

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

**Réztartalmú hordozóra felvitt palládium- és aranytartalmú
katalizátor vinil-acetát előállítására**

A2

KIVONAT

A találmány tárgya katalizátor vinil-acetát előállítására etilén, oxigén és ecetsav reagáltatásával, amely porózus hordozóanyagot tartalmaz, amelynek felületére fémes réz van felvive egy zónába, amit katalitikusan hatékony mennyiségű, felhordott fémes palládium és arany vesz körül, amelyek közül egyik sincs elkeveredve lényeges mértékben az említett rézzel.

A találmány tárgya továbbá eljárás a fenti katalizátor előállítására, amely eljárás során porózus hordozóanyagot impregnálnak vízzel oldható rézsó vizes oldatával; a rézet vízben oldhatatlan vegyület formájában alkálikus vegyülettel rögzítik, majd ezt követően a katalizátort palládium és/vagy arany vízzel oldható sóinak egy vagy több oldatával impregnálják, a palládiumot és/vagy aranyat a katalizátoron rögzítik az egyes impregnálási lépéseket követően, és minden egyes rögzítést követően, vagy az összes vízben oldhatatlan vegyület katalizátoron történő rögzítése után a fémeket kiredukálják.

A találmány vonatkozik továbbá vinil-acetát előállítási eljárására is a fenti katalizátor alkalmazásával.

ba

**Réztartalmú hordozóra felvitt palládium- és aranytartalmú
katalizátor vinil-acetát előállítására**

A2

Jelen találmány új és javított katalizátorra vonatkozik vinil-acetát előállításához etilén, oxigén és ecetsav reagáltatásával.

Ismeretes, hogy vinil-acetát az etilén, oxigén és ecetsav reagáltatásával állítható elő hordozóra felvitt palládiumot, aranyat és rezet tartalmazó katalizátorral. Míg az ilyen katalizátorokat alkalmazó eljárásokkal a vinil-acetát viszonylag nagy termelékenységgel állítható elő, bármely megoldás, amely még nagyobb termelékenységre vezet a katalizátor élettartama alatt, igen kívánatos lenne.

A jelen találmánnyal kapcsolatban a következő dokumentumokra hivatkozunk:

az U.S. 5 332 710 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban (kibocsátva: 1994. 07. 26-án, Nicolau és munkatársai) etilén, oxigén és ecetsav reagáltatásával vinil-acetát előállításában hasznos katalizátor előállítási eljárását ismertetik, amely eljárás során porózus hordozóanyagot impregnálnak vízzeloldható palládium- és arany sókkal, a palládiumot és az aranyat oldhatatlan vegyületekként rögzítik a hordozón oly módon, hogy az impregnált hordozót reaktív oldatba helyezik és abban átforgatják ezen vegyületek lecsapódására, majd ezt követően a vegyületeket fémmé redukálják.

Az U.S. 5 347 046 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban (kibocsátva: 1994. 09. 13-án, White és munkatársai) etilén, oxigén és ecetsav reagáltatásával vinil-

-acetát előállítására szolgáló katalizátorokat ismertetnek, amelyek egy palládium csoportba tartozó fémet és/vagy annak vegyületét, aranyat és/vagy annak vegyületét, továbbá rezet, nikelt, kobaltot, vasat, mangánt, ólmot vagy ezüstöt, vagy annak vegyületét tartalmazzák előnyösen hordozóanyagra felvitt formában.

Jelen találmány szerint etilén, oxigén és ecetsav reagáltatásával vinil-acetát kis szén-dioxid szelektivitással történő előállításában hasznos katalizátort biztosítunk, amely katalizátor porózus hordozót tartalmaz, amelynek porózus felületén felvitt fémes réz zóna helyezkedik el katalitikusan hatékony mennyiségű fémes palládiummal és arannyal körülvéve, amelyek közül lényegében egyik sem keveredik a rézzel. A találmány szerinti katalizátor kevésbé veszti el réztartalmát elpárolgás következtében a hosszú időtartamú alkalmazása során, s így kisebb mértékű szén-dioxid szelektivitás emelkedés következik be. Ennek megfelelően kisebb mértékű vinil-acetát hatékonyság csökkenés figyelhető meg az alkalmazás során, mint amikor egyenértékű hordozós palládium-arany-réz katalizátort alkalmazunk, amely katalizátor abban tér el, hogy a hordozón lévő réz jelentős mértékben keveredik a palládiummal vagy arannyal vagy mindkettővel a réz hordozóra történő együttes lecsapátása (rögzítése) következtében az egyik vagy mindkét nemesfémmel.

A leírásunkban ismertetett találmánnyal kapcsolatos az a mindezidáig nem tisztán látott felismerés, hogy a vinil-acetát előállításakor olyan hordozós palládium-arany-réz katalizátort alkalmazva, amelyben a réz jelentős mértékben keveredik a palládiummal vagy az arannyal vagy mindkettővel, a katalizátor

