

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 924705 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 924705

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
B01J 23/96
C07C 53/16

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 16.10.1992

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 16.10.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 19.04.1993

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

18.10.1991 FR 9112915

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Elf Atochem S.A.**, 4 & 8 Cours Michelet, La Défense 10, 92800 Puteaux, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Correia, Yves**, Chateau Arnoux, RANSKA, (FR)

2 • **Jourdain, Dominique**, France, RANSKA, (FR)

3 • **Nowocien, Joseph**, France, RANSKA, (FR)

4 • **Salerno, Alexandre**, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Alfa-halogenoitujen karbonihappojen dehalogenoimiskatalyytit

Dehalogeneringskatalyter för alfa-halogenerade karbonsyror

Alfa-halogenoitujen karbonihappojen dehalogenoimiskatalyytit - Dehalogeneringskatalyter för alfa-halogenerade karbonsyror

5
Esillä oleva keksintö koskee alfa-halogenoitujen karbonihappojen dehalogenoimiskatalyyttiä. Keksintö koskee erikoisesti katalyyttiä, jonka avulla voidaan poistaa monokloorietikkahapon (AMCA) sisältämä dikloorietikkahappo (ADCA). Monokloorietikkahapon synteesi tehdasmittakaavassa tapahtuu etikkahappoa klooraamalla, mutta tällöin muodostuu väistämättä dikloorietikkahappoa ja toisinaan hie-
10 man trikloorietikkahappoa. Saadaan siis puhdistamatonta monokloorietikkahappoa, joka on seosta jossa on monokloorietikkahappoa, dikloorietikkahappoa, vähäinen määrä trikloorietikkahappoa ja reagoimatonta etikkahappoa. Kos-
15 ka kiehumapisteet ovat lähellä toisiaan, AMCA (189°C) ja ADCA (194°C), on käytännössä mahdotonta erottaa niitä tislamalla. Sitä vastoin on hyvin helppoa hydrata tätä
20 seosta, jolloin ADCA muuttuu AMCA:ksi reaktion mukaan:



25 Tämä hydraus ei ole täysin selektiivistä ja havaitaan myös AMCA:n takaperoista kehitystä etikkahapoksi:



30 Tämä reaktio tapahtuu katalyytin kanssa ja sivutuotteena muodostuu asetaldehydiä, jolla on ikävänä puolena kehittää kondensaatiotuotteita.

35 Puhdistamattoman monokloorietikkahapon hydraus tuottaa myös raskaita yhdisteitä kuten glykolinahapon monoklooriasetaattia (MAAG).

Puhdistamattoman monokloorietikkahapon hydraus tapahtuu

palladiumin mukanaollessa, joka on kerrostettu hiilen, alumiinioksidin tai piidioksidin päälle. Tämä menetelmä on selostettu esimerkiksi patenteissa US 2863917 ja GB 1188745. Patentissa FR 2647032 on myös esitetty näiden palladiumkatalyyttien kanssa käytettyjä aineita, rikkiä ja rikkiyhdisteitä. Patentti FR 2046424 selostaa näiden palladiumkatalyyttien regenerointimenetelmää. Nämä katalyytit menettävät nimittäin toimintansa aikana aktiivisuutta ja selektiivisyyttä ja muodostavat lisäksi aldehydejä ja raskaita yhdisteitä. FR 2046424:n mukaan oksidoidaan kaasumaisen kloorin avulla lämpötilavälillä 100 - 150°C käytettyä katalyyttiä, jolloin palladium muuttuu kloridikseen, ja pelkistetään sen jälkeen vedyn tai muiden pelkistävien aineiden avulla niin, että saadaan takaisin metallista palladiumia.

On keksitty hyvin yksinkertainen menetelmä näiden katalyyttien regeneroimiseksi, so. lähtemällä käytetystä katalyyttistä saadaan katalyytti, jolla on aivan uuden katalyytin ominaisuudet.

