

ELJÁRÁS EPOXIDOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA ALKÉNEKBŐL

K i v o n a t

A találmány tárgya eljárás epoxidok előállítására szénhidrogének oxidációjával oxigén és legalább egy redukálószer és egy katalizátor jelenlétében. A reakcióelegyet legalább egy, katalizátort tartalmazó rétegen és legalább egy, adszorbeálószeret tartalmazó rétegen vezetik át, amelyben az epoxid adszorbeálódik, és a katalizátort tartalmazó rétegeket, valamint az adszorbeálószereket tartalmazó rétegeket egymás mögött, felváltva rendezik el. Az adszorbeálószeret tartalmazó rétegeket váltakozva alkalmazzák adszorpció és azt követő deszorpció céljára.

A találmány további jellemzője, hogy fémkatalizátorként fém-oxid-hordozóra felvitt kobaltot, ruténiumot, irídiumot, nikkelt, palládiumot, platinát, rezet, ezüstöt és aranyat vagy azok közül két vagy több fém keverékét alkalmazzák. Adszorbeálószerekként előnyösen hidrofób zeolitokat használnak.



ELJÁRÁS EPOXIDOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA ALKÉNEKBŐL

A találmány tárgya eljárás epoxidok előállítására szénhidrogének oxigénnel végzett közvetlen oxidációjával gázfázisban, legalább egy redukálószer és katalizátor jelenlétében. A találmány lényeges jellemzője, hogy a reakcióelegyet legalább egy, katalizátort tartalmazó rétegen és legalább egy, adszorbeálószeret tartalmazó rétegen át vezetjük – ahol az epoxid adszorbeálódik –, és a katalizátort tartalmazó rétegeket, valamint az adszorbeálószeret tartalmazó rétegeket váltakozva, egymás után rendezzük el.

Az etén etén-oxiddá való közvetlen oxidációja molekuláris oxigénnel jól ismert, és iparilag alkalmazzák etén-oxid gázfázisban végzett gyártására. Ezen alkalmazás céljára a típusos katalizátor fémes vagy ionos ezüstöt tartalmaz, amely adott esetben különböző promótorokkal és aktiváló anyagokkal módosított. Ezeknek a katalizátoroknak a legtöbbje csekély felületű porózus, inert katalizátorhordozót, például alfa-alumínium-oxidot tartalmaz, amelyre ezüstöt és promótorokat visznek fel. Az etén hordozón elhelyezett ezüstkatalizátorok jelenlétében végzett közvetlen oxidációjára vonatkozó áttekintést állítottak össze Sachtler és munkatársai [Catalysis Reviews: Science and Engineering **23**, (1&2, 127-149 (1981))].

Az US-B-5 623 090 sz. szabadalmi dokumentumban leírják propén gázfázisú, közvetlen oxidációját propén-oxiddá; a propén átalakulása viszonylag csekély (0,5-1% propénátalakulás a propén 10%-os betáplálási koncentrációjára vonatkoztatva), azonban oxigénnek oxidálószerként való alkalmazása során a propén-oxid selektivitása nagyobb, mint 90%. Ebben a folyamatban arany-titán-dioxid-katalizátorral, molekuláris oxigénnel hidrogén jelenlétében 40-70 °C hőmérsékleten végzett gázfázisú oxidációról van szó. Katali-

zátorként a kereskedelmi forgalomban kapható kristályos titán-dioxidot alkalmaznak, amely túlnyomórészt anatázmódosulatot tartalmaz (P 25, Degussa; 70% anatáz és 30% rutil).

Ismertek továbbá katalizátorok, amelyeknél aranszemcsék vannak felhordva egy tisztán szervesetlen szilíciummátrixon diszpergált titán-oxid-centrumokból álló hordozóra (WO 98/00415-A1; WO 98/00414-A1, WO 99/43431-A1, EP-A1-0 827 779).