réztartalma jelentős mértékben csökkenhet a katalizátor élettartama alatt, azaz mielőtt a katalizátor cseréje vagy regenerálása szükséges lenne, amely megközelítheti vagy meghaladhatja a két évet. Az ilyen rézvesztés nyilvánvalóan annak a következménye, hogy a reakciókörülmények között a réz, amely a katalizátor szemcse felületén vagy a felületéhez közel helyezkedik el, reakcióba lép egy vagy több reaktánszal olyan vegyület keletkezése közben, amely szublimációra hajlamos. A jelen találmány szerinti katalizátorban azonban a rézet a hordozó felületén rögzítjük, mielőtt a palládiumot vagy az aranyat felvinnénk, amelyek nagy mértékben körülveszik a rézet, amely ezáltal kevésbé lesz kitéve a környezeti körülményeknek a reaktorban. A keletkező szublimálódó rézvegyület ezért kevésbé diszpergálódhat a reaktorban, és az ilyen rézvegyület gőznyomása ezért közel azonos a szublimált rézvegyület parciális nyomásával a közvetlen környezetében. Ezért kisebb a rézvesztés a szublimáció következtében ahhoz viszonyítva, amikor a réz az egyik vagy mindkét nemesfémmelekeveredve helyezkedik el a katalizátor szemcsék felszínén vagy felszínének közelében. Ezzel kapcsolatosan meg kell jegyeznünk, hogy míg a szén-dioxid szelektivitás a vinil-acetát előállítási folyamatban valamely hordozós palládium-arany katalizátort alkalmazva emelkedhet a katalizátor élettartama folyamán, azaz attól az időtől kezdve, amikor a friss katalizátort a reaktorba töltjük, addig az ideig, amíg a reaktort lezárjuk a katalizátor cseréje vagy regenerálása céljából, a szén-dioxid szelektivitás általában kisebb a katalizátor élettartama alatt bármely időpontban akkor, amikor a katalizátor bizonyos mennyiségű rézet tartalmaz a

palládium és arany mellett, ahhoz képest, amikor nincs, vagy kisebb mennyiségű réz van jelen. Így a katalizátor élettartama alatt a kisebb mennyiségű rézvesztés a jelen találmány szerint nagyobb vinil-acetát termelékenységet eredményez, mint amikor olyan platina-arany-réz katalizátort alkalmazunk, amelyben a réz a nemesfémek egyikével vagy mindkettővel el van keverve a katalizátor szemcsék felületén vagy felületének közelében.

A jelen találmány szerinti katalizátor előállításakor a megfelelő porózus katalizátor hordozót először vízzel oldható rézsó vizet oldatával impregnáljuk, például réz(II)-nitrát-trihidráttal, réz(II)-kloriddal, amely vízmentes vagy dihidrát formában van, réz(II)-acetáttal, réz(II)-szulfáttal, vagy réz(II)-bromiddal és hasonlókkal. A technika állása szerint ismert impregnálási módszereket alkalmazhatjuk a rézsóval végzett impregnáláskor. Az impregnálást előnyösen az úgynevezett "incipient wetness" (nedvesítéses impregnálás) módszer szerint végezhetjük, amely során az impregnáláshoz alkalmazott rézvegyület oldatának mennyisége az impregnáláskor körülbelül 95 - 100 %-a a hordozóanyag abszorpciós kapacitásának. Az oldat koncentrációja olyan, hogy az elemi réz mennyisége az impregnáló oldatban egyenlő a tartományon belül előre meghatározott mennyiséggel, például körülbelül 0,3 - 5,0 g/l, előnyösen körülbelül 0,5 - 3,0 g/l katalizátor.

A katalizátor hordozóanyag különböző szabályos vagy szabálytalan alakú szemcsékből áll, mint például gömbökből, tabletákból, hengerekből, karikákból, csillagokból vagy más alakú szemcsékből, és a méreteik, mint például átmérőjük hosszuk

vagy szélességük körülbelül 1 - 10 mm lehet, előnyösen körülbelül 3 - 9 mm. A körülbelül 4 - 8 mm átmérőjű gömb alakú szemcsék előnyösek. A hordozóanyag bármely megfelelő porózus anyagból állhat, például szilícium-dioxidból, alumínium-oxidból, szilíciumoxid-alumíniumoxidból, titánoxidból, cirkóniumoxidból, szilikátokból, aluminoszilikátokból, titanátokból, spinelből, szilícium-karbidból vagy szénből és hasonlókból.

A hordozóanyag fajlagos felülete például körülbelül 10 - körülbelül 350 m²/g tartományba eshet, előnyösen körülbelül 100 - körülbelül 200 m²/g, az átlagos pórusmérete például a körülbelül 5 - körülbelül 200 nm tartományba eshet, és a pórustérfogata például a körülbelül 0,1 - 2 ml/g tartományba, előnyösen körülbelül 0,4 - körülbelül 1,2 ml/g tartományba eshet.

A hordozónak a rézvegyület vizes oldatával végzett impregnálását követően a rezet rögzítjük, azaz vízben oldhatatlan vegyületként lecsapatjuk, mint például hidroxid formájában, megfelelő alkáli vegyülettel reagáltatva, például alkálifém-hidroxiddal, -szilikáttal, -boráttal, -karbonáttal vagy hidrogén-karbonáttal, vizes oldatban. A nátrium- és kálium-hidroxid előnyös alkáli rögzítő vegyületek. Az alkálifémnek az alkáli vegyületben olyan mennyiségben kell jelen lennie, amely például megfelelő körülbelül 1 - körülbelül 2, előnyösen körülbelül 1,1 - körülbelül 1,6 mól/mól jelenlévő anionnak az oldható réz-sóban. A réz rögzítését a technika állásában ismert módszerekkel végezhetjük. Előnyösen azonban a réz rögzítését "incipient wetness" módszerrel végezzük, amely során az impregnált hordozót szárítjuk, például 150 °C-on 1 órán át, az alkáli vegyület oldatának olyan mennyiségével érintkeztetjük, amely körülbelül

egyenlő a hordozó pórustérfogatának körülbelül 95 - 100 %-ával, és körülbelül 1/2 - körülbelül 16 órán át állni hagyjuk; vagy úgynevezett forgatásos-merítéses módszerrel, amelynek során az impregnált hordozót szárítás nélkül az alkáli vegyület oldatába merítjük, és abban forgatjuk és/vagy átforgatjuk (rotating and/or tumbling) legalább a lecsapatás kezdeti szakaszában oly módon, hogy a lecsapatott rézvegyület vékony rétege alakul ki a hordozóanyag szemcséinek felületén vagy felületének közelében. A forgatást és átforgatást például körülbelül 1 - 10 fordulat/perc sebességgel végezhetjük körülbelül 0,5 - 4 órán át. Az ismertetett forgatásos - merítéses módszert az U.S. 5 332 710 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetik, amely teljes leírást referenciaként adjuk meg.

