



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTELEGNINGSSKRIFT Nr. 136461**

(51) Int. Cl.<sup>2</sup> C 07 D 301/10

(21) Patentsøknad nr. 823/73

(22) Inngitt 28.02.73

(23) Løpedag 28.02.73

(41) Alment tilgjengelig fra 14.09.73

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 31.05.77

(30) Prioritet begjært 13.03.72, Italia, nr. 21767A/72

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av propylenoksyd.

(71)(73) Søker/Patenthaver  
SNAM PROGETTI S.P.A.,  
Corso Venezia 16,  
Milano,  
Italia.

(72) Oppfinner  
CARLO PICCININI, San Donato Milanese,  
MORELLO MORELLI, San Donato Milanese,  
PIERLUIGI REBORA, San Donato Milanese,  
Italia.

(74) Fullmektig  
Siv.ing. Audun Kristensen,  
J.K. Thorsens Patentbureau, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner  
Fransk patent nr. 785149

136461

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av propylenoksyd ved å gå ut fra propylen og oksygen eller luft i nærvær av sølvholdige katalysatorer.

Industrielle prosesser for syntese av etylenoksyd fra etylen og oksygen eller luft har vært utviklet og gjennomført i lengere tid, mens derimot fra et industrielt synspunkt, interessante resultater for den tilsvarende syntese av høyere alkylenoksyder, særlig propylenoksyd, som hovedsakelig fremstilles indirekte, ikke har vært oppnådd.

I det franske patentskrift nr. 785.149 foreslås det å fremstille propylenoksyd fra propylen og oksygen ved hjelp av sølvholdige katalysatorer ved å tilføre store mengder inerte forbindelser, særlig karbondioksyd eller vanndamp sammen med reagensene.

De resultater som oppnås ved hjelp av fremgangsmåten i henhold til det ovennevnte franske patentskrift er imidlertid ikke tilfredsstillende fra et industrielt synspunkt.

Det er nå funnet at det er mulig å oppnå en meget selektiv syntese av propylenoksyd når vanndamp i en mengde av 2-15 volumprosent tilsettes til reaksjonsblandingen. Videre oppnås høye verdier for omdannelsen, samt reproducerbare og styrbare resultater.

136461

2

Det er funnet at en mengde vanndamp på mer enn 30% ikke lenger forbedrer selektiviteten til propylenoksyd men fører til en tydelig reduksjon av denne.

Oppfinnelsen vedrører således en fremgangsmåte for fremstilling av propylenoksyd ved hjelp av direkte oksydasjon av propylen med oksygen eller luft i nærvær av sølvholdige katalysatorer og vanndamp ved forhøyet temperatur, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at det anvendes en vanndampmengde på mellom 2 og 15 volumprosent av totalt tilført gassblanding.

Ved fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse inføres således propylen, luft eller oksygen og vanndamp i den angitte mengde over en sølvholdig katalysator i en reaktor som holdes på en temperatur mellom 110 og 400°C.

Tilførselsgassen består av propylen og oksygen eller luft i et forhold på fra 4:96 til 95:5. Den mengde vanndamp som kan innføres utgjør da mellom 2 og 15% i forhold til total tilførselsgass.

I tilførselsgassen kan gassformede forbindelser som ikke påvirker reaksjonen i negativ retning være tilstede. De sølvholdige katalysatorer som kan anvendes med fordel ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er alle katalysatorer som er basert på metallisk sølv eller sølvforbindelser.

Disse katalysatorer kan også inneholde mindre mengder andre elementer eller aktivatorer som f.eks. magnesium, kalsium, barium, strontium, selen, tellur, bly, tinn, arsen eller lignende elementer eller forbindelser.

Katalysatoren kan anvendes sømsådan eller understøttet på en bærer av aluminiumoksyd- silisiumoksyd (kaolin), karborundum, kiselgur e.l.

Det er mulig å innføre en passende inhibitor som regulerer reaksjonshastigheten før eller under propylenoksyd-syntesen. Inhibitorer som med fordel kan anvendes kan velges mellom organiske eller uorganiske klorider.

