



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196394
(11) (B2)

[51] Int. Cl.³
C 07 D 301/10

(22) Přihlášeno 19 10 77
(21) [PV 5578-78]

(32) [31] [33] Právo přednosti od 21 10 76
[43712/76] Velká Británie

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 03 83

(72)

Autor vynálezu

MAXWELL IAN ERNEST, AMSTERDAM (Nizozemsko)

(73)

Majitel patentu

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V.,
HAAG (Nizozemsko)

(54) Způsob výroby ethylenoxidu

1

Vynález se týká způsobu výroby ethylenoxidu reakcí ethyleny v plynné fázi s plynem obsahujícím molekulární kyslík při teplotě 150 až 300 °C v přítomnosti reaktivovaného katalyzátoru.

Reakce ethyleny v parní fázi s plynem obsahujícím molekulární kyslík v přítomnosti stříbrných katalyzátorů je známa.

Je také známo, že aktivita stříbrných katalyzátorů a zvláště jejich selektivita s ohledem na vznik ethylenoxidu klesá během používání těchto katalyzátorů při výrobě ethylenoxidu.

Patentní spis DE č. 2 519 599 uvádí způsob reaktivace použitých katalyzátorů napouštěním katalyzátoru impregnačním roztokem obsahujícím 0,2 až 5 % hmotnostních vody, 0,05 až 0,4 % hmotnostního dusičnanu cesného a/nebo rubidného a alifatického alkoholu při teplotě 70 až 120 °C, podle potřeby za profukování dusíkem, přičemž se na katalyzátor nanese 1 až 1000 ppm cesia a/nebo rubidia.

Z literatury je také známo, že selektivita použitých stříbrných katalyzátorů se může zlepšit nanesením 0,00004 až 0,008 gram-ekvivalentů hmotnostních na kilogram (vztaheno na celý katalyzátor) iontů jednoho nebo několika alkalických kovů vybraných ze skupiny zahrnující draslík, rubidium nebo

2

cesium, na katalyzátor. Toho se může dosáhnout napouštěním katalyzátoru roztokem alespoň jedné sloučeniny, například soli, těchto alkalických kovů ve vhodném rozpouštědle, jako je například methanol, ethanol, isopropylalkohol, aceton, methylacetát nebo tetrahydrofuran.

Avšak zlepšení selektivity dosažené pomocí nanášení alkalického kovu zmíněného shora na použité stříbrné katalyzátory není vždy tak velké, jak by bylo žádoucí. To je zvláště v případě, kdy stříbrný katalyzátor již obsahuje alkalické kovy, jak je tomu například u katalyzátorů popsanych v patentním spisu GB č. 1 143 251, nebo kdy katalyzátor je částečně otráven nečistotami, jako jsou například sloučeniny síry.

Nyní bylo objeveno, že lze dosáhnout lepší reaktivity takových katalyzátorů dosud nepopsaným způsobem, když se stříbrný katalyzátor promyje vodou nebo směsí vody s organickým rozpouštědlem mísitelným s vodou předtím, než se na katalyzátor nanáší alkalický kov. Toto je velmi překvapivé pro konstatování uvedené v německém patentovém spise DE č. 2 519 599, podle kterého přítomnost více než 10 % hmotnostních vody v impregnačním roztoku poškozuje katalyzátor. To je také zřejmé z příkladu 20 tohoto německého patentního spi-

su, kdy u použitého, avšak ještě stále dosti aktivního stříbrného katalyzátoru se dosáhne úplné deaktivace zpracováním s vodným roztokem dusičnanu cesného.

