

ÖZET

KATALİZÖR TAŞIYICI VE BUNU İÇEREN KATALİZÖR

- 5 Mevcut başvuru, karbon monoksit üzerine bağlanmanın gaz fazlı katalizi yoluyla dialkil oksalatların sentezinin gerçekleştirilmesinde kullanılmaya yönelik olan ve mikroskobik küçük gözeneklere ve içerisinde baştan başa uzanan bir veya daha fazla makroskobik büyük gözeneğe yer veren bir katalizör taşıyıcıyla ilgili olup burada, her bir makroskobik büyük gözeneğe ait ortalama gözenek çapının katalizör taşıyıcının ortalama çapına oranı,
- 10 0.2 veya daha fazladır. Mevcut başvuru ayrıca, katalizör taşıyıcı ve katalizör taşıyıcı üzerinde desteklenen bir etken bileşeni ve isteğe bağlı yardımcı bir bileşeni içeren bir katalizörle de ilgilidir. Mevcut buluşa uygun katalizör dialkil oksalatın oluşturulması amacıyla gaz fazında karbon monoksit üzerine bağlanmayacak etkili bir biçimde katalize etmekle kalmayıp aynı zamanda verimliliğini iyileştirmekte, basınç düşmesini azaltmakta,
- 15 paladyum gibi değerli metallerin uygulanan miktarını düşürmekte ve böylece katalizörün kullanım maliyetini ve dialkil oksalatın üretim maliyetini düşürmekte ve ayrıca dialkil oksalatın endüstriyel seri üretimini kolaylaştırmaktadır.

İSTEMLER

1. Karbon monoksit üzerine bağlanmanın gaz fazlı katalizi yoluyla dialkil oksalatların sentezinde kullanılmaya yönelik olan ve mikroskobik küçük gözenekleri ve içerisinde
5 baştan başa uzanan bir veya daha fazla makroskobik büyük gözeneği içeren bir katalizör taşıyıcısı olup burada, her bir makroskobik büyük gözeneğe ait ortalama gözenek çapının katalizör taşıyıcısının ortalama çapına oranı 0.2 veya daha fazladır.
2. İstem 1'e uygun katalizör taşıyıcısı olup burada, katalizör taşıyıcısı, katalizör taşıyıcısı
10 içerisinde düz bir çizgi biçiminde baştan başa uzanan bir makroskobik büyük gözeneğe sahiptir.
3. İstem 1 veya 2'ye uygun katalizör taşıyıcısı olup burada, her bir makroskobik büyük gözeneğe ait ortalama gözenek çapının katalizör taşıyıcısının ortalama çapına oranı 0.5
15 ile 0.8 aralığında.
4. İstem 1-3'ten herhangi birine uygun katalizör taşıyıcısı olup burada, makroskobik büyük gözenek dairesel veya eliptik bir kesite sahiptir.
- 20 5. İstem 1-4'ten herhangi birine uygun katalizör taşıyıcısı olup burada, katalizör taşıyıcısı küresel veya elipsoittir.
6. İstem 1-5'ten herhangi birine uygun katalizör taşıyıcısı olup burada, katalizör taşıyıcısı 1
25 ile 20 mm aralığındaki bir ortalama çapa sahiptir.
7. İstem 1-6'dan herhangi birine uygun katalizör taşıyıcısı olup burada, katalizör taşıyıcısı α -alüminyum oksit, γ -alüminyum oksit, silis, silisyum karbür, diyatome toprak, aktif karbon, ponza, zeolitler, moleküler elekler veya titanyum dioksitten yapılmaktadır.
- 30 8. Karbon monoksit üzerine bağlanmanın gaz fazlı katalizi yoluyla dialkil oksalatların sentezinde kullanılmaya yönelik bir katalizör olup İstem 1-7'den herhangi birine uygun bir katalizör taşıyıcısı ve katalizör taşıyıcısı üzerinde desteklenen bir etken bileşeni ve isteğe bağlı yardımcı bileşenleri içermektedir.

9. İstem 8'e uygun katalizör olup burada, etken bileşen paladyum, platin, rutenyum, rodyum ve/veya altındır ve yardımcı bileşen demir, nikel, kobalt, seryum, titanyum ve/veya zirkonyumdur.

- 5 10. İstem 8 veya 9'a uygun katalizör olup burada, etken bileşen katalizörün toplam ağırlığına göre ağırlıkça %0.1 ila %10, tercihen ağırlıkça %0.1 ila %1 aralığındaki bir miktarda ve yardımcı bileşen ağırlıkça %0 ila %5 ve tercihen ağırlıkça %0.05 ila %0.5 aralığındaki bir miktarda bulunmaktadır.

TARİFNAME

KATALİZÖR TAŞIYICI VE BUNU İÇEREN KATALİZÖR

5 Teknik Alan

Mevcut buluş, karbon monoksit üzerine bağlanmanın gaz fazlı katalizi yoluyla dialkil oksalat sentezinin gerçekleştirilmesinde kullanılmaya yönelik bir katalizör taşıyıcıyla ve karbon monoksit üzerine bağlanmanın gaz fazlı katalizi yoluyla dialkil oksalat sentezinin gerçekleştirilmesine yönelik katalizör taşıyıcısı içeren bir katalizörle ilgilidir.

Alt Yapı Oluşturan Teknik

Karbon monoksit üzerine bağlanma yoluyla dialkil oksalat oluşumu, hızlı ve yüksek derecede ekzotermik bir reaksiyon olup emniyetli üretimin temini bakımından uygun bir katalizörün kullanılması gerekmektedir. Mevcut katalizörlerde genellikle mikro gözeneklere, mezo gözeneklere ve/veya makro gözeneklere sahip bulunan küresel alüminyum oksit (alümin) destek olarak kullanılmakta olup bununla paladyum gibi bir soy metal desteklenmektedir. Katalizör kolay paketlenme, homojen istiflenme, yüksek ve homojen ısı yitimi ve kullanım sonrasında değerli metallerin kolay geri kazanımı şeklindeki avantajları taşımaktadır.

Öte yandan son yıllarda ekipmanda meydana gelen genişleme katalizörle ilgili daha fazla gereksinimi gündeme getirmekte ve özellikle yüksek ısı yitimi, düşük ölçüde basınç düşmesi, düşük paladyum içeriği, düşük oranda yan ürün ve düşük kullanım maliyetini gerektirmektedir.

