



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 007 214** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁵ **B 01 J 37/02, 23/66**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4027721/04, 26.06.1986
(30) Приоритет: NL/28.06.85/8501864
(30) Приоритет: 28.06.1985 NL 85 8501864
(46) Дата публикации: 15.02.1994

(71) Заявитель:
Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В.
(NL)
(72) Изобретатель: Госс Воксхоорн[NL],
Аан Клазинга[NL], Отто Менте Вельтхейс[NL]
(73) Патентообладатель:
Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В.
(NL)

(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА

(57) Реферат:

Использование: нефтехимия. Сущность изобретения: оксид алюминия смешивают или с фторидом, или хлоридом, или нитратом щелочного металла в атомном отношении щелочного металла к алюминию 0,001 - 0,01. Полученную пасту экстрадируют. Сушат экструдаты. Обжигают при постепенно повышающейся температуре со скоростью 200С/ч до 700С. Обжигают при 700С 1 ч.

Поднимают температуру до 1600С. Обжигают при 1600С 1 ч. Полученные изделия пропитывают водным раствором оксалата серебра с добавкой гидроксида цезия. Пропитку проводят в вакууме. Отделяют раствор. Катализатор помещают в поток горячего воздуха с температурой 250 - 270С для превращения соли серебра в металлическое серебро. 2 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 007 214** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁵ **B 01 J 37/02, 23/66**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4027721/04, 26.06.1986

(30) Priority: NL/28.06.85/8501864

(30) Priority: 28.06.1985 NL 85 8501864

(46) Date of publication: 15.02.1994

(71) Applicant:

SHELL INTERNEHSHNL RISERCH
MAATSKHAPPIJ B.V. (NL)

(72) Inventor: GOSSE VOKSKHOORN[NL],
AAN KLAZINGA[NL], OTTO MENTE
VEL'TKHEJS[NL]

(73) Proprietor:

SHELL INTERNEHSHNL RISERCH
MAATSKHAPPIJ B.V. (NL)

(54) **METHOD OF PREPARING OF SILVER-CONTAINING CATALYST FOR ETHYLENE OXIDATION**

(57) Abstract:

FIELD: petroleum chemistry. SUBSTANCE: aluminium oxide is mixed with fluoride, or chloride, or nitrate of alkaline metal atomic ratio alkaline metal to aluminium 0,001-0,01. Prepared paste is extruded, dried, fired at gradually increasing temperature at the rate 200 C/h up to 700 C and fired at 700 C for 1 h. Then temperature

is increased up to 1600 C and fired at 1600 C for 1 h. Obtained articles are impregnated with aqueous solution of silver oxalate with addition of cesium hydroxide under vacuum. Solution is separated. Catalyst is placed in hot air flow at 250-270 C to convert silver salt to metallic silver. EFFECT: improved method of catalyst preparing. 2 tbl

RU 2 007 214 C1

RU 2 007 214 C1

Изобретение относится к катализу и касается способа приготовления серебросодержащего катализатора для окисления этилена в этиленоксид.

Известно использование содержащего серебро катализатора для приготовления этиленоксида из этилена. В течение многих лет предпринимались попытки получения улучшенных серебряных катализаторов за счет их модификации с помощью промотора. Известен способ получения катализатора, согласно которому соединение серебра наносят на носитель, после чего нанесенное соединение серебра восстанавливают до серебра, при этом присутствует также промотор в виде оксида калия, оксида рубидия или оксида цезия или их смеси. По истечении определенного срока службы серебряные катализаторы становятся менее стабильными, т. е. их активность и селективная способность уменьшаются, и считается более экономичным заменять эти отработанные серебряные катализаторы свежими.

Известны также другие способы, относящиеся к нанесенному на оксид алюминия серебряному катализатору для окисления этилена до этиленоксида, содержащему серебро и наряду с другими компонентами эффективное количество цезиевого промотора. Включение этого промотора улучшает общую эффективность действия катализатора, а именно активность и селективность. Как серебряные, так и цезиевые соединения наносят на поверхность оксида алюминия обычной пропиткой с использованием водных растворов. При такой пропитке неважно содержит ли водный раствор оксалат, ацетат или нитрат серебра. Эффективность будет приблизительно одинакова. Аналогичным образом неважно какую удельную поверхность имеет оксид алюминия 0,5, 1,0 или 1,5 м²/г, поскольку такие различия не влияют на полезный результат, а именно на улучшение активности/селективности, достигаемое с помощью ионов цезия. Цезий можно вводить в виде нитрата, ацетата или гидроксида цезия. В этих случаях достигаемый результат также приблизительно одинаков.

