



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

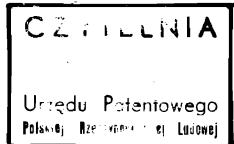
Zgłoszono: 23. 03. 77 (P. 217 212)

Pierwszeństwo: 25. 03. 76 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 21. 11. 77

Opis patentowy opublikowano: 30. 09. 1982

Int. Cl.² B01J 23/96



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,
Haga (Holandia)

Sposób reaktywowania katalizatorów srebrowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób reaktywowania zużytych katalizatorów srebrowych, zwłaszcza takich, które były stosowane w procesie wytwarzania tlenku etylenu na drodze bezpośredniego utleniania etylenu tlenem cząsteczkowym.

Z opisu patentowego PRL nr 103 021 znany jest sposób reaktywowania katalizatorów srebrowych, które były stosowane w procesie wytwarzania tlenku etylenu, polegający na nasyceniu zużytego katalizatora srebrowego roztworem impregnacyjnym, zawierającym związek cezu i/lub rubidu, alkohol alifatyczny o 1—6 atomach węgla i wodę do 10% wagowych; po odparowaniu alkoholu i ewentualnie wody otrzymuje się katalizator z osadzonym cezem i/lub rubidem w ilości 1—1000 ppm. Jednakże katalizator tak zreaktywany nie posiada dostatecznie dobrych właściwości, jak aktywność katalityczna i selektywność. Obecnie nieoczekiwanie stwierdzono, że sposób ten daje znacznie lepsze wyniki, jeśli w roztworze impregnacyjnym zamiast alkoholu zostanie użyty inny rozpuszczalnik.

Według wynalazku, sposób reaktywowania katalizatorów srebrowych zawierających od 1 do 35% wagowych (licząc w stosunku do całkowitej masy katalizatora) srebra, osadzonego na porowatym, trudno topliwym nośniku, polegający na osadzeniu na takim katalizatorze od 0,00004 do 0,008 gramorównoważnika (w przeliczeniu na kilogram całkowitej masy katalizatora) jonów jednego lub wię-

2

cej metali alkalicznych, takich jak potas, rubid i cez, tym się charakteryzuje, że osadzenie metalu lub metali alkalicznych dokonuje się przez impregnację katalizatora roztworem tych metali w alkalonie zawierającym od 1 do 6 atomów węgla, a następnie z katalizatora usuwa się rozpuszczalnik.

Do reaktywowania sposobem według wynalazku nadają się dowolne katalizatory srebrowe stosowane w produkcji tlenku etylenu, zawierające 1—35% wagowych, korzystnie 1—25% srebra na porowatym trudno topliwym nośniku. Katalizator taki otrzymuje się, na przykład, przez impregnację nośnika wodnym roztworem azotanu srebra, wysuszenie i zredukowanie wodorem lub hydrazyną, jak podano w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 575 888.

Inny sposób polega na nasyceniu nośnika wodnym roztworem soli srebrowej kwasu karboksylogo, takiego np. jak kwas mlekowy, a następnie rozłożeniu soli srebrowej przez wygrzewanie. Sposób ten znany jest z opisu patentowego St. Zjedn. Am. 3 725 307.

Według japońskiego opisu patentowego nr 19606(1971) do impregnacji nośnika stosuje się roztwór soli srebra z dodatkiem etanoloaminy.

Inne sposoby polegają na użyciu papki tlenku lub wodorotlenku srebra, którą nakłada się na nośnik, suszy i redukuje wodorem. Można również pokryć nośnik zawieszoną tlenku srebra w wodnym roztworze rozpuszczalnej w wodzie soli sre-

bra kwasu organicznego, takiego np. jak kwas mlekowy, który posiada zdolność zredukowania tlenku srebra, a następnie wygrzewać, jak to podaje brytyjski opis patentowy nr 1351 299. Według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3 043 854 nośnik pokrywa się zawieszoną bardzo małych cząstek węglanu srebra, który potem termicznie redukuje się do srebra metalicznego.