De følgende eksempler skal illustrere oppfinnelsen.

#### EKSEMPEL 1.

To prøver ble gjennomført ved en konstant temperatur uten og med 5% H<sub>2</sub>O i tilførslen på en katalysator fremstilt på følgende måte:

100 g AgNO<sub>3</sub>, 24 g kalsiumnitrat-tetrahydrat og 11 g bariumnitrat ble oppløst i 1500 ml. deionisert vann (forhold Ag:Ca:Ba = 15:2,5:1).

Den oppnådde løsning kan være opaliserende på grunn av tilstedeværelsen av små mengder sølvklorid som fjernes ved hjelp av et adsorpsjonsmiddel.

42 g vannfritt natriumkarbonat ble oppløst i 500 ml destillert vann og renses ved tilsetning av 2 g sølvnitrat.

Den oppnådde løsning ble filtrert. Før de to løsninger ble blandet ble det tilsatt en liten mengde kalsiumklorid (ca. 10 mg).

Samutfellingen av karbonater av sølv, kalsium og barium ble gjennomført ved under hurtig omrøring å tilsette oppløsningen av natriumkarbonat til løsningen av nitratene.

Karbonatfellingen ble oppnådd i findelt tilstand.

Det oppnådde material ble filtrert, vasket med deionisert vann og tørket i flere timer i en ovn ved 110°C under en svak luftstrøm.

136461

4

Det ble oppnådd omtrent 120 g katalytisk pulver som ble finmalt i en hammermølle. Det ble så foretatt anbringelse av det katalytiske material på bæreren.

Som bærer ble det valgt et kommersielt material, nemlig aluminiumoksyd-silisiumoksyd (kaolin) med følgende egenskaper: kuleform med diameter 8 mm.

Sammensetning:

$\text{Al}_2\text{O}_3$	85,50	$\text{TiO}_2$	0,10	$\text{Na}_2\text{O}$	0,03
$\text{SiO}_2$	12,40	$\text{MgO}$	0,60	$\text{K}_2\text{O}$	0,50
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,20	$\text{CaO}$	0,40		

Kjemisk-fysikalske egenskaper :  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  + mullitt.

Porestruktur med poreradius: 70 - 100 mikron.

Denne bærer frembyr en særlig gunstig porøs struktur ved at den tillater fullstendig gjennomtrengning av det katalytiske material selv i de indre deler av kulene. Det sier seg selv at andre typer av aluminiumoksyd og bærere med samme egenskaper kan anvendes.

Inhibering ble gjennomført ved å blande det oppnådde katalytiske pulver med 800 g av en løsning av etylenglykol og behandle suspensjonen med 550 g bærer holdt under omrøring for å sikre jevn inhibering.

Det oppnådde material ble tørret og aktivert i en styrt luftstrøm med temperatur  $350^\circ\text{C}$  i noen timer. Denne katalysator ble for å gjennomføre prøving innført i en 30 cm lang reaktor med diameter 2,5 cm og som var termostatisk styrt ved hjelp av sirkulering av et varmemedium ("Dowtherm").

126461

Forsøksbetingelsene var de følgende:

Trykk = atmosfæretrykket  
katalysatorvolum =  $100 \text{ cm}^3$   
strømningshastighet =  $5 \text{ Nl/time}$   
forhold  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2 = 85/15$

Forsøksresultatene er gjengitt i tabell 1.

#### EKSEMPEL 2

Den samme reaktor som i eksempel 1 ble anvendt og den aktive del av katalysatoren besto av Ag alene og det var ikke tilsatt  $10 \text{ mg CaCl}_2$ . Prøveresultatene og reaksjonsbetingelsene er gjengitt i tabell 1.

#### EKSEMPEL 3

Den samme reaktor som i eksempel 1 ble anvendt og den aktive del av katalysatoren ble fremstilt ved å gå ut fra  $100 \text{ g AgNO}_3$  og  $32,4 \text{ g Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Det ble ikke anvendt  $\text{CaCl}_2$ . Forsøksresultater og reaksjonsbetingelser er gjengitt i tabell 1.

