

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

13894

AZ

71.532/DE

K I V O N A T

Fém palládium, réz és arany tartalmú vinil-acetát katalizátor
és annak előállítása

A találmány tárgyát katalizátor képezi vinil-acetát gyártására etilén, oxigén és ecetsav reagáltatásával, amely egy porózus hordozóanyagot tartalmaz, melynek felületére fém réz, palládium és arany van lerakva, ahol a katalizátort úgy állítják elő, hogy a hordozóanyagot először vízben nem oldódó réz-formával vonják be, a hordozóanyagra vízben oldhatatlan palládium vegyületet visznek fel, azt redukálják, majd a rézformát szabad fémmé alakítják, a hordozóanyagot kálium-aurát oldattal impregnálják és az aurátot fém arannyá redukálják.

A találmány tárgya továbbá eljárás ennek a katalizátornak előállítására.

jellemező dőre ordme: Ø
Brey.

2001. 12.

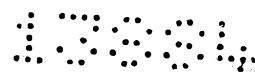
S.B.G. & K.

Nemzetközi

Szabadalmi Iroda

H-1062 Budapest, Andrásy út 113.

Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-323



A2

P0105163

71.532/DE

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

**Fém palládium, réz és arany tartalmú vinil-acetát katalizátor
és annak előállítása**

A találmány tárgyát új és javított katalizátorok képezik vinil-acetát (VA) etilén, oxigén és ecetsav reakciójával történő előállítására.

Ismeretes a vinil-acetátnak etilén, oxigén és ecetsav reakciója útján oly módon történő előállítása, hogy egy hordozóanyagra felvitt, fém palládiumból, aranyból és rézből álló katalizátort használunk (lásd például az USP 5,347,046 és USP 5,731,457 számú szabadalmi iratokat). Bár az ilyen katalizátort felhasználó eljárás alkalmas vinil-acetát meg lehetőségen jó kitermeléssel történő termelésére, egy olyan módszer, amely katalizátor felhasználásával még nagyobb termelékenységre lenne képes a katalizátor élettartama folyamán, nyilvánvalóan előnyös.

Közelebbről az eddig felhasznált, fém palládiumot, aranyat és rézet tartalmazó katalizátorok egy olyan eljárással állíthatók elő, amely a következő lépésekből áll: egy porózus hordozóanyagot e fémek vízzeloldható sóinak egyetlen vizes oldatával vagy külön-külön oldataival impregnálnak, az impregnált vízzeloldható sókat megfelelő lúgos vegyülettel, például nátrium-hidroxiddal reagáltatják a fémek vízben oldhatatlan vegyületek, például hidroxidok alakjában történő „rögzítése” érdekében és a vízben oldhatatlan vegyületeket redukálják, például etilénnel vagy hidrazinnal, hogy a fémeket szabad fémformájukká alakítsák át. Ennek

2001 DEC. 12

a típusú eljárásnak az a hátránya, hogy számos lépést igényel, néha legalább két „rögzítési” lépést.

A következőkben hivatkozott közlemények a jelen találmány tárgyával kapcsolatosak. Az USP 5,332,710 számú szabadalmi irat módszert ír le vinil-acetát gyártásra használható katalizátorok előállítására etilén, oxigén és ecetsav reakciója útján, mely abban áll, hogy egy porózus hordozóanyagot palládium és arany vízzoldható sóival impregnálnak, a palládiumot és aranyat oldhatatlan vegyületek formájában rögzítik a hordozóanyagon úgy, hogy az impregnált hordozóanyagot egy reakcióképes oldatba mártják, abban forgatják, hogy ezeket a vegyületeket kicsapják, majd ezután a vegyületeket szabad fém formává redukálják.