Według jeszcze innego opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3 781 317 na nośnik wprowadza się srebro w tzw. postaci klastrowej („cluster silver”).

Skuteczny sposób otrzymywania katalizatorów srebrowych podaje brytyjski opis patentowy nr 1 369 639; sposób ten polega na potraktowaniu nośnika wodnym roztworem soli srebrowej kwasu karboksylowego, zawierającym również wycinalną etylenoaminę i/lub wycinalną alkanoloaminę i ewentualnie amoniak, wysuszeniu i zredukowaniu soli srebra do metalu przez ogrzewanie.

Nośnik dla katalizatorów srebrowych można dobrać spośród wielu typowych porowatych materiałów trudno topliwych. Nośnik taki powinien być obojętny w stosunku do substratów i produktów w warunkach prowadzenia wspomnianego procesu utleniania etylenu tlenem cząsteczkowym. Materiały takie mogą być pochodzenia naturalnego lub syntetycznego i korzystnie powinny posiadać strukturę makroporową, to znaczy o powierzchni właściwej poniżej 10 m²/g, korzystnie poniżej 2 m²/g. Porowatość pozorna takich materiałów zwykle wynosi powyżej 20%. Bardzo dobrymi materiałami na nośnik katalizatora są mieszaniki zawierające krzem i/lub glin.

Jako konkretne przykłady odpowiednich nośników wymienia się tlenki glinu, w tym materiały występujące w handlu pod zastrzeżoną nazwą „Alundum”, węgiel drzewny, pumeks, tlenek magnezu, tlenek cyrkonu, ziemię okrzemkową, ziemię folusową, węglík krzemu, porowate spieki zawierające krzem i/lub węglík krzemu, krzemionkę, tlenek magnezu, wybrane glinki, sztuczne i naturalne zeolity oraz materiały ceramiczne.

Szczególnie użyteczne są trudno topliwe materiały zawierające glin, zwłaszcza w postaci alfa-tlenku glinu. Ich powierzchnia właściwa, mierzona metodą BET, może wynosić od 0,03 m²/g do 2,0 m²/g, a porowatość pozorna, mierzona typowymi metodami absorpcji rtęci lub wody, może np. wynosić od 25 do 65%. Metodę BET dokładnie opisali S. Brunauer, P. H. Emmet i E. Teller w J. Am. Chem. Soc., 60, 309—316(1938.) Jako przykłady odpowiednich nośników mają służyć materiały firmy Norton Company znane jako „Alundum”, typ LA-956, SA-5556, LA-4118 i SA-10L, lub odpowiedniki tych materiałów.

Bez względu na rodzaj materiału użytego na nośnik, korzystnie powinien on być uformowany w cząstki, bryłki, granulki, tabletki, pierścienie lub kulki o odpowiedniej wielkości do stosowania w złożu nieruchomym. Typowe reaktory do utleniania etylenu, z nieruchomym złożem katalizatora, mają postać wiązki długich, równoległych rurek (w odpowiedniej obudowie) o średnicy ok. 2,0 do 5 cm i długości 5 do 14 m, wypełnionych całkowicie lub częściowo katalizatorem. W tego

typu reaktorach wskazane jest stosowanie katalizatora o zaokrąglonych kształtach, np. w postaci kulek, tabletek czy pierścieni, o średnicy od ok. 0,25 do 2,0 cm.

Przykładami odpowiednich związków potasu, rubidu lub cezu są wodorotlenki, azotany, chlorki, jodki, bromki, wodorowęglany i węglany, albo organiczne pochodne tych metali, np. alkoholany, takie jak izopropanolany, lub sole tych metali z kwasami karboksylowymi takie jak mrówczany, octany, szczawiany, winiany i mleczany.