Adott esetben a rögzített rézvegyületet tartalmazó hordozót addig moshatjuk, amíg anion nyomok, például halogenid-ionok a katalizátorban lényegében nem maradnak, megszáritjuk, például fluidizált ágyas szárítóban 100 °C hőmérsékleten 1 órán át, kalcináljuk, például 200 °C hőmérsékleten levegőn 18 órán át történő hevítéssel, majd redukáljuk például gőzfázisban a réztartalmú hordozót olyan gáz állapotú szénhidrogénnel érintkeztetve, mint például az etilén (5 % nitrogénben), például 150 °C hőmérsékleten 5 órán át, vagy folyadék fázisban a hordozót a mosást és szárítást megelőzően hidrazin-hidrát vizes oldatával érintkeztetve, amely a réztartalomhoz viszonyítva többlet hidrazint tartalmaz, például körülbelül (8:1) - (12:1) molarányban, szobahőmérsékleten, körülbelül 0,5 - 3 órán át, amit követően a hordozót a fentiekben ismertetett módon mossuk és szárítjuk.

Habár a fentiekben ismertetett választható lépések egyenként vagy együttesen hajthatók végre bármely kívánt cél eléréséhez, ezek a lépések gyakran nem szükségesek, mivel a rézvegyület mosása, szárítása és redukálása rendszerint megfelelően elvégezhető hasonló lépések folyamán, amelyeket azokkal a palládium és arany vegyületekkel végzünk, amely vegyületekkel a réztartalmú hordozóanyagot ezt követően impregnáljuk az alábbiakban ismertettek szerint.

Rögzített oldhatatlan rézvegyület zónákat, például réz(II)-hidroxidot, vagy szabad rezet feltehetően valamilyen oxid mellett tartalmazó hordozóanyagot ezt követően kezeljük katalitikus mennyiségű palládium és arany felvitelére a réztartalmú hordozóanyag szemcsék felületére. Ezen cél elérésére bármilyen módszer alkalmazható, amely a hordozó egyidejűleg vagy külön-külön végzett impregnálását foglalja magába, a palládium és/vagy arany vízoldható vegyületeinek egy vagy több oldatával. Megfelelő vízoldható palládium vegyületekre példák a palládium(II)-klorid, nátrium-palládium(II)-klorid, kálium-palládium(II)-klorid, palládium(II)-nitrát vagy palládium(II)-szulfát, míg az arany(III)-klorid vagy a hidrogén-tetrakloraurát alkálifémsói, például nátrium- vagy káliumsói alkalmazhatók vízoldható aranyvegyületekként. A hidrogén-tetrakloraurát alkálifémsója és a nátrium-palládium(II)-klorid előnyösek a jó vízoldhatóságuk miatt. Ezen vegyületek alkalmazott mennyisége olyan, hogy például körülbelül 1 - 10 g palládium, és például körülbelül 0,5 - 10 g arany/l elkészített katalizátor koncentrációt biztosítsunk, miközben az arany mennyisége körülbelül 10 - 125 tömeg%-a a bevitt palládium tömegének. Ezt

követően a palládiumot és az aranyat a réztartalmú hordozóanyagra rögzítjük megfelelő alkáli vegyület vizes oldatával kezelve, a palládiumot és az aranyat vízoldhatatlan vegyületekként, mint például hidroxidokként lecsapatva, amint azt a fentiekben ismertettük a réz hordozóra történő előzetes rögzítésével kapcsolatban. Alkálikus rögzítő vegyületekként ismét a nátrium- és kálium-hidroxid előnyös, és a vízben oldhatatlan palládium- és aranyvegyületek rögzítése vagy lecsapátása a rezet vagy rézvegyületet tartalmazó hordozóanyag felületére az úgynevezett "incipient wetness" módszerrel hajtható végre, vagy a forgatásos-merítési módszerrel, amint azt a fentiekben ismertettük a vízoldhatatlan rézvegyület hordozóra történő rögzítésénél. A lecsapatott palládium-, arany- és rézvegyületeket (amennyiben előzőleg nem redukáltuk) ezt követően redukálhatjuk például 5 % etiléntartalmú nitrogénnel 150 °C hőmérsékleten 5 órán át azután, hogy a rögzített fémvegyületeket tartalmazó katalizátort először mostuk az anionok, például halogenidionok teljes eltávolítására, és a szárítást követően, például 150 °C hőmérsékleten 1 órán át, vagy a redukció a mosást és a szárítást megelőzően is elvégezhető hidrazin-hidrát vizes oldatával, amely esetben a hidrazin többlet mennyisége az összes hordozón lévő fémvegyület redukálásához szükséges mennyiséghez viszonyítva, például körülbelül 8:1 - körülbelül 15:1 tartományba esik, amelyet azután mosás és szárítás követ. Más redukálószeres és módszerek szintén alkalmazhatók a hordozón lévő rögzített fémvegyületek redukálására a technika állásából ismert szokásos módon. A rögzített fémvegyület redukciója főleg

a szabad fém kialakulását eredményezi, habár kisebb mennyiségű fém-oxid is jelen lehet.

