

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 770093 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 770093

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
B01J

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 12.01.1977

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 12.01.1977

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 15.07.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

14.01.1976 DE 2601154

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Bayer Aktiengesellschaft, 51368 Leverkusen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Scharfe, Gerhard, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Uusi katalyytti, sen valmistus ja käyttö

Nya katalysator, dess framställning och användning

Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, Länsi-Saksa

Uusi katalyytti, sen valmistus ja käyttö - Ny katalysator, dess framställning och användning

Keksinnön kohteena on uusi katalyytti, joka sisältää jalometallia ja kanninaineen, sekä sen valmistus ja käyttö.

Saksalaisesta julkiseksitulojulkaisusta DT-OS 19 44 933 tunnetaan menetelmä katalyytin valmistamiseksi, jossa on jalometallia inertissä kantimessa, menetelmän ollessa tunnettu siitä, että jalometalli, saattamalla tämän suolan liuos yhteen emäksellä käsitellyn, inertin kantimen kanssa, jonka kosteuspitoisuus on n. 10-90 % kyllästetystä, erotetaan saostuvalle kantomelle. Tällä menetelmällä saadaan katalyyttejä, joissa metallin tunkeutumisvyöhyke on 50 %:iin asti kanninpalloksen säteestä.

US-patenteissa 3 775 342 ja 3 822 308 kuvataan piihappokantimiin pohjautuvia jalometalli-kannin-katalyyttejä, jotka valmistetaan kyllästämällä kannin jalometallisuoloilla, jolloin kyllästämisen jälkeen tapahtuu käsittely alkalilla jalometallien saostamiseksi oksideina ja/tai hydroksideina, jotka sitten pelkistetään jalometalleiksi. Nämä katalyytit voivat antaa tyydyttäviä tuloksia, ennen kaikkea, jos ne sisältävät palladiumia ja kultaa ja niitä käytetään tyydyttämättömien asetaattien valmistukseen olefiineista, hapestasta ja etikkahapestasta. On kuitenkin käynyt ilmi, että näiden katalyyttien aktiivisuus- ja muut ominaisuudet vaihtelevat aika-ajoittain ja panokses-

ta toiseen.

Tämän keksinnön kohteena on sentähden jalometalli-kannin-katalyytti, erityisesti palladium- ja kulta-pitoinen katalyytti piihappo kantimena, jolla katalyytillä on erinomainen aktiivisuus, joka saadaan toistettavana ja pitkäaikaisena.

Toisena tämän keksinnön kohteena on menetelmä tällaisten katalyyttien valmistamiseksi ja niiden käyttö katalyyttisissä reaktioissa, esim. valmistettaessa vinyylasetaattia kaasufaasissa eteenistä, hapestasta ja etikkahapestasta.

Tämän keksinnön mukaisesti löydettiin katalyyttejä, jotka sisältävät jalometallia toistettavalla tavalla pääasiallisesti samalla tavalla jakautuneena. Mikäli keksinnön mukaiset katalyytit sisältävät kahta metallia, voivat ne sisältää kumpaakin metallia pääasiallisesti samalla tavalla jakautuneena. Mikäli keksinnön mukaiset katalyytit sisältävät kahta metallia, voivat ne sisältää kumpaakin metallia pääasiallisesti samalla tavalla jakautuneena.

Nyt keksittiin katalyytti, joka koostuu jalometallista, kantimesta ja mahdollisesti tavallisista lisäaineista ja joka on tunnettu siitä, että siinä on

- niukasti tai ei ollenkaan jalometallia sisältävä kolmiulotteinen reunavyöhyke,
- jalometallirikas kolmiulotteinen rengasvyöhyke sekä
- niukasti tai ei ollenkaan jalometallia sisältävä sisus.

Eräissä erityisissä suoritusmuodossa sisältävät nämä katalyytit jalometallia kantimella ja koostuvat

- niukasti tai ei ollenkaan jalometallia sisältävästä kolmiulotteisesta reunavyöhykkeestä, jonka paksuus on 5-20 % katalyyttiosasen säteestä,
- runsaasti jalometallia sisältävästä kolmiulotteisesta rengasvyöhykkeestä, jonka paksuus on 5-45 % katalyyttiosasen säteestä sekä
- niukasti tai ei ollenkaan jalometallia sisältävästä sisuksesta, jonka paksuus on 50-75 % katalyyttiosasen säteestä.