Předmětem vynálezu je způsob výroby ethylenoxidu reakcí ethyleny v plynné fázi s plynem obsahujícím molekulární kyslík při teplotě mezi 150 a 300 °C v přítomnosti stříbrného katalyzátoru, který spočívá v tom, že se reakce provádí v přítomnosti reaktivovaného katalyzátoru získaného promytím stříbrného katalyzátoru, který byl již používán při výrobě ethylenoxidu reakcí ethyleny s molekulárním kyslíkem, vodou nebo směsí vody a organického rozpouštědla mísitelného s vodou a nanesením 0,00004 až 0,008 gramekvivalentů hmotnostních na kilogram, vztaženo na celkový katalyzátor, iontů alespoň jednoho alkalického kovu vybraného ze skupiny zahrnující sodík, draslík, rubidium nebo cesium na promytý katalyzátor působením alespoň jedné sloučeniny alkalického kovu v rozpouštědle a potom odstraněním rozpouštědla z napuštěného katalyzátoru.

Autor objevil, že když se použitý stříbrný katalyzátor promyje vodou nebo směsí vody s organickým rozpouštědlem mísitelným s vodou, jeho selektivita podstatně vzroste. Avšak bylo také objeveno, že aktivita a/nebo selektivita katalyzátoru se může zvýšit nanesením sodíku, draslíku, rubidia a/nebo cesia na promytý katalyzátor. Tímto postupem se mohou připravit katalyzátory, které jsou aktivnější a/nebo selektivnější než nezpracovaný katalyzátor. Směs vody s organickým rozpouštědlem rozpustným ve vodě s výhodou obsahuje alespoň 10 % hmotnostních a účelněji alespoň 50 % hmotnostních vody. Mezi promývacími prostředky se dává přednost samotné vodě. Příklady vhodných rozpouštědel jsou methanol, ethanol, isopropylalkohol a aceton.

Promýváním se může provádět jakýmkoli obvyklým způsobem, například zkrácením použitého stříbrného katalyzátoru vodou, jednonásobkem až desetinásobkem jeho objemu, při teplotě místnosti. Popřípadě se voda může, v objemu 0,5 až 10 násobku objemu katalyzátoru recirkulovat dvakrát až desetkrát přes katalyzátor.

Po vypuštění této vody se tento postup může zopakovat jednou nebo několikrát s čerstvou vodou. Po provedení promývacího stupně se katalyzátor s výhodou suší. Toho lze dosáhnout zahříváním katalyzátoru s výhodou na teplotu 50 až 200 °C v závislosti na rozpouštědle, které se má odstranit. Výhodně se katalyzátor suší profukováním proudem plynu, například dusíku, vzduchu, vodíku nebo methanu, účelně při teplotě mezi 15 a 200 °C.

Podle potřeby se za účelem zkrácení doby sušení může sušicí stupeň provádět práním katalyzátoru nízkovroucím rozpouštědlem mísitelným s vodou, které má účelně teplotu varu pod 100 °C, jako je například

methanol, ethanol, isopropylalkohol nebo aceton.

Ionty sodíku, draslíku, rubidia a/nebo cesia se mohou nanášet na propraný katalyzátor impregnačním roztokem alespoň jedné sloučeniny těchto alkalických kovů ve vhodném rozpouštědle a zvláště v organickém rozpouštědle. Příklady vhodných sloučenin jsou hydroxidy, dusičnany, chloridy, jodidy, bromidy, hydrogenuhlíčitany a uhlíčitany draselné, rubidné nebo cesné, nebo organické deriváty těchto alkalických kovů, například jejich alkoxidy, jako isopropoxid, jejich soli s organickými karboxylovými kyselinami, jako jsou například octany, šťavelany, vinnany a mléčnany.

Vhodná rozpouštědla jsou například alkanoly s 1 až 6 atomy uhlíku, jako je například methanol, ethanol, isopropylalkohol a aceton, methylacetát a tetrahydrofuran. Pokud je zapotřebí, rozpustnost sloučenin alkalických kovů v rozpouštědle se může zvýšit použitím komplexotvorných činidel, jako například makrocyclických polyetherů typu popsaného v britských patentních spisech GB č. 1 108 921 a 1 285 367, nebo přidáním vody. Množství vody v rozpouštědle je s výhodou pod 20 % hmotnostních a zvláště výhodně pod 10 % hmotnostních. Jako výhodné rozpouštědlo se používá aceton. Množství impregnačního roztoku a koncentrace alkalického kovu v tomto roztoku by měla být dostačující k nanesení 0,00004 až 0,008 a s výhodou 0,0001 až 0,002 gramekvivalentu hmotnostních na kilogram celkového katalyzátoru, alkalického kovu na katalyzátoru. Podle potřeby se impregnační roztok může recirkulovat přes katalyzátor.