A fenti eljárások nagy hátránya a viszonylag csekély propénátalakulások mellett abban áll, hogy az ismertetett katalizátorok aktivitása az idő előrehaladásával lényegesen csökken. A katalizátorok felezési ideje normál nyomáson és 50 °C hőmérsékleten általában 30-150 perc. Ha a hőmérsékletet és/vagy a nyomást az átalakulás növelése céljából emelik, akkor a felezési idők tovább csökkennek. Ez arra vezethető vissza, hogy a keletkező termékek (propén-oxid és víz) a katalizátorral egy további, másodlagos reakcióba lépnek (glikolok képződése). Ennek következtében a katalizátornak a reakció szempontjából lényeges úgynevezett aktív centrumait a másodlagos termékek elfoglalják, és ezek a propén propén-oxiddá való további átalakulásának céljára már nem állnak rendelkezésre.

A fentiek alapján kívánatos egy olyan eljárás kifejlesztése, amelynek alkalmazásakor megakadályozható vagy legalábbis lényegesen csökkenthető a katalizátorok aktivitásának elvesztése.

Hasonlóképpen ismertek jelenleg is eljárások alkének oxidációjára oxigénnel, illetve levegővel, alkalmas katalizátorok és adszorbeálószer alkalmazásával a megfelelő epoxidok előállítása céljából (EP-A1-0 372 972, EP-A1-0 328 280, EP-A1-0 336 592, US-A-4 990 632, EP-A1-0 467 538, EP-A1-0 646 558). Az idézett dokumentumokban azonban nem az epoxidot távolítják el adszorpcióval,

hanem az alkénáramot tisztítják meg a szennyezésektől, így reakciótermékektől (például CO, CO₂ vagy rövid szénláncú szénhidrogének). Az így megtisztított alkénáram a továbbiakban visszavezethető és ismét reakcióba vihető.

Az US-A 5 117 012 sz. szabadalmi dokumentum közli epoxi-butadién adszorpcióját butadién oxidációja során.

A találmány feladata javított eljárás kidolgozása epoxidok előállítására alkénekből oxigén és egy redukálószer jelenlétében, aminek során a katalizátor aktivitási vesztesége csökken és a hozam növekedik.

Olyan eljárást dolgoztunk ki epoxidok előállítására alkének oxidációjával oxigén, redukálószer és katalizátor jelenlétében, amely a termék adszorpciója következtében mind a gáztérben, mind a katalizátoron kisebb termékkoncentrációt biztosít, ezáltal a katalizátor aktivitási veszteségét csökkenti és az epoxid hozamát növeli.

A célzott feladatot olyan eljárással oldjuk meg epoxidok előállítására szénhidrogének oxidációjával oxigén és legalább egy redukálószer és egy katalizátor jelenlétében, amelyre jellemző, hogy a reakcióelegyet legalább egy, katalizátort tartalmazó rétegen és ezt követően legalább egy, adszorbeálószeret tartalmazó rétegen vezetjük át, amelyben az epoxid adszorbeálódik, és abban az esetben, ha egynél több katalizátort tartalmazó réteg vagy egynél több adszorbeálószeret tartalmazó réteg van jelen, a katalizátort tartalmazó rétegeket és az adszorbeálószeret tartalmazó rétegeket egymás mögött váltakozva rendezzük el.

A leírásban a „mögött” vagy „egymás mögött, egymás mögé” kifejezés mindig az áramlás irányában távolabbi helyzetet jelenti.

Ha csak egy, katalizátort tartalmazó réteg van jelen, akkor a reakciógázt előnyösen a rétegeken végbemenő átáramlás után visz-

szavezetjük és ismételten átáramoltatjuk.

A szénhidrogén fogalmon telített vagy telítetlen szénhidrogéneket, így olyan olefineket vagy alkánokat értünk, amelyek heteroatomokat, így N, O, P, S atomot vagy halogénatomokat tartalmazhatnak. Az oxidálni kívánt szerves komponens gyűrűmentes, monociklusos, biciklusos vagy policiklusos, valamint monoolefines vagy poliolefinos jellegű lehet.