Keksinnön mukainen katalyytti voi sisältää yhden jalometallin tai useampia jalometalleja. Jalometallin tai jalometallien määrä voi vaihdella laajoissa rajoissa. Sopivia ovat esimerkiksi jalometallimäärät väliltä 1-10 g/l katalyyttiä. Edullisesti sisältää keksinnön mukainen katalyytti palladiumia tai palladiumia ja kultaa annetulla määräalueella. Edullisesti sisältää yksi litra katalyyttiä 2-5 g palladiumia ja 1-2 g kultaa. Palladium ja kulta muodostavat aukottoman rivin sekakiteitä (ks. Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, nide 68, sivu 691). Annettujen määräalueiden sisäpuolella ovat sellaiset palladium- ja kultamäärät edullisia, jotka vastaavat seoksia, joilla n. 200°C:een lämpötiloissa on maksimaalinen

vedyn adsorptiokyky veden suhteen. Gmelinin edellä viitatus teoksen sivun 702 mukaisesti on palladium-kulta-sekakiteillä, jotka sisältävät 20-45 paino-% kulta, 223°C:een lämpötilassa maksimaalinen adsorptiokyky vedyn suhteen. Erityisesti sisältävät keksinnön mukaiset katalyytit 30-35 paino-% kulta, laskettuna palladiumin ja kullan kokonaismäärästä.

Keksinnön mukaisen katalyytin kanninaine voi geometriseltä muodoltaan olla erilainen, kanninaine voi olla muodostunut esimerkiksi palloista, tableteista tai pienistä makkaranmuotoisista osasista. Kanninaineen geometriset mitat voivat olla esimerkiksi, väliltä 1-8 mm. Ne voivat myös olla väliltä 4-6 mm tai 2-4 mm tai 3-6 mm. Sopiva geometrinen muoto on erityisesti pallomainen muoto, esim. palloset, joiden läpimitat ovat väliltä 4-6 mm.

Kanninaineen ominaispinta-ala voi vaihdella laajoissa rajoissa, Sopivia ovat esimerkiksi kanninaineet, joiden sisäinen pinta-ala on 50-300 m²/g, erityisesti 100-200 m²/g (mitattuna BET:n mukaisesti).

Kanninaineina tulevat kysymykseen esimerkiksi piihappo, aluminiumoksidi, aluminiumsiliikaatti tai spinelli. Edullinen kanninaine on piihappo.

Eräs keksinnön mukaisen katalyytin edullinen suoritusmuoto on pallonmuotoinen katalyytti, jossa jalometallirikas kolmiulotteinen rengasvyöhyke sijaitsee pallokuoren sisäpuolella ja sen sisempi läpimitta on 70 % ja ulompi läpimitta 85 % pallonmuotoisen katalyytin ulkoläpimitasta. On edullista, jos jalometallirikkaan kolmiulotteisen rengasvyöhykkeen keskimääräinen paksuus on pienempi kuin 10 % pallonmuotoisen katalyytin säteestä.

Muuan toinen edullinen keksinnön mukaisen katalyytinsuoritusmuoto perustuu siihen, että 70-100 paino-% katalyytissä olevasta jalometallista sijaitsee jalometallirikkaassa kolmiulotteisessa rengasvyöhykkeessä.