201010191580.9 sayılı Çin patent başvurusu, basınç düşmesini azaltan ve paladyum içeriğini düşüren bir petek taşıyıcıdan yararlanmaktadır. Öte yandan petek taşıyıcısı ısı yitimi konusunda iyi değildir ve sıcaklık kaçmasına kolaylıkla yol açmaktadır.

201110131440.7 sayılı Çin patent başvurusu, bir metal kafes iskeletine sahip olan ve ısı yitimini iyileştiren, basınç düşmesini azaltan ve paladyum içeriğini düşüren bir taşıyıcıyı kullanmaktadır. Ne var ki taşıyıcı malzemesi pahalıdır ve işlenmesi karmaşık bir süreçtir.

Katalizör kullanıldıktan sonra değerli metal kolayca geri kazanılamamakta, bu ise önemli ölçüde daha yüksek bir kullanım maliyetiyle sonuçlanmaktadır.

- 5 Günümüzde, büyük ölçekli ekipmanlarda karbon monoksit üzerine bağlanmanın gaz fazlı katalizi yoluyla dialkil oksalatın hazırlanması konusundaki şartların yeterince karşılayabilen bir katalizör mevcut değildir.

Buluşun Özeti

- 10 Önceki teknikte söz konusu olan yukarıdaki durumu dikkate alan mevcut başvurunun sahipleri, dialkil oksalatın üretilmesi için karbon monoksit üzerine bağlanmanın gaz fazlı katalizini etkili bir biçimde gerçekleştirebilmekle kalmayıp aynı zamanda büyük ölçekli ekipmanlarda kullanılmaya da uygun olan, büyük ölçekli ekipmanlarda karbon monoksit üzerine bağlanmanın gaz fazlı katalizi yoluyla dialkil oksalatın hazırlanması konusundaki
- 15 şartların tamamen karşılayabilen bir katalizörü bulmak amacıyla, karbon monoksit üzerine bağlanmanın gaz fazlı katalizi yoluyla dialkil oksalat sentezinin gerçekleştirilmesi alanında yoğun ve kapsamlı çalışmalar yapmıştır. İçerisinde baştan başa uzanan bir veya daha fazla makroskobik büyük gözeneğe sahip bir katalizör taşıyıcının kullanılması yoluyla yukarıdaki amaçlara ulaşabileceği bulunmuştur. Mevcut buluşun sahipleri
- 20 mevcut buluşu tam olarak, yukarıdaki bulgular doğrultusunda tamamlamıştır.

Dolayısıyla mevcut buluşun bir amacı, karbon monoksit üzerine bağlanmanın gaz fazlı katalizi yoluyla dialkil oksalat sentezinin gerçekleştirilmesinde kullanılmaya yönelik bir katalizör taşıyıcının temin edilmesidir.

25

Mevcut buluşun başka bir amacı, karbon monoksit üzerine bağlanmanın gaz fazlı katalizi yoluyla dialkil oksalat sentezinin gerçekleştirilmesinde kullanılmaya yönelik bir katalizörün temin edilmesidir.

- 30 Mevcut buluşun yukarıdaki amaçlarına ulaşılmasını sağlayan teknik çözümler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. Karbon monoksit üzerine bağlanmanın gaz fazlı katalizi yoluyla dialkil oksalatların sentezinin gerçekleştirilmesinde kullanılmaya yönelik olan ve mikroskobik küçük gözeneklere ve içerisinde baştan başa uzanan bir veya daha fazla makroskobik büyük
- 35

gözeneğe yer veren bir katalizör taşıyıcı olup burada, her bir makroskobik büyük gözeneğe ait ortalama gözenek çapının katalizör taşıyıcının ortalama çapına oranı 0.2 veya daha fazladır.

5 2. Madde 1'e uygun katalizör taşıyıcı olup burada, katalizör taşıyıcısının içerisinde düz bir çizgi biçiminde baştan başa uzanan bir makroskobik büyük gözeneğe sahiptir.

3. Madde 1 veya 2'ye uygun katalizör taşıyıcı olup burada, her bir makroskobik büyük gözeneğe ait ortalama gözenek çapının katalizör taşıyıcının ortalama çapına oranı 0.5
10 ila 0.8 aralığında.

4. Madde 1-3'ten herhangi birine uygun katalizör taşıyıcı olup burada, makroskobik büyük gözenek dairesel veya eliptik bir kesite sahiptir.

15 5. Madde 1-4'ten herhangi birine uygun katalizör taşıyıcı olup burada, katalizör taşıyıcısı küresel veya elipsoittir.

6. Madde 1-5'ten herhangi birine uygun katalizör taşıyıcı olup burada, katalizör taşıyıcısı
20 1 ila 20 mm aralığındaki bir ortalama çapa sahiptir.

7. Madde 1-6'dan herhangi birine uygun katalizör taşıyıcı olup burada, katalizör taşıyıcısı α -alüminyum oksit, γ -alüminyum oksit, silis, silisyum karbür, diatom toprak, aktif karbon, ponza, zeolitler, moleküler elekler veya titanyum dioksitten yapılmaktadır.

25 8. Karbon monoksit üzerine bağlanmanın gaz fazlı katalizi yoluyla dialkil oksalatların sentezinin gerçekleştirilmesinde kullanılmaya yönelik bir katalizör olup Madde 1-7'den herhangi birine uygun bir katalizör taşıyıcısı ve katalizör taşıyıcısı üzerinde desteklenen bir etken bileşeni ve isteğe bağlı yardımcı bileşenleri içermektedir.

30 9. Madde 8'e uygun katalizör olup burada, etken bileşen paladyum, platin, rutenyum, rodyum ve/veya altındır ve yardımcı bileşen demir, nikel, kobalt, seryum, titanyum ve/veya zirkonyumdur.

10. Madde 8 veya 9'a uygun katalizör olup burada, etken bileşen katalizörün toplam
35 ağırlığına göre ağırlıkça %0.1 ila %10 ve tercihen ağırlıkça %0.1 ila %1 aralığındaki bir

miktarda bulunmakta ve yardımı bileşen katalizörün toplam ağırlığına göre ağırlıkça %0 ila %5 ve tercihen ağırlıkça %0.05 ila %0.5 aralığındaki bir miktarda bulunmaktadır.