Po impregnaci roztokem sloučeniny nebo sloučenin alkalického kovu se přebytek roztoku odstraní. To se může provést při atmosférickém tlaku, tlaku sníženém nebo za přetlaku. Aby se rozpouštědlo odstranilo, katalyzátor se může zahřívát při teplotě například 50 až 200 °C po dobu například 0,5 až 48 hodin a zvláště 2 až 16 hodin. Během zpracování sušením se může přes katalyzátor vést plyn, jako například dusík, vzduch, vodík, vzácné plyny, kysličník uhlíčitý, methan nebo směs těchto plynů. Sušení vy-mražováním nebo sušením ve vakuu při teplotě místnosti se mohou také použít.

Pokud je zapotřebí, postup podle vynálezu se může provádět v reaktoru používáném pro výrobu ethylenoxidu. Například voda a impregnační roztok jedné nebo několika sloučenin sodíku, draslíku, rubidia nebo cesia se mohou postupně vést reaktorem obsahujícím použitý stříbrný katalyzátor. Mezi sušením a konečným sušicím stupněm se mohou provádět zahříváním katalyzátoru v proudu vhodného plynu.

Způsobem podle vynálezu se nejen zlepšuje selektivita stříbrných katalyzátorů, ale často také jejich aktivita. To znamená, že po reaktivaci katalyzátor může poskytnout

vyšší konverzi při stejné reakční teplotě než před reaktivacím postupem nebo popřípadě se dosáhne stejné konverze při nižší teplotě. Použití nižších reakčních teplot je zvláště zajímavé ježto vznik nežádoucích vedlejších produktů, jako je kysličník uhlíčitý, formaldehyd a/nebo acetaldehyd, vzrůstá při vyšších teplotách.

Při výrobě ethylenoxidu stykem ethyleny v parní fázi s plynem obsahujícím molekulární kyslík v přítomnosti zlepšených katalyzátorů se používá teploty 150 až 300 °C, účelně 190 až 285 °C a zvláště s výhodou 210 až 275 °C. Další podmínky pro provádění takového postupu jsou shodné s dřívějším postupem, například zmíněným v patentním spise GB č. 1 413 251.

Při výhodném provedení za použití reaktivovaných stříbrných katalyzátorů podle vynálezu se ethylenoxid vyrábí stykem plynu obsahujícího kyslík, s obsahem alespoň 95 % kyslíku s ethylenem, ředicím plynem a moderátorem na katalyzátoru podle vynálezu při teplotě v rozmezí 190 až 285 °C a s výhodou 210 až 275 °C.

Výsledný ethylenoxid se odděluje a získává z reakčních produktů obvyklými metodami.

Reaktivované stříbrné katalyzátory podle tohoto vynálezu stejně jako použití těchto katalyzátorů pro výrobu ethylenoxidu dále popisují následující příklady.

Příklad 1

Zkouší se použití stříbrného katalyzátoru

Tabulka 1

Katalyzátor	Selektivita na ethylenoxid, % molární při konverzi kyslíku 40 % molárních	Teplota °C
A	70,3	268
B	74,0	281
C	59,1	265
D	75,6	258

Z tabulky 1 je zřejmé, že katalyzátor D získaný reaktivací upotřebeného katalyzátoru (katalyzátoru A) způsobem podle vynálezu je aktivnější a má vyšší selektivitu než katalyzátor A. Katalyzátor D je také aktivnější a má vyšší selektivitu než katalyzátor B získaný zpracováním katalyzátoru A s roztokem obsahujícím cesium bez předchozího promytí vodou. Nízká selektivita katalyzátoru C ukazuje nepříznivý vliv rádenně promytého katalyzátoru vodou.

