



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

240464

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 14 05 84
(21) {PV 3548-84}

(40) Zverejnené 16 07 85

(45) Vydané 15 08 87

(51) Int. Cl.⁴
B 01 J 23/50
C 07 D 301/10

(76)

Autor vynálezu

KISS GABRIEL RNDr. CSc.; DÉRER TIBOR ing. CSc., PRIEVIDZA;
MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., NOVÁKY;
CABICAR JOZEF prof. RNDr. CSc.; MŮČKA VILIAM doc. ing. CSc.;
POSPÍŠIL MILAN doc. ing. CSc., PRAHA

(54) Spôsob prípravy strieborného katalyzátora pre výrobu etylénoxidu

1

2

Vynález rieši nový spôsob prípravy strieborného katalyzátora obsahujúceho 5 až 15 % hmot. striebra a 0,005 až 0,05 % hmot. alkalických kovov ako promótora na inertnom poréznom nosiči, ktorý pred impregnáciou dusíkatými komplexami striebra a roztokom solí alkalických kovov je vystavený pôsobeniu ionizujúceho žiarenia.

Vynález sa týka spôsobu prípravy impregnovaných strieborných katalyzátorov na poréznom nosiči pre výrobu etylénoxidu a použitia pri výrobe etylénoxidu oxidáciou etylénu plynom obsahujúcim kyslík v plynnej fáze s vysokou selektivitou.

Kvalita katalyzátora je charakterizovaná selektivitou, čo je podiel molárneho zlomku etylénoxidu k molárnemu zlomku zreagovaného etylénu vyjadreného percentuálne, a z jeho aktivitou, čo je koncentrácia etylénoxidu v produkte z reaktora za konštantnej teploty, tlaku, prietoku plynu a množstva katalyzátora. Čím je vyššia koncentrácia etylénoxidu, tým je väčšia aktivita.

Spôsob prípravy strieborných katalyzátorov pre výrobu etylénoxidu sú už dávno známe a často v patentovej literatúre popisované.

Časom sa hlavne vyvíja technika nanášania striebra na nosič od obalovacej techniky, ktorá nezabezpečovala rovnomerné pokrytie nosiča so striebrom vo vnútri nosiča, po súčasnú impregnačnú techniku, ktorá používa k impregnácii roztoky striebra a alkalických kovov ako promotorov a následné tepelné spracovanie impregnovaného nosiča za vzniku nanosu striebra a alkalického kovu na povrchu nosiča v celom jeho objeme.

Zistilo sa, že sa získajú strieborné katalyzátory s vysokou selektivitou vtedy, ak sa nosičový materiál impregnuje určitými komplexnými zlúčeninami strieborná soľ — amín.

V rade patentových spisov ako sú USA 3 962 136, ZSSR 540 554, Brit. 1 489 335, USA 4 267 073, ČSSR 188 911, NSR 2 709 306, NSR 2 751 767 a mnohých iných, sa nosičový materiál impregnuje vodným roztokom, ktorý obsahuje aspoň jeden karboxylát striebra a na vytvorenie komplexu karboxylát striebra — amín sa použije aspoň jeden organický amín, pričom je to s výhodou etyléndiamín, zmes etyléndiamín a etanolamín, zmes amoniak s etyléndiamínom alebo s etanolamínom.

Použitie alkalických kovov, Rb, Cs, Li ako promotorov je popísané tiež v patentoch USA 4 033 903, USA 4 310 442 a NSR 2 904 919. Týmto postupmi sa naniesie na porézny nosič 2 až 20 % hmot. striebra a 0,003 až 0,05 perc. hmot. draslíka, rubídia a/alebo cézia.

V prevažnej väčšine citovaných patentov ako katalyzátorový nosič sa používa bežný porézny materiál, inertný voči etylénu, etylénoxidu a ostatným reakčným zložkám a produktom pri reakčných podmienkach. Tieto makroporézne materiály majú merný povrch menší ako 5 m²/g a výhodne menší ako 1 m²/g, objem pórov 0,15 až 0,8 cm³/g, s výhodou 0,2 až 0,6 cm³/g, stredný priemer pórov 0,01 až 100 mikrónov, s výhodou 0,5 až 50 mikrónov. Chemickému zloženiu nosiča nepripisujú podstatný význam.

Sú tvarované vo forme peliet, extrudovaných častíc, krúžkov, guľčiek a p. Pre reaktory s pevným lôžkom bežného trubkového typu sú najvhodnejšie veľkosti 6 až 9 mm.

Známe je štádium katalytickej oxidácie etylénu na striebornom katalyzátore predbežne ožiarenom gama žiarením, ktoré zvyšuje selektivitu tvorby etylénoxidu (Marinez E., Thesis, Universit of Notre Dame 1972). Účinok gama žiarenia sa pripisuje jeho vplyvu na difúziu vápnika z objemu na povrch katalyzátora a jeho interakciu so striebrom [Carberry J. J., Kuczynski G. C., Martinez E., Susu A. Nature Pluys, Sci. 235, 59 (1972), Carberry J. J., Kuczynski G. C., Martinez E.: J. Catal. 26, 247 (1972); Kuczynski G. C., Carberry J. J., Martinez E., J. Catal. 28, 39 (1973), Forzatti P., Martinez E., Kuczynski G. C., Carberry J. J., J. Catal. 28, 455 (1973)].