Két vagy több kettős kötést tartalmazó szénhidrogénekben a kettős kötések konjugált vagy nem konjugált helyzetben lehetnek. Előnyösen olyan szénhidrogéneket oxidálunk, amelyekből képződő oxidációs termékek parciális nyomása eléggé csekély ahhoz, hogy a termék a katalizátorról állandóan eltávolítható legyen. Előnyösen 2-20 szénatomos, főként 2-12 szénatomos telítetlen és telített szénhidrogéneket, különösen etént, etánt, propént, propánt, izobutánt, izobutilént, 1-butént, 2-butént, cisz-2-butént, transz-2-butént, 1,3-butadiént, pentént, pentánt, 1-hexént, hexéneket, hexánt, hexadiént, ciklohexént és benzolt viszünk reakcióba.

Az eljárás nagyszámú, előnyösen 2-20, különösen előnyösen 3-10 katalizátort tartalmazó réteget, valamint nagyszámú, előnyösen 2-20, különösen előnyösen 3-10 adszorbeálószeret tartalmazó réteget tartalmazhat.

Ennek során a katalizátort és az adszorbeálószeret tartalmazó rétegek egy vagy több, például sorba kapcsolt reaktorban rendezhetők el.

Az eljárás egyik előnyös kiviteli alakjában minden egyes katalizátort tartalmazó réteg mögött több, előnyösen 2-10, különösen előnyösen 2-5 párhuzamosan elrendezett, adszorbeálószeret tartalmazó réteget helyezünk el, amelyeket felváltva használunk a reakciótermék adszorpciójára és deszorpciójára. Egy különleges kiviteli alak

szerint egy utolsó, katalizátort tartalmazó réteg van jelen, amely mögött adszorbeálószerkeket tartalmazó rétegeket nem helyezünk el.

Az eljárás egyik jellemzője, hogy az alkén minden egyes, katalizátort tartalmazó rétegben csak részben alakul át. Előnyösen minden egyes katalizátorrétegben a maximálisan lehetséges átalakulásnak csak 0,01-90%-a, előnyösen 1-50%-a, különösen előnyösen 2-30%-a megy végbe. Ezen az úton elérjük, hogy a reakcióterméket a következő, átáramoltatott adszorbeálószerkezt tartalmazó rétegben a reakcióelegyből kikapcsoljuk, és ezáltal a katalizátor szelektivitásának javulása és élettartamának meghosszabbodása érvényesül. A legnagyobb lehetséges átalakulás például a termodinamikai egyensúly által előre adva lehet.

Az oxigént a legkülönbözőbb formákban, például molekuláris oxigén, levegő vagy nitrogén-oxid alakjában alkalmazhatjuk. Előnyös a molekuláris oxigén.

A találmány értelmében a redukálószer olyan vegyület, amely egy oxigénatomot felvehet vagy egy hidrogénatomot leadhat; ilyen például a hidrogén, a szén-monoxid vagy a szintézisgáz. Előnyös a hidrogén és a szén-monoxid.

Minden ismert hidrogénforrás, így például tiszta hidrogén, krakolási hidrogén, szintézisgáz vagy a szénhidrogének és alkoholok dehidrogénezéséből eredő hidrogén felhasználható. A találmánynak egy másik megvalósítási alakjában a hidrogén egy előre kapcsolt reaktorban *in situ* előállítható, például propán vagy izobután, vagy alkoholok, például izobutanol dehidrogénezésével. A hidrogén a reakciórendszerbe komplex kötésű alakban, például katalizátor-hidrogénkomplex formájában is bevezethető.

A feltétlenül szükséges, fentebb leírt eduktgázokkal együtt adott esetben valamilyen hígítógáz, így nitrogén, hélium, argon, me-

tán, szén-dioxid vagy hasonló, túlnyomórészt közömbösen viselkedő gázok is alkalmazhatók. Alkalmazhatók továbbá a fentebb leírt inert komponensek keverékei is. Az inert komponens hozzáadása az exoterm oxidációs reakció felszabaduló hőmennyiségének elszállításához alkalmazható, és biztonságtechnikai szempontból gyakran kedvező. Ha a találmány szerinti eljárást gázfázisban hajtjuk végre, akkor előnyösen gázalakú hígító komponenseket, például nitrogént, héliumot, argont, metánt és esetleg vízgőzt és szén-dioxidot alkalmazunk. Bár a vízgőz és a szén-dioxid nem teljesen közömbösek, kis koncentrációk mellett (az összes gázáramra számítva 2 térf.%-nál kisebb értéknél) gyakran pozitív hatást fejtenek ki.