Příklad 2

Upotřebený stříbrný katalyzátor obsahující draslík typu popsaného v patentním spisu GB číslo 1 413 251 (katalyzátor E) se zkouší při výrobě ethylenoxidu podobným způsobem, jako je popsán v příkladě 1.

obsahujícího draslík typu, který je popsán v patentním spise GB č. 1 413 251 (katalyzátor A) pro výrobu ethylenoxidu po jeho vznesení do trubkového reaktoru o vnitřním průměru 20 mm a délce lože 200 mm. Plyná směs obsahující 25 % molárních ethyleny, 8 % molárních kyslíku a 1,7 ppm dichlorethanu, kde zbytek tvoří dusík, se vede přes katalyzátor při tlaku 0,1 MPa za prostorové hodinové rychlosti plynu 250 h⁻¹.

Selektivita na ethylenoxid docílená při konverzi kyslíku 40 % molárních a teplota vyžadovaná pro dosažení této konverze kyslíku jsou uvedeny v tabulce 1.

Dále uvedené katalyzátory B, C a D se zkoušejí stejným způsobem.

Katalyzátor B se získá napouštěním 100 g katalyzátoru A 100 ml roztoku s 43,3 mg chloridu cesného CsCl v acetonu, který obsahuje 5 % hmotnostních vody po dobu alespoň 10 minut. Po odstranění přebytku roztoku se katalyzátor suší v sušárně při 120 °C po dobu 16 hodin.

Katalyzátor C se vyrobí promytím 100 g katalyzátoru A dvakrát 1/2 hodiny 200 ml vody za míchání při teplotě 20 °C, odstraněním přebytku vody, a potom sušením vzduchem v sušárně při 120 °C po dobu 16 hodin.

Katalyzátor D se vyrobí napouštěním 100 gramů katalyzátoru C 100 ml roztoku, který obsahuje 43,3 mg chloridu cesného CsCl v acetonu s 5 % hmotnostními vody, po dobu alespoň 10 minut. Katalyzátor se suší stejným způsobem jako katalyzátor B.

Selektivita na ethylenoxid docílená při konverzi kyslíku 40 % molárních a teplota vyžadovaná pro dosažení této konverze kyslíku jsou uvedeny v tabulce 2.

Dále uvedené katalyzátory F, G a H se zkoušejí stejným způsobem.

Katalyzátor F se vyrobí promytím 200 g katalyzátoru E dvakrát 1 hodinu 100 ml vody při teplotě 20 °C a potom jeho sušením při 120 °C po dobu 16 hodin.

Katalyzátor G se vyrobí napouštěním 100 g katalyzátoru F 100 ml roztoku s 20 mg chloridu sodného NaCl v acetonu, který obsahuje 5 % hmotnostních vody, po dobu alespoň 10 minut. Katalyzátor se suší stejným způsobem jako katalyzátor F.

Katalyzátor H se vyrobí napouštěním 100 g katalyzátoru F 100 ml roztoku obsahující

ho 20 mg chloridu draselného KCl v acetonu s 5 % hmotnostními vody po dobu ales-

poň 10 minut. Katalyzátor se suší stejným způsobem jako katalyzátor F.

Tabulka 2

Katalyzátor	Selektivita na ethylenoxid, % molární při konverzi kyslíku 40 % molárních	Teplota °C
E	72,5	267
F	61	267
G	71,4	262
H	72,5	261

Příklad 3

Zkouší se použití stříbrného katalyzátoru obsahujícího draslík, typu, který je popsán v patentním spise GB číslo 1 413 251 (katalyzátor I) pro výrobu ethylenoxidu pro jeho vnesení do trubkového reaktoru o vnitřním průměru 20 mm a délce lóže 200 mm. Plyná směs obsahující 30 % molárních ethylenů, 7,5 % molárních kyslíku a 7 ppm vinylchloridu, kde zbytek tvoří dusík, se vede přes katalyzátor při tlaku 0,1 MPa za prostorové hodinové rychlosti plynu 240⁻¹.