Jalometallirikkaan kolmiulotteisen rengasvyöhykkeen sijainnin määrittäminen voi tapahtua suhteellisten mittalukujen p_{20}^S ja p_{20}^M avulla, jotka määritetään seuraavasti:

20 katalyyttipallosta upotetaan muoviin ja jokaisen katalyyttipallosen keskustan läpi pannaan puuhioketäyte. Hiokkeessa erotetaan valkoinen tai vaaleanharmaa reunavyöhyke, joka vastaa niukasti tai ei ollenkaan jalometallia sisältävää kolmiulotteista reunavyöhykettä, tummanharmaa tai musta rengasvyöhyke, mikä vastaa runsaasti jalometallia sisältävää kolmiulotteista rengasvyöhykettä sekä valkoinen tai vaaleanharmaa sisus, joka vastaa niukasti tai ei ollenkaan jalometallia sisältävää sisusta. Jokaisella 20 pallossa oritetaan esimerkiksi mittausmikroskoopin avulla katalyyttipallosen ulkoläpimitan (d), tummanharmaan tai mustan rengasvyöhykkeen ulkoläpimitan (d_2) ja tummanharmaan tai mustan rengasvyöhykkeen sisäläpimitan (d_1) mittaus. Näistä mittausarvoista saadaan suhteellinen mittaluku p_{20}^S , määrittämällä jokaiselle 20 palloselle arvo

$$\frac{(d_1 + d_2) \cdot 100}{2 \cdot d}$$

ja muodostetaan eritmeettinen keskiarvo näistä yksittäisarvoista.

Määritettäessä suhteellista mittalukua P_{20}^M menetellään samalla tavalla kuin määritettäessä suhteellista mittalukua P_{20}^S , mutta jalometallirikkaan rengasvyöhykkeen mittaus tapahtuu kuitenkin viivanalayyysillä pitkin katalyytipallosen keskustan läpi pannun puuhiokkeen halkaisijaa. Viiva-analyysi voidaan suorittaa elektronisädemikroanalysaattorilla, jonka rakenne ja työskentelytapa on kuvattu teoksessa "Farbe und Lack", nide 76, sivut 115-123 (1970).

Eräällä keksinnön mukaisen katalyytin edullisella suoritusmuodolla ovat suhteelliset mittaluvut P_{20}^S ja P_{20}^M 70 ja 85.

On eduksi, kun mukana on useampia jalometalleja, esim. palladiumia ja kultaa, että jalometallin jakautuminen pitkin katalyyttiosasen jotakin sädettä on pääasiallisesti sama. Esim. edullisissa katalyyteissä kulta on pääasiallisesti samoissa paikoissa, joissa myös palladium on.

Koska keksinnön mukaiset katalyytit sisuksessa, jonka osuus voi nousta 70 %:iin osasten säteestä, eivät käytännöllisesti katsoen sisällä ollenkaan jalometallia, voidaan oleellisia määriä jalometallia säästää ja samanaikaisesti saavuttaa katalyyteillä suuria tehokkuuksia, laskettuna käytetystä jalometallimäärästä.

Koska jalometalliosat lähellä pintaa ovat erityisen tehokkaita, mutta katalyyttejä käytettäessä kuitenkin tapahtuu pinnan kulumista, ei taloudellisista syistä ole toivottavaa, että jalometallia on pinnalla tai siinä välittömästi.

Keksinnön mukaisissa katalyyteissä on jalometallia lähellä pintaa, ei kuitenkaan niin lähellä, että kulumisen johdosta havaittaisiin mainittavia häviöitä tavallisen käytön aikana. Katalyyttiosasten niukasti tai ei ollenkaan jalometallia sisältävä reunavyöhyke muodostaa n. 15 % kokonais säteestä tai absoluuttisina arvoina n. 0,25 - 0,5 mm, edullisesti 0,3 - 0,45 mm.

Jalometallin pääosa sijaitsee niukasti tai ei ollenkaan jalometallia sisältävän sisuksen ja niukasti tai ei ollenkaan sisältävän reunavyöhykkeen välissä. Mikäli tämä keksintö koskee palladiumia ja kultaa sisältäviä katalyyttejä, on merkityksellistä, että vyöhykkeen sisällä, joka sisältää pääosan jalometallista, palladium ja kulta esiintyvät samoissa tai lähes samoissa paikoissa. Vastaava mittaus on mahdollinen määrittämällä suhteellinen massaluku P_{20}^M erikseen palladiumille ja kullalle. Näitä uusia massalukuja merkitään P_{20}^M (Pd):llä ja P_{20}^M (Au):lla.