5 Bir veya daha fazla makroskobik büyük gözeneğe sahip bir katalizör taşıyıcının kullanılması ve etken bileşenin temel olarak katalizör taşıyıcının dış yüzeyi üzerinde ve yüksek akışkanlık ve dağılıbilirliğe sahip makroskobik büyük gözeneklerin iç yüzeyi üzerinde yer alacak şekilde kısıtlanması sayesinde, mevcut buluş karbon monoksit üzerine bağlanmanın gaz fazlı katalizi yoluyla dialkil oksalat etkili bir biçimde üretmekle kalmayıp aynı zamanda iş verimliliğini artırmakta, basınç düşmesini azaltmakta ve 10 paladyum gibi değerli metallerin kullanılan miktarını azaltmakta, bu ise katalizörün maliyetini ve dialkil oksalat üretiminin maliyetini düşürmekte ve dialkil oksalatın büyük ölçekli endüstriyel üretimini kolaylaştırmaktadır.

15 Mevcut buluşun bu ve diğer amaç, özellik ve avantajları mevcut buluşu bir bütün olarak değerlendirmeleri durumunda bu alanda deneyim sahibi kişiler için aşikar hale gelecektir.

Buluşun Ayrıntılı Açıklaması

Katalizör Taşıyıcı

20

Mevcut buluş ilk olarak, mikroskobik küçük gözeneklere ve içerisinde baştan başa uzanan bir veya daha fazla makroskobik büyük gözeneğe sahip bir katalizör taşıyıcı temin etmektedir.

25 Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliğinin (IUPAC) tanımına göre, 2 nanometreden küçük bir gözenek çapına sahip olan gözenekler mikro gözenek olarak adlandırılmakta, 50 nanometreden fazla bir gözenek çapına sahip olan gözenekler makro gözenek olarak adlandırılmakta ve 2 ile 50 nanometre arasındaki bir gözenek çapına sahip olan gözenekler de mezo gözenek olarak adlandırılmaktadır. Mevcut buluş 30 bağlamında “mikroskobik küçük gözenek” ifadesi, katalizör desteğinin hazırlanış sürecinde doğal olarak oluşan, IUPAC tarafından tanımlanan şekildeki mikro gözenekler, mezo gözenekler ve makro gözenekler anlamına gelmektedir.

35 Mevcut buluş bağlamında “makroskobik büyük gözenek” ifadesi yukarıda tanımlanan “mikroskobik küçük gözenek” ifadesinin zıddı ve dolayısıyla IUPAC tarafından

tanımlanan şekildeki mikro gözenekler, mezo gözenekler ve makro gözenekleri içermemekte ve katalizör taşıyıcının hazırlanış sırasnda özel olarak oluşturulmaktadır.

5 Bu alanda deneyim sahibi kişilerce anlaşıldığı şekliyle “içerisinde baştan başa uzanmak” ifadesi, tek bir makroskobik büyük gözeneğin veya birden fazla makroskobik büyük gözeneğin birbirinden bağımsız olarak katalizör taşıyıcının tamamıiçinden geçmesi ve her iki uçlarıüzerinden havayla iletişim halinde bulunmasıve böylece katalizör taşıyıcı içerisinde gaz akış yolu veya sıvıakış yolu gibi bir malzeme akış yolunun oluşmasını sağlamasıanlamına gelmektedir.

10

Mevcut buluşta mikroskobik küçük gözeneklerin, yani mikro gözenekler, mezo gözenekler ve makro gözeneklerin gözenek çaplarıve sayılarıkatalizör alanındaki klasik bilgilerdir ve dolayısıyla burada özel olarak tanımlanmayacaklardır. Mikro gözeneklere ait gözenek çapının alt limiti ve makro gözeneklere ait gözenek çapının üst limiti de yine 15 katalizör alanındaki klasik bilgilerdir ve bu alanda deneyim sahibi kişilerce iyi bilinmektedirler.

20

Mevcut buluşa uygun katalizör taşıyıcıbir veya daha fazla, örneğin 2 ila 8 makroskobik büyük gözeneğe, tercihen 1, 2, 3, 4 veya 5 makroskobik büyük gözeneğe, daha fazla tercih edilen durumda 1, 2 veya 3 makroskobik büyük gözeneğe, özellikle tercih edilen durumda 1 veya 2 makroskobik büyük gözeneğe ve en fazla tercih edilen durumda bir makroskobik büyük gözeneğe sahip olabilmektedir.

25

Bir veya daha fazla makroskobik büyük gözenek birbirinden bağımsız olarak katalizör taşıyıcının tamamıiçerisinde baştan başa çokgensel, eğri veya düz bir çizgi ve tercihen düz bir çizgi biçiminde uzanabilmektedir.

30

Tercihen mevcut buluşa uygun katalizör taşıyıcı, katalizör desteği içerisinde baştan başa düz bir çizgi biçiminde uzanan bir makroskobik büyük gözeneğe sahiptir.

Makroskobik büyük gözenekler herhangi bir uygun kesit şekline sahip olabilmektedir. Hazırlanışta kolaylık sağlanmasıve katalitik etki bakımından, makroskobik büyük gözeneklerin dairesel veya eliptik bir kesite sahip olması tercih edilmektedir.

Buluşa uygun katalizör desteği uygun herhangi bir şekle ve tercihen küresel veya elipsoit bir şekle sahip olabilmektedir.

5 Katalizör taşıyıcıdaki makroskobik büyük gözeneğe ait ortalama gözenek çapının mevcut buluşa uygun katalizör taşıyıcının ortalama çapına oranı 0.2 veya daha fazladır ve tercihen 0.5 ila 0.8 aralığındadır. Makroskobik büyük gözenek eliptik bir kesite sahip olduğu zaman, ortalama gözenek çapı, elipsin büyük çapı ile küçük çapının ortalaması olarak tanımlanmaktadır. Katalizör taşıyıcı elipsoit şeklinde olduğu zaman, ortalama çap elipsoidin üç çapının, yani iki ekvatorial çapı ile bir kutupsal çapının ortalaması olarak
10 tanımlanmaktadır.