Esillä oleva keksintö on siis seos, joka käsittää:

a) inertin kantimen päälle kerrostettua alkuaineiden 8. ryhmän jalometallia, jota on käytetty alfa-halogenoitujen karbonihappojen dehalogenointiin vedyn mukanaollessa,

b) inertin kantimen päälle kerrostettua alkuaineiden 8. ryhmän jalometallia, ja b:n raekoostumus on paljon pienempi kuin a:n vastaava, niin että muodostuu homogeeninen seos alfa-halogenoidun karbonihapon ja vedyn virtojen vaikutuksesta.

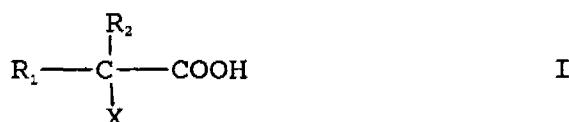
Lyhyesti yhteenvedettynä keksintö käsittää sen, että alfa-halogenoidun karbonihapon dehalogenointiin käytettyyn katalyyttiin lisätään aivan uuden katalyytin hienoa jauhetta ja hieno jauhe sekoittuu käytettyyn katalyyttiin karbonihapon ja vedyn virtojen vaikutuksesta ja näin

muodostuu uusi katalyytti, jolla on uuden katalyytin ominaisuudet. Toisena etuna on se, että säästetään tuotannon pysäyttäminen, reaktorin tyhjennys ja katalyyttipanoksen korvaaminen.

Kohdassa a selostettu tuote on katalyytti. Alkuaineiden jaksollisen järjestelmän 8. ryhmän jalometallit ovat rutenium, rodium, palladium, osmium, iridium ja platina. Tätä metallia kerrostetaan kantimen kuten hiilen, piidioksidin, piikarbidin, alumiinikarbidin tai boorikarbidin päälle. Jalometallin määrä voi olla välillä 0,1 - 10 % jalometallin ja kantimen yhteisestä määrästä.

Jalometalli kerrostetaan edullisesti hiilen päälle, jolla on suuri pinta-ala, määrältään 0,1 - 5 paino-% katalyyttiä, so. hiiltä + metallia ja se jakautuu hiilen pinnalle. Suuren pinta-alan omaavalla hiilellä tarkoitetaan hiiltä, jonka pinta-ala on noin 600 m²/g ja voi olla jopa 1300 m²/g. Tämä hiili esiintyy pienten suulakkeen läpi puristettujen sylintereiden tai jauheen muodossa. Jalometalli on mieluummin palladium.

Esimerkkinä alfa-halogenoiduista karbonihapoista voidaan mainita hapot, joiden kaava on:



jossa X on kloori, R₁ ja R₂ ovat identtiset tai erilaiset ja esittävät X:ää, H:ta, joko suoraa tai haarautunutta alkyyli- tai sykloalkyyli- radikaalia jossa on 1 - 12 hiiltä, tai sykloalkyyli- radikaalia jossa on 3 - 12 hiiltä. Keksin- tö soveltuu myös kaavan I mukaisten happojen estereille. Ne ovat mieluummin alifaattisia estereitä, joissa on 1 - 10 hiiltä ja mieluummin 1- 5 hiiliatomia.

Kohdan a tuote on katalyytti, jota on käytetty alfa-halogenoitujen karbonihappojen dehalogenoimiseen, so. että se

on menettänyt osan tehostaan käyttöajan kuluessa. Tämä kuluminen ilmenee useimmiten aktiivisuuden alenemisena ja on siis nostettava lämpötilaa saman tuotannon saamiseksi samalla katalyytin ainemäärällä. Huomataan myös sivutuotteiden lisääntyminen. Samaten huomataan jalometallin häviötä. Keksintö koskee a tuotteen tapauksessa katalyyttejä, joita on käytetty ja jotka täytyy vaihtaa joko sen vuoksi että ne eivät ole enää riittävän aktiivisia, tai koska ne kehittävät liiaksi sivutuotteita.

