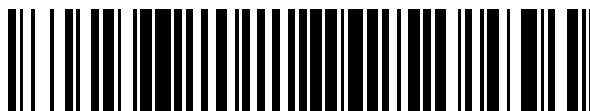


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 502 534**

51 Int. Cl.:

**C07D 301/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2010 E 10724836 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2440538**

54 Título: **Uso de lechos de catalizador estructurados para la producción de óxido de etileno**

30 Prioridad:

**09.06.2009 EP 09162254**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**03.10.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SEEBER, GEORG;  
MÄURER, TORSTEN;  
THEIS, GERHARD;  
KÖFFER, DIETER y  
ROSOWSKI, FRANK**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 502 534 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Uso de lechos de catalizador estructurados para la producción de óxido de etileno

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de óxido de etileno mediante la reacción de etileno con oxígeno en presencia de al menos un catalizador que contiene plata, teniendo lugar la reacción en un reactor que presenta una carga de catalizador con al menos dos capas (i) y (ii), y el contenido en plata del catalizador en la capa (i) es menor que el contenido en plata del catalizador en la capa (ii), entrando en contacto la mezcla de reacción con la capa (i) antes de que entre en contacto con la capa (ii).

10 El óxido de etileno, un producto químico fundamental importante, se produce de forma industrial mediante la oxidación de etileno con oxígeno en presencia de catalizadores que contienen plata. Habitualmente se usan para ello catalizadores soportados, sobre los que se ha aplicado la plata metálica, catalíticamente activa por medio de un procedimiento adecuado.

Habitualmente en la producción de óxido de etileno se utiliza un catalizador de plata soportado (Ag sobre  $Al_2O_3$ ), que presenta una concentración de plata entre 15 - 30 % en peso de plata. A este respecto el catalizador puede presentar además de plata también otros metales activos.

15 Por el estado de la técnica se conocen procedimientos que usan lechos de catalizador estructurados que presentan gradientes de por ejemplo promotores y contienen capas de catalizador activas o selectivas de manera diferente.

20 En el documento JP-A 56005471 se describe por ejemplo un procedimiento para la producción de óxido de etileno en el que se usan catalizadores de plata que contienen metal alcalino que están cargados a lo largo de la longitud de la carga de catalizador con diferentes cantidades de metales alcalinos, de tal manera que a lo largo de la carga esté presente un gradiente de concentración de metal alcalino. En el extremo superior de la carga de catalizador, es decir, en el sitio de entrada del gas de reacción, de acuerdo con este documento, el contenido en metal alcalino del catalizador de plata será menor que en el extremo inferior de la carga de catalizador, es decir, en la salida del gas de reacción. Dado que el dopado de metal alcalino del catalizador de plata tiene como consecuencia una disminución de la actividad y un aumento de la selectividad del catalizador para la formación de óxido de etileno, la mezcla de gas de reacción, al pasar el reactor, entra en contacto con el catalizador de plata cada vez más selectivo y cada vez menos activo.

30 El documento EP 0 557 833 A1 da a conocer una combinación de catalizadores altamente selectivos y altamente activos en una carga de catalizador estructurada. Se describe un procedimiento para la producción de óxido de etileno mediante la oxidación de etileno con oxígeno en presencia catalizadores que contienen plata y promotor, usándose al menos dos catalizadores de plata de distinta selectividad y actividad en una carga de catalizador combinada.

Por el documento EP 0 428 845 A1 se conoce un catalizador que presenta un gradiente de plata dentro de un único cuerpo moldeado de catalizador.

35 El catalizador WO 2004/078711 da a conocer un procedimiento para la producción de óxido de etileno que se hace funcionar a concentraciones reducidas de  $CO_2$ . A este respecto se utilizan lechos de catalizador estructurados altamente selectivas y altamente activas.

En la publicación científica "Oxidation of ethylene to ethylene oxide: catalyst deactivation in an industrial run", Montrasi y col., Applied Catalysis (1983), 5 (3), 359-369, se describe una investigación para la desactivación de catalizadores de OE industriales a lo largo del tubo de reactor.