Предлагаемый способ приготовления содержащего серебро катализатора, пригодного для окисления этилена с получением этиленоксида, заключается в том, что соединение серебра наносят на носитель, после чего восстанавливают соединение серебра до металлического серебра, а носитель приготовлен посредством смешивания соединения алюминия с солью щелочного металла и обжига полученной смеси.

Согласно изобретению получают серебряный катализатор, пригодный для окисления этилена с получением этиленоксида, содержащий в качестве активного компонента серебро, а в качестве носителя - обогащенный щелочью глинозем.

Неожиданно оказалось, что цезий при введении его в носитель обеспечивает получение улучшенного серебряного катализатора с улучшенной стабильностью.

В качестве соединений алюминия могут использоваться различные модификации оксида алюминия, которые при обжиге при температуре 1200-1700°C позволяют

получить альфа-окисел алюминия, например гамма-окисел алюминия. Можно также выбрать для этой цели гидратированный окисел алюминия, например бемит, который обеспечивает получение через гамма-окисел алюминия альфа-окисел алюминия.

В качестве солей щелочных металлов могут быть использованы, например, фториды, нитраты или хлориды. В качестве металлов - литий, натрий, калий, рубидий или цезий, но в предпочтительном варианте - соли калия, рубидия или цезия, а в наиболее предпочтительном - фторид цезия. Хорошие результаты показали также фторид лития и нитрат лития.

Количество смешиваемой с соединением алюминия соли щелочного металла должно обеспечить атомное соотношение металла к Al в диапазоне от 0,001 до 0,01.

Для приготовления обогащенного носителя рекомендуется смешивать алюминиевое соединение с водой и солью щелочного металла, экструдировать полученную таким образом смесь с получением частиц определенной формы, которые затем подвергают обжигу. Процесс обжига может проводиться в один или более этапов в зависимости от выбора исходного материала. Как правило, воду добавляют в количестве, достаточном для получения экструдированной смеси. Полученную пасту затем экструдировать в экструдере с получением частиц определенной формы. Эти частицы определенной формы нагревали до испарения оставшейся в них воды. Твердые изделия подвергали обжигу. Для получения модификации альфа-оксида алюминия необходимо проводить обжиг при температуре 1200-1700°C. Подходящими исходными материалами являются порошкообразные гамма-окисел алюминия, моногидрат альфа-оксида алюминия, тригидрат альфа-оксида алюминия, моногидрат альфа-оксида алюминия и моногидрат бета-оксида алюминия, которые в процессе обжига спекаются с оплавлением частиц порошка. Процессы нагрева и обжига изменяют также кристаллическую структуру: кубическая структура гамма-оксида алюминия превращается в гексагональную структуру альфа-оксида алюминия.

Величина удельной поверхности катализатора может лежать в диапазоне от 0,2 до 5 м²/г. Обнаружено также, что для альфа-оксида алюминия концентрация присутствующего на поверхности щелочного металла (цезия) примерно втрое больше, чем можно было бы ожидать, исходя из массового количества щелочного металла.

Для приготовления катализатора обогащенный щелочью носитель пропитывают раствором соединения серебра из расчета, что количество нанесенного серебра составит 1-мас. % от общей массы катализатора. Пропитанный носитель отделяют от раствора и осажденное соединение серебра восстанавливают до серебра.

Носитель смешивают с водным раствором соли серебра, пропитывая носитель этим раствором, после чего его удаляют из раствора и сушат. Затем пропитанный носитель нагревают до температуры 100-400 °C в течение времени, достаточного для разложения соли (или комплекса)

серебра с образованием тонко распределенного слоя металлического серебра, связанного с поверхностями.

По желанию, примерно в течение 1 ч пропитанный носитель может нагреваться до температуры 500°C. После этого на носитель может быть нанесен щелочной металл (добавление цезия). В ходе нагрева носитель может быть обработан восстановительным или инертным газом.