KOhdan b tuote on kuten a ja sen raekoostumus on pienempi kuin a:n vastaava, niin että se voi sekoittua helposti a:n kanssa alfa-halogenoitujen karbonihappojen ja vedyn virtojen vaikutuksesta ja muodostaa homogeenisen kokonaisuuden. b on mieluummin aktiivinen ja se on esimerkiksi uuden katalyytin tai uuden, pienen raekoostumuksen omaavan katalyytin hienoa jauhetta.

On keksitty, että a:n ja b:n seoksella, vaikka se sisältäisi vähemmän jalometallia kuin a uutena, oli samat ominaisuudet kuin a:lla uutena.

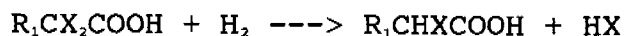
a:han lisättävän b:n määrä on riippuvainen halutuista suoritusominaisuuksista. Esimerkiksi jos halutaan saada katalyyttiä jolla on samat ominaisuudet ja sama tuotanto kuin a:lla uutena ja a:ta on käytetty siten, että se on menettänyt 40 % alun jalometallimäärästä, riittää että lisätään sellainen määrä b:tä, joka on 3 - 10 % a:n alkuperäisestä ainemäärästä ja jolla on sama jalometallin lähtöpitoisuus. Tämä b:n määrä voi olla vaihteleva, koska voidaan käyttää katalyyttiä b, joka sisältää enemmän tai vähemmän jalometallia kuin a uutena. Jos halutaan saada enemmän tai vähemmän aktiivinen katalyytti kuin a uutena, riittää että lisätään enemmän tai vähemmän b:tä tai katalyyttiä b, joka sisältää enemmän tai vähemmän jalometallia. Keksinnön piiristä ei poistuttaisi, vaikka a ja b sisältäisivät eri jalometalleja tai eri jalometallien

seoksia. Keksinnön piiristä ei poistuttaisi, vaikka a olisi vähän käytettyä katalyyttiä tai b olisi jonkin verran käytettyä katalyyttiä tai mitä tahansa näiden mahdollisuuksien yhdistelmää. Keksinnön piiristä ei poistuttaisi, vaikka keksinnön mukainen a:n ja b:n seos sisältäisi enemmän jalometallia kuin a uutena.

Jos siis a uutena painoi 10 000 g ja sisälsi 1 % jalometallia, so. 100 g, ja häviö on esimerkiksi 40 %, jäljellä on 60 g metallia jolloin lisätään 5000 g b:tä jossa n 1% eli 50 g jalometallia. Seos a + b sisältää siis 110 g jalometallia. Nähdään siis, että lisäämällä 5000 g uutta katalyyttiä 10 000 g:aan alun katalyyttiä joka on toiminut ja on käytettyä, saadaan uusi katalyyttipanos katalyyttimäärällä, joka on puolet alkupanoksesta, koko panoksen vaihtamisen sijasta.

Keksintö on erikoisen hyödyllinen puhdistettaessa epäpuhtaita monoalfa-halogenoituja karbonihappoja $R_1CHXCOOH$, joissa R_1 merkitsee samaa kuin edellä. Näitä happoja valmistetaan halogenoimalla vastaavaa happoa R_1CH_2COOH jolloin saadaan seos, jossa on $R_1CHXCOOH$:ta, R_1CX_2COOH :ta, happoa R_1CH_2COOH , joka ei ole muuttunut ja toisinaan pieniä määriä CX_3COOH :ta hapon CH_3COOH erikoistapauksessa.

Voitaisiin erottaa ensin R_1CH_2COOH tästä seoksesta, mutta on yksinkertaisempaa hydrata aluksi



ja erottaa sitten, koska väistämättä osa $R_1CHXCOOH$:sta kehittyy takaperoisesti hapoksi kaavan mukaan:



Sen jälkeen riittää, että tislataan $R_1CHXCOOH$:n, R_1CH_2COOH :n ja HX :n seos, jolloin saadaan suhteellisen

puhdasta $R_1CHXCOOH$:ta.