40 En los procedimientos conocidos por el estado de la técnica, durante la duración total del catalizador en el funcionamiento de producción, disminuye cada vez más la actividad del catalizador. Después de una fase de optimización, el catalizador alcanza su selectividad máxima / óptima, que disminuye entonces de nuevo en el transcurso adicional del funcionamiento. Para el mantenimiento de una cantidad de producción determinada (*work rate*), se aumenta cada vez más por lo tanto habitualmente la temperatura en el funcionamiento de producción. Una desventaja de este modo de proceder es el aumento de temperatura constante necesario para obtener la cantidad de producción, para compensar la disminución constante de la selectividad del catalizador tras alcanzar el máximo de selectividad.

50 Una aspiración de la investigación de catalizadores es mantener la temperatura de funcionamiento del catalizador, y por lo tanto un factor influyente en la desactivación, a lo largo de un intervalo lo más largo posible tan baja que el catalizador alcance selectividades lo más altas posible durante un periodo de tiempo lo más largo posible.

A partir de este estado de la técnica un objetivo en el que se basa la presente invención se encontraba en proporcionar un procedimiento para la producción a escala industrial de óxido de etileno que presentara una alta estabilidad a largo plazo del catalizador.

De acuerdo con la invención este objetivo se resuelve mediante un procedimiento para la producción de óxido de etileno mediante la reacción de etileno con oxígeno en presencia de al menos un catalizador que contiene plata, teniendo lugar la reacción en un reactor que presenta una carga de catalizador con al menos dos capas (i) y (ii), y el contenido en plata del catalizador en la capa (i) es menor que el contenido en plata del catalizador en la capa (ii),  
5 entrando en contacto la mezcla de reacción con la capa (i) antes de que entre en contacto con la capa (ii).

De acuerdo con la invención la reacción de etileno con oxígeno tiene lugar en presencia de al menos un catalizador que contiene plata en un reactor que presenta una carga de catalizador con al menos dos capas (i) y (ii). De acuerdo con la invención las capas (i) y (ii) contienen un catalizador que contiene plata. A este respecto el contenido en plata del catalizador en la capa (i) es menor que el contenido en plata del catalizador en la capa (ii).

10 De acuerdo con la invención la carga de catalizador puede presentar también otras capas (iii), (iv), (v), (vi) etc., que contienen un catalizador que contiene plata. A este respecto preferentemente el contenido en plata del catalizador en una capa (x) es en cada caso mayor que el contenido en plata del catalizador en la capa (x-1). Preferentemente la carga de catalizador presenta las capas (i) y (ii).

15 En el contexto de la presente invención las capas individuales de la carga de catalizador en el reactor están dispuestas de modo que la capa (i) se encuentra más próxima a la entrada del reactor que la capa (ii), que se encuentra a su vez más próxima a la entrada del reactor que la capa (iii), etc. De manera correspondiente la capa (i) se atraviesa durante la reacción antes de la capa (ii) y esta a su vez se atraviesa antes de la capa (iii), etc. Es decir, por consiguiente se atraviesa una capa (x-1) en cada caso antes de la capa (x).

20 Se descubrió que en el caso del uso de una carga de varias capas de un catalizador que contiene plata con concentración de plata creciente del catalizador (gradiente de plata) a lo largo de la carga de catalizador (en la dirección de flujo de la corriente de gas) es posible aumentar o estabilizar la actividad de la carga de catalizador estructurada en comparación con el 100 % de catalizadores puros. Por un gradiente de plata se entiende a este respecto en el contexto de la presente invención una variación continua o discontinua de la concentración de plata.

