

PATENTE DE INVENCION



412860

Int. Cl. C07D

F.E. 8-4-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE OXIDO DE PROPILENO"

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,
entidad italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia; 16.

Prioridad: Solicitud de Patente No 21767 A/72,
depositada en Italia en
13 de Marzo de 1972.

412860



La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de óxido de propileno.

Es ya conocida la preparación de óxidos alquilénicos a partir de olefina y oxígeno en la presencia de catalizadores constituidos principalmente de plata y/o óxidos de plata.

En particular se han desarrollado y comercializado durante largo tiempo procedimientos para la síntesis de óxido de etileno a partir de etileno y oxígeno o aire, pero hasta ahora no se han conseguido resultados interesantes desde el punto de vista industrial para la síntesis similar de óxidos alquilénicos superiores, particularmente de óxido de propileno, el cual se produce principalmente de forma indirecta.

En la Patente francesa Nº 785.149 se propuso producir óxido de propileno a partir de propileno y oxígeno con catalizadores basados en plata, mediante alimentación de grandes cantidades de compuestos inertes, en particular dióxido de carbono o vapor de agua, junto con los reactivos.

Los resultados obtenidos con el procedimiento de la Patente antes mencionada, sin embargo, no son satisfactorios desde el punto de vista industrial.

Se ha encontrado ahora que es posible obtener óxido de propileno altamente selectivo cuando se añade vapor de agua entre el 2 % y el 25 % en volumen a la mezcla de reacción.

Se ha encontrado en efecto que una cantidad de vapor



de agua mayor del 30 % no solamente mejora la selectividad del óxido de propileno sino que también produce una clara reducción radical de esta última.

El procedimiento de la presente invención considera
5 la introducción de propileno, aire u oxígeno y vapor de agua sobre un catalizador básicamente de plata en un reactor mantenido a una temperatura comprendida entre 110 y 400°C.

El gas alimentado está constituido por propileno y
10 oxígeno o aire en una proporción relativa comprendida entre 4:96 y 95:5. La cantidad de vapor de agua puede estar comprendida entre el 2 % y el 25 % con respecto al total del gas alimentado, y preferiblemente entre el 2% y el 15 %.

En el gas alimentado pueden estar presentes compues-
15 tos gaseosos que no tengan influencia negativa sobre la reacción. Los catalizadores basados en la plata que pueden ser utilizados ventajosamente en la invención, son todos aquellos basados en plata metálica o en compuestos de
20 plata.

Este catalizador puede también contener menores cantidades de otros elementos como activadores, tales como magnesio, calcio, bario, estroncio, selenio, telurio, plomo, estaño, arsénico y elementos similares o compuestos.

El catalizador puede utilizarse como tal o soportado
25 en silicato de alúmina (arcilla de china), carborundo, y Kieselgur o un soporte análogo.

Es posible obviamente introducir un inhibidor apro-

412860



piado que regule la relación de reacción, -antes o durante la reacción de síntesis del óxido de propileno. Entre los cloruros orgánicos o inorgánicos pueden escogerse inhibidores capaces de ser usados ventajosamente.

5 Los ejemplos que siguen ilustran la invención y no deben interpretarse como limitativos de la misma.

Ejemplo 1

Se realizaron dos ensayos a temperatura constante sin agua y con el 5 % de H₂O, con empleo de un catalizador
10 preparado de la siguiente forma:

Se disolvieron en 1500 cc de agua desionizada 100 g de AgNO₃, 25 g de nitrato de calcio tetrahidratado y 11 g de nitrato de bario (relación Ag : Ca : Ba = 15 : 2,5 : 1).

La solución obtenida, que puede ser opalescente
15 debido a la presencia de una pequeña cantidad de cloruro de plata formado, se filtró con un medio adsorbente.

Se disolvieron en 500 cc de agua destilada y purificada con adición de 2 g de nitrato de plata, 42 g de carbonato de sodio anhidro.

20 La solución obtenida se filtró. Antes de que las dos soluciones se mezclaran, se añadió una pequeña cantidad de cloruro de calcio (alrededor de 10 mg). La coprecipitación de carbonato de plata, de calcio y de bario se realizó por adición, bajo rápida agitación, de la solución de carbonato de sodio a la solución de nitratos.
25

La precipitación de carbonato se obtuvo en un estado finamente dividido.

El producto obtenido se filtró, se lavó con agua

412860



desionizada y se secó durante varias horas en un horno a 110°C con una débil corriente de aire. Se obtuvieron alrededor de 120 g de polvo catalítico, que fue finamente molido en un molino de martillos. Luego se colocó el
5 material catalítico sobre el soporte.

Se escogió como soporte un material comercial, tal como silicato de alúmina (arcilla de china) con las siguientes características (alúmina S.A. 5218 de Norton).

Configuración: esférica; diámetro 5/16" (8 mm).

10 Composición:

Al ₂ O ₃	85,50	TiO ₂	0,10	Na ₂ O	0,03
SiO ₂	12,40	MgO	0,60	K ₂ O	0,50
Fe ₂ O ₃	0,20	CaO	0,40		

Características químico-físicas (R.X.)- α Al₂O₃ +
15 + Mullita.

Estructura porosa; porosidad en volumen

Radio de los poros: 100-700 micras.

Este soporte presenta una estructura porosa particularmente apropiada ya que permite una completa penetración
20 del material catalítico que deba obtenerse, incluso en las partes internas de la propia esfera. Lógicamente pueden utilizarse otros tipos de alúmina y de soportes que tengan las mismas propiedades.

La inhibición se realizó mezclando el polvo catalítico
25 obtenido con 800 g de una solución de etilen glicol y tratando la suspensión con 550 g de soporte, mantenido bajo agitación, para facilitar la uniformidad de la inhibición.