Keksintö soveltuu erikoisesti monokloorietikkahapon puhdistamiseen.

5

Takaperoinen kehitys on puhdistetussa hapossa olevien X ionien suhde, so. HX :stä peräisin olevien suhde X:n teoreettiseen lukumäärään, joka on poistettava R_1CX_2COOH :sta, (ja mahdollisesti CX_3COOH :sta) sen muuttamiseksi $R_1CHXCOOH$:ksi. CX_3COOH :n poikkeusta lukuunottamatta on pienin takaperoinen kehitys 1. Tämä takaperoinen kehitys on useimmiten 1,4 - 3,4.

10

15

Tämä voimakas takaperoinen kehitys osoittaa, että reaktio ei ole selektiivinen, vaan saadaan aldehydejä ja raskaita yhdisteitä.

20

On todettu, että lisäämällä uuden katalyytin hienoa jauhetta käytettyyn panokseen, so. muodostamalla uusi katalyyttipanos joka muodostuu keksinnön mukaisesta a :n ja b :n seoksesta, saadaan uuden katalyyttipanoksen ominaisuudet.

25

Esillä oleva keksintö koskee myös mentelmää, jonka avulla voidaan puhdistaa kaavan $R_1CHXCOOH$ mukaisia monoalfa-karbonihappoja, joissa R_1 :llä on edellä mainittu merkitys, ja menetelmälle on tunnusomaista, että käytetään katalyyttipanosta, joka sisältää keksinnön mukaista a :ta ja b :tä.

30

ESIMERKKI 1

35

1) Panostetaan lasikolonni A, jossa on kaksoisvaippa jonka sisäläpimitta on 26 mm, 130 g:lla suulakkeen läpi pursotettua hiiltä, läpimitta 2 mm ja pituus 4 mm, jonka ominaispinta $> 700\text{m}^2/\text{g}$ ja joka sisältää 0,8 % palladiumia kerrostettuna pinnalle ($> 100\text{m}^2/\text{g}$ palladiumia).

Tähän kolonniin syötetään sitten myötävirtaan puhdistamatonta happoliuosta (painoprosenteissa): monokloorietikkahappoa noin 80 %, dikloorietikkahappoa noin 4 %, etikkahappoa noin 16 % ja vetyvirta 4 normaalililitraa/h. Kolonni nostetaan 125°C lämpötilaan ja sen ol-
 5 tua käynnissä satakunta tuntia saadaan seuraavat tulokset (kts. taulukkoa uusi katalyytti).

2) Useiden tuhansien käynnissäolotuntien jälkeen katalyy-
 10 tistä tulee kulunut (kts. taulukkoa käytetty katalyytti) ja se on siis a:n kaltainen katalyytti.

Uusi katalyytti sisälsi 0,8 % palladiumia eli 1040 mg. Käytetty katalyytti painaa 170 g ja sisältää 0,39 % pal-
 15 ladiumia eli 660 mg.

Taulukossa tarkoittaa "ADCA" dikloorietikkahappoa, "MAAG" tarkoittaa glykolihaapon monoklooriasetaattia, "-CHO" tarkoittaa aldehydejä (ilmaistuna asetaldehydinä) mg/kg puh-
 20 distettavaa raakaa happoa, Cl-/ADCA esittää takaperoista kehitystä.

Nesteen tilavuusvirtausnopeus on puhdistamattoman hapon nopeus per tunti ja m³ katalyyttikerrosta.

25 3) Sitten lisätään 13 g uutta hienojakoista katalyyttiä 70 µm jauheen muodossa, joka on hiiltä joka sisältää 1 % palladiumia; se on tuote b.

30 Todetaan, että katalyyttikerroksesta poistuu 3,2 g ja katalyyttikerrokseen jää 9,8 g. Tämä lisäys tapahtuu ilman reaktion pysähdyttämistä.

Käyntituntien laskeminen aloitetaan nollasta ja 282 tun-
 35 nin kuluttua mitataan tulokset (kts. taulukkoa käytetty katalyytti, joka uudistettu lisäämällä jauhemaista katalyyttiä).