A fenti eljárás alternatívájaként a "külön rögzítési" módszer is alkalmazható a palládium és arany rögzítésére a réztartalmú hordozóra, és a vízben oldhatatlan fémvegyületek redukálására a kívánt szabad fémes forma eléréséhez. Ezen módszer szerint a fentiekben ismertetett eljárásokat alkalmazva a réztartalmú hordozót először a palládium és valamely aranytól eltérő katalitikusan aktív fém, amelyeket a katalizátorban alkalmazunk, vízzel oldható vegyületeinek vizes oldatával impregnáljuk, "incipient wetness" (nedvesítéses impregnálás) módszerrel, és a palládiumot és a többi jelenlévő fémeket ezt követően rögzítjük alkálikus rögzítő oldatos kezeléssel "incipient wetness" módszerrel vagy forgatásos-merítéses eljárással, előnyösen az utóbbival. Ezt követően a katalizátort megszáritjuk és külön lépésben impregnáljuk az oldható aranyvegyület oldatával, amely a katalizátorban megkívánt mennyiségnek megfelelő aranyat tartalmaz, és az aranyat alkálikus rögzítő oldatos kezeléssel rögzítjük "incipient wetness" módszerrel vagy forgatásos-merítéses eljárással, előnyösen "incipient wetness" módszerrel. Ha az aranyat "incipient wetness" módszerrel rögzítjük, a rögzítést kombinálhatjuk az impregnálási lépéssel az oldható aranyvegyület és alkálikus rögzítő vegyület egyetlen vizes oldatának az alkalmazásával, amely esetben a rögzítéshez használt vegyület mennyisége az összes oldatban lévő arany rögzített oldhatatlan arany vegyületté, például arany(III)-hidroxiddá történő átalakításához szükségeshez képest többlet mennyiségben van. Amennyiben szénhidrogéneket, mint például etilént,



vagy hidrogént alkalmazunk gázfázisban redukálószerként, a rögzített fémvegyületeket tartalmazó katalizátort addig mossuk, amíg anionoktól mentes lesz, szárítjuk, és etilénnel vagy más szénhidrogénnel redukáljuk a fentiekben ismertettek szerint. Ha hidrazint alkalmazunk folyadék fázisban redukálószerként, a rögzített fémvegyületeket tartalmazó katalizátort többlet hidrazin-hidrátot tartalmazó vizes oldattal kezeljük a mosást és szárítást megelőzően a fémvegyületek szabad fémekké történő redukálásához, és a katalizátort ezt követően mossuk és szárítjuk a fentiek szerint.

További módszer a katalizátor elkészítésére az úgynevezett "módosított forgatásos-merítéses" módszer, amely során az arany csak egy részét visszük fel impregnálással a palládiummal és más fémekkel együtt, amennyiben ilyeneket használunk az első impregnálási lépésben, a fémeket alkálikus rögzítő vegyülettel reagáltatva rögzítjük forgatásos-merítéses eljárással, a rögzített fémvegyületeket szabad fémmé redukáljuk, például etilénnel vagy hidrazin-hidráttal, az etilénes redukció előtt vagy a hidrazinos redukció után mosást és szárítást alkalmazva. A katalizátort ezt követően az arany megmaradt részével impregnáljuk, amely vízzel oldható aranyvegyület oldatának formájában van, és a katalizátort ismét redukáljuk, például etilénnel vagy hidrazinnal mosás és szárítás után vagy előtt a fentiekben ismertettek szerint.

Miután a palládiumot és aranyat szabad fémes formában, réztartalmú hordozóanyagra felvitt állapotban tartalmazó katalizátort valamely fenti eljárással előállítottuk, előnyösen tovább impregnáljuk alkálifém-acetát oldatával, előnyösen kálium- vagy



nátrium-acetáttal, legelőnyösebben kálium-acetáttal. Ezt követően a katalizátort megszáritjuk, hogy az elkészített katalizátor például körülbelül 10 - körülbelül 70 g/l katalizátor, előnyösen körülbelül 20 - körülbelül 60 g alkálifém-acetátot tartalmaz 1 liter elkészített katalizátorra vonatkoztatva.

Amikor vinil-acetátot állítunk elő a jelen találmány szerinti katalizátor alkalmazásával, etilént, oxigént vagy levegőt, ecetsavat tartalmazó gázáramot és kívánt esetben alkálifém-acetátot vezetünk a katalizátorra. A gázáram összetétele széles tartományban változtatható a robbanóelegy kialakulásának határértékeit szem előtt tartva. Például az etilén oxigénhez viszonyított molaránya körülbelül 80:20 - körülbelül 98:2 lehet, az ecetsav etilénhez viszonyított molaránya körülbelül 100:1 - körülbelül 1:100, és a gáz állapotú alkálifém-acetát tartalom körülbelül 2 - 200 ppm, az alkalmazott ecetsavhoz viszonyítva. A gázáram más inert gázokat is tartalmazhat, mint például nitrogént, szén-dioxidot és/vagy telített szénhidrogéneket. Az alkalmazható hőmérsékletek előnyösen a körülbelül 150 - 220 °C tartományba eső hőmérsékletek. Az alkalmazott nyomás lehet csökkentett nyomás, atmoszférikus vagy atmoszférikusnál nagyobb nyomás, előnyösen körülbelül 20,3 bar túlnyomásig terjedő nyomásokat alkalmazunk.

A következő korlátozó jelleg nélküli példák a találmány további illusztrálását szolgálják.