Известны различные способы добавлением серебра. Носитель может пропитываться водным раствором нитрата серебра, затем быть высушен, после чего нитрат серебра восстанавливается водородом или гидразином. Носитель может также пропитываться аммиачным раствором оксалата серебра или карбоната серебра, а нанесение металлического серебра может осуществляться за счет термического разложения соли. Для этой цели могут быть использованы также специальные растворы соли серебра с определенными стабилизирующими и восстановительными агентами, например совокупностью вицинальных алкалоламинов, алкилдиаминов и аммиака.

Обычно количество добавляемого промотора лежит в диапазоне 20-1000 ч цезия (в виде металла) на 1 млн. мас. ч. катализатора в целом. Наиболее предпочтительным количеством щелочного металла считается 50-200 ч на 1 мл. В качестве исходного вещества для промотора рекомендуется гидроокись цезия.

Известны превосходные способы добавления щелочных металлов, предусматривающие нанесение этих металлов одновременно с серебром. Рекомендуется использовать такие соли щелочных металлов, которые являются растворимыми в используемой для нанесения серебра жидкой фазе.

Количество нанесенного на носитель щелочного металла может в определенных пределах регулироваться за счет вымывания части щелочного металла в предпочтительном варианте безводным металлом или этанолом. Этот способ применяется, если обнаружена слишком большая концентрация нанесенного щелочного металла. Можно регулировать температуру, время контактирования и подачу осушающих газов. Необходимо, чтобы в носителе не оставалось следов спирта.

В предпочтительном варианте используется носитель, пропитанный водным раствором, содержащим как соли щелочных металлов, так и соли серебра. Пропиточный раствор должен содержать соль серебра карбоновой кислоты, органический амин, соль калия, рубидия или цезия и водный растворитель. Например, осуществляют два способа приготовления содержащего калий раствора оксалата серебра. Окисел серебра может реагировать со смесью этилендиамина и щавелевой кислоты с получением раствора, содержащего комплекс оксалат серебра-этилендиамин, в который добавляют определенное количество калия, а возможно других аминов, например этаноламина. Оксалат серебра может быть также осажден из раствора оксалата калия и нитрата серебра, а полученный оксалат серебра должен неоднократно промываться для

удаления солей калия до тех пор, пока не получено желаемое содержание калия. Затем содержащий калий оксалат серебра солюбилизируется аммиаком и/или амином. Этим способом могут готовиться также растворы, содержащие рубидий и цезий. Пропитанный описанным способом носитель подвергают затем нагреву до температуры 100-400°C, а в предпочтительном варианте до 125-325°C.

Следует отметить, что независимо от типа серебра, присутствующего в растворе до осаждения, речь всегда идет о восстановлении до металлического серебра, хотя можно говорить о разложении за счет нагрева. Предпочтительно говорить о восстановлении, так как положительно заряженные ионы Ag превращаются в металлическое Ag. Время процесса восстановления выбирается в зависимости от используемого исходного материала.

Промотор рекомендуется добавлять в серебро. Безусловное предпочтение, отдаваемое цезию в качестве промотора, объясняется его повышенной селективностью в отношении этиленоксида.

Приготовленный заявленным способом серебряный катализатор оказался наиболее стабильным при использовании в процессе прямого каталитического окисления этилена с получением этиленоксида с помощью молекулярного кислорода. Условия проведения реакции окисления в присутствии заявленных серебряных катализаторов не отличаются от известных. Это относится, например, к температуре, давлению, времени пребывания, разбавителям, например азоту, двуокиси углерода, пару, аргону, метану или другим насыщенным углеводородам, к присутствию или отсутствию замедлителей для управления каталитическим действием, например 1,2-дихлорэтана, хлористого винила или соединений хлорполифенила, целесообразности использования обработки циркуляции или в процессе последовательной конверсии в различных реакторах для повышения выхода этиленоксида, а также к особым условиям, выбираемым для проведения процессов приготовления этиленоксида. Обычно используемое давление лежит в диапазоне от атмосферного до примерно 35 бар, однако не исключены и более высокие значения. Используемый в качестве реагента молекулярный кислород может быть получен из известных источников. Подаваемый в процессе кислород может содержать практически чистый кислород, концентрированный кислородный поток с большим содержанием кислорода и малыми долями одного или более разбавителей, например азота, аргона и т. п., или другой содержащий кислород поток, например воздух.