Az USP 5,347,046 számú szabadalmi irat eljárást ismertet egy telítetlen karboxilsav-észternek, például vinil-acetátnak egy olefin, karboxilsav és oxigén reagáltatásával végzett reakciója útján és egyidejűleg a megfelelő karboxilsavnak, például ecetsavnak az aldehidjéből történő gyártására egy egyetlen hordozós katalizátor felhasználásával, amely egy palládium vegyületet, például oxidot vagy sót egy vagy több különböző fémvegyülettel, például arannyal vagy aranyvegyülettel, mint kálium-auráttal együtt tartalmaz.

Az USP 5,700,753 számú szabadalmi irat vinil-acetát (VA) katalizátort ismertet, melyet úgy állítanak elő, hogy fémorganikus arany-komplexekeket adnak Na_2PdCl_4 -ből előállított, előre redukált palládium katalizátorhoz. A fémorganikus aranyvegyület nem igényli a rögzítési műveletet.

Az USP 5,731,457 számú szabadalmi irat halogént nem tartal-

mazó rézvegyületből történő vinil-acetát katalizátort ír le.

A találmány összefoglalása

A jelen találmány szerint egy katalizátort szolgáltatunk, ami vinil-acetát gyártására használható fel etilén, oxigén és ecetsav kis széndioxid szelektivitással végzett reagáltatása útján, ahol a nevezett katalizátor katalitikusan hatásos mennyiségű, egy hordozóanyagra lerakott fém rézet, palládiumot és aranyat tartalmaz, melyet a következő lépésekkel állítunk elő: a porózus hordozóanyagot előre bevonjuk a réz egy katalitikusan hatásos mennyiségű, vízben oldhatatlan formájával, az előre bevont hordozóanyagon egy vízben oldhatatlan palládium vegyületet képezünk, a palládium vegyületet és ha azt előre nem redukáltuk, akkor a rézet a szabad fémekké redukáljuk, a réz és palládium tartalmú hordozóanyagot kálium-aurát (KAuO_2) oldattal impregnáljuk és a kálium-aurátot katalitikusan hatásos mennyiségű fém-arannyá redukáljuk. Az ilyen katalizátor felhasználása gyakran eredményez kisebb széndioxid szelektivitást, amit általában nagyobb vinil-acetát kitermelés követ, mint amikor szokásos, fém-palládiumot és aranyat tartalmazó katalizátorokat használunk.

Alternatív esetben az arany el helyezhető az előbevonattal ellátott Cu-hordozón és ezt követi a hordozóanyag palládiummal történő impregnálása. Egy további alternatív kiviteli alak nátrium-mentes reagensek felhasználását foglalja magába, mint ezt az USP 5,693,586 számú szabadalmi irat írja le.

A találmány részletes leírása

Leírásunkban egy eljárást ismertetünk vinil-acetát gyártására felhasználható katalizátor előállítására. Az előre redukált Pd/Au katalizátorokat a hordozóanyag vizes CuCl_2 oldattal végzett impregnálásával és ezt követő, NaOH-al végzett rögzítéssel állítottuk elő. Az előre bevont Cu katalizátort ezután Pd-oldattal impregnáltuk, amit NaOH-os rögzítés, majd redukció követett. Egy vékony Pd és Cu héjjal ellátott katalizátort kaptunk, amit ezután egy vizes KAuO_2 oldattal érintkeztettünk, hogy egy második Au héjat alakítsunk ki a hordozóanyagon. Végül is egy Pd- és Au-héj katalizátort alakítottunk ki ahol nem volt szükség Au-t rögzítő lépésre. A Pd és az Au egy vékony fém héj alakjában volt a hordozóanyag szerkezet felületén vagy annak közelében elhelyezve. Azt találtuk, hogy általában, ha Cu-t adunk egy Pd/Au katalizátorhoz, akkor a CO_2 -szelektivitás csökken.