25 Si se combinan dos o varios catalizadores en una carga de catalizador estructurada, entonces se consigue una mejora cuando aumenta la concentración de plata a lo largo de la corriente de gas en el reactor. Para una carga de catalizador que comprende las capas (i) y (ii) a este respecto la selectividad es proporcional al catalizador contenido en la capa (i) con bajo contenido en plata, determinándose la actividad sorprendentemente por el catalizador contenido en la capa (ii) de la carga de catalizador. De este modo, independientemente del catalizador utilizado es suficiente por ejemplo ya un 50 % de la carga de catalizador de la capa (ii), para alcanzar la misma actividad elevada del 100 % del mismo catalizador que contiene carga de catalizador pura.  
30

Mediante el porcentaje de capa (i) resulta así mismo una mejor selectividad en comparación con el 100 % de carga de catalizador pura de capa (ii). A partir de esto resulta para el procedimiento de acuerdo con la invención un claro aumento de la actividad mediante el uso de cargas de catalizador estructuradas.

35 Naturalmente pueden usarse también diferentes mezclas de catalizadores de plata de acuerdo con la invención en cargas de catalizador combinadas. Las cargas combinadas de acuerdo con la invención de los catalizadores de plata pueden generarse por ejemplo en el caso más sencillo aplicando una sobre otra simplemente dos o más capas de los diferentes catalizadores en un tubo de reacción.

40 De acuerdo con la invención, durante la reacción entra en contacto la mezcla de reacción por lo tanto con la capa (i) y el catalizador contenido en la misma antes de que entre en contacto con la capa (ii) y el catalizador contenido en la misma.

En el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de óxido de etileno mediante la reacción de etileno con oxígeno en presencia de al menos un catalizador que contiene plata tal como se describió anteriormente, la mezcla de reacción entra en contacto con la capa (i) antes de que entre en contacto con la capa (ii).

45 En el contexto de la presente invención se prefiere que cada una de las capas (i) y (ii) de la carga de catalizador constituya en cada caso al menos el 10 % de la carga de catalizador total, de manera especialmente preferente en cada caso al menos el 20 % de la carga de catalizador total, en particular en cada caso al menos el 30 % de la carga de catalizador total.

50 Por lo tanto, la presente invención de acuerdo con una forma de realización adicional se refiere a un procedimiento para la producción de óxido de etileno mediante la reacción de etileno con oxígeno en presencia de al menos un catalizador que contiene plata tal como se describió anteriormente, en el que la capa (i) y la capa (ii) constituyen en cada caso al menos el 10 % de la carga de catalizador total.

A este respecto las capas (i) y (ii) en el contexto de la presente invención pueden constituir porcentajes aproximadamente iguales en la carga de catalizador total. Pero así mismo es posible que las capas (i) y (ii) constituyan diferentes porcentajes en la carga de catalizador total.

Por ejemplo, en el contexto de una forma de realización de la presente invención la capa (i) puede constituir del 40 al 70 % de la carga de catalizador total, preferentemente del 45 al 65 % de la carga de catalizador total, en particular desde el 50 hasta el 60 % de la carga de catalizador total.

5 Por lo tanto la presente invención de acuerdo con una forma de realización adicional se refiere a un procedimiento para la producción de óxido de etileno mediante la reacción de etileno con oxígeno en presencia de al menos un catalizador que contiene plata tal como se describió anteriormente en el que la capa (i) constituye del 40 al 70 % de la carga de catalizador total.

10 En el contexto de una forma de realización adicional de la presente invención la capa (ii) puede constituir por ejemplo del 20 al 60 % de la carga de catalizador total, preferentemente del 25 al 50 % de la carga de catalizador total, en particular desde el 30 hasta el 40 % de la carga de catalizador total.

Por lo tanto la presente invención de acuerdo con una forma de realización adicional se refiere a un procedimiento para la producción de óxido de etileno mediante la reacción de etileno con oxígeno en presencia de al menos un catalizador que contiene plata tal como se describió anteriormente en el que la capa (ii) constituye del 20 al 60 % de la carga de catalizador total.

15 Además de las capas (i), (ii), (iii), etc. tal como se describió anteriormente, la carga de catalizador puede presentar capas adicionales. Estas capas pueden contener un catalizador que contiene plata. Así mismo es sin embargo posible que la carga de catalizador presente capas adicionales que no contengan ningún catalizador que contenga plata, es decir, por ejemplo sólo un material inerte.