В предпочтительном варианте процесс приготовления этиленоксида с использованием заявленного серебряного катализатора проводится посредством контактирования кислородсодержащего газа, отделенного от воздуха и содержащего не менее 95% кислорода с этиленом в присутствии катализатора при температуре 210-285°C, а в предпочтительном варианте 225-270°C. Пространственная скорость газа может лежать в диапазоне от 2800 до 8000

ч⁻¹.

Расход этилена в реакции этилена с кислородом является по меньшей мере, двойным молекулярным количеством, но обычно гораздо большим. Поэтому степень превращения рассчитывается на основе количества превращенного кислорода в данной реакции, и речь идет о конверсии кислорода. Такая конверсия кислорода зависит от температуры реакции и является мерой активности катализатора. Значение T_{30} , T_{40} и T_{50} - это температуры, при которых степень конверсии кислорода 30 мол. %, 40 мол. % и 50 мол. % соответственно. Обычно для более высокого процента конверсии температура выше и в большей степени зависит от использования катализатора и от условий реакции. Кроме упомянутых значений T указываются также значения селективности, выраженные через процентное содержание в молях этиленоксида в полученной реакционной смеси. Селективность обозначена как S_{30} , S_{40} или S_{50} для селективности при конверсии кислорода 30%, 40% или 50% соответственно.

Характеристику "стабильность катализатора" невозможно выразить непосредственно в параметрах рабочего процесса. Измерения стабильности требуют длительных испытаний. Заявитель использует для измерения стабильности тест, проводимый при экстремальных условиях с использованием объемной скорости порядка 30000 л (литр катализатора)⁻¹ч⁻¹, где литры проходящего газа принимаются при стандартной температуре и давлении. Такая объемная скорость во много раз выше используемой в промышленных процессах. Тест проводится в течение не менее одного месяца, в течение всего этого периода проводят измерения указанных значений T и S . После прекращения испытания определяют общее количество полученного этиленоксида на мл катализатора. При расчете разности значений селективности и активности за основу принимают катализатор, позволяющий получить 1000 г этиленоксида на 1 мл катализатора. Новый катализатор считается более стабильным, чем известный катализатор, если разность значений T и S для нового катализатора меньше, чем для стандартных катализаторов, используемых в каждом испытании. Обычно испытания на стабильность проводят при конверсии кислорода 35%.

Пример 1. 1 г фторида цезия растворили в 160 мл воды и смешали с 137,5 г оксида алюминия ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) с введением раствора фторида цезия в окисел алюминия, а смесь в течение 10 мин перемешивали в смесителе. Полученную пасту выдерживали в течение 3 ч, после чего экструдировали. Полученные изделия определенной формы сушили в течение 3 ч при 120°C, после чего обжигали при постепенно повышавшейся со скоростью 200°C/ч до 700°C температуре. Затем в течение 1 ч обжиг проводили при 700 °C, после чего в течение 2 ч температуру повысили до 1600°C и в течение 1 ч проводили окончательный обжиг при 1600°C. Объем пор оксида алюминия составлял 0,54 мл·г⁻¹, а средний диаметр пор 2,0 мкм. Массовое атомное отношение цезия к

алюминию было равно 0,003, а атомное отношение цезия к алюминию на поверхности пор 0,019. Полученные частицы определенной формы пропитали водным раствором оксалатасеребра, в который добавили гидроокись цезия. Операцию пропитки проводили 10 мин в вакууме, после чего частицы отделили от раствора с поместили в поток горячего воздуха с температурой 250-270°C на 10 мин для превращения соли серебра в серебро. В качестве водного раствора оксалата серебра использовали 28 мас. % водный раствор серебра, в котором оксалат серебра был в комплексе с этилендиамином и в который добавили гидроокись цезия. После горячей обработки содержание серебра в пропитанных частицах составляло 19,1 мас. % (от общей массы катализатора), а цезия 100 мас. ч на 1 млн. мас. ч катализатора в целом.

Полученный катализатор подвергали испытаниям. Цилиндрический стальной реактор длиной 15 см сечением 3 мм целиком заполнили частицами катализатора размером примерно 0,3 мм. Реактор поместили в ванну с псевдооживленным слоем, содержащим частицы кремния/алюминия. Через реактор пропустили газ со следующим составом: 30 мас. % этилена, 8,5 мол. % кислорода, 7 мол. % двуокиси углерода и 54,5 мол. % азота, а также 7 ч. на 1 млн. ч. газа хлористого винила в качестве замедлителя. Объемная скорость составляла 30000 л·ч⁻¹, давление 15 бар, а температура выбиралась в зависимости от конверсии кислорода. Подключенное к реактору измерительное оборудование соединили с ЭВМ для точного регулирования конверсии и температуры. Концентрацию компонентов реакции определяли способами газовой хроматографии и масс-спектрометрами. Испытание на стабильность проводили для степени конверсии кислорода 35%.