Bár a réz jelenléte a hordozóanyagon egy olyan zónában, melyet nagyrészt fém palládium és arany borít, hozzájárul a katalizátor CO_2 -szelektivitás csökkenéshez, azt is találtuk, hogy az arany arany-aurát oldatként történő lerakása a hordozóanyagon azután, hogy a palládiumot külön leraktuk és redukáltuk, majd a kálium-aurát fém-arannyá redukálása, tovább is hozzájárulhat ehhez a CO_2 -szelektivitás csökkentéshez és hozzájárulhat az aktivitás növeléséhez is. A széndioxid szelektivitás csökkentés és katalizátor aktivitás növelés mindegyike a vinil-acetát kitermelés növekedését eredményezheti.

A katalizátor hordozóanyag különféle szabályos vagy szabálytalan alakú szemcsékből, mint gömbökből, tablettákból, hengerek-

ből, gyűrűkből áll, melyeknek méretei, mint átmérője, hossza vagy szélessége körülbelül 1-10 mm, előnyösen körülbelül 3-9 mm. A körülbelül 4-8 mm átmérőjű gömbök az előnyösek. A hordozóanyag bármilyen alkalmas porózus anyag, például szilícium-dioxid, alumínium-oxid, szilícium-dioxid-alumínium-oxid, titán-dioxid, cirkónium-oxid, szilikát, alumínium-szilikát, titanát, spinel, szilícium-karbid, szén és hasonló anyag lehet.

A hordozóanyag sűrűsége például körülbelül 1,2 g/ml, abszorpciókapacitása például körülbelül 0,3-1,5 g H₂/g hordozóanyag lehet, fajlagos térfogata például körülbelül 10-350, előnyösen körülbelül 100-200 m²/g, átlag pórusmérete például körülbelül 50-2000 Angström és pórus térfogata például körülbelül 0,1-2, előnyösen körülbelül 0,4-1,2 ml/g.

A találmány szerinti eljárásnál használt katalizátor előállításánál a hordozóanyagot először egy vízzel oldható rézsó, például vízmentes réz-kloriddal vagy réz-klorid-dihidráttal, réz-nitrát-trihidráttal, réz-acetáttal, réz-szulfáttal, réz-bromiddal vagy hasonló rézsó vizes oldatával impregnáljuk. A rézsó impregnálására a szakterületen ismert impregnálási technikák használhatók. Az impregnálás előnyös módon a „befogadó nedvesítés” módszerével történhet, amelynek során az impregnálásra felhasznált rézvegyület oldat mennyisége a hordozóanyag abszorpcióképességének körülbelül 95-100 százaléka. Az oldat koncentrációja olyan, hogy az impregnált oldat elemi réztartalma egy előre meghatározott mennyiség, például egy liter katalizátorra számítva körülbelül 0,3-0,5 g, előnyösen körülbelül 0,5-3,0 g.

A hordozóanyag vizes rézvegyület oldattal végzett impregná-

lása után a rezet „rögzítjük”, vagyis kicsapjuk vízben oldhatatlan vegyület, mint hidroxid alakjában egy megfelelő lúgos vegyülettel, például alkálifém-hidroxiddal, -szilikáttal, -boráttal, -karbonáttal vagy -bikarbonáttal, vizes oldat alakjában. Lúgos rögzítő vegyületként a nátrium- és kálium-hidroxid az előnyös. Az alkálifém mennyisége a lúgos vegyületben egy Mol, az oldható részsóban jelenlévő anionra számított körülbelül 1-2 Mol, előnyösen körülbelül 1,1-1,6 Mol. A réz rögzítése a szakterületen ismert módon történhet. A réz rögzítését azonban előnyösen a befo-gadó nedvesítés módszerével végezzük, melynek során az impreg-nált hordozóanyagot például 150°C hőmérsékleten egy órán át szá-rítjuk, olyan mennyiségű lúgos anyag oldattal érintkeztetjük, ami a hordozóanyag pórustérfogatának körülbelül 95-100 %-át te-szi ki, és körülbelül 1/2-16 órán át állni hagyjuk; vagy a roto-immerziós módszerrel, ahol az impregnált hordozóanyagot szárí-tás nélkül a lúgos oldatba mártjuk és - legalábbis a kicsapás kezdeti időszakában - forgatjuk és/vagy buktatjuk úgy, hogy a hordozóanyag szemcsék felületén vagy annak közelében a kicsapott rézvegyületnek egy vékony csíkja képződik. A forgatás és buktat-gatás például körülbelül 1-10 ford./perc sebességgel körülbelül 0,5-4 órán át végezhető. Az említett roto-immerziós módszert az USP 5,332,710 számú szabadalmi irat ismerteti, melyet itt teljes egészében hivatkozásként említünk.