1. példa

Hordozóanyagot, amely KA-160 jelű (Süd Chemie Corporation) szilícium-oxid golyókból áll, amelyek névleges átmérője körülbelül 7 mm, fajlagos felülete körülbelül 160-175

m²/g és pórustérfogata körülbelül 0,68 ml/g, "incipient wetness" módszerrel impregnáltuk olyan mennyiségű réz(II)-nitrát-trihidrát vizes oldatával, amely körülbelül 1,9 g/liter elemi réz tartalmú katalizátort biztosít. Szárítás nélkül rögzítettük a rezet a hordozón, forgatásos-merítéses kezelést alkalmazva, nátrium-hidroxid vizes oldatával, amely a réznek réz(II)-hidroxiddá történő konvertálásához szükséges nátrium-hidroxid mennyiségének 120 %-át tartalmazta. A rögzített réz(II)-hidroxidot tartalmazó hordozót ezt követően anionmentesre mostuk, és 100 °C hőmérsékleten fluidizált ágyas szárítóban 1 órán át szárítottuk.

A palládiumot és aranyat ezután az úgynevezett "külön rögzítéses" (SF = separate fix) eljárással vittük fel a réz(II)-hidroxidot tartalmazó hordozóra, amely során a hordozót először "incipient wetness" eljárással impregnáltuk megfelelő mennyiségű nátrium-palládium(II)-kloriddal körülbelül 7 g elemi palládium/liter katalizátor koncentráció biztosítására. Ezt követően a palládiumot palládium(II)-hidroxidként rögzítettük a hordozón oly módon, hogy a katalizátort forgatásos-merítéses eljárás során vizes nátrium-hidroxid-oldattal kezeltük úgy, hogy a Na/Cl molarány körülbelül 1,2:1 aránynak felelt meg. A katalizátort ezután 100 °C hőmérsékleten szárítottuk, vagy 1 órán át fluidágyas szárítóban, amit követően "incipient wetness" módszerrel impregnáltuk nátrium-tetrakloro-aurát megfelelő mennyiségű vizes oldatával 4 g elemi arany/liter katalizátor koncentráció biztosítására, továbbá nátrium-hidroxiddal kezeltük 1,8:1 Na/Cl molarány mellett az arany hordozóra történő rögzítéséhez arany(III)-hidroxid formájában. Ezután a katalizátort kloridmen-

tesre mostuk (körülbelül 5 óra), és 1 órán át nitrogénáramban szárítottuk. A réz-, palládium(II)- és arany(III)-hidroxidot ezután szabad fémekké redukáltuk, a katalizátort etilénnel (5 % nitrogénben) érintkeztetve gázfázisban 150 °C hőmérsékleten 5 órán át. Végül a katalizátort "incipient wetness" módszerrel impregnáltuk megfelelő mennyiségű kálium-acetát vizes oldatával 40 g kálium-acetát/liter katalizátor koncentráció elérésére, majd fluidágyas szárítóban 100 - 150 °C hőmérsékleten 1 órán át szárítottuk.

2. példa

Az 1. példában ismertetett eljárást követtük, kivéve, hogy a szárítást követően a rögzített réz(II)-hidroxidot tartalmazó hordozót a palládiumsó oldatával történő impregnálás előtt levegőben 200 °C hőmérsékleten 18 órán át kalcináltuk.

3. példa

A 2. példában ismertetett eljárást követtük, kivéve, hogy rögtön a réz(II)-hidroxid tartalmú hordozó kalcinálását követően és a palládiumsó oldattal történő impregnálást megelőzően a réz(II)-hidroxidot fém-rézzé redukáltuk gázfázisban etilénnel (5 % nitrogénben) érintkeztetve 150 °C hőmérsékleten 5 órán át.

4. példa

A 3. példában ismertetett eljárást követtük, kivéve, hogy a katalizátor nátrium-tetrakloro-aurát vizes oldatával történő impregnálásakor 4 g helyett 7 g elemi arany/liter katalizátor koncentráció eléréséhez elegendő oldatot alkalmaztunk.

5. példa

Az 1. példában ismertetett eljárást követtük, kivéve, hogy a réz(II)-nitrát-trihidrát vizes oldatából a hordozó kezdeti impregnálásánál 1,9 g helyett 1,39 g elemi réz/liter katalizátor koncentráció eléréséhez elegendő mennyiséget alkalmaztunk.

6. példa

A 4. példában ismertetett eljárást követtük, kivéve, hogy a réz(II)-hidroxid fém-rézzé történő redukálását követően a palládiummal és arannyal történő impregnálást, illetve rögzítést az úgynevezett "módosított forgatásos-merítéses" eljárással végeztük (MRI = modified roto-immersion). Ezen módszer szerint a réztartalmú hordozót először "incipient wetness" módszerrel impregnáltuk palládium- és arany sók megfelelő mennyiségű oldatával 7 g elemi palládium és 4 g elemi arany/liter katalizátor koncentráció eléréséhez, és a fémeket forgatásos-merítéses eljárással rögzítettük nátrium-hidroxid vizes oldatában. Ezt követően a katalizátort kloridmentesre mostuk, 150 °C hőmérsékleten szárítottuk 5 órán át nitrogén áramban, majd gázfázisban etilénnel (5 % nitrogénben) redukáltuk 150 °C hőmérsékleten 5 órán át. A katalizátort ezt követően "incipient wetness" módszerrel impregnáltuk arany só megfelelő mennyiségű vizes oldatával további 3 g elemi arany/liter katalizátor koncentráció biztosítására (összesen 7 g/l), és nátrium-hidroxiddal kezeltük kb. 1,8:1 Na/Cl mólarány mellett a további arany rögzítésére. A katalizátort mostuk, szárítottuk, etilénnel redukáltuk, és kálium-acetáttal impregnáltuk az 1. példánál leírtaknak megfelelően.