Mevcut buluşun tercih edilen bir uygulamasında, mevcut buluşa uygun katalizör taşıyıcı küresel veya elipsoit bir şekle sahiptir ve küre veya elipsoidin herhangi bir çapı merkez eksenini olacak şekilde içerisinde düz bir çizgi biçiminde baştan başa uzanan bir
15 makroskobik büyük gözeneğe sahiptir ve makroskobik büyük gözenek dairesel veya eliptik bir kesite sahiptir.

Buluşa uygun katalizör taşıyıcı 1 ila 20 mm aralığındaki bir ortalama çapa sahiptir.

20 Yukarıda açıklanan, makroskobik büyük gözeneğe ait ortalama gözenek çapının katalizör taşıyıcının ortalama çapına oranı dikkate alındığında, mevcut buluşa uygun katalizör taşıyıcıya ait makroskobik büyük gözeneğin ortalama çapı 0.2 ila 10 mm ve tercihen 0.5 ila 5 mm aralığında yer almaktadır.

25 Mevcut buluşa uygun katalizör taşıyıcı α -alüminyum oksit, γ -alüminyum oksit, silis, silisyum karbür, diatom toprak, aktif karbon, ponza, zeolitler, moleküler elekler veya titanyum dioksit ve tercihen α -alüminyum oksit gibi, karbon monoksit üzerine bağlanmanın gaz fazlı katalizi yoluyla dialkil oksalat sentezinin gerçekleştirilmesi için uygun herhangi bir malzemeden yapılabilmektedir.

30

Katalizör Taşıyıcının Hazırlanış Yöntemi

Dairesel bir kesite sahip bir makroskobik büyük gözeneğe yer veren küresel bir katalizör taşıyıcı örnek olarak alınacak olursa, bunun hazırlanış yöntemi genellikle aşağıdaki
35 adımları içermektedir: Ham maddelere ait tozun yoğrulması iç çap/dış çap oranı >0.2

şeklinde olan içi boş silindirlere ekstrüde edilmesi, ardından peletleştirmeye tabi tutulması, yuvarlaklaştırılması, kurutulması ve kalsinasyon uygulamasına tabi tutulması ve böylece, mikroskobik küçük gözeneklere ve içerisinde düz bir çizgi biçiminde baştan başa uzanan bir makroskobik büyük gözeneğe sahip bir katalizör taşıyıcının elde edilmesi. Yoğurma sırasında, seyreltik nitrik asit veya asetik asit kullanılabilmektedir. Yukarıdaki adımlar katalizör alanında klasiktir ve bu alanda deneyimli kişilerce iyi bilinmektedir. Peletleştirme ve yuvarlaklaştırma örneğin, bir yuvarlaklaştırma bacağına sahip bir peletleştirici vasıtasıyla gerçekleştirilebilmektedir. Kurutma tercihen örneğin 90 ila 150°C ve özellikle 100 ila 130°C aralığındaki bir sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir.

5

10 Katalizör taşıyıcıya yönelik kalsinasyon sıcaklığına ham maddelere bağlı olarak örneğin 1,150 ile 1,350°C arasında değişmektedir.

Bu alanda deneyimli bir kişi, yukarıdaki hazırlama yönteminde uygun değişiklikleri yaptıktan sonra, başka kesit şekillerine sahip makroskobik büyük gözeneklere yer veren diğer şekillerdeki katalizör taşıyıcılarında kolaylıkla hazırlayabilecektir.

15

Buluşa uygun katalizör taşıyıcı, karbon monoksit üzerine bağlanmanın gaz fazlı katalizi yoluyla dialkil oksalatların sentezinin gerçekleştirilmesinde bir katalizör taşıyıcı olarak kullanılmaya elverişlidir.

20

Katalizör

Mevcut buluş ayrıca, karbon monoksit üzerine bağlanmanın gaz fazlı katalizi yoluyla dialkil oksalat sentezinde kullanılmaya yönelik olan ve aşağıdakileri içeren bir katalizörü de temin etmektedir: Mevcut buluşa uygun yukarıda ifade edilen katalizör taşıyıcı ve katalizör taşıyıcı üzerinde desteklenen bir etken bileşen ve isteğe bağlı yardımcı bileşenler.

25

Etken bileşen olarak, karbon monoksit üzerine bağlanmanın gaz fazlı katalizi yoluyla dialkil oksalatların sentezinin gerçekleştirilmesi için elverişli olan herhangi bir etken bileşenin, örneğin paladyum, platin, rutenyum, rodyum ve/veya altının kullanılması mümkündür ve tercih edilen etken bileşen paladyumdur.

30

Yardımcı bileşen olarak, karbon monoksit üzerine bağlanmanın gaz fazlı katalizi yoluyla dialkil oksalatların sentezinin gerçekleştirilmesi için elverişli olan herhangi bir yardımcı

35

bileşenin, örneğin demir, nikel, kobalt, seryum, titanyum ve/veya zirkonyumun kullanılması mümkündür ve tercih edilen yardımcı bileşen demirdir.

- 5 Etkin bileşen katalizörün toplam ağırlığına göre ağırlıkça %0.1 ila %10 ve tercihen ağırlıkça %0.1 ila %1 aralığındaki bir miktarda bulunmakta ve yardımcı bileşen katalizörün toplam ağırlığına göre ağırlıkça %0 ila %5 ve tercihen ağırlıkça %0.05 ila %0.5 aralığındaki bir miktarda bulunmaktadır.

Katalizörün Hazırlanış Yöntemi

10

Mevcut buluşa uygun katalizör, fazladan emprenye (emdirme) yöntemi veya eşit hacimli emprenye yöntemi vasıtasıyla hazırlanabilmektedir. Fazladan emprenye yöntemiyle ilgili olarak, burada referans olarak yer verilen 4,874,888 sayılı ABD patentinin “KATI KATALİZÖR HAZIRLAMA ÖRNEKLERİ” başlıklı bölümüne başvurulabilir. Eşit hacimli emprenye yöntemi ise, yukarıda ifade edilen fazladan emprenye yöntemi uyarınca ve katalizör taşıyıcının su emme oranıyla gerekli etkin bileşen ve yardımcı bileşen yükleme miktarları dikkate alınarak gerçekleştirilmektedir.