#### EKSEMPEL 4

Den samme reaktor som i eksempel 1 ble anvendt og den aktive del av katalysatoren ble fremstilt ved å gå ut fra  $100 \text{ g AgNO}_3$  og  $35,9 \text{ g Ba(NO}_3)_2$ .  $\text{CaCl}_2$  ble ikke anvendt. Forsøksresultater og arbeidsbetingelser er gjengitt i tabell 1.

136461

EKSEMPEL 5

En annen katalysator ble fremstilt ved hjelp av den fremgangsmåte hvor man går ut fra oppløsninger. Den besto i fremstilling av organiske sølvsalter og eventuelle aktivatorer (fortrinnsvis fremstilles laktater) og deretter ble det foretatt impregnering av bærerne med disse løsninger. Temperaturen ble holdt på 90-95°C under operasjonen med variert varighet i avhengighet av typen av understøttelse. Løsningen ble imidlertid fjernet etter høyst 1 time og det impregnerte material ble holdt ved 90-95°C i omtrent 15 minutter.

Materialet ble så anbragt i en ovn ved 70-80°C i en svak luftstrøm i omtrent 12 timer. Det ble deretter gjennomført en kalsinering ved 320°C i omtrent 5 timer i en styrt luftstrøm. Prøven ble gjennomført i samme reaktor som i eksempel 1. Katalysatoren ble fremstilt ved å gå ut fra 100 g søvlaktat og 0,8 g bariumlaktat. Bæreren besto av kuleformet aluminium-oksyd med diameter omtrent 5 mm. Forsøksresultater og arbeidsbetingelser er gjengitt i tabell 1.

EKSEMPEL 6

40 g av det pulver som utgjorde den aktive del av katalysatoren beskrevet i eksempel 1 ble innført i en glassreaktor som var oppvarmet ved hjelp av sirkulasjon av et varmemedium ("Dowtherm"). Det ble gjennomført prøver med denne katalysator ved konstant temperatur og forskjellig H<sub>2</sub>O-innhold. Betingelsene som prøvene ble gjennomført under var følgende:

Trykk= Atmosfæretrykket

Temperatur = 184°C

Strømning av reagensblanding= 5 Nl/time

Forhold C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> = 85/15.

De oppnådde resultater er gjengitt i tabell 2.

EKSEMPEL 7

Det ble gjennomført prøver med syntese av propylenoksyd fra propylen og oksygen ved å anvende en katalysator fremstilt av sølvpulver, med forskjellig vanninnhold i gasstilførselen.

Den anvendte reaktor var den samme som i de foregående eksempler og reaksjonsbetingelsene var følgende:

Trykk = atmosfæretrykk

Strøm av reagensblanding = 5 Nl/time

T = 181°C

Molforhold  $C_3H_6/O_2 = 85/15$ .

Forsøksresultatene er gjengitt i tabell 3.



136461

8

TABELL 1

Eksempel nr.	Atomforhold Ag/Ca/Ba	Tilførsel $C_3H_6/O_2$ (molprosent)	T°C	Selektivitet i molprosent	
				med $H_2O$	uten $H_2O$
1	15/2.5/1	85/15	195	50,0	24,4
2	15/0/0	85/15	215	21,0	6,0
3	15/3.5/0	85/15	193	24,5	8,9
4	15/0/3.5	85/15	195	23,5	12,0
5	1400/0/7,9	85/15	210	7,0	3,5

136461

TABELL 2

% H <sub>2</sub> O	Selektivitet i molprosent
0	35
4	52
5	49
8	49
12	51
14	45
33	37
47	18

TABELL 3

% H <sub>2</sub> O	Selektivitet i molprosent
0	30,5
6,5	41,6
17,5	34,4
48,5	10

PATENTKRAV

Fremgangsmåte for fremstilling av propylenoksyd ved hjelp av direkte oksydasjon av propylen med oksygen eller luft i nærvær av sølvholdige katalysatorer og vanndamp ved forhøyet temperatur, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en vanndampmengde på mellom 2 og 15 volumprosent av totalt tilført gassblanding.