20 De acuerdo con una forma de realización de la presente invención la carga de catalizador presenta además de las capas (i), (ii), (iii) etc., preferentemente además de las capas (i) y (ii), una capa dispuesta previamente (a) que contiene un catalizador que contiene plata, encontrándose esta capa más próxima a la entrada del reactor que la capa (i) y siendo el contenido en plata del catalizador en la capa (a) mayor que el contenido en plata del catalizador en la capa (i).

25 Por consiguiente la capa (a) y el catalizador contenido en la misma durante la reacción entra en contacto con la mezcla de reacción antes de que la mezcla de reacción entre en contacto con la capa (i) y el catalizador contenido en la misma.

30 Por lo tanto la presente invención de acuerdo con una forma de realización adicional se refiere a un procedimiento para la producción de óxido de etileno mediante la reacción de etileno con oxígeno en presencia de al menos un catalizador que contiene plata tal como se describió anteriormente en el que la carga de catalizador presenta una capa adicional (a) con la que la mezcla de reacción entra en contacto antes de las capas (i) y (ii), y el contenido en plata del catalizador en la capa (a) es mayor que el contenido en plata del catalizador en la capa (i).

Esta capa dispuesta previamente (a) puede servir como "capa de protección" para proteger las capas posteriores, en particular la capa (i), dado que la desactivación en el funcionamiento de una instalación de producción de OE tiene lugar en particular en la zona de entrada de gas anterior del reactor.

35 La capa (a) constituye a este respecto de acuerdo con la invención preferentemente como máximo el 10 % de la carga de catalizador total, en particular como máximo el 8 % de la carga de catalizador total, de manera especialmente preferente como máximo el 6 % de la carga de catalizador total.

40 Preferentemente la carga de catalizador en el contexto de la presente invención además de las capas (a), (i) y (ii) no presenta capas adicionales que presenten un catalizador que contenga plata. La carga de catalizador puede comprender sin embargo en el contexto de esta forma de realización capas adicionales que no contengan ningún catalizador que contenga plata.

45 Por lo tanto la presente invención de acuerdo con una forma de realización adicional se refiere a un procedimiento para la producción de óxido de etileno mediante la reacción de etileno con oxígeno en presencia de al menos un catalizador que contiene plata tal como se describió anteriormente en el que la capa (a) constituye como máximo el 10 % de la carga de catalizador total.

De acuerdo con la invención se prefiere que el contenido en plata del catalizador en las capas individuales no varíe a lo largo de la duración del procedimiento, es decir que preferentemente durante el envejecimiento del catalizador no se produzca una variación del contenido en plata.

50 Por lo tanto la presente invención de acuerdo con una forma de realización adicional se refiere a un procedimiento para la producción de óxido de etileno mediante la reacción de etileno con oxígeno en presencia de al menos un catalizador que contiene plata tal como se describió anteriormente en el que el gradiente del contenido en plata del catalizador en las capas de la carga de catalizador está presente a lo largo de toda la duración del procedimiento.

De acuerdo con la invención el catalizador contenido en las capas individuales de la carga de catalizador se diferencia por el contenido en plata. A este respecto es posible en el contexto de la presente invención que el

contenido en plata del catalizador en una capa (x-1) sea en del 5 del 15 % en peso menor que el contenido en plata del catalizador en la capa (x). Preferentemente por lo tanto el contenido en plata del catalizador en la capa (i) es en del 5 del 15 % en peso menor que el contenido en plata del catalizador en la capa (ii), en particular el contenido en plata del catalizador en la capa (i) es en del 8 al 12 % en peso menor que el contenido en plata del catalizador en la capa (ii), de manera especialmente preferente el contenido en plata del catalizador en la capa (i) es en del 9 al 11 % en peso menor que el contenido en plata del catalizador en la capa (ii).

Por lo tanto la presente invención de acuerdo con una forma de realización adicional se refiere a un procedimiento para la producción de óxido de etileno mediante la reacción de etileno con oxígeno en presencia de al menos un catalizador que contiene plata tal como se describió anteriormente en el que el contenido en plata del catalizador en la capa (i) es en del 5 del 15 % en peso menor que el contenido en plata del catalizador en la capa (ii).