Keksinnön mukaisten edullisten katalyyttien P_{20}^M (Pd)- ja P_{20}^M (Au) -

arvot ovat väliltä 70-85. Erityisen suureen aktiivisuuteen päästään, kun P_{20}^M (Pd):n ja P_{20}^M (Au):n arvot ovat samat tai vain vähän erilaiset, esimerkiksi kun P_{20}^M (Pd) - P_{20}^M (Au) on väliltä +5 - -5.

Eräs tärkeä mahdollisuus muuttaa P_{20}^M (Pd) - ja P_{20}^M (Au)-arvoja on pH-arvon säätö vesipitoisessa liuoksessa, joka saadaan esimerkiksi seuraavalla tavalla:

1 l kanninainetta kyllästetään palladiumsuolaa ja kultasuolaa sisältävällä liuoksella, jolloin suolojen määrä on riittävä toivottujen määrien näitä metalleja saamiseksi valmiille katalyytille. Kyllästämisen jälkeen massa kuivataan ja lisätään vesipitoista alkalista liuosta määrä, joka vastaa 80-100 % kantimen imukyvyistä. Alkalisen liuoksen annetaan vaikuttaa huoneen lämpötilassa 24 tuntia. Senjälkeen lisätään niin paljon tislattua tai deionoitua vettä, että kanninaine on tasan peittynyt. 2 tunnin jälkeen vesipitoinen faasi suodatetaan pois ja määritetään sen pH-arvo. Tätä pH-arvoa nimitetään seuraavassa pH (K)-arvoksi.

Eräessä edullisessa suoritussuodossa keksinnön mukaisten katalyyttien valmistamiseksi asetetaan alkalisten yhdisteiden määrä liuoksessa kyllästettyjen kanninosasten käsittelemiseksi niin, että pH (K)-arvoksi saadaan yli 7 esimerkiksi arvo väliltä 7-9, edullisesti väliltä 7,5 - 8,5.

Katalyyttien valmistukseen käytetyllä kanninaineella voi olla erilaisia ominaisuuksia, esimerkiksi erilainen happamuus, mikä voi johtaa jalometallien tai jalometallin erilaiseen jakautumiseen katalyyttiosasissa, jopa silloinkin kun katalyyttiosaset valmistetaan samalla tavalla.

Itse kanninaine, joka valmistetaan saman menetelmän mukaisesti, voi muuttaa ominaisuuksiaan, kun kanninaine saatetaan jälkikäsitteilyyn esimerkiksi kuivaukseen, kalsinointiin tai varastointiin. Sentähden on edullista määrittää tarpeellisen alkaalisen yhdisteen optimaalinen määrä, joka tarvitaan katalyytin valmistukseen, esikokeessa, jossa pH (K)-arvo määritetään edellä kuvatussa menetelmän mukaisesti.

Keksinnön mukaiseen katalyyttiin voidaan ennen käyttöä vielä lisätä tavanomaisia lisäaineita. Niinpä ovat esimerkiksi käytettäessä keksinnön mukaista katalyyttiä, valmistettaessa tyydyttämättömiä estereitä olefiineistä, hapesta ja orgaanisista hapoista sinänsä lisäyksinä tunnetut alkaliaseattaattilisäykset tai yhdisteiden lisäykset, jotka reaktio-olosuhteissa antavat alkaliaseattaattia, edullisia. Voidaan lisätä esimerkiksi 1-20 % alkaliaseattaattia laskettuna kanninaineesta.

Keksinnön mukaisten katalyyttien valmistus voidaan suorittaa seuraavasti:

Edellä kuvattuun kanninaineeseen, esimerkiksi piihappoon, joka on pallosten muodossa, joiden läpimitat ovat väliltä 4-6 mm ja sisäinen pinta-ala

väliltä 50-300 m²/g imeytetään yhden tai useamman jalometallisuolaliuos. Edullisesti käytetään tällöin jalometallisuolojen vesiliuosta.

