. 60, 3098-16 (1938). Le porosità vengono determinate mediante il procedimento con porosimetro al mercurio; vedi Drake e Ritter "Ind. Eng. Chem. Anal. Ed." 17, 787 (1945). Le distribuzioni dei pori e del diame-

tro dei pori vengono determinate dall'area superficiale e dalle misurazioni di porosità apparente.

Per l'uso in applicazioni di produzione industriale di ossido di etilene, i supporti vengono desiderabilmente formati in pellet, sfere, anelli, ecc. di forma regolare. Desiderabilmente, le particelle del supporto possono avere "diametri equivalenti" nel campo da 3 a 10 mm e preferibilmente nel campo di 4-8 mm, che sono normalmente compatibili con il diametro interno dei tubi in cui viene posto il catalizzatore. "Diametro equivalente" è il rapporto fra diametro di una sfera avente la stessa superficie esterna (cioè trascurando la superficie entro i pori delle particella) ed il volume quando le particelle del supporto vengono impiegate.

Preferibilmente, l'argento viene aggiunto al supporto mediante immersione del supporto in una soluzione di impregnazione argento/ammina oppure mediante una tecnica ad umidità incipiente. Il liquido contenente l'argento penetra mediante adsorbimento, azione capillare e/oppure vuoto nei pori del supporto. Si può usare una singola impregnazione oppure una serie di impregnazioni, con o senza essiccamento intermedio, in base, in parte, alla concentrazione del sale di argento nella soluzione.

Per ottenere un catalizzatore avente contenuti di argento entro il campo preferito, soluzioni di impregnazione adatte conterranno generalmente dal 5 al 50% in peso di argento, espresso come metallo. Le concentrazioni esatte impiegate, naturalmente, dipenderanno, fra gli altri fattori, dal contenuto di argento desiderato, dalla natura del supporto, dalla viscosità del liquido e dalla solubilità del composto di argento.

L'impregnazione del supporto scelto viene ottenuta in modo convenzionale. Il materiale del supporto viene posto nella soluzione di argento fino a quando tutta la soluzione viene adsorbita dal supporto.

La soluzione di impregnazione, come già indicato, viene caratterizzata come soluzione argento/ammina, preferibilmente come descritto completamente nel Brevetto U.S. 3.702.259, la descrizione del quale viene incorporata in questa sede per riferimento. I procedimenti di impregnazione descritti nel Brevetto U.S. 3.962.136 vengono vantaggiosamente impiegati per il componente a base di cesio.

Si possono impiegare i procedimenti precedenti noti di pre-deposizione, co-deposizione e post-deposizione dei vari attivatori.

Dopo l'impregnazione, qualsiasi eccesso di soluzione di impregnazione viene separato ed il supporto impregnato con argento e l'attivatore, o attivatori, viene calcinato o attivato. Nella forma di realizzazione più preferita dell'invenzione, la calcinazione viene eseguita come descritto nel Brevetto U.S. 5.504.052 dello stesso Cessionario rilasciato il 2 aprile 1996 e nella domanda copendente Serie n. 08/587.281 depositata il 16 gennaio 1996, la descrizione dei quali vengono incorporate in questa sede per riferimento. La calcinazione viene eseguita riscaldando il supporto impregnato, preferibilmente a velocità graduale, fino ad una temperatura nel campo di 200-500°C per un tempo sufficiente a convertire l'argento contenuto ad argento metallico ed a decomporre le sostanze organiche e ad allontanarle come prodotti volatili.

Il supporto impregnato viene opzionalmente mantenuto sotto atmosfera inerte mentre si trova ad oltre 300°C durante tutto il procedimento. Pur non desiderando legarsi ad alcuna teoria, si ritiene che a temperature di 300°C e superiori, l'ossigeno viene adsorbito in quantità sostanziali nella massa dell'argento in cui ha un effetto negativo sulle caratteristiche del catalizzatore. Atmosfere inerti

che vengono opzionalmente impiegate nell'invenzione sono quelle che sono essenzialmente prive di ossigeno.

Un procedimento di calcinazione alternativo consiste nel riscaldare il catalizzatore in una corrente di aria ad una temperatura non superiore a 350°C, preferibilmente non superiore a 300°C.