15

Katalizörün Uygulanış

20

Buluşa uygun katalizör, karbon monoksit üzerine bağlanmanın gaz fazlı katalizi yoluyla dialkil oksalatların sentezinin gerçekleştirilmesi için elverişlidir. Dialkil oksalatlar di(C₁₋₄alkil) oksalatlar, örneğin dimetil oksalat, dietil oksalat, di-n-propil oksalat, diizopropil oksalat ve di-n-butil oksalat şeklinde olabilmekte ve bunlar içinden dimetil oksalat ile dietil oksalat tercih edilmektedir. Buna göre, metil nitrit ve etil nitrit tercihen reaksiyonun başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı, süresi ve basıncı gibi, karbon monoksitin nitritle reaksiyona sokularak dialkil oksalatların oluşturulmasına yönelik özel reaksiyon koşulları bu alanda deneyim sahibi kişilerce iyi bilinmektedir. Bu konudaki özel bilgiler, her ikisine de burada referans olarak yer verilen CN 1218032 A ve CN 1445208 A sayılı Çin patent başvurularında bulunabilir.

25

30

Mevcut buluşa uygun katalizör aşağıdaki avantajlara sahiptir:

1. Kolay yükleme, homojen paketleme; yüksek oranda ve homojen süyitimi ve azalan basınç düşmesi;

35

2. değerli metallerin küçük dozda kullanılması ve düşük kullanım maliyeti;
3. yüksek mekan hızı, yüksek zaman-mekan verimi; yüksek tek geçişli dönüştürme oranı;
- 5 yüksek dialkil oksalat seçiciliği ve düşük oranda yan ürün;
4. kullanım sonrasında değerli metallerin kolay bir biçimde geri kazanılması ve
5. dialkil oksalatların büyük ölçekli endüstriyel üretimi için elverişli olması

10

Örnekler

- Aşağıda mevcut buluş örneklerine atıfta bulunularak özel olarak açıklanacak olmakla birlikte, bu örneklerin mevcut buluşun kapsamını sınırladığı şeklinde yorum yapılmamalıdır.

15

- Özgül yüzey alanı çok noktalı BET yöntemiyle belirlenmektedir. Su emme oranı aşağıdaki yöntemle belirlenmektedir: 3 gr taşıyıcı tartılmakta ve 1 saat süreyle 90°C'deki su içinde bırakılmakta, ardından dışarı alınmakta, silinerek kurutulmakta ve tartılmaktadır.
- 20 Taşıyıcının su emme oranı aşağıdaki formüle göre hesaplanmaktadır: $W = (B - G) / G \times 100\%$. Bu formülde W su emme oranıdır, G taşıyıcının başlangıçtaki ağırlığıdır ve B taşıyıcının 1 saat süreyle suda bekletildikten sonraki ağırlığıdır. Paladyum ve demir yükleme miktarları ICP atomik emisyon spektrometrisi vasıtasıyla ve örneğin indüktif olarak eşleştirilmiş bir plazma-atomik emisyon spektrometresi kullanılarak belirlenmektedir.
- 25 Dimetil oksalat zaman-mekan verimi ve seçiciliği gaz kromatografi analizi vasıtasıyla belirlenmektedir.

Örnek 1

Katalizör Taşıyıcının Hazırlanışı

30

- %99.99 saflığa ve 310 m²/gr değerindeki bir özgül yüzey alanına sahip olan psödoböhmite ağırlıkça %1'lik bir nitrik asit sulu çözeltisiyle ıslatılmakta, yoğrulmakta ve 4.6 mm'lik iç çapa ve 6.5 mm'lik dış çapa sahip içi boş silindirlere ekstrüde edilmektedir. Ardından içi boş silindirlere yuvarlaklaştırma bacağına sahip bir peletleştirici kullanılarak

35

peletleştirilmekte ve yuvarlaklaştırılmakta ve böylelikle, taşıyıcının iki ucunda baştan başa uzanan bir makroskobik büyük gözeneğe sahip küreler oluşturulmaktadır. İçi boş küreler 120°C'de gece boyunca kurutulmakta ve 1250°C'de 8 saat süreyle kalsine edilmekte ve bunun sonucunda mevcut buluşa uygun katalizör taşıyıcı, yani mikroskobik küçük gözeneklere ve kürenin çapı merkez eksenini olacak şekilde iki ucunda düz bir çizgi halinde baştan başa uzanan bir makroskobik büyük gözeneğe sahip içi boş küresel bir α -alüminyum oksit taşıyıcı elde edilmekte ve buradaki durumda taşıyıcının ortalama çapı 5 mm, makroskobik büyük gözeneğin ortalama gözenek çapı 3.5 mm, ortalama gözenek çapı/ortalama çap oranı 0.7, taşıyıcının özgül yüzey alanı 5.3 m²/gr, su emme oranı yaklaşık %30.1 ve paketleme yoğunluğu 0.51 kg/L olmaktadır.

Katalizörün Hazırlanışı

Örnek 1'deki buluşa uygun katalizör taşıyıcının 50 gr'ına 0.21 gr paladyum klorür ve 0.31 gr demir klorür heksahidratın 14.5 gr su ve 0.12 gr %61'lik hidroklorik asit içinde sırtmayla birlikte çözündürülmesi yoluyla hazırlanan karma bir emprenye çözeltisiyle 2 saat süreyle eşit bir hacim içinde emprenye edilmekte, ardından alkali işlemine yönelik olarak 1N sodyum hidroksite ait sulu bir çözeltinin 50 gr'ında karıştırma altında 4 saat süreyle 60°C'de emprenye edilmekte, gümüş nitratla yapılan tayine göre yıkama sıvısı klorür iyonlarından arınmış hale gelinceye kadar deiyonize suyla yıkanmakta, 120°C'deki bir kurutma fırınında tamamen kurutulmakta, 20 mm iç çapa sahip bir kuvars cam tüpe aktarılmakta ve 500°C'de 3 saat süreyle bir hidrojen gaz akımıyla redüksiyon işlemine tabi tutulmakta ve bunun neticesinde mevcut buluşa uygun katalizör, yani içi boş küresel bir α -alüminyum oksit katalizör elde edilmekte ve buradaki durumda, yüklenen paladyum ve demir miktarı sırasıyla yaklaşık %0.25 ve yaklaşık %0.13 ve yükleme yoğunlukları da sırasıyla 1.3 gr/L ve 0.7 gr/L şeklinde olmaktadır.