Korzystnym alkanonem w charakterze rozpuszczalnika dla związków metali alkalicznych, który stosuje się w sposobie według wynalazku, jest aceton. W razie potrzeby rozpuszczalność związku lub związków alkalicznych w rozpuszczalniku można zwiększyć dodając środek kompleksujący, taki jak np. polieter makrocycliczny opisany w brytyjskich opisach patentowych nr 1 108 921 i 1 285 367.

Inny sposób zwiększania rozpuszczalności związku metalu alkalicznego w alkanonie polega na dodaniu wody. Jednakże w pewnych przypadkach obecność zbyt dużej ilości wody może w rezultacie być mniej korzystna. Na ogół rozpuszczalnik może korzystnie zawierać wodę poniżej 10% wagowych.

Ilość roztworu do impregnacji katalizatora oraz stężenie w tym roztworze metalu lub metali alkalicznych powinny być takie, by nastąpiło osadzenie na katalizatorze 0,00004—0,008, korzystnie 0,0001—0,002 gramorównoważnika metali alkalicznych w przeliczeniu na kilogram całkowitej masy katalizatora.

Impregnowanie korzystnie dokonuje się umieszczając zużyty katalizator w roztworze impregnacynym i pozostawiając tak długo aż nie ustali się stężenie metali alkalicznych w tym roztworze. Osiągnięcie tego stanu można przyspieszyć przez ciągłe mieszanie katalizatora w roztworze impregnacynym czy też recyrkulację tego roztworu przez nieruchome złożo katalizatora.

Po nasyceniu należy odcedzić nadmiar roztworu i ewentualnie przemyć katalizator czystym rozpuszczalnikiem w celu usunięcia resztek roztworu impregnacynego. Następnie katalizator korzystnie suszy się pod ciśnieniem atmosferycznym lub pod ciśnieniem wyższym lub niższym od atmosferycznego. Katalizator można ogrzewać w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia użytego rozpuszczalnika, na przykład w temperaturze w granicach 60—200°C, w ciągu na przykład 0,5—24 godzin. W trakcie suszenia nad katalizatorem można przepuszczać gaz taki jak azot, powietrze, wodór, gazy szlachetne, dwutlenek węgla, metan lub ich mieszaninę. Suszenie można również przeprowadzić pod próżnią w temperaturze pokojowej.

W razie potrzeby sposób według wynalazku można prowadzić w reaktorze do wytwarzania tlenku etylenu. Można, na przykład, przepuszczać roztwór jednego lub więcej związków potasu, rubidu i/lub cezu przez reaktor ze zużyтым katalizatorem srebrowym, po czym nadmiar rozpuszczalnika usunąć przez przepuszczenie przez katalizator gazu, np. azotu, w temperaturze wyższej

od temperatury wrzenia użytego rozpuszczalnika.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się osadzenie metali alkalicznych na katalizatorze srebrwym bardziej równomiernie niż sposobami znanymi. Dzięki temu tak zreaktywowany katalizator posiada lepszą i selektywność i aktywność. Oznacza to, że w danej temperaturze katalizator po reaktywowaniu sposobem według wynalazku powoduje wyższą konwersję niż katalizator reaktywowany sposobem znanym, lub też, że daną konwersję można osiągnąć w niższej temperaturze reakcji.

Prowadzenie zaś procesu w niższej temperaturze ma praktyczne znaczenie z tego choćby względu, że wówczas tworzy się mniej niepożądanych produktów ubocznych, takich jak dwutlenek węgla, formaldehyd i/lub acetaldehyd, których powstawaniu sprzyja wyższa temperatura reakcji.

Reaktywowany katalizator srebrwy otrzymany sposobem według wynalazku można stosować do wytworzenia tlenku etylenu w reakcji etylenu w fazie parowej z gazem zawierającym tlen cząsteczkowy, w temperaturze od 150 do 300°C, korzystnie od 190 do 285°C, najkorzystniej od 210 do 275°C. Szczegółowe warunki prowadzenia takiego procesu opisane zostały w literaturze, na przykład we wspomnianym brytyjskim opisie patentowym nr 1 413.251.