A szénhidrogén, oxigén, redukálószer (különösen hidrogén) és adott esetben hígítógáz relatív molaránya széles határok között változtatható.

Az oxigént előnyösen legfeljebb 30 mól% körüli mennyiségben, előnyösen 1-30 mól%, különösen előnyösen 5-25 mól% mennyiségben alkalmazzuk (a mól% a teljes gázáramra vonatkoztatott érték).

A szénhidrogént a felhasznált oxigénre vonatkoztatva (moláris alapon) előnyösen feleslegben használjuk. A szénhidrogéntartalom általában 1 mól%-nál nagyobb és 96 mól%-nál kisebb (előnyösen a teljes gázáramra vonatkoztatva). A szénhidrogéntartalmat előnyösen 5-90 mól%, különösen előnyösen 20-85 mól% mennyiségben alkalmazzuk. A redukálószer (különösen hidrogén) molaránya a szénhidrogén, oxigén, redukálószer és hígítógáz összegezett mólmennyiségéhez képest széles határok között változtatható. A redukálószer tipikus tartalma nagyobb, mint 0,1 mól%, előnyösen 2-80 mól%, különösen előnyösen 3-70 mól%.

Az eljárásban a katalizátort tartalmazó rétegben alkalmazott katalizátor előnyösen oxidos hordozóra felvitt fémkatalizátor. Fé-

mekként mint elemek a kobalt, ruténium, irídium, nikkel, palládium, platina, réz, ezüst és arany, előnyösen arany alkalmazhatók. E nemesfémek kombinációi is felhasználhatók. Hordozóanyagokként fémes és félfémes elemek oxidjai alkalmasak. A hordozók különböző fémes vagy nemfémes elemek oxidjaiból is állhatnak. Előnyös hordozóanyagok például a titán-oxidok, valamint titán-oxidok és szilícium-oxidok keverékei. Ilyen katalizátorokat ismertetnek például a DE-A1-199 59 525 és a DE-A1-100 23 717 sz. szabadalmi dokumentumokban, amelyeket a bejelentésbe referenciananyagként iktatunk be.

A katalizátort tartalmazó réteg csekély mennyiségben további katalizátorokat vagy inert alkotórészeket tartalmazhat a katalizátor hígítása céljából.

Az oxidációs reakciót előnyösen magasabb reakciónyomásokon hajtjuk végre. Előnyösek a 100 kPa-nál magasabb reakciónyomások, és különösen előnyös, ha a nyomás 200-5000 kPa.

A katalizátor terhelése széles határok között változtatható. A katalizátor terhelése előnyösen a 0,5-100 liter gáz tartományban van (összes gázáram, azaz reakcióelegy) 1 ml katalizátorra és órára vonatkoztatva; különösen előnyös, ha a katalizátor terhelését 1 ml katalizátorra és órára vonatkoztatva 2-50 liter gáz mennyiségben szabjuk meg.

Szénhidrogéneknek hidrogén jelenlétében végzett katalitikus oxidációja során általában víz keletkezik mint kapcsolási termék a megfelelő szelektív oxidációs termék mellett.

A közvetlen oxidáció során oxigén és egy redukálószer jelenlétében keletkező parciális oxidációs termékek folyamatos elválasztása a reakcióelegytől meglepő módon víz és/vagy vízgőz és savasan reagáló melléktermékek jelenlétében is sikerül az adszorpciós termékek bomlása nélkül, az alkalmas adszorbeálószereken végbe-

menő szelektív adszorpció következtében.

Ennek alapján adszorbeálószerként minden olyan szilárd anyag számításba vehető, amely parciálisan oxidált szénhidrogéneket víz és/vagy vízgőz és savasan reagáló melléktermékek jelenlétében is bomlás nélkül adszorbeálni képes. Ennek során az adszorbeálószeret tartalmazó rétegnek nem szabad másodlagos reakciókat kiváltania az adszorbeált parciális oxidációs termékek között.