A rögzített rézvegyületet tartalmazó hordozóanyag adott esetben addig mosható, míg a katalizátorban lényegében nem ma-radnak anion, például halid nyomok, azt szárítjuk például ör-vényágyas szárítóberendezésben 100°C-on egy órán át, például

200°C-on 18 órán át végzett melegítéssel kalcináljuk és például gőzfázisban redukáljuk úgy, hogy a réztartalmú hordozóanyagot gázalakú szénhidrogénnel, mint etilénnel (5 % etilént tartalmazó nitrogénnel), például 150°C-on 5 órán át érintkeztetjük vagy folyadékfázisban redukáljuk oly módon, hogy a hordozóanyagot mosás és szárítás előtt hidrazin-hidrát vizes oldatával érintkeztetjük - amiben a hidrazin 8:1 - 12:1 mólfeloslegben van a rézhez képest - szobahőmérsékleten körülbelül 0,5-3 órán át, ezután pedig a hordozóanyagot a leírt módon mossuk és szárítjuk. Bár a kívánt cél érdekében az előzőekben említett, adott esetben alkalmazott lépések egyedül vagy egymással kombinálva végezhetők a kívánt cél elérése érdekében, ezekre a lépésekre adott esetben nincs szükség, mert a rézvegyületnek a mosása, szárítása és különösen a redukálása gyakran megfelelően elvégezhető azokkal a hasonló lépésekkel, amiket azon a palládium vegyületen hajtunk végre, amellyel a réztartalmú hordozóanyagot ezután impregnáljuk, amint ezt pontosabban az alábbiakban írjuk le.

A hordozóanyagot - amely egy rögzített oldhatatlan rézvegyület-zónát, például réz-hidroxid vagy szabad rézfémeket tartalmaz valószínűleg némi oxiddal - ezután kezeljük, hogy a hordozóanyag szemcsék porózus felületére katalitikusan hatásos mennyiségű palládiumot rakjunk le olyan technikákkal, amelyek hasonlóak, mint azok, amelyeket az előzőekben a réz lerakására írtunk le. Ily módon a hordozóanyag, amelyet a leírt módon rézzel vontunk be, egy vízoldható palládium vegyület vizes oldatával impregnálható. Alkalmas vízoldható palládium vegyületek a palládium(II)-klorid, a nátrium-palládium(II)-klorid (vagyis nátrium-

-tetraklór-palládium(II), Na_2PdCl_4 , kálium-palládium(II)-klorid, palládium(II)-nitrát és palládium(II)-aszulfát. Az előnyös só az impregnálásra a nátrium-tetraklór-palládium(II), mert ennek jó a vízzoldhatósága. Az impregnálás úgy végezhető, mint ezt a réz esetében leírtuk, előnyösen a befogadó nedvesítés módszerével és az oldat koncentráció olyan, hogy a hordozóanyag által abszorbeált oldatban az elemi palládium mennyisége azonos egy előre meghatározott, megkívánt mennyiséggel. Az impregnálás olyan, hogy az például egy liter katalizátor végtermékre körülbelül 1-10 g elemi palládiumot szolgáltatson.

A hordozóanyagnak egy palládiumsó vízzoldható sójának vizes oldatával végzett impregnálása után a palládiumot rögzítjük, vagyis kicsapjuk vízben oldhatatlan vegyület, mint hidroxid formájában, például úgy, hogy azt - mint a réz esetében leírtuk - egy megfelelő lúgos vegyülettel, például alkálifém-hidroxiddal reagáltatjuk.