Katalizör Performansının Değerlendirilmesi

Yukarıda açıklanmış gibi hazırlanan mevcut buluşa uygun katalizörün 30 ml'si, 20 mm'lik bir iç çapa ve 55 cm'lik bir uzunluğa sahip olan bir cam reaksiyon tüpü içine yüklenmekte ve bu tüpün üst ve alt kısımlarına cam küreler doldurulmaktadır. Katalizör tabakası içindeki sıcaklık 120°C olacak şekilde kontrol edilmektedir. Hacimce %20 oranında karbon monoksit, hacimce %15 oranında metil nitrit, hacimce %15 oranında metanol, hacimce %3 oranında nitrik monoksit ve hacimce %47 oranında azottan oluşan bir gaz

karşın, reaksiyon tüpünün üst kısmından 5000/sa şeklindeki bir mekan hızında verilmektedir. Dimetil oksalatların metanol içine emdirilmesi amacıyla reaksiyon ürünü metanole temas ettirilmekte ve emilmemiş olan düşük kaynama noktalı bileşenler kuru buz-metanol kondansasyonu yoluyla yakalanmaktadır. Reaksiyon kararlı hale geldikten sonra elde edilen metanol emme sıvısıyla yakalama sıvısına ait karışımın analiz edilmesi için gaz kromatografisinden yararlanılmakta ve dimetil oksalat zaman-mekan verimi ile seçiciliği belirlenmektedir. Sonuçlar Tablo 1’de gösterilmektedir.

Örnek 2

Katalizör Taşıyıcının Hazırlanışı

3.3 mm’lik iç çapa ve 6.5 mm’lik dış çapa sahip içi boş silindirlere ekstrüde etme sırasında Örnek 1 tekrarlanmakta ve ortalama gözenek çapı/ortalama çap oranı 0.5 olan içi boş küresel bir α -alüminyum oksit taşıyıcı elde edilmekte ve buradaki durumda ortalama çap 5 mm, ortalama gözenek çapı 2.5 mm, özgül yüzey alanı 5.3 m²/gr, su emme oranı ağırlıkça %30.1 ve paketleme yoğunluğu 0.75 kg/L olmaktadır.

Katalizörün Hazırlanışı

Örnek 2’deki buluşa uygun katalizör taşıyıcının 50 gr’ına 0.14 gr paladyum klorür ve 0.21 gr demir klorür heksahidratın 14.6 gr su ve 0.08 gr %61’lik hidroklorik asit içinde sımayla birlikte çözündürülmesi yoluyla hazırlanan karma bir emprenye çözeltisiyle 2 saat süreyle eşit bir hacim içinde emprenye edilmekte ve diğer adımlar Örnek 1’deki adımlarla aynı şekilde uygulanmaktadır. Bu yolla, içi boş küresel bir α -alüminyum oksit katalizör elde edilmekte ve buradaki durumda, yüklenen paladyum ve demir miktarı sırasıyla ağırlıkça %0.17 ve ağırlıkça %0.09 ve paladyum ve demir yükleme yoğunluğu da sırasıyla 1.3 gr/L ve 0.7 gr/L şeklinde olmaktadır.

Katalizör Performansının Değerlendirilmesi

Değerlendirme yöntemi Örnek 1’dekiyle aynıdır ve sonuçlar Tablo 1’de gösterilmektedir.

Örnek 3

Katalizör Taşıyıcının Hazırlanışı

2.0 mm'lik iç çapa ve 6.5 mm'lik dış çapa sahip içi boş silindirlere ekstrüde etme dışında Örnek 1 tekrarlanmakta ve ortalama gözenek çapı/ortalama çap oranı 0.3 olan içi boş küresel bir α -alüminyum oksit taşıyıcıda edilmekte ve buradaki durumda ortalama çap 5 mm, ortalama gözenek çapı 1.5 mm, özgül yüzey alanı 5.3 m²/gr, su emme oranı ağırlıkça %30.1 ve paketleme yoğunluğu 0.91 kg/L olmaktadır.

Katalizörün Hazırlanışı

10

Örnek 3'teki buluşa uygun katalizör taşıyıcının 50 gr'ı 0.12 gr paladyum klorür ve 0.17 gr demir klorür heksahidratın 14.7 gr su ve 0.07 gr %61'lik hidroklorik asit içinde sıtmayla birlikte çözündürülmesi yoluyla hazırlanan karma bir emprenye çözeltisiyle 2 saat süreyle eşit bir hacim içinde emprenye edilmekte ve diğer adımlar Örnek 1'deki adımlarla aynı şekilde uygulanmaktadır. Bu yolla, içi boş küresel bir α -alüminyum oksit katalizör elde edilmekte ve buradaki durumda, yüklenen paladyum ve demir miktarı sırasıyla ağırlıkça %0.14 ve ağırlıkça %0.07 ve paladyum ve demir yükleme yoğunluğu da sırasıyla 1.3 gr/L ve 0.7 gr/L şeklinde olmaktadır.

20 Katalizör Performansının Değerlendirilmesi

Değerlendirme yöntemi Örnek 1'dekiyle aynıdır ve sonuçlar Tablo 1'de gösterilmektedir.

Örnek 4

25

Katalizör Taşıyıcının Hazırlanışı

2.7 mm'lik iç çapa ve 3.9 mm'lik dış çapa sahip içi boş silindirlere ekstrüde etme dışında Örnek 1 tekrarlanmakta ve ortalama gözenek çapı/ortalama çap oranı 0.7 olan içi boş küresel bir α -alüminyum oksit taşıyıcıda edilmekte ve buradaki durumda ortalama çap 3 mm, ortalama gözenek çapı 2.1 mm, özgül yüzey alanı 5.3 m²/gr, su emme oranı ağırlıkça %30.1 ve paketleme yoğunluğu 0.51 kg/L olmaktadır.