Adszorbeálószerekként például zeolitok alkalmazhatók. Előnyösen hidrofób zeolitokat használunk. Különösen előnyösek a faujazit (HY) típusú zeolitok, amelyek alumíniumaránya alacsony (például a Degussa cég Wessalith DAY vagy DAZ F20 jelű terméke). Alkalmazhatunk azonban molekulaszitákat vagy más anyagokat is, amelyeken előnyösen az epoxid adszorbeálódik, és amelyből azt bomlás nélkül deszorpció vagy mosás útján ismét eltávolíthatjuk.

A találmány szerinti eljárás különösen epoxidoknak a megfelelő alkénekből történő előállítására alkalmas. Előnyös alkének az etén, a propén és a butén (például 1-butén, 2-butén), különösen előnyös a propén.

Az eljárás az alkalmazott katalizátor megválasztása szerint 20 °C-tól 400 °C-ig, előnyösen 20 °C-tól 200 °C-ig terjedő hőmérséklet-tartományban vihető véghez. 220 °C hőmérséklet felett a parciális oxidációs termékek mellett nagyobb mennyiségű szén-dioxid képződik.

A találmány szerinti eljárás egyik előnye a hozam növekedése az adszorbeálószeret tartalmazó rétegek használata révén. Az adszorbeálószer csökkenti az epoxid koncentrációját a gáztérben és a katalizátoron, ezáltal csökkenti a katalizátor dezaktiválódását, és ezen az úton növeli az epoxid hozamát.

Példák

1. példa

A fentebb említett Au/TiO₂ katalizátor előállítása

10 g titán-oxid-hidrát (amelynek BET-felszíne 380 m²/g, 12% víz) 0,3 liter ionmentesített vízzel készült szuszpenziójához szobahőmérsékleten keverés közben 100 ml ionmentesített vízben oldott 100 mg H(AuCl₄)xH₂O oldatát csepegtettük 60 perc alatt. Az aranyhidroxid kicsapása végett a pH értékét 0,5 moláris Na₂CO₃-oldattal 8-ra állítottuk be, ekkor az enyhén sárga szuszpenzió elszíntelenedett. A szuszpenziót 3 órán át szobahőmérsékleten kevertük, a szilárd anyagot elválasztottuk, és négyszer 25 ml vízzel teljesen sómentesre mostuk. Szárítás céljából a szilárd anyagot 2 órán át 150 °C és egy órán át 200 °C hőmérsékleten tartottuk, majd ezt követően a szárított katalizátort levegőn 2 órán át 250 °C és 5 órán át 400 °C hőmérsékleten kalcináljuk.

Így olyan katalizátort kapunk, amely 0,5 tömeg% aranyat tartalmaz. A TEM eljárással (transzmissziós elektronmikroszkópia) végzett jellemzés szerint nano-nagyságrendű aranszemcsékből áll, amelyek átlagos szemcseátmérője körülbelül 1-6 nanométer.

2. példa

A találmány szerinti eljárás összehasonlítása a technika állásával az 1. példából származó katalizátor alkalmazásával

Két fémcsőreaktort alkalmaztunk, amelyek belső átmérője 10 mm és hosszúságuk 20 cm, ezek hőmérsékletét olajtermosztáttal szabályoztuk. A reaktorokat négy tömegátáramlás-szabályzó útján (szénhidrogén, oxigén, hidrogén, nitrogén) láttuk el eduktgázokkal. A reakció céljára két reaktort töltöttünk meg, egyenként 500 mg katalizátorral, amely 0,5% fémes aranyból állt kis (2-10 nm) szemcsék

alakjában titán-dioxid (Al 5585) hordozón, valamint 2 g zeolitból (a Degussa cég Wesselith DAZ F20 terméke). Az első reaktorban a katalizátort egy rétegben helyeztük el, és ezt követte egy réteg zeolit (összehasonlítás céljából). A második reaktorban a katalizátor- és zeolitmennyiséget 4 egyenlő részre osztottuk, és váltakozó katalizátor/zeolit rétegekben helyeztük el (a találmány szerint). A reaktorokat 50 °C hőmérsékletre szabályoztuk.