Suorituskykyä mitattiin jopa 1200 h, katalyyttikerrokseen lisättiin siis 98 mg. Keksinnön mukainen seos sisältää 660 mg + 98 mg = 758 mg.

5 Tällöin todetaan, että katalyyttikerroksen lämpötilaa voidaan alentaa ja saada dikloorietikkahapon konversioarvoja, jotka ovat identtisiä edellä havaittujen kanssa, sivutuotteiden, asetaldehydi ja glykolihiapon monokloori-asetaatti (MAAG), pitoisuudet ovat voimakkaasti vähentyneet laskettuna niistä joita havaittiin ei-reaktiokykyisen, käytetyn katalyytin kanssa ja tämä aktiivisuus kestää kauan.

TAULUKKO

15									
		Käynti- tunnit	lämp. °C	nest. tilav. virt. nop. kg/h/m ³	ADCA % tulo/poist.	MAAG %	CHO mg/kg	Cl-/ ADCA	
20									
		käytetty	155	249	3,35	0,17	1,45	825	2,67
		katalyytti	160	261	3,35	0,14	1,40	985	3,13
25									
		käytetty	282	140	250	3,22	0,14	0,40	402,5
		kat.joka	434	140	234	2,56	0,10	0,60	340
		uusittu	651	140	255	2,97	0,16	0,70	243
		jauh.ka-	742	140	242	2,95	0,14	0,80	254
30		tal.av.	1200	140	238	3,02	0,15	0,70	290
		uusi	200	135	241	3,29	0,17	0,33	354
		katal.	250	135	272	3,09	0,13	0,40	308

Patenttivaatimukset

1. Katalyytti, t u n n e t t u siitä, että se käsittää:

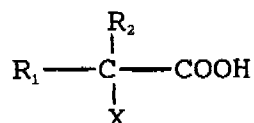
a) inertin kantimen päälle kerrostettua alkuaineiden
8.ryhmän jalometallia, jota on käytetty alfa-halogenoitujen
5 karbonihappojen dehalogenoimiseen vedyn mukanaollessa

b) inertin kantimen päälle kerrostettua 8.ryhmän jalometallia

10 ja b):n raekoostumus on paljon pienempi kuin a):n, niin
että voi muodostua homogeeninen seos alfa-halogenoidun
karbonihapon ja vedyn virtojen vaikutuksesta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tuote, t u n n e t t u
15 siitä, että a:n ja b:n jalometalli on palladium.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen tuote, t u n -
n e t t u siitä, että alfa-halogenoitujen happojen kaava
on:



20 jossa X on kloori, R₁ ja R₂ ovat identtiset tai erilaiset
ja esittävät X:ää, H:ta, suoraa tai haarautunutta alkyy-
liradikaalia, jossa on 3 - 12 hiiltä.

25 4. Menetelmä, jonka avulla voidaan puhdistaa monoalfa-ha-
logenoituja karbonihappoja, joiden kaava on R₁CHXCOOH,
jossa R₁ merkitsee samaa kuin edellä, t u n n e t t u
30 siitä, että käytetään patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaista
katalyyttipanosta.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että puhdistettava happo on raakaa monokloori-
etikkahappoa.

Patentti- ja innovaatiolinja

TUTKIMUSRAPORTTI

HAKEMUSNUMERO	LUOKITUS B 01J 23/96 // C 07C 53/16
924705	
	☐ jatkuu kääntöpuolella

TUTKITTU AINEISTO	
Patenttivirastojen julkaisut FI	
B 01J 37/04, 23/40, 23/44, 23/90, 23/96	
	☐ jatkuu kääntöpuolella
Muu aineisto	
	☐ jatkuu kääntöpuolella

VIITEJULKAISUT		
Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
	FI C 95127 C 07C 51/377	
☐ jatkuu kääntöpuolella		
*)	X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este	
Päiväys	Tutkija	
23.9.2003	Erkki Koistinen	