7. példa

A 6. példában ismertetett eljárást követtük, kivéve, hogy a hordozót először megfelelő mennyiségű rézsó vizes oldatával impregnáltuk 1,9 g/l helyett 1,39 g elemi réz/liter katalizátor koncentráció biztosítására, a palládiumsó oldatával történő impregnálásnál és az első adag aranyosó bevitelénél 4 g/l helyett 2 g elemi arany/liter katalizátor koncentrációt biztosítottunk, a második adag aranyosó bevitelénél az impregnálás során 3 g/l helyett további 2 g elemi arany/liter katalizátor koncentrációt, azaz összesen 7 g/l helyett 4 g elemi arany/liter katalizátor koncentrációt biztosítottunk. A palládium és az első lépésben bevitt arany redukálását folyadék-fázisban hidrazin-hidrát vizes oldatával végeztük, a hidrazin tömegét a fémekhez viszonyítva 12:1 többlet tömegarányban alkalmazva, míg a második lépésben bevitt arany redukcióját gázfázisban etilénnel hajtottuk végre (5 % nitrogénben) 150 °C hőmérsékleten 5 órán át.

Az 1-7. példák szerint előállított katalizátorokat vinil-acetát előállításában vizsgáltuk etilént, oxigént és ecetsavat reagáltatva. Ennek elvégzésére a példákban előállított különböző típusú katalizátorokból 60 ml-t helyeztünk elkülönített krómnikkel acél kosárkákba. Az egyes kosárkák hőmérsékletét mind a kosár tetején, mind a kosár alján termoelemmel mértük. Az egyes reakció kosárkákat Berty-típusú folyamatosan kevert üstreaktorba helyeztük (recirkulációs típus) és elektromos fűtőköpeny segítségével olyan hőmérsékleten tartottuk, amely körülbelül 45 %-os oxigén konverziót eredményezett. A gázkeveréket, amely körülbelül 50 normál liter (normál hőmérsékleten és nyomáson mérve) etilént, körülbelül 10 normál liter oxigént, körülbelül 49

normál liter nitrogént, 50 mg ecetsavat és körülbelül 40 mg kálium-acetátot tartalmazott, nyomás alatt, körülbelül 12,2 bar nyomással átvezettük az egyes kosárkákon. A reakciót körülbelül 18 óra elteltével befejeztük. A termékelemzést on-line gázkromatográfiás analízissel végeztük, amelyet off-line folyadéktermék analízissel kombinálva végeztünk, a termékáramot körülbelül 10 °C hőmérsékleten kondenzálva a végtermékek optimális analízisének eléréséhez.

Az 1. táblázatban egy egyes példák szerinti katalizátorral kapott eredményeket mutatjuk be így a százalékos CO₂ szelektivitást (CO₂, % szelektivitás) és a nehéz végtermékek százalékos szelektivitását (HE = heavy ends, % szelektivitás), valamint a reakció relatív aktivitását (Aktivitás). A táblázatban továbbá a palládium-, arany- és réztartalom is fel van tüntetve gramm/liter katalizátor egységben megadva (Pd/Au/Cu, g/l). Azt is feltűntettük továbbá, hogy a katalizátort külön rögzítéses (SF) vagy módosított forgatásos-merítéses (MRI) módszerrel állítottuk elő (katalizátor előállítási módszer), és azt, hogy a palládiumot és aranyat etilénnel (C₂H₄) vagy hidrazinnal (N₂H₄) vagy mindkettővel (C₂H₄+N₂H₄) redukáltuk fémmé (redukálószer).

1. táblázat

Példa	Pd/Au/Cu g/l	Katalizátor előállítási módszer	Redukáló- szer	CO ₂ , %- -os sze- lektivitás	HE, %-os szelekti- vítás	Aktivitás
1.	7/4/1,9	SF	C ₂ H ₄	8,32	1,3	2,07
2.	7/4/1,9	SF	C ₂ H ₄	8,51	1,16	1,97
3.	7/4/1,9	SF	C ₂ H ₄	8,31	1,16	1,99



1. táblázat (folytatás)

Példa	Pd/Au/Cu g/l	Katalizátor előállítási módszer	Redukáló- szer	CO ₂ , %- -os sze- lektivitás	HE, %-os szelekti- vítés	Aktivitás
4.	7/7/1,9	SF	C ₂ H ₄	9,37	1,26	2,16
5.	7/4/1,39	SF	C ₂ H ₄	8,12	1,42	2,03
6.	7/7/1,9	MRI	C ₂ H ₄	8,33	1,12	2,05
7.	7/4/1,39	MRI	C ₂ H ₄ + N ₂ H ₄	8,98	1,25	2,29

Az 1. táblázatban bemutatott eredményekből látszik, hogy a jelen találmány szerinti katalizátor általában nagyobb kezdeti vinil-acetát termelékenységet eredményez az alacsonyabb szén-dioxid szelektivitás következtében, mint az a katalizátor, amely ugyanazon mennyiségű palládiumot és aranyat tartalmaz katalitikusan aktív fémként. Mivel azonban a jelen találmány szerinti katalizátorban a réz a hordozó felületén a palládium és az arany alatt helyezkedik el, a reakciókörülmények között az elpárolgás okozta rézvesztés sebessége kisebb, mint abban az esetben, amikor a réz a palládiummal és az arannyal elkeveredve helyezkedik el a hordozón, az egyidejű rögzítés vagy együtt lecsapódás következtében vízzoldhatatlan vegyületek formájában, mint például a réz és palládium és/vagy arany elkeveredő vízzoldható sóinak hidroxidjaiként.