Katalizörün Hazırlanışı

35

Örnek 4'teki buluşa uygun katalizör taşıyıcının 50 gr'ı 0.21 gr paladyum klorür ve 0.31 gr demir klorür heksahidratın 14.5 gr su ve 0.12 gr %61'lik hidroklorik asit içinde ısıtılmayla birlikte çözündürülmesi yoluyla hazırlanan karma bir emprenye çözeltisiyle 2 saat süreyle eşit bir hacim içinde emprenye edilmekte ve diğer adımlar Örnek 1'deki adımlarla aynı şekilde uygulanmaktadır. Bu yolla, içi boş küresel bir α -alüminyum oksit katalizör elde edilmekte ve buradaki durumda, yüklenen paladyum ve demir miktarı sırasıyla ağırlıkça %0.25 ve ağırlıkça %0.13 ve paladyum ve demir yükleme yoğunluğu da sırasıyla 1.3 gr/L ve 0.7 gr/L şeklinde olmaktadır.

10 Katalizör Performansının Değerlendirilmesi

Değerlendirme yöntemi Örnek 1'dekiyle aynıdır ve sonuçlar Tablo 1'de gösterilmektedir.

Örnek 5

15

Katalizör Taşıyıcının Hazırlanışı

Yoğurmada kullanılan nitrik asidin asetik asitle değiştirilmesi ve 5.1 mm'lik iç çapa ve 7.3 mm'lik dış çapa sahip içi boş silindirlere ekstrüde etme sırasında Örnek 1 tekrarlanmakta ve ortalama gözenek çapı/ortalama çap oranı 0.7 olan içi boş küresel bir α -alüminyum oksit taşıyıcı elde edilmekte ve buradaki durumda ortalama çap 5.6 mm, ortalama gözenek çapı 3.9 mm, özgül yüzey alanı 10.1 m²/gr, su emme oranı ağırlıkça %40.2 ve paketlenme yoğunluğu 0.42 kg/L olmaktadır.

25 Katalizörün Hazırlanışı

Örnek 5'teki buluşa uygun katalizör taşıyıcının 50 gr'ı 0.26 gr paladyum klorür ve 0.39 gr demir klorür heksahidratın 19.5 gr su ve 0.15 gr %61'lik hidroklorik asit içinde ısıtılmayla birlikte çözündürülmesi yoluyla hazırlanan karma bir emprenye çözeltisiyle 2 saat süreyle eşit bir hacim içinde emprenye edilmekte ve diğer adımlar Örnek 1'deki adımlarla aynı şekilde uygulanmaktadır. Bu yolla, içi boş küresel bir α -alüminyum oksit katalizör elde edilmekte ve buradaki durumda, yüklenen paladyum ve demir miktarı sırasıyla ağırlıkça %0.31 ve ağırlıkça %0.16 ve paladyum ve demir yükleme yoğunluğu da sırasıyla 1.3 gr/L ve 0.7 gr/L şeklinde olmaktadır.

35

Katalizör Performansının Değerlendirilmesi

Değerlendirme yöntemi Örnek 1'dekiyle aynıdır ve sonuçlar Tablo 1'de gösterilmektedir.

Örnek 6

Katalizör Taşıyıcının Hazırlanışı

10 Kalsinasyon sıcaklığının 1300°C'ye çıkarılması durumunda Örnek 1 tekrarlanmakta ve ortalama gözenek çapı/ortalama çap oranı 0.7 olan içi boş küresel bir α -alüminyum oksit taşıyıcı elde edilmekte ve buradaki durumda ortalama çap 4.9 mm, ortalama gözenek çapı 3.4 mm, özgül yüzey alanı 2.8 m²/gr, su emme oranı ağırlıkça %19.7 ve paketleme yoğunluğu 0.58 kg/L olmaktadır.

15 Katalizörün Hazırlanışı

Örnek 6'daki buluşa uygun katalizör taşıyıcının 50 gr'ına 0.18 gr paladyum klorür ve 0.27 gr demir klorür heksahidratın 9.4 gr su ve 0.11 gr %61'lik hidroklorik asit içinde sıtmayla birlikte çözündürülmesi yoluyla hazırlanan karma bir emprenye çözeltisiyle 2 saat süreyle eşit bir hacim içinde emprenye edilmekte ve diğer adımlar Örnek 1'deki adımlarla aynı şekilde uygulanmaktadır. Bu yolla, içi boş küresel bir α -alüminyum oksit katalizör elde edilmekte ve buradaki durumda, yüklenen paladyum ve demir miktarı sırasıyla ağırlıkça %0.22 ve ağırlıkça %0.11 ve paladyum ve demir yükleme yoğunluğu da sırasıyla 1.3 gr/L ve 0.7 gr/L şeklinde olmaktadır.

25

Katalizör Performansının Değerlendirilmesi

Değerlendirme yöntemi Örnek 1'dekiyle aynıdır ve sonuçlar Tablo 1'de gösterilmektedir.

30 Örnek 7

Katalizörün Hazırlanışı

35 Örnek 1'deki buluşa uygun katalizör taşıyıcının 50 gr'ına 0.42 gr paladyum klorür ve 0.62 gr demir klorür heksahidratın 14.0 gr su ve 0.24 gr %61'lik hidroklorik asit içinde sıtmayla

birlikte çözdürülmesi yoluyla hazırlanan karma bir emprenye çözeltisiyle 2 saat süreyle eşit bir hacim içinde emprenye edilmekte ve diğer adımlar Örnek 1'deki adımlarla aynı şekilde uygulanmaktadır. Bu yolla, içi boş küresel bir α -alüminyum oksit katalizör elde edilmekte ve buradaki durumda, yüklenen paladyum ve demir miktarı sırasıyla 5 ağrıkça %0.50 ve ağrıkça %0.26 ve paladyum ve demir yükleme yoğunluğu da sırasıyla 2.6 gr/L ve 1.3 gr/L şeklinde olmaktadır.

Katalizör Performansının Değerlendirilmesi

10 Değerlendirme yöntemi Örnek 1'dekiyle aynıdır ve sonuçlar Tablo 1'de gösterilmektedir.

Karşılaştırma Amaçlı Örnek 1

Katalizör Taşıyıcının Hazırlanışı

15

Ekstrüzyon için içi boş kalıp kullanılmamasında Örnek 1 tekrarlanmaktadır. Bu yolla, karşılaştırma amaçlı bir katalizör taşıyıcı, yani yalnızca mikroskobik küçük gözeneklere sahip küresel bir α -alüminyum oksit taşıyıcı elde edilmekte ve buradaki durumda ortalama çap 5 mm, özgül yüzey alanı 5.3 m²/gr, su emme oranı ağrıkça %30.1 ve 20 paketleme yoğunluğu 1.0 kg/L olmaktadır.