Korzystne zastosowanie reaktywnego katalizatora srebrwego otrzymanego sposobem według wynalazku polega na wytwarzaniu tlenku etylenu przez kontaktowanie na tym katalizatorze, w temperaturze od 190°C do 285°C, korzystniej od 210°C, do 275°C, etylenu z gazem zawierającym tlen (nie mniej niż 95% tlenu), gazem rozcieńczającym i środkiem spowalniającym. Otrzymany tlenek etylenu wydzielą się z produktów reakcji ogólnie znanymi metodami.

Reaktywowane katalizatory wymieniono w tabelicy I oraz zużyty katalizator wyjściowy poddano badaniu, stosując je do otrzymywania tlenku etylenu w reaktorze rurowym o średnicy wewnętrznej 2 cm i wysokości złoża 20 cm. Przez katalizator przepuszczano mieszaninę gazową etylenu (25% mol), tlenu (8% mol), dwuchloroetanu (0,5—2 ppm) i azotu (do 100% mol) pod ciśnieniem 1 atmosfery przy objętościowej szybkości przepływu 250 l/godz.

W tabelicy II podano znaną selektywność w stosunku do tlenku etylenu przy konwersji tlenu 40% molowych i w temperaturze dla tej konwersji, i 1,1% wag. — innych tlenków metali, na którym znajdowało się 10,5% wag. srebra, naniesionego przez impregnację tego nośnika roztworem azotanu srebra, wysuszenie nośnika i zredukowanie wodorem do metalicznego srebra. Nośnik posiadał postać pustych cylinderków o średnicy ok. 8 mm i długości ok. 8 mm. Jego powierzchnia właściwa wynosiła 0,05 m²/g, porowatość pozorna 43—47% obj. i przeciętna średnica porów 25 mikronów. Katalizator zawierał srebro w postaci cząstek wielkości 2—4 mikrony.

Objętość przestrzeni porów katalizatora srebrwego oznaczono na podstawie pomiaru absorpcji wody. Wynosiła ona 0,144 ml/g. Stężenie roztworów impregnacyjnych związków cezu, rubidu i potasu, podane w tabelicy I, dobierano tak, aby po namoczeniu katalizatora srebrwego w roztworze i po ocieknięciu nadmiaru, w porach nośnika pozostała żądana ilość związku metalu alkalicznego. 100 g katalizatora zalewano 100 ml roztworu impregnacyjnego na czas co najmniej 10 minut. Po ocieknięciu nadmiaru roztworu katalizator suszono w piecu o temperaturze 120°C.

W tabelicy I podano warunki reaktywowania tych dwóch katalizatorów.

Tabela I

Katalizator	Związek metalu alkalicznego	Stężeniu jonu metalu alkalicznego w roztworze impregnacyjnym mg/100 ml	Rozpuszczalnik stosowany w roztworze impregnacyjnym	Stężenie jonu metalu alkalicznego w katalizatorze ppm	Warunki suszenia
A	octan cezowy	49,4	aceton + 3% H ₂ O	50	3 godz. 120°C
B	CsHCO ₃	50	aceton + 3,5% H ₂ O	50	17 godz. 120°C

Niżej przytoczone przykłady ilustrują sposób reaktywowania katalizatora według wynalazku oraz zastosowanie tak reaktywowanego katalizatora w produkcji tlenku etylenu.

Przykład I. Sposobem według wynalazku przeprowadzono reaktywację katalizatora srebrwego, który przez 8,5 roku był używany w produkcji tlenku etylenu wytwarzanego w skali przemysłowej. Tak otrzymane katalizatory oznaczono jako A i B.

Katalizator srebrwy składał się z nośnika z materiału znanego w handlu jako „Alundum” typ SA-101, firmy Norton Company (składającego się z 90,4% wag. alfa-tlenku glinu, 8,5% wag. SiO₂

Tabela II

Katalizator	Selektywność w stosunku do tlenku etylenu, % mol	Temperatura °C
wyjściowy	69,3	268
A	71,4	280
B	72,8	272

Przykład II. Przeprowadzono badania niżej podanych katalizatorów w procesie wytwarzania tlenku etylenu, podobnie jak opisano w przykładzie I, lecz jako spowolniacz użyto chlorek wi-

nylu w ilości 7 ppm, zamiast dwuchloroetanu.