Štúdiom závislosti veľkosti efektu na expozičnej dobe sa zistilo, že táto skutočnosť je nemonotónna [Forzatti P., Klimasara A., Kuczynski G. C., Carberry J. J.: J. Catal. 29, 169 (1973)], pri expozičných dobách $t \geq 50$ m a dávkovej rýchlosti 10^{18} eV/g min je výťažok etylénoxidu maximálny a nezávisí už na tejto veličine.

Podobný účinok bol zistený i u rentgenového žiarenia [Mora — Vallejo R. S.: Xerox Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich., Univ. Notre Dame. Indiana Order No 76 — 2342 (1975)].

Ako vyplýva z literatúry a aj našich poznatkov vplyv ionizujúceho žiarenia na vlastnosti strieborných katalyzátorov nie je u každého typu katalyzátora rovnaká, závisí od vysokého obsahu vápnika, ktorý sa používal ako promotor u starších typov strieborných katalyzátorov. U novších typov katalyzátorov ožiarených ionizujúcim žiarením sa žiadny efekt nezistil. Tieto ovšem neobsahujú vápnik v množstvách nad 1 % hmot.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob prípravy strieborného katalyzátora pre výrobu etylénoxidu oxidáciou etylénu kyslík obsahujúcim plynom v parnej fáze pri teplote 170 až 260 °C, a tlaku 1 až 2 MPa, obsahujúceho 5 až 15 % hmot. striebra a 0,005 až 0,05 % hmot. alkalických kovov ako promotorov na inertnom poréznom nosiči, pričom striebro a promotory sa nanášajú impregnáciou nosiča dusíkatými komplexami striebra a roztokom solí alkalických kovov, sa uskutočňuje tak, že sa inertný porézny nosič pred impregnáciou vystaví pôsobeniu ionizujúceho žiarenia dávky 50 Gy až 1 MGy, inertný porézny nosič sa pred impregnáciou a po ožiarení tepelne opracuje pri zníženom tlaku menšom ako 10 kPa pri teplotách 100 až 300 °C, impregnovaný nosič sa po impregnácii suší pri teplotách 80 až 120 stupňov Celsia a potom sa kalcinuje pri teplotách 170 až 500 °C v atmosfére inertného plynu.

Účinkom ionizujúceho žiarenia sa dosiahne zvýšenie aktivity strieborného katalyzátora oproti striebornému katalyzátoru, ktorého nosič nebol ožiarený. Zrovnanie je uvedené v príkladoch.

Príklad 1

Strieborný katalyzátor obsahujúci 9 % hmot. Ag bol pripravený nasledujúcim spôsobom.

Nosič — alfa alumina od výrobcu KEPORC (MER), ktorý mal tvar rašigový krúžok o priemere 24 mm, dĺžke 24 mm a o vnútornom priemere 10 mm, mal nasledujúce chemické zloženie:

Na ₂ O	1,8 % hmot.
SiO ₂	0,8 % hmot.
Fe ₂ O ₃	0,6 % hmot.
TiO ₂	1,6 % hmot.
CaO	0,6 % hmot.
Al ₂ O ₃	93,8 % hmot.

a fyzikálne vlastnosti:

merný povrch	0,56 m ² /g
objem pórov	0,27 cm ³ /g

Tento nosič bol vystavený dávke ionizujúceho žiarenia 100 Gy (0,01 Mrad) a potom umiestnený do uzavretej nádoby, v ktorej sa znížil tlak na 6 kPa. Z deliaceho lievika sa po 30 minútach pomaly pridával impregnačný roztok. Impregnačný roztok sa pripravil nasledovným spôsobom. Do 1 600 gramov destilovanej vody sa postupne a za stáleho miešania pridalo 774 g etyléndiamínu. Do tohto roztoku sa pridalo po malých dávkach 812 g kyseliny oxálovej (dihydrátu) tak, aby teplota roztoku neprekročila 40 °C. Za ďalšieho miešania až do rozpustenia sa pomaly pridalo 1423,5 g oxidu strieborného. Nakoniec sa primiešalo 283 g monoetanolamínu a 703 g destilovanej vody. Takto pripravený impregnačný roztok sa nadávkoval v takom množstve, aby bol ponorený celý nosič v impregnačnom roztoku. Po pridaní daného množstva impregnačného roztoku sa vyrovnal tlak v nádobe s okolím a nosič v impregnačnom roztoku sa ešte ponechal 16 hodín. Potom sa impregnačný roztok zliat a impregnovaný nosič sa dal sušiť do sušiarne pri 100 °C. Po usušení sa katalyzátor kalcinoval v elektrickej peci v atmosfére inertného plynu pri teplote 420 °C po dobu 4 minút.