Por ejemplo el catalizador contenido en la capa (i) de la carga de catalizador presenta un contenido en plata del 10 al 20 % en peso, preferentemente del 12 al 18 % en peso, en particular del 13 % en peso, del 14 % en peso, del 15 % en peso, del 16 % en peso o del 17 % en peso.

El catalizador contenido en la capa (ii) de la carga de catalizador presenta por ejemplo un contenido en plata del 20 al 40 % en peso, preferentemente del 22 al 30 % en peso, en particular del 23 % en peso, del 24 % en peso, del 25 % en peso, del 26 % en peso, del 27 % en peso, del 28 % en peso o del 29 % en peso.

De acuerdo con la invención el catalizador contenido en la capa (a) puede presentar por ejemplo el mismo contenido en plata que el catalizador contenido en la capa (ii). Por consiguiente el catalizador contenido en la capa (ii) de la carga de catalizador presenta por ejemplo un contenido en plata del 20 al 40 % en peso, preferentemente del 22 al 30 % en peso, en particular del 23 % en peso, del 24 % en peso, del 25 % en peso, del 26 % en peso, del 27 % en peso, del 28 % en peso o del 29 % en peso.

El catalizador contenido en las capas individuales de la carga de catalizador puede presentar de acuerdo con la invención además de plata otros metales activos y promotores.

Como catalizadores de plata pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención todos los catalizadores soportados que contienen plata adecuados para la producción de óxido de etileno a partir de etileno y oxígeno. Como material de soporte puede servir en principio cualquier material poroso que sea estable en las condiciones de la síntesis de óxido de etileno, por ejemplo carbón activo, óxidos de aluminio, dióxidos de titanio, de zirconio o de silicio u otras masas cerámicas.

La forma geométrica de las partículas de soporte es en general de importancia secundaria, convenientemente las partículas de soporte tendrán en cambio formas que permitan una difusión no impedida de los gases de reacción en un porcentaje lo mayor posible de la superficie exterior e interior cargada con las partículas de plata catalíticamente activas, dopadas opcionalmente con aditivos.

Los constituyentes catalíticamente activos de los catalizadores de plata tal como se emplean en el procedimiento de acuerdo con la invención, es decir plata y eventualmente sustancias de dopado añadidas, pueden aplicarse con todos los procedimientos de impregnación y de deposición del estado de la técnica para la producción de catalizadores de plata para la producción de óxido de etileno sobre el material de soporte, pudiendo comprender este procedimiento una o varias etapas de impregnación o de calcinación. A modo de ejemplo se mencionan los procedimientos de producción para catalizadores de plata, tal como se dan a conocer en los documentos DE-A 23 00 512, DE-A 25 21 906, EP-A 14 457, EP-A 85 237, EP-A 384 312, DE-A 24 54 972, DE-A 33 21 895, EP-A 229 465, DE-A 31 50 205, EP-A 172 565 y EP-A 357 293. Para el dopado de los catalizadores de plata que pueden utilizarse en el procedimiento de acuerdo con la invención con aditivos, que influyen por ejemplo en la actividad, selectividad y el periodo de servicio de los catalizadores de plata, los denominados promotores, no existe en principio limitación alguna, es decir pueden usarse todos los promotores del estado de la técnica para el dopado de los catalizadores de plata. Como promotores de este tipo han de mencionarse en particular hidróxidos o sales de metal alcalino y de metal alcalinotérreo así como los compuestos de los elementos del grupo 6 y 7 del Sistema Periódico (notación de acuerdo con la recomendación IUPAC de 1985), en particular compuestos de los elementos wolframio, molibdeno y/o renio.

Para los aniones de las sales de los promotores no existe así mismo limitación alguna, por ejemplo pueden ser aniones de estas sales todos los halogenuros, en particular fluoruro, cloruro, carboxilatos, nitrato, aniones que contienen azufre, tales como sulfato o sulfuro, fosfatos, cianuro, hidróxido, carbonatos o aniones de heteropoliácidos, en particular de heteropoliácidos de los elementos del grupo 6 y 7 del Sistema Periódico, de manera especialmente preferente aniones de heteropoliácidos de wolframio, molibdeno y/o renio.