Температура реакции при 35% -ной конверсии кислорода определялась в течение всего времени испытания. Определялась также селективность в отношении этиленоксида. Спустя 30 дн. испытания прервали и определили общее количество полученного этиленоксида на мл катализатора. Из измеренной температуры повышение температуры (°C) было рассчитано на момент, в который должны были получить 1000 г этиленоксида на мл катализатора (T_{35}^{1000}). Из измеренных значений селективности (мол. %) уменьшение значения рассчитали на момент предполагаемого получения 1000 г этиленоксида на мл катализатора (S_{35}^{1000}). Те же расчеты и измерения проводились для стандартного катализатора при таком же испытании.

В табл. 1 отражены сравнительные значения S_{35}^{1000} и T_{35}^{1000} для заявленного и стандартного катализаторов.

Пример 2. Приготовление и испытания катализатора проводились способами, описанными в примере 1, с использованием 17,3 мас. % серебра и 160 мас. ч. на 1 мл общего количества используемого катализатора. При испытании в качестве замедлителя использовали 5 ч/млн хлористого винила.

Примеры 3-8. По методикам, описанным в примерах 1 и 2, было приготовлено и испытано несколько дополнительных катализаторов.

В табл. 2. приведены добавки к носителю из окиси алюминия и атомные соотношения добавленного металла к алюминию в виде количества серебра и цезия (как промотора), использованных в катализаторе. Результаты приведены в виде относительного уменьшения ΔS и ΔT по сравнению со стандартным, коммерчески доступным катализатором S839, который не имеет добавок к носителю. В табл. 2. был также включен катализатор примера 2.

Примеры 9 и 10. По способу, описанному в примере 1, были получены дополнительные катализаторы, но используя в качестве добавок к носителю нитрат калия (пример 9) и нитрат натрия (пример 10). В каждом случае отношение металл/алюминий при смешении составляло 0,01.

Полученные катализаторы имели

начальные характеристики и свойства носителя, сравнимые с катализатором примера 8. (56) Патент Англии 1512625, кл. В 01 J 23/66, 1979.

Патент США 4356312, кл. 549-534, 1982.

Была включена окись кремния, чтобы получить отношение $Si/Al = 0,21$.

Формула изобретения:

СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА
ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА в этиленоксид,
включающий пропитку пористого носителя,
содержащего оксид алюминия, раствором
оксалата серебра и гидроокиси цезия с
последующим восстановлением до
металлического серебра, отличающийся тем,
что, с целью получения катализатора с
повышенной стабильностью, в качестве
пористого носителя используют оксид
алюминия, смешанный с фторидом, хлоридом
или нитратом щелочного металла, в атомном
соотношении щелочной металл: алюминий
0,001 - 0,01 и обожженный при 1600°C.

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

Пример	Катализатор		Продолжи- тельность. дн	Общая мас- са этилен- оксида получ. на мл катализа- тора, г	ΔS_{35}^{1000} мол. %	ΔT_{35}^{1000} °C
	Ag. мас. %	Cs ч/млн				
1	19.1 S839	100	30 36	900 1105	1,8 2,3	12 11
2	17.3 S839	160	35 35	960 950	1,4 1,9	9,5 19

Таблица 2

Пример	Добавка к но- сителю	Металл алюминий	Ag. мас. %	Cs промотор ч/млн	ΔS_{35}^{1000}	ΔT_{35}^{1000}
2	CsF	0.0034	17.3	160	80	55
3	CsCl	0.001	13.9	266	65	125
4	CsF/SiO ₂ *	0.003	14.6	445	125	75
5	CsNO ₃ /SiO ₂ *	0.001	14.0	493	160	35
6	CsCl/SiO ₂	0.003	15.1	442	125	60
7	ZrF	0.01	12.1	275	80	105
8	ZrNO ₃	0.01	8.5	300	70	100

* Была включена окись кремния, чтобы получить отношение Si/Al = 0,21