Takto pripravený katalyzátor sa podrvil na frakciu 0,5 až 0,62 mm a otestoval sa pri nasledovných podmienkach:

teplota 200 °C
objemová rýchlosť 250 h⁻¹
ná sada katalyzátora 3 cm³
tlak 0,4 MPa

Použitý plyn obsahoval 35 % obj. etylé-

nu, 7,5 % obj. kyslíka, 5 % CO₂ a ako zvyšok dusík.

Reakčný produkt opúšťajúci mikroreaktor obsahoval 1,24 % obj. etylénoxidu pri súčasnej selektivitě o idácie etylénu na etylénoxid 67 %.

Príklad 2

Strieborný katalyzátor obsahujúci 9 % hmot. Ag bol pripravený impregnáciou nosiča, ktorého zloženie a vlastnosti sú definované v príklade 1, postupom popísaným v príklade 1. Inertný porézny nosič pred impregnáciou bol vystavený dávke ionizujúceho žiarenia 10 000 Gy (1 Mrad). Strieborný katalyzátor sa otestoval za podmienok definovaných v príklade 1. Reakčný produkt opúšťajúci mikroreaktor obsahoval 0,92 % obj. etylénoxidu pri selektivitě 63 perc.

Príklad 3

Strieborný katalyzátor obsahujúci 9 % hmot. Ag bol pripravený impregnáciou nosiča, ktorého zloženie a vlastnosti sú definované v príklade 1, postupom popísaným v príklade 1. Inertný porézny nosič pred impregnáciou bol vystavený dávke ionizujúceho žiarenia 15 000 Gy (15 Mrad).

Strieborný katalyzátor sa otestoval za podmienok definovaných v príklade 1. Reakčný produkt opúšťajúci mikroreaktor obsahoval 0,79 % obj. etylénoxidu pri selektivitě na etylénoxid 64 %.

Príklad 4 — zrovnávací

Strieborný katalyzátor obsahujúci 9 % hmot. Ag bol pripravený impregnáciou nosiča definovaného v príklade 1 s tým, že inertný porézny nosič pred impregnáciou nebol ožiarený ionizujúcim žiarením. Strieborný katalyzátor sa otestoval za podmienok definovaných v príklade 1. Reakčný produkt opúšťajúci mikroreaktor obsahoval 0,7 % obj. etylénoxidu pri selektivitě na etylénoxid 35 %.

Príklad 5

Strieborný katalyzátor obsahujúci 9 % hmot. Ag pripravený postupom uvedenom v príklade 1 sa dodatočne impregnoval roztokom chloridu cézneho. 3 cm³ katalyzátora sa impregnuje štyrikrát po 6 cm³ vodnoacetónovým roztokom chloridu cézneho (177 mg CsCl v 28 cm³ vody a 680 cm³ acetónu). Po odstránení impregnačného roztoku sa katalyzátor suší 5 min. v sušiarne pri teplote 100 °C a potom kalcinuje pri 400 °C 4 minúty. Strieborný katalyzátor sa testuje za podmienok uvedených v príklade 1.

Reakčný produkt opúšťajúci mikroreak-

tor obsahuj 0,87 % obj. etylénoxidu pri selektivitě na etylénoxid 71,2 %.

Príklad 6 — zrovnávací

Strieborný katalyzátor, ktorého príprava je popísaná v príklade 4, sa impregnuje roz-

tokom chloridu cézneho postupom popísanom v príklade 5. Strieborný katalyzátor sa testuje za podmienok uvedených v príklade 1. Reakčný produkt opúšťajúci mikroreaktor obsahuje 0,97 % obj. etylénoxidu pri selektivitě na etylénoxid 55 %.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob prípravy strieborného katalyzátora pre výrobu etylénoxidu oxidáciou etylénu kyslík obsahujúcim plynom v parnej fáze pri teplote 170 až 260 °C, a tlaku 1 až 2 MPa, obsahujúceho 5 až 15 % hmot. striebra a 0,005 až 0,05 % hmot. alkalických kovov ako promótorov na inertnom poréznom nosiči, pričom striebro a promótory sa nanášajú impregnáciou nosiča dusíkatými komplexami striebra a roztokom solí alkalických kovov, vyznačený tým, že sa inertný porézny nosič pred impregnáciou vy-

staví pôsobeniu ionizujúceho žiarenia dávky 50 Gy až 1 MGy, inertný porézny nosič sa pred impregnáciou a po ožiarení tepelne opracuje pri zníženom tlaku menšom ako 10 kPa pri teplotách 100 až 300 °C, impregnovaný nosič sa po impregnácii suší pri teplotách 80 až 120 °C a potom sa kalcinuje pri teplotách 170 až 500 °C v atmosfére inertného plynu.

2. Spôsob prípravy podľa bodu 1, vyznačený tým, že sa s výhodou použije dávka ionizujúceho žiarenia 80 Gy až 100 kGy.