Szabadalmi igénypontok

1. Katalizátor vinil-acetát előállítására etilén, oxigén és ecetsav reagáltatásával, amely porózus hordozóanyagot tartalmaz, amelynek porózus felületére fémes réz van felvive egy zónában, amit katalitikusan hatékony mennyiségű felhordott fémes palládium és arany vesz körül, amelyek közül egyik sincs elkeveredve lényeges mértékben az említett rézzel.

2. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, amelyet oly módon állítunk elő, hogy egy hordozót vízzoldható rézsó vizes oldatával impregnálunk, a rézet vízzoldhatatlan vegyület formájában rögzítjük megfelelő alkálikus vegyülettel reagáltatva, ezt követően a katalizátort palládium és/vagy arany vízzoldható sóinak egy vagy több oldatával impregnáljuk, az elemi palládium és arany összes mennyisége az utóbbi impregnáló oldatokban egyenlő a katalizátorban megkívánt fémes palládium és arany előre meghatározott mennyiségével, az egyes impregnálási lépéseket követően az oldatban lévő palládiumot és/vagy aranyat a katalizátoron rögzítjük az ezen oldatban oldott vízzoldható sókat reagáltatva megfelelő alkálikus vegyülettel vízben oldhatatlan palládium és/vagy arany vegyületek lecsapatasára, és a katalizátorban jelenlévő vízzoldhatatlan réz, palládium és/vagy arany vegyületeket szabad fémes formára redukáljuk a vízben oldhatatlan palládium és/vagy arany vegyületek minden egyes rögzítését követően, vagy miután az összes utóbbi vízben oldhatatlan vegyületet a katalizátoron rögzítettük.

3. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, amelyben az említett porózus hordozó szilícium-dioxid.

4. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, amely körülbelül 0,3 - körülbelül 5 g rezet tartalmaz 1 liter katalizátorra vonatkoztatva.

5. A 4. igénypont szerinti katalizátor, amelyben az említett réz mennyisége körülbelül 0,5 - körülbelül 3,0 g/liter katalizátor.

6. A 4. igénypont szerinti katalizátor, amely körülbelül 1 - körülbelül 10 g palládiumot és körülbelül 0,5 - körülbelül 10 g aranyat tartalmaz 1 liter katalizátorra vonatkoztatva, az arany mennyisége körülbelül 10 - körülbelül 70 tömeg%-a a palládium tömegének.

7. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, amely felvitt alkálifém-acetátot is tartalmaz.

8. A 7. igénypont szerinti katalizátor, amelyben az említett alkálifém-acetát kálium-acetát, amely körülbelül 10 - körülbelül 70 g/liter katalizátor koncentrációban van jelen.

9. Eljárás katalizátor előállítására, amely katalizátor vinil-acetát előállítására szolgál etilén, oxigén és ecetsav reagáltatásával, azzal jellemezve, hogy porózus hordozóanyagot impregnálunk vízzoldható rézsó vizes oldatával; az említett rezet vízben oldhatatlan vegyület formájában megfelelő alkálikus vegyülettel történő reagáltatással rögzítjük, majd ezt követően a katalizátort palládium és/vagy arany vízzoldható sóinak egy vagy több oldatával impregnáljuk, az elemi palládium és arany mennyisége az utóbbi impregnáló oldatban összesen egyenlő a katalizátorban megkívánt fémes palládium és arany előre meghatározott mennyiségével, a katalizátorban lévő oldatban található palládiumot és/vagy aranyat a katalizátoron

rögzítjük az egyes impregnálási lépéseket követően az oldatban oldott vízoldható sókat reagáltatva megfelelő alkálikus vegyülettel, vízben oldhatatlan palládium és/vagy arany vegyületek lecsapatasára, és a katalizátorban jelenlévő vízben oldhatatlan réz-, palládium- és/vagy arany-vegyületekből, a palládium és/vagy arany vízoldhatatlan vegyületeinek minden egyes rögzítését követően, vagy miután az összes utóbbi vízben oldhatatlan vegyületet a katalizátoron rögzítettük, a fémeket is redukáljuk.

10. A 2. vagy 9. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a katalizátoron lévő összes palládium és arany redukcióját követően a katalizátort alkálifém-acetát oldattal impregnáljuk.

11. A 2. vagy 9. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az említett vízoldható rézvegyület réz(II)-nitrát-trihidrát vagy réz(II)-klorid-dihidrát, az említett vízoldható palládium vegyület palládium(II)-klorid, nátrium-palládium(II)-klorid, kálium-palládium(II)-klorid, palládium(II)-nitrát vagy palládium(II)-szulfát, az említett vízoldható aranyvegyület az arany(III)-klorid- vagy nitrogén-tetrakloro-aurát-alkálifém-só, és az említett alkálikus vegyület az említett a réz, palládium és arany rögzítésére nátrium-hidroxid.

12. A 10. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az említett alkálifém-acetát kálium-acetát.

13. A 9. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a réz vízben oldhatatlan vegyületként történő említett rögzítését követően a hordozót a következő lépésben vízoldható palládium vegyület oldatával impregnáljuk valamely arany-

-vegyület hiányában, a palládiumot vízben oldhatatlan vegyületként rögzítjük a hordozón megfelelő alkálikus vegyülettel reagáltatva, a katalizátort vízzoldható arany-vegyület oldatával impregnáljuk, az aranyat vízben oldhatatlan vegyületként rögzítjük a hordozón megfelelő alkálikus vegyülettel reagáltatva, a megfelelő rögzített, vízben oldhatatlan vegyületeikben lévő rezet, palládiumot és aranyat fémes formára redukáljuk és a katalizátort adott esetben alkálifém-acetát oldattal impregnáljuk és szárítjuk.