Mikäli kanninaineelle on tuotava palladiumia, voi imeytettävä liuos sisältää esimerkiksi palladiumkloridia, natriumpalladiumkloridia, palladiumnitraattia ja/tai palladiumsulfaattia. Mikäli kanninaineelle lisäksi on tuotava kultaa, voi imeytettävä liuos lisäksi sisältää kulta-(III)-kloridia ja/tai tetrakloorikulta(III)-happoa. Valmistettaessa erityisen edullisia palladiumia ja kultaa sisältäviä katalyyttejä käytetään edullisesti natriumpalladiumkloridia ja tetrakloorikulta(III)-hapon vesiliuosta. Imeytettävän jalometallisuolaliuoksen määrä mitoitetaan edullisesti niin, että kanninaine imee koko jalometallisuolaliuoksen. Voidaan käyttää esimerkiksi niin suurta jalometallisuolaliuosmäärää, joka vastaa 80-100 % kanninaineen imukyvyistä, edullisesti määrää, joka vastaa 90-95 % kanninaineen imukyvyistä. Liuoksen jalometallisuolojen pitoisuus valitaan niin, että imeyttämisen jälkeen kanninaineessa on läsnä haluttu määrä jalometallia suolamuodossa. Imeyttämisen jälkeen suoritetaan kuivaaminen, edullisesti alle 120°C:een lämpötiloissa, esimerkiksi kuivaaminen ilmavirrassa 100-120°C:ssa. Tämän jälkeen lisätään alkalisesti reagoivaa liuosta, esimerkiksi vesipitoista liuosta, joka sisältää alkalihydroksidia, alkalibikarbonaattia ja/tai alkalikarbonaattia. Alkalisen liuoksen annetaan vaikuttaa tietty aika, esimerkiksi 1-50 tuntia tai 10-30 tuntia. Alkalista liuosta käytetään sellainen määrä, että vaikutusajan jälkeen saadun vesipitoisen uutteen pH-arvo on suurempi kuin 7, edullisesti alueella 7-9.

On erityisen edullista käyttää natrium- tai kaliumhydroksidin vesiliuoksia. Käytettiinkö oikeata alkalimäärää toivotun jalometallijakauman saamiseksi katalyytissä, voidaan todeta mittaamalla pH(K)-arvo edellä kuvatulla menetelmällä. Jos pH(K)-arvo on alle 7, ei jalometallin jakautuminen ole toivottu, kuten kalliimmilla mittausten menetelmillä voidaan todeta, esimerkiksi määrittämällä P_{20}^M -, P_{20}^S -, P_{20}^M (Pd)- ja/tai P_{20}^M (Au)-arvot. Mikäli pH(K)-arvo on suurempi kuin 9, ei yleensä esiinny haitallisia vaikutuksia mitä jalometallijakautumiseen tulee, kuitenkin voi yksittäisissä tapauksissa tapahtua, että kanninaine joutuu alttiiksi tai jalometalliyhdisteet osittain liukenevat.

Ei ole mahdollista valmistusmenetelmän tässä kohdassa muuttaa jalometallin tai jalometallien jakautumista.

Tarkoituksenmukaisesti otetaan ennen katalyytin valmistamista useita näytteitä ja käsitellään niitä vähäisesti poikkeavilla määrillä alkalia ja määritetään näin, mitkä alkalimäärät antavat toivotun pH(K)-arvon.

Tapauksissa, joissa käytetään kahta jalometallia, esim. palladiumia ja kultaa on metallien jakautuminen katalyytin poikkileikkausta pitkin hyvin

yhtenäinen, kun pysytään annetulla pH(K)-arvon alueella. Tämän pH(K)-arvoalueen ulkopuolella esiintyy vyöhykkeitä, jotka sisältävät suhteellisen paljon toista ja suhteellisen vähän toista metallia.