Az eduktgázokat felülről adagoltuk a reaktorba. A katalizátor standard megterhelése 3 l gáz/g kat. * h) volt. „Standard szénhidrogénnek” a propént választottuk. Az oxidációs reakció végrehajtásához nitrogénnel dúsított, alábbi összetételű gázáramot választottunk: $N_2/H_2/O_2/C_3H_6 = 14/75/5/6$. Az adatok térfogatszázalékban standard körülmények között értendők. A reakciógázokat gázkromatográfiás úton kvantitatív elemzésnek vetettük alá. Az egyes reakciótermékek gázkromatográfiás elválasztása kombinált FID/WLD módszerrel történt, aminek során három kapilláris oszlopon megy végbe az átfollyás:

FID: HP-Innowax^R, belső átmérője 0,32 mm, hosszúsága 60 m, rétegvastagsága 0,25 µm (a FID lángionizációs detektort jelent);

WLD: egymás mögé kapcsoltjuk a következőket:

HP-Plot^R Q, 0,32 mm belső átmérőjű, hossza 30 m, rétegvastagsága 20 µm;

HP-Plot^R 5 A molekulaszita, belső átmérője 0,32 mm, hossza 30 m, rétegvastagsága 12 µm (a WLD hővezetőképességi detektort jelent).

A reakciót 2 órás időtartammal végeztük. Ezt követően a váltakozó rétegekből álló rendszerben a zeolitrétegeken a termogravimetriás elemzés során 60%-kal több propén-oxidot találtunk, mint a

kétréteges rendszerben.

Amint várható volt, a reaktor kimeneténél már nem jelentkezett propén-oxid. Az adszorbeált propén-oxid a hőmérséklet növelésekor ismét felszabadult.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás epoxidok előállítására szénhidrogének oxidációjával oxigén, valamint legalább egy redukálószer és egy katalizátor jelenlétében, **azzal jellemezve**, hogy a reakcióelegyet legalább egy, katalizátort tartalmazó rétegen és ezt követően legalább egy, adszorbeálószeret tartalmazó rétegen át vezetjük, amelyen az epoxid adszorbeálódik; és abban az esetben, ha egynél több katalizátort tartalmazó réteg vagy egynél több adszorbeálószeret tartalmazó réteg van jelen, a katalizátort tartalmazó rétegeket és az adszorbeálószeret tartalmazó rétegeket egymás mögött felváltva rendezzük el.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás epoxidok előállítására szénhidrogének oxidációjával oxigén és legalább egy redukálószer és egy katalizátor jelenlétében, **azzal jellemezve**, hogy a reakcióelegyet legalább két, katalizátort tartalmazó rétegen és legalább egy, adszorbeálószeret tartalmazó rétegen át vezetjük, amelyen az epoxid adszorbeálódik, és a katalizátort tartalmazó rétegeket, valamint az adszorbeálószeret tartalmazó rétegeket felváltva, egymás mögött rendezzük el.

3. Az 1. vagy a 2. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy minden egyes, katalizátort tartalmazó réteg mögött több, előnyösen 2-10, különösen előnyösen 2-5 párhuzamosan elrendezett, adszorbeálószeret tartalmazó réteget helyezünk el, amelyek felváltva használhatók a reakciótermék adszorpciójára és deszorpciójára.

4. Az 1.-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a szénhidrogén minden egyes, katalizátort tartalmazó rétegben csak részben alakul át.

5. Az 1.-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a katalizátort tartalmazó réteg fém-oxid-hordozón egy

fémkatalizátort tartalmaz, amelyen a fémet a kobaltból, ruténiumból, irídiumból, nikkelből, palládiumból, platinából, rézből, ezüstből és aranyból álló csoportból vagy két vagy több fém keverékéből választjuk.

6. Az 1.-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy adszorbeálószerként hidrofób zeolitokat alkalmazunk.

7. Az 1.-6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy alkénként etént, propént vagy butént alkalmazunk.

8. Az 1.-7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy redukálószerként hidrogént és/vagy szén-monoxidot használunk.

9. Az 1.-8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a reakciót 20 °C-tól 400 °C-ig terjedő hőmérséklet-tartományban hajtjuk végre.

Bayer Aktiengesellschaft

helyett a meghatalmazott:

— rajz nélkül —

Hath.

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
Dr. Palágyi Tivadar
szabadalmi ügyvivő