A rögzített palládium-vegyületet és rézvegyületet, ha azokat előzőleg nem redukáltuk, ezután redukáljuk - miután azokat először megmostuk - és a rögzített palládium-vegyületet és réz-vegyületet tartalmazó katalizátort, amennyiben azokat előzőleg nem redukáltuk, gőzfázisban etilénnel redukáljuk vagy folyadékfázisban szobahőmérsékleten vizes hidrazin-hidrát oldattal redukáljuk, amit mosás és szárítás követ, mint ezt az előzőekben, a rézzel kapcsolatban leírtuk. A rögzített palládium- és réz-vegyületek redukálása főként a szabad fémek képződését eredményezi, bár kisebb mennyiségben fémoxidok is jelen lehetnek.

Miután az előző módszerek bármelyikével előállítottuk a réz-

zel előzőleg bevont hordozóanyagra lerakott, szabad fém formájú palládiumot tartalmazó katalizátort előállítottuk, azt - előnyösen befogadó nedvesítési módszerrel - kálium-aurát vizes oldatával impregnáljuk. A katalizátort ezután megszáritjuk úgy, hogy az egy liter katalizátor késztermékre számítva például körülbelül 0,5-10 g mennyiségű elemi aranyat tartalmaz, úgy hogy a jelenlévő palládium tömegére számított arany mennyisége körülbelül 10-125 tömeg%. A kálium-aurátot ezután fém arannyá redukáljuk bármelyik olyan technika felhasználásával, amelyet az előzőekben a palládiumnak a rögzített, vagyis vízben oldhatatlan palládium vegyületnek a hordozóanyag felületén történő rögzítésével kapcsolatosan leírtunk. A kálium-aurátnak ezt a redukálását úgy végezzük, hogy nincs szükség az arany hordozóanyagon vízben oldhatatlan vegyületként történő közbenső rögzítésére és az ilyen vegyületnek a klór-mentesre mosására, mint ezt a korábbiakban réz és palládium esetében leírtuk és amint ezt palládiumot és aranyat tartalmazó vinil-acetát katalizátorok előállításánál az arany esetében szokásos módon megkívánták. A jelen találmány szerinti katalizátorok előállításának egy fontos előnye, hogy az arany rögzítésének és mosásának lépései elhagyhatók.

Bár a találmány szerinti katalizátorokat elsősorban a csupán palládiumot, aranyat és rezet, mint katalitikusan aktív fémeket tartalmazó katalizátorokkal kapcsolatosan írtuk le, ezek a katalizátorok egy vagy több, további katalitikusan aktív fémelmet is tartalmazhatnak szabad fém, oxid vagy szabad fém-oxid keverék formájában. Ha a palládiumon, aranyon és rézen kívül további fém is kívánatos a katalizátorban, akkor a hordozóanyag szokásos mó-

don egy olyan fémnek a vízoldható sójával impregnálható, amelyet ugyanabban az impregnáló oldatban oldunk fel, mint ami a vízoldható palládiumsót tartalmazza. A hordozóanyag ily módon egyidejűen impregnálható a palládium és a további fém vízoldható sóival, amelyeket ezután egyidejűen rögzítünk és redukálunk ugyanúgy, amint ezt a palládium és réz esetében írtuk le. A réz és palládiumot szabad fémek formájában, valamint egy további fémet oxid és/vagy szabad fém formájában tartalmazó katalizátort ezután kálium-auráttal impregnáljuk, amit azután arannyá, mint szabad fémmé redukálunk közben lépés közbeiktatása nélkül, mint ezt az előbbieken az aranyon kívül egyedüli réz és palládium fémekkel kapcsolatban leírtuk.