Käsittelemällä alkalisella liuoksella muuttuvavat jalometallisuolat veteen liukenemattomiksi yhdisteiksi. Näiden liukenemattomien yhdisteiden koostumus ei ole tunnettu, mahdollisesti on kysymyksessä hydroksideja ja/tai oksideja, ainakin tapauksissa, joissa alkalinen liuos on natrium- tai kaliumhydroksidin liuos. Mahdollisesti voidaan tämän jälkeen suorittaa pesu, esimerkiksi vedellä ja/tai kuivaaminen. Tällöin tapahtuu käsittely pelkistimellä läsnäolevien jalometallisuolojen tai -yhdisteiden muuttamiseksi metallimuotoon. Pelkistäminen voi nestefaasissa tapahtua esimerkiksi vesipitoisella hydratsiinihydraatilla tai kaasufaasissa, esimerkiksi vedyllä tai hiilivedyllä, esim. eteenillä. Mikäli pelkistetään hydratsiinihydraattiliuoksella, työskennellään edullisesti normaalilämpötilassa, kun pelkistäminen suoritetaan kaasufaasissa, saattaa olla edullista työskennellä korotetussa lämpötilassa, esimerkiksi eteenillä pelkistettäessä välillä 100-200°C. Pelkistintä käytetään edullisesti ylimäärin, niin että varmuudella kaikki jalometallisuolat tai -yhdisteet muuttuvat metallimuotoon. Tämän jälkeen pestään näin valmistettu katalyytti suolojen poistamiseksi vedellä, esimerkiksi käytettäessä natriumpalladiumkloridiliuosta pestään kunnes kloridi-ioneja ei enää voida todeta. Kuivaamisen jälkeen saadaan katalyytti, jossa on

- a) niukasti tai ei ollenkaan jalometallia sisältävä kolmiulotteinen reunavyöhyke,
- b) runsaasti jalometallia sisältävä kolmiulotteinen rengasvyöhyke sekä
- c) niukasti tai ei ollenkaan jalometallia sisältävä sisus. Pelkistetyksen jälkeinen pesu voi mahdollisesti jäädä pois jos alkalikäsittelyn jälkeen suoritettulla pesulla jo kaikki suolat ovat poistuneet.

Näin valmistetun katalyytin kulloisenkin käyttötarkoituksen mukaan voidaan tämä vielä varustaa tavanomaisilla lisäaineilla. Niinpä ovat esimerkiksi alkaliasetaattien lisäykset eduksi, jos katalyyttiä tullaan käyttämään tyydyttämättömien estereiden valmistamiseen olefiineista, hapesta ja orgaanisista hapoista. Tässä tapauksessa voidaan esimerkiksi kaliumasetatin vesiliuos imeyttää katalyyttiin ja senjälkeen kuivata.

Keksinnön mukaisilla katalyyteillä on se etu, että ne pinnan läheisyydessä eivät sisällä ollenkaan tai hyvin vähäisiä määriä jalometalleja ja sentakia kulumisen johdosta eivät käytännöllisesti katsoen voi menettää jalometallia. Toisaalta vältetään lähes täydellisesti tai täydellisesti, että kantimen sisuksessa käytännöllisesti katsoen ollenkaan kemialliseen reaktioon osallistuvaa jalometallia on läsnä, niin että yhteensä saavute-

taan aktiivisen jalometallin optimaalinen jakautuminen.

Keksinnön mukaisia katalyyttejä voidaan edullisesti käyttää kaikissa reaktioissa, joita varten tavallisesti käytetään jalometallipitoisia kanninkatalyyttejä.

Keksinnön mukaisia katalyyttejä voidaan erityisen edullisesti käyttää valmistettaessa vinyyliaasetta eteenistä, hapestä ja etikkahaposta kaasufaasissa. Tähän sopivat erityisesti sellaiset keksinnön mukaiset katalyytit, jotka jalometallina sisältävät palladiumia ja kultaa, kanninaaineena pihappoa ja lisäaineina alkaliasetaatteja. Tällaiset katalyytit ovat em. vinyyliaasetin valmistuksessa myös suuren aktiivisuutensa, selektiivisyytensä ja vaikutuskestoajansa suhteen erinomaisia.