Selektivita na ethylenoxid docílená při konverzi kyslíku 40 % molárních a teplota vyžadovaná pro dosažení této konverze kyslíku jsou uvedeny v tabulce 3.

Dále uvedené katalyzátory J a K se zkoušejí stejným způsobem.

Katalyzátor J se vyrobí čtyřnásobným pro-

mýváním 100 g katalyzátoru po dobu 1 hodiny 200 ml destilované vody za míchání při teplotě 20 °C, odstraní se přebytek vody a potom se katalyzátor míchá s 200 ml acetonu 1/2 hodiny. Po odstranění přebytku acetonu se katalyzátor suší ve vzduchu v sušárně při 120 °C 16 hodin.

Katalyzátor K se vyrobí napuštěním 100 g katalyzátoru J 200 ml roztoku, který obsahuje 50 mg chloridu cesného CsCl v acetonu s obsahem 5 % hmotnostních vody. Napuštění se provádí zkrápěním roztoku na katalyzátor po dobu 15 minut a shromažďuje se odtékající roztok. Tento postup se ještě čtyřikrát opakuje, přičemž se zkráplí roztokem odtékajícím z katalyzátoru. Potom se impregnační roztok odstraní a katalyzátor suší v sušárně při 120 °C po dobu 16 hodin.

Tabulka 3

Katalyzátor	Selektivita na ethylenoxid, % molární při konverzi kyslíku 40 % molárních	Teplota °C
I	72,2	260
J	69,3	256
K	77,8	259

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby ethylenoxidu reakcí ethylenů v plynné fázi s plynem obsahujícím molekulární kyslík při teplotě mezi 150 a 300 °C v přítomnosti stříbrného katalyzátoru, vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti reaktivovaného katalyzátoru získaného promytím stříbrného katalyzátoru, který byl již používán při výrobě ethylenoxidu reakcí ethylenů s molekulárním kyslíkem, vodou nebo směsí vody a organického rozpouštědla mísitelného s vodou a nanesením 0,00004 až 0,008 gramekvivalentů hmotnostních na kilogram, vztaženo na celkový katalyzátor, iontů alespoň jednoho alkalického kovu vybraného ze skupiny zahrnující sodík, draslík, rubidium nebo cesium, na promytý katalyzátor působením alespoň jedné sloučeniny alkalického kovu v rozpou-

štědle a potom odstraněním rozpouštědla z napuštěného katalyzátoru.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti reaktivovaného katalyzátoru, který byl po promytí vysušen.

3. Způsob podle bodu 2 vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti reaktivovaného katalyzátoru, který byl sušen buď zahříváním katalyzátoru na teplotu 50 až 200 °C nebo profukováním proudem plynu při teplotě 15 až 200 °C.

4. Způsob podle bodů 2 nebo 3 vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti reaktivovaného katalyzátoru, u kterého sušení předcházelo promývání katalyzátoru rozpouštědlem mísitelným s vodou o teplotě varu pod 100 °C, zvláště methano-

lem, ethanolem, isopropylalkoholem nebo acetonem.

5. Způsob podle některého z bodů 1 až 4 vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti reaktivovaného katalyzátoru, u kterého se jako rozpouštědla přítomného v nanášecím roztoku použilo alkanolu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo acetonu.

6. Způsob podle některého z bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti reaktivovaného katalyzátoru, u kterého se jako rozpouštědla přítomného v nanášecím roztoku použilo rozpouštědla ob-

sahujícího méně než 20 % hmotnostních vody.

7. Způsob podle některého z bodů 1 až 6 vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti reaktivovaného katalyzátoru, u kterého se rozpouštědlo z napuštěného roztoku odstranilo sušením na teplotu 50 až 200 °C po dobu 0,5 až 48 hodin.

8. Způsob podle některého z bodů 1 až 7 vyznačující se tím, že se ethylen uvádí do styku s plynem obsahujícím molekulární kyslík při teplotě mezi 190 a 285 °C.