A modo de ejemplo para los catalizadores de plata dopados con promotores que pueden utilizarse en el procedimiento de acuerdo con la invención, se mencionan los catalizadores de plata de los documentos DE-A 23 00 512, DE-A 25 21 906, EP-A 14 457, DE-A 24 54 972, EP-A 172 565, EP-A 357 293, EP-A 266 015, EP-A 11 356, EP A 85 237, DE-A 25 60 684 y DE-A 27 53 359.

Preferentemente el catalizador contiene además de plata como promotor renio y al menos un metal adicional. Por lo tanto la presente invención de acuerdo con una forma de realización adicional se refiere a un procedimiento para la producción de óxido de etileno mediante la reacción de etileno con oxígeno en presencia de al menos un catalizador que contiene plata tal como se describió anteriormente, en el que al menos uno de los catalizadores utilizados en las capas contiene renio.

De acuerdo con la invención es también posible que varios o todos los catalizadores utilizados en las capas contengan renio.

Los catalizadores de plata con los contenidos indicados en los mismos en plata y promotores dados a conocer en los documentos mencionados a modo de ejemplo en el párrafo anterior, producidos de acuerdo con los procedimientos de impregnación, secado, descomposición de plata y calcinación indicados en los mismos, pueden utilizarse todos sin excepción con gran éxito en el procedimiento de acuerdo con la invención. Para el éxito del procedimiento de acuerdo con la invención no es crítico por lo tanto el tipo de los catalizadores utilizados en cada caso, sino sólo se usa la medida de usar cargas combinadas de catalizadores que se diferencian con respecto al contenido en plata. Sólo mediante esta medida pueden alcanzarse las ventajas mencionadas anteriormente, por ejemplo la prolongación del periodo de servicio de los catalizadores de plata en cuestión.

Con ayuda de las cargas de catalizador combinadas de acuerdo con la invención de los catalizadores de plata puede generarse óxido de etileno de acuerdo con métodos en sí convencionales mediante oxidación directa de etileno con oxígeno. Para ello pueden usarse todos los reactores que pueden emplearse en procedimientos de producción de óxido de etileno del estado de la técnica, por ejemplo los reactores de haz de tubos con refrigeración exterior utilizados habitualmente en la industria (véase Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry; 5ª Ed.; Vol. A10; págs. 117-135, 123-125; VCH Verlagsgesellschaft; Weinheim 1987) como también reactores con carga de catalizador suelta y tubos de refrigeración, por ejemplo los reactores de acuerdo con los documentos DE-A 34 14 717, EP-A 82 609 y EP-A 339 748. Para la generación de la carga de catalizador combinada se cargan los diferentes catalizadores habitualmente uno tras otro, en el orden deseado, en el reactor en cuestión.

Para la producción de óxido de etileno a partir de etileno y oxígeno con ayuda de las cargas de catalizador de acuerdo con la invención puede trabajarse en condiciones de reacción convencionales, tal como se describen por ejemplo en los documentos DE-A 25 21 906, EP-A 14 457, DE-A 23 00 512, EP-A 172 565, DE-A 24 54 972, EP-A 357 293, EP-A 266 015, EP-A 85 237, EP-A 82 609 y EP-A 339 748. Al gas de reacción que contiene etileno y oxígeno molecular pueden añadirse a este respecto adicionalmente también gases inertes tales como nitrógeno o gases que se comportan de forma inerte en las condiciones de reacción, tales como vapor de agua, metano así como eventualmente moderadores de reacción (inhibidores), por ejemplo hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de etilo, cloruro de vinilo o 1,2-dicloroetano. Convenientemente el contenido en oxígeno del gas de reacción se encuentra en un intervalo en el que no están presentes mezclas de gas explosivas. Una composición adecuada del gas de reacción para la producción de óxido de etileno puede componerse por ejemplo por aproximadamente del 30 % en volumen de etileno, aproximadamente el 7 % en volumen de oxígeno, de 0,5 a 5 ppm de un moderador de reacción que contiene cloro, tal como cloruro de etilo, cloruro de vinilo o dicloroetano, pudiendo componerse el resto del gas de reacción por regla general por hidrocarburos, tales como metano o etano, o también por gases inertes, tales como nitrógeno. Adicionalmente pueden estar contenidas también otras sustancias tales como vapor de agua, dióxido de carbono o gases nobles en la mezcla de reacción. La oxidación se lleva a cabo en general a temperaturas de 165 a 300 °C.