Valmistettaessa vinyyliaasetta käyttäen keksinnön mukaisia katalyyttejä, johdetaan kaasuvirta, joka sisältää eteeniä, happea tai ilmaa ja etikkahappoa, sekä edullisesti pieniä määriä kaasumaisia alkaliasetaatteja, katalyytin yli. Kaasuvirran koostumusta voidaan, räjähdysrajat huomioonottaen, vaihdella laajoissa rajoissa. Esimerkiksi voi eteenin moolisuhde happeen olla väliltä 80:20 - 98:2 ja etikkahapon moolisuhde eteeniin 100:1 - 1:100 ja kaasumaisen alkaliasetaatin pitoisuus 2-200 miljoonasosaa (ppm), laskettuna käytetystä etikkahaposta. Kaasuvirta voi sisältää myös muita inerttejä kaasuja, kuten typpeä, hiilidioksidia ja/tai tyydytettyjä hiilivetyjä. Reaktiolämpötiloina tulevat kysymykseen korotetut lämpötilat, esimerkiksi lämpötilat alueelta 100-250°C. Paineena voidaan käyttää alennettua painetta, normaalipainetta tai korotettua painetta, edullisesti painetta 20 aty:yn asti.

Esimerkki 1 (katalyytin valmistus)

1 litra pihappokanninta pallosten muodossa, joiden läpimitta on väliltä 4-6 mm, sisäinen pinta-ala 150 m²/g (BET:n mukaan) ja imukyky 350 ml vettä/litra, kyllästettiin 340 ml:lla natriumpalladiumkloridin ja tetrakloorikulta(III)-hapon vesiliuosta. Natriumpalladiumkloridin ja tetrakloorikulta(III)-hapon määrä liuoksessa vastasi 3,3 g palladiumia ja 1,5 g kultaa. Imeytetty kannin kuivattiin sen jälkeen kuumalla ilmalla, joka ei ollut yli 120°C:teista, kunnes kosteuspitoisuus oli laskenut alle 4 %:n. Sitten kuivattua ainetta käsiteltiin liuoksella, jossa oli 6 g natriumhydroksidia 340 ml:ssa vettä. Tämän jälkeen annettiin seistä 16 tuntia huoneen lämpötilassa. Sen jälkeen lisättiin niin paljon tislattua vettä, että katalyyttiosaset tasan peittyivät. 2 tunnin kuluttua vesi suodatettiin pois ja määritettiin pH(K)-arvo. Tämä oli 7,5. Sitten katalyyttiä pestiin 24 tuntia tislattulla vedellä. Viimeisissä pesuvesijakeissa ei enää voitu osoittaa kloridi-ioneja. Näin saatu aine kuivattiin uudelleen ja pelkistettiin 7 tunnin aikana paineettomassa eteenivirrassa 150°C:ssa. Lopuksi imeytettiin

30 g kaliumasetaattia vesipitoisena liuoksena ja kuivattiin vielä kerran.

Näin valmistetulla katalyytillä on

- a) niukasti tai ei ollenkaan jalometallia sisältävä kolmiulotteinen reunavyöhyke,
- b) runsaasti jalometallia sisältävä kolmiulotteinen reungasvyöhyke ja
- c) niukasti tai ei ollenkaan jalometallia sisältävä sisus.

Upottamalla katalyyttipallosen muoviin ja panemalla puuhioketta täytteeksi pallosen keskelle erotetaan vaaleanharmaa reunavyöhyke, musta reungasvyöhyke ja valkoinen sisus. Rengasvyöhykkeen mittausta osoittaa, että rengasvyöhyke on alueella, joka edustaa 70-85 % katalyyttipallosen läpimitasta.

Mittalukujen P_{20}^S ja P_{20}^M määrittäminen edellä kuvatuilla menetelmillä antaa seuraavat arvot: $P_{20}^S = 77$, $P_{20}^M = 78$. Kolmiulotteisen rengasvyöhykkeen keskimääräinen paksuus on n. 5 % katalyyttipallosen säteestä.

N. 90 % katalyytissä olevasta jalometallista sijaitsee kolmiulotteisessa rengasvyöhykkeessä. Tätä katalyyttiä merkitään seuraavassa A:lla.