I catalizzatori preparati secondo l'invenzione hanno prestazione migliorata, specialmente stabilità, per la produzione di ossido di etilene mediante ossidazione in fase vapore di etilene con ossigeno molecolare. Queste comportano normalmente temperature di reazione da circa 150°C a 400°C, normalmente da circa 200°C a 300°C e pressioni di reazione nel campo da 0,5 a 35 bar. Le miscele di alimentazione dei reagenti contengono dallo 0,5 al 20% di etilene e dal 3 al 15% di ossigeno, con il resto comprendente prodotti relativamente inerti comprendenti sostanze come azoto, biossido di carbonio, metano, etano, argon e simili. Normalmente solo una parte dell'etilene viene fatta reagire per ogni passaggio sul catalizzatore e dopo separazione dell'ossido di etilene desiderato e l'allontanamento di un opportuno flusso di spurgo e del biossido di carbonio per prevenire l'accumulo incontrollato

di inerti e/oppure sottoprodotti, le sostanze che non hanno reagito vengono riportate al reattore di ossidazione.

Uno svantaggio dei catalizzatori attivati della tecnica precedente era l'instabilità associata con tali catalizzatori. Secondo la presente invenzione, i catalizzatori privi di renio e di metalli di transizione hanno vantaggiosamente elevata selettività ed elevata stabilità.

I seguenti esempi illustrano l'invenzione.

Esempio 1

Si prepara una soluzione di argento usando i componenti seguenti (parti in peso):

ossido di argento - 834 parti
acido ossalico - 442 parti
acqua deionizzata - 2808 parti
etilendiammina - 415 parti

Si miscela l'ossido di argento con acqua, a temperatura ambiente, seguito da graduale aggiunta dell'acido ossalico. La miscela viene agitata per 15 minuti e a questo punto della sospensione nera di ossido di argento è cambiato al colore grigio/marrone dell'ossalato di argento. La miscela viene filtrata ed i solidi vengono lavati con 3 litri di acqua deionizzata.

Un contenitore che contiene i solidi lavati viene posto in un bagno di ghiaccio e agitato mentre si aggiungono lentamente etilendiammina e acqua (come miscela 72%/28%), in modo da mantenere la temperatura di reazione inferiore a 33°C. Dopo l'aggiunta di tutta la miscela di etilendiammina e acqua, la soluzione viene filtrata a temperatura ambiente. Il filtrato limpido viene utilizzato come soluzione base di argento/ammina per la preparazione del catalizzatore.

Il supporto usato per gli esempi viene ottenuto da Norton Company ed è costituito principalmente da α -allumina in forma di cilindri da 5/16". Il supporto ha un'area superficiale di 0,65 m²/g, volume dei pori di 0,3 cc/g e diametro mediano dei pori di 1,5.

Per gli esempi, circa 185 parti di soluzione di argento vengono miscelate con quantità variabili di:

1. soluzione di CsOH (8% in peso di Cs in acqua),
2. fluoruro di ammonio (3% in peso di F in acqua),
3. bisolfato di ammonio (1% in peso di S in acqua)

e una soluzione acquosa di stronzio, le quantità delle soluzioni di attivatore essendo regolate per ottenere le concentrazioni di attivatore indicate nelle tabelle.

La miscela di soluzione base di argento e le soluzioni di attivatore vengono agitate per assicurare l'omogeneità, quindi aggiunte a 400 parti del supporto. Il catalizzatore umido viene miscelato per 10 minuti e quindi calcinato.

La calcinazione, il deposito del composto di argento, viene indotta riscaldando il catalizzatore fino alla temperatura di decomposizione del sale di argento. Questo viene ottenuto mediante riscaldamento in un forno che ha diverse zone di riscaldamento, in atmosfera controllata. Il catalizzatore viene caricato su un nastro mobile che entra nel forno a temperatura ambiente. La temperatura viene gradualmente aumentata quando il catalizzatore passa da una zona a quella successiva. Questa viene aumentata, fino a 400°C, quando il catalizzatore è passato attraverso sette zone di riscaldamento. Dopo le zone di riscaldamento, il nastro passa attraverso una zona di raffreddamento che raffredda gradualmente il catalizzatore fino ad una temperatura inferiore a 100°C. Il tempo di permanenza totale

nel forno è di 22 minuti. L'atmosfera del forno viene controllata usando un flusso di azoto nelle differenti zone di riscaldamento. In alcuni casi, come indicato nella tabella seguente, la calcinazione viene eseguita con aria.