14. A 9. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a réz vízzoldhatatlan vegyületként történő rögzítését követően a hordozót a következő lépésben adott mennyiségű vízzoldható palládium-vegyület oldatával impregnáljuk, amely a kész katalizátoron megkívánt összes elemi palládiumot tartalmazza, és adott mennyiségű vízzoldható arany-vegyülettel, amely a katalizátoron megkívánt elemi arany mennyiségének csak egy részét tartalmazza, a palládiumot és az aranyat az utóbbi oldatban vízzoldhatatlan vegyületként rögzítjük a hordozón az impregnált hordozót forgatva és/vagy pörgetve, miközben azt megfelelő alkálikus vegyület oldatába merítjük, a rögzített rezet, palládiumot és aranyat fémes formára redukáljuk, a katalizátort adott mennyiségű vízzoldható arany-vegyület oldatával impregnáljuk oly módon, hogy az elemi arany összes mennyisége a katalizátorban egyenlő azzal a mennyiséggel, amely az elkészített katalizátorban megkívánt, az említett utóbbi oldat adott mennyiségű megfelelő alkálikus vegyületet is tartalmaz, amely a második lépésben hozzáadott arany vízzoldhatatlan vegyületként történő rögzítéséhez elegendő, a rögzí-

tett, második lépésben hozzáadott aranyat szabad fémmé redukáljuk és a katalizátort adott esetben alkálifém-acetát oldattal impregnáljuk és szárítjuk.

15. Eljárás vinil-acetát előállítására etilén, oxigén és ecetsav reagáltatásával, azzal jellemezve, hogy a reaktánsokat porózus hordozót tartalmazó katalizátorral érintkeztetjük, amelynek porózus felületén egy zónában felvitt fémes réz van katalitikusan hatékony mennyiségben felvitt fémes palládiummal és arannyal körülvéve, amelyek egyike sem keveredik lényeges mértékben az említett rézzel.

16. A 15. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az említett katalizátort oly módon állítunk elő, hogy egy hordozót vízzel oldható rézsó vizes oldatával impregnálunk, a rezet vízzel oldhatatlan vegyület formájában rögzítjük megfelelő alkális vegyülettel reagáltatva, ezt követően a katalizátort palládium és/vagy arany vízzel oldható sóinak egy vagy több oldatával impregnáljuk, az elemi palládium és arany összes mennyisége az utóbbi impregnáló oldatokban egyenlő a katalizátorban megkívánt fémes palládium és arany előre meghatározott mennyiségével, az egyes impregnálási lépéseket követően az oldatban lévő palládiumot és/vagy aranyat a katalizátoron rögzítjük az ezen oldatban oldott vízzel oldható sókat reagáltatva megfelelő alkális vegyülettel vízben oldhatatlan palládium és/vagy arany vegyületek lecsapására, és a katalizátorban jelenlévő vízzel oldhatatlan réz, palládium és/vagy arany vegyületeket szabad fémes formára redukáljuk a vízben oldhatatlan palládium és/vagy arany vegyületek minden egyes rögzítését követően, vagy miu-

tán az összes utóbbi vízben oldhatatlan vegyületet a katalizátoron rögzítettük.

17. A 15. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az említett porózus hordozó szilícium-dioxid.

18. A 15. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az említett katalizátor körülbelül 0,3 - körülbelül 5,0 g rezet tartalmaz 1 liter katalizátorra vonatkoztatva.

19. A 18. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az említett réz mennyisége körülbelül 0,5 - körülbelül 3,0 g/liter katalizátor.

20. A 18. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az említett katalizátor körülbelül 1 - körülbelül 10 g palládiumot és körülbelül 0,5 - körülbelül 10 g aranyat tartalmaz 1 liter katalizátorra vonatkoztatva, az arany mennyisége körülbelül 10 - körülbelül 70 tömeg%-a a felvitt palládium mennyiségének.

21. A 15. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az említett katalizátor felvitt alkálifém-acetátot is tartalmaz, és az említett alkálifém-acetát szintén jelen van az említett reaktánsok betáplálásában, amelyet az említett katalizátorral érintkeztetünk.

22. A 7. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az említett alkálifém-acetát kálium-acetát, amely a katalizátoron körülbelül 20 - körülbelül 50 g/liter katalizátor koncentrációnak megfelelő mennyiségben van jelen.

23. Eljárás vinil-acetát előállítására etilén, oxigén és ecetsav reagáltatásával, azzal jellemezve, hogy az eljárás során megfelelő reakciókörülmények között a reaktánsokat a 9.

igénypont szerint eljárással előállított katalizátorral érintkeztetjük.

24. Eljárás vinil-acetát előállítására etilén, oxigén és ecetsav reagáltatásával, azzal jellemezve, hogy az eljárás során megfelelő reakciókörülmények között a reaktánsokat a 13. igénypont szerinti eljárással előállított katalizátorral érintkeztetjük.

25. Eljárás vinil-acetát előállítására etilén, oxigén és ecetsav reagáltatásával, azzal jellemezve, hogy az eljárás során megfelelő reakciókörülmények között a reaktánsokat a 14. igénypont szerinti eljárással előállított katalizátorral érintkeztetjük.

24. oldal nagy állomány

68

A meghatalmazott:


DANUBIA

Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft
Dr. Valyon Józsefné
szabadalmi ügyvivő