Esimerkki 2 (katalyytin käyttö)

450 ml:lla esimerkin 1 mukaisesti valmistettua katalyyttiä täytettiin reaktioputki 25 mm:n väljyydellä. Katalyytin yli johdettiin 160°C:een lämpötilassa ja 8 abs. baarin paineessa tunneittain 14,4 moolia etikkahappoa, 58 moolia eteeniä ja 4,4 moolia happea kaasumaisina. Tähän kaasuvirtaan suihkutettiin ennen reaktioputkea tunneittain 100 ml kaliumasetaatin 0,05 paino-%:sta liuosta etikkahapossa. Litraa kohti katalyyttiä muodostui tunneittain 615 g vinyylasetaattia. Reagoineesta eteenistä oli 92 % muuttunut vinyylasetaatiksi ja 8 % hiilidioksidiksi. 1000 käyttötunnin jälkeen ei voitu havaita alenemista näissä katalyyttitehoissa.

Esimerkki 3

Valmistettiin katalyytti B esimerkin 1 työtapaa vastaavasti, kuitenkin kanninainetta kuumennettiin 6 tuntia 650°C:ssa ennen sen kyllästämistä natriumpalladiumkloridin ja tetrakloorikultahapon vesipitoisella liuoksella. pH(K)-arvon määrittäminen antoi 6,5.

Esimerkki 4

Valmistettiin katalyytti C esimerkin 3 työskentelytavan mukaisesti, kuitenkin varastoitiin kanninainetta 3 kuukauden ajan huoneen lämpötilassa ennen sen kyllästämistä natriumpalladiumkloridin ja tetrakloorikultahapon liuoksella. pH(K)-arvon määrittäminen antoi 7,0.

Esimerkki 5

Valmistettiin katalyytti D esimerkin 3 työskentelytavan mukaisesti, kuitenkin lisättiin natriumhydroksidin määrää niin, että pH(K)-arvon määrittäminen antoi 8,5.

Esimerkki 6

Katalyyteille A, B, C ja D määritettiin P_{20}^M (Pd)- ja P_{20}^M (Au)-arvojen ero, jolloin saatiin seuraavaa:

Katalyytti	pH(K)-arvo	P_{20}^M (Pd) - P_{20}^M (Au) (absoluuttisina lukuina)
A	7,5	1
B	6,5	12
C	7,0	5
D	8,5	1

Esimerkki 7

Toistettiin esimerkki 2, mutta käyttäen kuitenkin katalyyttejä B, C ja D. Saatiin seuraavat tulokset:

Katalyytti	tila/aika-saanto (g:aa/litra katalyyttiä/tunti)	Selektiivisyys %
B	350	91
C	550	92
D	605	92

Patenttivaatimukset

1. Katalyytin, joka koostuu jalometallista, kanninaineesta ja mahdollisesti tavallisista lisäaineista siten, että siinä on

a) niukasti tai ei ollenkaan jalometallia sisältävä kolmiulotteinen reunavyöhyke,

b) runsaasti jalometallia sisältävä kolmiulotteinen rengasvyöhyke, ja

c) niukasti tai ei ollenkaan jalometallia sisältävä sisus,
käyttö vinyyliasetatin valmistamiseksi eteenistä, hapesta ja etikkahaposta kaasufaasissa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytin käyttö vinyyliasetatin valmistamiseksi eteenistä, hapesta ja etikkahaposta kaasufaasissa, kun katalyytti on muodoltaan pallomainen ja runsaasti jalometalleja sisältävä kolmiulotteinen rengasvyöhyke on pallokuoren sisällä, jonka sisäläpimitta on 70 % ja ulkoläpimitta on 85 % pallomaisen katalyytin ulkoläpimitasta.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland P 44 116 (B01 j 11/06)

Iso-Britannia - Storbritannien

Norja - Norge

Ranska - Frankrike

Ruotsi - Sverige

Saksa - BRD - Tyskland H 1944 933 (B01 j 11/06)

Sveitsi - Schweiz

Tanska - Danmark

USA 3 775 342 (C07 C 67/04)

NL - 7507549 (C07 C 69/15)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

30.8.82 PV

Allekirjoitus