Katalizatory U i W stanowiły zużyte katalizatory srebrne, zawierające potas, typu opisanego w brytyjskim opisie patentowym nr 1 413 251.

Katalizator V otrzymano przez impregnowanie 100 g katalizatora U w 200 ml roztworu 36 mg CsCl w acetonie zawierającym 25% obj. wody. Impregnowanie polegało na pięciokrotnym przepuszczeniu tego samego roztworu przez złożę katalizatora. Po ocieknięciu z nadmiaru roztworu, katalizator suszono przez 17 godzin w piecu o temperaturze 120°C. Katalizator ten zawierał 84 ppm cezu.

Katalizator Z otrzymano przez impregnację 100 g katalizatora W w 200 ml roztworu 12 mg CsCl w acetonie zawierającym 5% obj. wody. Impregnowanie i suszenie przeprowadzono jak w przypadku katalizatora V. Tak otrzymany katalizator Z zawierał 66 ppm cezu.

Wyniki badań tych katalizatorów w procesie wytwarzania tlenku etylenu przy konwersji tlenu 40% mol i w temperaturze wymaganej dla tej konwersji podaje tablica III.

Tablica III

Katalizator	Selektywność w stosunku do tlenku etylenu, % mol	Temperatura °C
U	72,2	260
V	76,3	260
W	70,2	258
Z	75,8	256

Przykład III. 100 g zużytego katalizatora (katalizator A), składającego się z 7,8% wag. srebra na nośniku alfa-tlenku glinu, impregnowano przy użyciu 200 ml roztworu 50 mg CsCl w acetonie zawierającym 5% obj. wody. Impregnowanie polegało na pięciokrotnym przepuszczeniu tego roztworu przez złożę katalizatora. Po ocieknięciu nadmiaru roztworu katalizator suszono przez 17 godzin w piecu o temperaturze 120°C. Tak otrzymany katalizator (katalizator B) zawierał 144 ppm cezu.

Katalizator C (porównawczy) przygotowano

przez impregnację 100 g katalizatora A przy użyciu 200 ml roztworu impregnacyjnego zawierającego 100 mg CsCl w metanolu z dodatkiem wody w ilości 5% obj. Impregnację i suszenie przeprowadzono jak w przypadku katalizatora B. Tak otrzymany katalizator zawierał 153 ppm cezu.

Katalizator D (porównawczy) przygotowano przez impregnację 100 g katalizatora A stosując 200 ml roztworu zawierającego 100 mg CsCl w metanolu absolutnym. Impregnowanie i suszenie — jak w przypadku katalizatora B. Zawartość cezu 154 ppm.

Wyniki badań, przeprowadzonych podobnie jak poprzednio, zawiera tablica IV.

Tablica IV

Katalizator	Selektywność % mol.	Temperatura °C
A	60,9	268
B	77,8	259
Badania porównawcze:		
C	75,3	265
D	75,1	265

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób reaktywowania katalizatorów srebrnych zawierających od 1 do 35% wagowych, licząc w stosunku do całkowitej masy katalizatora, srebra osadzonego na porowatym, trudno topliwym nośniku, polegający na osadzeniu na takim katalizatorze od 0,00004 do 0,008 gramorównoważnika na kilogram całkowitej masy katalizatora jonów jednego lub więcej metali alkalicznych, takich jak potas, rubid i cez, **znamienny tym**, że osadzenie to przeprowadza się przez impregnację roztworem związku lub związków metali alkalicznych w alkanonie zawierającym od 1 do 6 atomów węgla, a następnie z katalizatora usuwa się rozpuszczalnik.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkanon stosuje się aceton.