412860

10



El material obtenido fue luego secado y activado en una corriente controlada de aire alrededor de 350°C, durante algunas horas. Este catalizador, con el fin de realizar el ensayo mencionado, fue introducido en un reactor de 30 cm de longitud y de 1" (2,54 cm) de diámetro, termostáticamente controlado por circulación de líquido dowtherm.

Las condiciones del ensayo fueron las siguientes:

Presión = atmosférica

10 Volumen de catalizador = 100 cm³

Caudal = 5 Nl/h

Relación C₃H₆/O₂ = 85/15

Los resultados del ensayo se ilustran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

15 Se utilizó el mismo reactor que en el ejemplo 1; la parte activa del catalizador consistía únicamente en Ag y no se añadieron los 10 mg de CaCl₂. Los resultados y las condiciones de la reacción se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 3

20 Se utilizó el mismo reactor que en el ejemplo 1; la parte activa del catalizador se preparó a partir de 100 g de AgNO₃ y 32,4 g de Ca(NO₃)₂·4H₂O.

No se utilizó Ca Cl₂. Los resultados del ensayo y las condiciones de la reacción se especifican en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Se utilizó el mismo reactor del ejemplo 1; la parte activa del catalizador se preparó a partir de 100 g de



412860

AgNO_3 y 35,9 g de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. No se utilizó CaCl_2 . Los resultados del ensayo y las condiciones operativas se especifican en la Tabla 1.

Ejemplo 5

5 Se preparó otro catalizador con el método que parte de las soluciones. Consiste en la preparación de sales orgánicas de plata y de agentes activantes eventuales (se prepararon preferiblemente lactatos) y seguidamente se impregnaron los soportes con tales soluciones. La temperatura se mantuvo alrededor de $90-95^\circ\text{C}$, durante la operación, con una duración variable dependiente del tipo de soporte; sin embargo, antes de una hora la solución se extrajo y el material impregnado se mantuvo todavía durante 15 minutos a $90-95^\circ\text{C}$.

15 El material se introdujo entonces en el horno a $70-80^\circ\text{C}$ en una débil corriente de aire durante alrededor de 12 horas; se realizó seguidamente una calcinación a 320°C durante alrededor de 5 horas en una corriente de aire controlada. El ensayo se realizó en el mismo reactor que el del ejemplo 1. El catalizador se preparó a partir de 100 g de Ag (lactato) y 0,8 g de Ba (lactato). El soporte consistió en esferas de alúmina de un diámetro igual a $3/16''$ (4,76 mm). Los resultados del ensayo y las condiciones operativas se indican en la Tabla 1.

25 Ejemplo 6

En un reactor de vidrio de 1" (2,54 cm) de diámetro, calentado por medio de una circulación de líquido dowtherm, se introdujeron 40 g del polvo que constituye la parte

412860



activa del catalizador descrito en el ejemplo 1. En dicho catalizador se realizaron algunos ensayos con temperatura constante y distinto contenido de H_2O . Las condiciones en que se realizaron los ensayos fueron las siguientes:

5 Presión = atmosférica

Temperatura = $184^{\circ}C$

Caudal de mezcla reactiva = 5 Nl/h

Relación C_3H_6/O_2 = 85/15

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 2.

10 Ejemplo 7

Utilizando un catalizador constituido de polvo de plata, con diferentes contenidos de agua en el gas introducido, se realizaron ensayos de síntesis de óxido de propileno a partir de propileno y oxígeno.

15 El reactor utilizado fue el mismo que en los ejemplos precedentes y las condiciones de la reacción fueron las siguientes:

Presión = atmosférica

Caudal de mezcla reactiva = 5 Nl/h

20 $T^{\circ}C$ = 181

Relación molar C_3H_6/O_2 = 85/15

Los resultados del ensayo se resumen en la Tabla 3.

TABLA 1:

412860



TABLA 1

Ejem- plo No	Relación atómica Ag/Ca/Ba	Alimentación C_3H_6/O_2 (% moles)	T °C	S % mol (Selectividad)	
				sin H_2O	con H_2O
1	15/2,5/1	85/15	195	24,4	50,0
2	15/0/0	85/15	215	6,0	21,0
3	15/3,5/0	85/15	193	8,9	24,5
4	15/0/3,5	85/15	195	12,0	23,5
5	1400/0/7,9	85/15	210	3,5	7,0

TABLA 2

% H_2O	Selectividad % mol
0	35
4	52
5	49
8	49
12	51
14	45
33	37
47	18

TABLA 3

% H_2O	Selectividad % mol
0	30,5
6,5	41,6
17,5	34,4
48,5	10

412860



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio
5 fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente N^o 21767 A/72, depositada en Italia en 13 de Marzo de 1972, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales
10 en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1^a.- Procedimiento para la producción de óxido de propileno por medio de la oxidación directa de propileno
15 con oxígeno o aire en presencia de catalizadores de base de plata, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de vapor de agua en una cantidad comprendida entre el 2 % y el 25 %.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a,
20 caracterizado porque la cantidad de vapor de agua introducida está comprendida entre el 2 % y el 15 %.

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque la reacción se realiza a una temperatura comprendida entre 110°C y 400°C.

25 4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las relaciones entre propileno y oxígeno o aire están comprendidas entre 4:96 y 95:5.

412860

10



5^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE OXIDO DE
PROPILENO,
tal y como queda descrito y reivindicado en la presente
memoria que consta de once hojas mecanografiadas por una
5 sola cara.

BARCELONA, 10 de Marzo de 1973. .

SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET
p. p. Fdo.: E. Ferregüela Colón