Katalizörün Hazırlanışı

Karşılaştırma Amaçlı Örnek 1'deki katalizör taşıyıcının 50 gr'ı 0.11 gr paladyum klorür ve 25 0.16 gr demir klorür heksahidratın 14.7 gr su ve 0.06 gr %61'lik hidroklorik asit içinde sırtmayla birlikte çözdürülmesi yoluyla hazırlanan karma bir emprenye çözeltisiyle 2 saat süreyle eşit bir hacim içinde emprenye edilmekte ve diğer adımlar Örnek 1'deki adımlarla aynı şekilde uygulanmaktadır. Bu yolla, içi boş küresel bir α -alüminyum oksit katalizör elde edilmekte ve buradaki durumda, yüklenen paladyum ve demir miktarı sırasıyla 30 ağrıkça %0.13 ve ağrıkça %0.07 ve paladyum ve demir yükleme yoğunluğu da sırasıyla 1.3 gr/L ve 0.7 gr/L şeklinde olmaktadır.

Katalizör Performansının Değerlendirilmesi

35 Değerlendirme yöntemi Örnek 1'dekiyle aynıdır ve sonuçlar Tablo 1'de gösterilmektedir.

Karşılaştırma Amaçlı Örnek 2

Katalizör Taşıyıcının Hazırlanışı

- 0.7 mm'lik iç çapa ve 6.5 mm'lik dış çapa sahip içi boş silindirlere ekstrüde etme şeklinde
- 5 Örnek 1 tekrarlanmakta ve ortalama gözenek çapı/ortalama çap oranı 0.1 olan içi boş küresel bir α -alüminyum oksit taşıyıcıda elde edilmekte ve buradaki durumda ortalama çap 5 mm, ortalama gözenek çapı 0.5 mm, özgül yüzey alanı 5.3 m²/gr, su emme oranı ağırlıkça %30.1 ve paketleme yoğunluğu 0.99 kg/L olmaktadır.

Katalizörün Hazırlanışı

- Karşılaştırma Amaçlı Örnek 2'deki katalizör taşıyıcının 50 gr'ı 0.11 gr paladyum klorür ve 0.16 gr demir klorür heksahidratın 14.7 gr su ve 0.06 gr %61'lik hidroklorik asit içinde 15 süreyle eşit bir hacim içinde empenye edilmekte ve diğer adımlar Örnek 1'deki adımlarla aynı şekilde uygulanmaktadır. Bu yolla, içi boş küresel bir α -alüminyum oksit katalizör elde edilmekte ve buradaki durumda, yüklenen paladyum ve demir miktarı sırasıyla ağırlıkça %0.13 ve ağırlıkça %0.07 ve paladyum ve demir yükleme yoğunluğu da sırasıyla 1.3 gr/L ve 0.7 gr/L şeklinde olmaktadır.

20

Katalizör Performansının Değerlendirilmesi

Değerlendirme yöntemi Örnek 1'dekiyle aynıdır ve sonuçlar Tablo 1'de gösterilmektedir.

Karşılaştırma Amaçlı Örnek 3

Katalizörün Hazırlanışı

- Karşılaştırma Amaçlı Örnek 1'deki katalizör taşıyıcının 50 gr'ı 0.22 gr paladyum klorür 30 ve 0.32 gr demir klorür heksahidratın 14.5 gr su ve 0.13 gr %61'lik hidroklorik asit içinde 15 süreyle eşit bir hacim içinde empenye edilmekte ve diğer adımlar Örnek 1'deki adımlarla aynı şekilde uygulanmaktadır. Bu yolla, içi boş küresel bir α -alüminyum oksit katalizör elde edilmekte ve buradaki durumda, yüklenen paladyum ve demir miktarı sırasıyla

ağırlıkça %0.26 ve ağırlıkça %0.13 ve paladyum ve demir yükleme yoğunluğu da sırasıyla 2.6 gr/L ve 1.3 gr/L şeklinde olmaktadır.

Katalizör Performansının Değerlendirilmesi

5

Değerlendirme yöntemi Örnek 1'dekiyle aynıdır ve sonuçlar Tablo 1'de gösterilmektedir.

	Katalizör Taşıyıcı						Katalizör				Katalizör Performansı	
	Ortalama çap mm	Mikroskobik büyük gözenek ortalama çapı mm	Ortalama gözenek çapı/ ortalama çap	Özgül yüzey alanı m ² /gr	Su emme oranı %	Paketleme yoğunluğu kg/L	Paladyum yüklemesi ağırlıkça %	Demir yüklemesi ağırlıkça %	Paladyum yükleme yoğunluğu gr/L	Demir yükleme yoğunluğu gr/L	Dimetil oksalat zaman-mekan verimi gr/L•sa	Dimetil Oksalat seçiciliği %
Örnek 1	5	3.5	0.7	5.3	30.1	0.51	0.25	0.13	1.3	0.7	942	97.7
Örnek 2	5	2.5	0.5	5.3	30.1	0.75	0.17	0.09	1.3	0.7	850	97.5
Örnek 3	5	1.5	0.3	5.3	30.1	0.91	0.14	0.07	1.3	0.7	723	97.6
Örnek 4	3	2.1	0.7	5.3	30.1	0.51	0.25	0.13	1.3	0.7	991	97.8
Örnek 5	5.6	3.9	0.7	10.1	40.2	0.42	0.31	0.16	1.3	0.7	928	97.9
Örnek 6	4.9	3.4	0.7	2.8	19.7	0.58	0.22	0.11	1.3	0.7	931	97.6
Örnek 7	5	3.5	0.7	5.3	30.1	0.51	0.50	0.26	2.6	1.3	1189	97.4
Karş. Amaçlı Örnek 1	5	0.0	0	5.3	30.1	1	0.13	0.07	1.3	0.7	576	97.4
Karş. Amaçlı Örnek 2	5	0.5	0.1	5.3	30.1	0.99	0.13	0.07	1.3	0.7	588	97.5
Karş. Amaçlı Örnek 3	5	0.0	0	5.3	30.1	1	0.26	0.13	2.6	1.3	810	97.3