



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 12. III. 1964 (P 103 995)

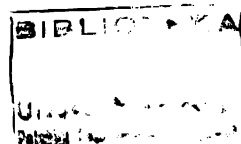
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 17. XI. 1965

Kl. 12g, 4/01

MKP B 01 j 11/08

UKD



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Jerzy Wasilewski, doc. Józef Obłój,
mgr Janusz Bereś, mgr inż. Zofia Kubica, mgr
inż. Alfons Rataj, mgr inż. Jerzy Wojciechow-
ski

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia
Śląska (Polska)

**Sposób wytwarzania katalizatora srebrowego do utleniania etylenu,
do tlenku etylenu**

1

Według znanych dotychczas sposobów srebrowe katalizatory do utleniania etylenu do tlenku etylenu otrzymuje się przez redukcję soli srebrowych naniesionych jednoetapowo w postaci pasty na mineralne podłoże o małej porowatości.

W zastosowaniu do utleniania etylenu powietrzem lub tlenem pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym, w złożu stacjonarnym lub fluidalnym, katalizatory te w zależności od warunków prowadzenia procesu, pozwalają uzyskać konwersję w granicach 30—50% i selektywność 50—60%. Wykazują jednak tę wadę, że ulegają szybkiemu ścieraniu, szczególnie podczas pracy w złożu fluidalnym.

Stwierdzono, że wolny od wyżej wymienionej niedogodności katalizator do utleniania acetyleny można otrzymać, jeżeli na nośnik, najkorzystniej korund, poddany uprzednio dodatkowej obróbce chemicznej, polegającej na myciu kwasami mineralnymi w celu oczyszczenia go od tlenków żelaza i związków organicznych, nanosi się srebro w dwóch etapach.

Pierwszy etap nanoszenia srebra w sposobie według wynalazku polega na redukcji azotanu srebra w roztworze wodnym w obecności zanurzonego w tym roztworze nośnika. Jako czynnik redukujący stosuje się glukozę. W wyniku reduk-

2

cji srebro osadza się na korundzie i zostaje równomiernie naniesione na całą jego powierzchnię. Pokryty warstwą srebra korund odsącza się, przemylwa i suszy.

Drugi etap nanoszenia srebra polega na zmieszaniu otrzymanego w etapie pierwszym katalizatora z węglanem srebra i aktywatorem zwykle nadtlakiem baru, oraz na kolejnej redukcji węglanu srebra za pomocą glikolu etylenowego. Z kolei całość ogrzewa się najpierw na łaźni wodnej, a następnie w suszarce do zupełnego wysuszenia. Tak przygotowany katalizator aktywuje się przez działanie powietrzem ogrzanym do temperatury 240—260°C.

W wyniku otrzymuje się katalizatory wysoce odporne na ścieranie, nadające się do pracy tak w złożu stacjonarnym, jak i fluidalnym, zapewniające uzyskanie konwersji etylenu w jednym przejściu 30—50% i selektywności 60—70% w zależności od czasu zetknięcia i temperatury, w której prowadzi się proces utleniania etylenu. Sposobem według wynalazku można dostatecznie trwale nanosić dowolne ilości srebra na nośnik.

Przykład. Do kolby zawierającej 10%-owy roztwór azotanu srebra wprowadzono 250 g, oczyszczonego metodą chemiczną i obtoczonego, korundu o rozdrobnieniu 0,088—0,102 mm podczas

intensywnego mieszania. Następnie dodano 12 g wodorotlenku sodowego oraz 100 ml wodnego roztworu amoniaku. Po wkropleniu amoniaku do kolby wprowadzono 400 ml roztworu redukującego zawierającego 20 g glukozy i 200 ml alkoholu w wodzie. W czasie dodawania roztworu redukującego nastąpiło wytrącenie i osadzenie srebra na korundzie. Następnie katalizator odsączono i przemyto po czym wysuszono w czasie kilku godzin w temperaturze 110—115°C.

Do tak przygotowanego wstępnie katalizatora dodano 6 g węglanu srebrowego i 0,4 g nadtlenu barowego, a następnie 4 ml glikolu etylenowego. Po dokładnym pokryciu katalizatora suszono go w temperaturze 120—160°C, a następnie poddano kilkugodzinnemu działaniu powietrza ogrzanego do 240—260°C.

Na katalizatorze otrzymanym sposobem według wynalazku uzyskano następujące rezultaty przy utlenianiu etylenu powietrzem w rozcieńczeniu, w którym zawartość etylenu wahała się około 3,3—3,5% pod ciśnieniem bliskim atmosferycznemu.

L.p.	Czas kontaktu około 1 sek.	Temperatura			
		240°C	250°C	260°C	270°C
1.	Konwersja %	28,0	41,5	45,0	59,0
2.	Selektywność	51,0	64,0	69,0	58,0

Zastrzeżenie patentowe

- 10 Sposób wytwarzania katalizatora srebrowego do utleniania etylenu do tlenku etylenu powietrzem lub tlenem w złożu stacjonarnym lub fluidalnym pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym, przez redukcję soli srebrowych, **znamienny**
- 15 **tym**, że nośnik a zwłaszcza korund uprzednio wytrawiony kwasem mineralnym nasycy się roztworem azotanu srebra, który za pomocą wodorotlenku alkalicznego, najkorzystniej amonowego, sodowego lub potasowego, a następnie glukoza
- 20 redukuje się do srebra metalicznego, na otrzymany katalizator po wysuszeniu nanosi się warstwę pasty zawierającej węglan srebra, glikol i nadtlenek baru, następnie suszy w 120—160°C i w końcu poddaje kilkugodzinnemu działaniu po-
- 25 wietrza ogrzanego do temperatury 240—260°C.