De manera ventajosa la producción de óxido de etileno a partir de etileno y oxígeno puede llevarse a cabo en un proceso cíclico. A este respecto la mezcla de reacción en el circuito se conduce a través del reactor y después de cada pase se elimina el óxido de etileno recién formado así como los productos secundarios formados durante la reacción de la corriente de gas producto, que después de completarse con las cantidades necesarias de etileno, oxígeno y moderadores de reacción se recircula de nuevo al reactor. La separación del óxido de etileno de la corriente de gas producto y su procesamiento pueden realizarse de acuerdo con los procedimientos habituales del estado de la técnica (véase Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry; 5ª Ed.; Vol. A10; págs. 117-135, 123-125; VCH Verlagsgesellschaft; Weinheim 1987).

A continuación se explica en detalle la presente invención por medio de ejemplos.

## EJEMPLOS

Se utilizaron el catalizador A con el 8,6 % en peso de plata y el catalizador B con el 18,6 % en peso de plata.

Composición de los catalizadores:

Composición:	Catalizador A	Catalizador B
Plata (% en peso)	8,6	18,6
Litio (ppm en peso)	190	190
Azufre (ppm en peso)	14	14
Wolframio (ppm en peso)	200	200

(continuación)

Composición:	Catalizador A	Catalizador B
Cesio (ppm en peso)	460	460
Renio (ppm en peso)	310	310

Como material de soporte para ambos catalizadores A y B se usó un óxido de aluminio poroso que puede obtenerse por ejemplo de Süd-Chemie, Noritake, CeramTec o Industrier Bitossi.

5 Los catalizadores A y B utilizados se producen de acuerdo con métodos habituales, tal como da a conocer por ejemplo en el documento EP-A 266 015.

10 Como reactor tubular se usó un reactor de doble camisa cilíndrico de anillo circular de acero fino del tipo DIN 1.4541. El diámetro interno del tubo delimitado por la camisa interior (la cámara de reacción) ascendió a 6 mm. El grosor de pared de la camisa interior era de 1 mm. La separación entre la camisa exterior y la interior se encontraba en 3,5 mm. El grosor de pared de la camisa exterior era de 3,2 mm.

15 Como medio de templado en el espacio intermedio que se encuentra entre las dos camisas se conduce un aceite portador térmico del tipo AP 100 Silikonöl de la empresa Wacker Chemie AG, Múnich (con una tasa de recirculación de aproximadamente 15 l/min). La longitud del reactor tubular ascendió a 2200 mm. El aceite portador térmico se alimentó en el extremo inferior del tubo de reactor con una temperatura de entrada  $T_W^{Ent}$  y circuló desde abajo hacia arriba, donde sale del espacio intermedio de camisa.

Desde abajo hacia arriba la cámara de reacción estaba cargada tal como sigue:

- una carga posterior de esferas de esteatita (esteatita C220 de la empresa CeramTec) con un diámetro de esfera de 1,0 a 1,6 mm en una cantidad de carga de 9 g; la longitud de carga ascendió aproximadamente a 21,2 cm;
- 20 - una carga de 32 g de gravilla de los catalizadores con un tamaño de grano de 0,6 a 0,9 mm; la longitud de carga ascendió aproximadamente a 110 cm; y
- una carga previa de esferas de esteatita (esteatita C220 de la empresa CeramTec) con un diámetro de esfera de 1,0 a 1,6 mm en una cantidad de carga de 29 g; la longitud de carga ascendió aproximadamente a 70,7 cm.