I catalizzatori vengono valutati in un tubo in acciaio inossidabile che viene riscaldato in un bagno di sale. Una miscela di gas contenente il 15% di etilene, il 7% di ossigeno ed il 78% di gas inerte, principalmente azoto e biossido di carbonio, viene fatta passare attraverso il catalizzatore a 300 p.s.i.g., la temperatura di reazione viene regolata per ottenere una produttività di ossido di etilene di 165 kg per ora per m³ di catalizzatore (WR-1) e questa temperatura viene indicata nella tabella.

Per misurare la stabilità del catalizzatore, la produttività del catalizzatore viene aumentata a 285 kg per ora per m³ di catalizzatore (WR-2). Le velocità di declino della selettività e dell'attività vengono calcolate come percentuale delle velocità di declino dei campioni di controllo.

I risultati della valutazione del catalizzatore sono riassunti nella tabella seguente.

Tabella

Prova	Supporto	Atmosfera di calcinazione	Composto alcalino terroso e quantità
1	A	N ₂	Nessuno (Controllo A)
2	A	N ₂	CaCl ₂ , 52 ppm come Ca
3	A	N ₂	SrCl ₂ , 100 ppm come Sr
4	A	N ₂	SrCl ₂ , 110 ppm come Sr
5	B	N ₂	Nessuno (Controllo B)
6	B	N ₂	SrCl ₂ , 105 ppm come Sr
7	B	N ₂	BaCl ₂ , 170 ppm come Ba
8	B	Aria	SrCl ₂ , 100 ppm come Sr

Segue tabella

Prova	Selettività a WR-1	Temperatura a WR-1	Velocità di diminuzione selettività a WR-2	Velocità di diminuzione attività a WR-2
1	84,4	236	100	100
2	84,9	226	61	67
3	84,6	231	44	44
4	84,6	230	50	28
5	84,8	231	100	100
6	84,5	234	44	20
7	84,5	237	76	0
8	84,4	235	52	35

Veicolo A: Allumina a bassa area superficiale (1,0 m²/g) e contenente più del 97% di Al₂O₃.

Veicolo B: Allumina a bassa area superficiale (0,8 m²/g) e contenente più del 99% di Al₂O₃.

WR-1 = Velocità di funzionamento standard (165 kg di ossido di etilene/ora/m³ di catalizzatore).

WR-2 = Velocità di funzionamento accelerata (285 kg di ossido di etilene/ora/m³ di catalizzatore).

Ciascun catalizzatore è stato preparato in modo che contenga 70 ppm di F, 35 ppm di S, il 12% di Ag e 1100 ppm di Cs (per il Supporto A) e 780 ppm di Cs (per il Supporto B).

Nella tabella precedente, le Prove 1 e 5 sono controlli. I dati dimostrano i risultati sostanzialmente migliorati ottenuti mediante l'invenzione, cioè i catalizzatori contenenti il componente alcalino terroso presentano stabilità significativamente migliorata. I catalizzatori contenenti Sr hanno dato risultati particolarmente buoni.

RIVENDICAZIONI

1. Catalizzatore privo di renio e di metalli di transizione per l'ossidazione di etilene a ossido di etilene, costituito da argento su un supporto solido e contenente una combinazione di attivatore costituita essenzialmente da (1) un componente a base di metallo alcalino in quantità non maggiore di 3000 ppm, e (2) un componente a base di zolfo in quantità di 5-300 ppm, (3) un componente a base di metallo alcalino terroso in quantità di 10-1000 ppm e (4) opzionalmente un componente a base di fluoro in quantità fino a 1000 ppm.
2. Catalizzatore secondo la rivendicazione 1, in cui il componente a base di metallo alcalino è cesio e il componente a base di metallo alcalino terroso è stronzio.
3. Catalizzatore secondo la rivendicazione 2, in cui il componente a base di cesio è in quantità di 400-800 ppm.
4. Catalizzatore secondo la rivendicazione 1, in cui il supporto è α -allumina.
5. Catalizzatore secondo la rivendicazione 1, costituito dal 5 al 35% in peso di argento.
6. Procedimento per la produzione di ossido di etilene che comprende la reazione di etilene e ossigeno molecolare in presenza del catalizzatore secondo la rivendicazione 1.