En su longitud restante la cámara de reacción estaba vacía.

25 A la cámara de reacción se añadió desde arriba hacia abajo en circulación una mezcla de entrada de gas de reacción, que presentaba la siguiente composición:

- 35 % en volumen de etileno,
- 7 % en volumen de oxígeno molecular,
- 1 % en volumen de dióxido de carbono,
- 30 - 0,15 % en volumen de agua,
- de 2 a 6 ppm en volumen de cloruro de etilo (moderador) y
- como cantidad restante de hasta el 100 % en volumen de metano.

35 La presión de entrada de la mezcla de gas de reacción en la entrada en la cámara de reacción ascendió a 1600 kPa de presión absoluta. La mezcla de entrada de gas de reacción estaba precalentada a una temperatura de 130 °C. La carga de la carga de gravilla de catalizador de aproximadamente 110 cm de longitud con la mezcla de entrada de gas de reacción ascendió a 4750 h<sup>-1</sup>.  $T_W^{Ent}$  se seleccionó y se adaptó de manera continua de modo que el contenido de la mezcla de gas de reacción al abandonar la cámara de reacción ascendió de forma constante al 2,7 % en volumen de óxido de etileno. El contenido de la mezcla de entrada de gas de reacción en cloruro de etilo se aumentó durante la duración de modo que en cada instante de funcionamiento estuvo garantizada la selectividad máxima de la formación de productos objetivo de óxido de etileno.

40 Después de una fase inicial de 300 horas de funcionamiento se obtuvieron los siguientes resultados de ensayo:

- V1: 100 % catalizador A:  $T_W^{Ent} = 238,4$  °C;  
 contenido en cloruro de etilo: 3,0 ppm en volumen;  
 $S^{Et} = 85,9$  % en moles.
- V2: 100 % de catalizador B:  $T_W^{Ent} = 230,9$  °C;  
 contenido en cloruro de etilo: 2,6 ppm en volumen;  
 $S^{Et} = 84,3$  % en moles.
- V3: 33 % en peso de catalizador A (capa (i)) / 67 % en peso de catalizador B (capa (ii)):  
 $T_W^{Ent} = 232,6$  °C;  
 contenido en cloruro de etilo: 2,6 ppm en volumen;  
 $S^{Et} = 85,3$  % en moles.

## ES 2 502 534 T3

Se mostró que una relación en peso de los catalizadores de diferentes composiciones de plata de 1 (menor porcentaje de plata) : 2 (mayor porcentaje de plata) dentro de la carga de catalizador en comparación con el catalizador superior que contiene plata B llevó a una actividad prácticamente idéntica y una selectividad claramente aumentada.



**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la producción de óxido de etileno mediante la reacción de etileno con oxígeno en presencia de al menos un catalizador que contiene plata, teniendo lugar la reacción en un reactor que presenta una carga de catalizador con al menos dos capas (i) y (ii), y el contenido en plata del catalizador en la capa (i) es menor que el contenido en plata del catalizador en la capa (ii), entrando en contacto la mezcla de reacción con la capa (i) antes de que entre en contacto con la capa (ii).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa (i) y la capa (ii) constituyen en cada caso al menos el 10 % de la carga de catalizador total.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la capa (i) constituye del 40 al 70 % de la carga de catalizador total.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la capa (ii) constituye del 20 al 60 % de la carga de catalizador total.
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la carga de catalizador presenta una capa adicional (a) con la que la mezcla de reacción entra en contacto antes de las capas (i) y (ii), y el contenido en plata del catalizador en la capa (a) es mayor que el contenido en plata del catalizador en la capa (i).
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la capa (a) constituye como máximo el 10 % de la carga de catalizador total.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el gradiente del contenido en plata del catalizador en las capas de la carga de catalizador está presente a lo largo de toda la duración del procedimiento.
- 20 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el contenido en plata del catalizador en la capa (i) es en del 5 del 15 % en peso menor que el contenido en plata del catalizador en la capa (ii).
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que al menos uno de los catalizadores utilizados en las capas contiene renio.