A vinyl-acetát katalizátorok gyártásának egyik problémája a nemesfémnek a megtartása volt a katalizátor hordozóanyagon. A KAuO_2 elővegyületek felhasználása módszert kínál sómentes, nagy diszperzitású fémszemcsék gyártására, ahol nincs szükség az Au-komplexek rögzítésének lépésére. Az Au-komplexeket nem rögzítő lépésnek egyik előnye a jobb arany-megtartás, mert a korábbi szakmai gyakorlat folyamán az Au-t a rögzítési/mosási lépés alatt részben kimosták a katalizátorból. Ezzel a módszerrel egy nagy aranyfém megtartású katalizátort kaptunk. A katalizátor a hordozóanyag felületén vagy annak közelében elosztatott vékony Cu-t, Pd-t és Au-t is tartalmaz.

Az előzőleg rézzel bevont hordozóanyagon szabad fém formában lerakott palládiumot és aranyat tartalmazó katalizátor adott esetben egy alkálifém-acetát, előnyösen kálium- vagy nátrium-acetát, legelőnyösebben kálium-acetát oldattal impregnálható. Szá-

ritás után a katalizátor végtermék egy liter mennyisége például körülbelül 10-70, előnyösen körülbelül 20-60 g alkálifém-acetátot tartalmazhat.

Amikor a jelen találmány szerinti katalizátor felhasználásával vinil-acetátot állítunk elő, akkor a katalizátoron egy etilént, oxigént vagy levegőt, ecetsavat és kívánt módon egy alkálifém-acetátot tartalmazó anyagáramot vezetünk át. A gázáram összetétele tág határok között változhat, figyelembevéve a robbanás-határokat. Az etilén:oxigén molarány például körülbelül 80:20-98:2 lehet, az ecetsav:etilén molarány körülbelül 2:1-1:10, előnyösen körülbelül 1:2-1:5 lehet, és a gázalakú alkálifém-acetát tartalom körülbelül 1-100 ppm lehet az alkalmazott ecetsav tömegére számítva. A gázáram más iners gázokat, mint nitrogént, széndioxidot és/vagy telített szénhidrogéneket is tartalmazhat. Az alkalmazható reakcióhőmérsékletek magas, előnyösen 150°-220°C közötti hőmérsékletek. Az alkalmazott nyomás némileg csökkentett, normál vagy megemelt, előnyösen körülbelül 20 atmoszféráig terjedő nyomás lehet.

A találmány egy alternatív kiviteli alakja szerint nátrium-mentes reagensek alkalmazhatók. Így például palládium- és káliumsó és -hidroxid kicsapó oldatok. Lásd az USP 5,693,586 számú szabadalmi iratot.

Egy további alternatíva az aktiváló vegyület és az arany-komplex egyidejű impregnálását foglalja magába. Így például a kálium-aurát és kálium-acetát egy lépésben helyezhető a hordozós Pd/Cu katalizátorra.

Egy másik lehetséges kiviteli alak olyan katalizátor előál-

lítására vonatkozik, ahol az aurátot a Cu-val bevont hordozóanyaghoz adjuk, amit a Pd-vegyületnek a hordozóanyagba történő impregnálása követ.

A következő példák tovább szemléltetik a találmányt.

1.-4. példa

Ezek a példák a találmány szerinti, szabad fémalakban különböző mennyiségű palládiumot és aranyat tartalmazó katalizátorok előállítását szemléltetik.

Az 1. példánál egy vízben oldhatatlan alakú, rézzel előre bevont és előre redukált palládium fémet tartalmazó hordozóanyagot állítottunk elő a következőképpen:

250 ml Süd Chemie cég gyártmányú, KA-160 típusú hordozóanyagot, ami 7 mm névleges átmérőjű, körülbelül 0,562 g/ml sűrűségű, körülbelül 0,583 g H₂O/g abszorbens kapacitású, körülbelül 160-175 m²/g fajlagos felületű és körülbelül 0,68 ml/g pórustérfogatú, nem módosított hordozóanyagot, először befogadó nedvesítési módszerrel 82,5 ml vizes réz-klorid oldattal impregnáltunk, ami elegendő volt ahhoz, hogy egy liter katalizátorra számítva körülbelül 1,9 g elemi rezet szolgáltatasson. Ezt a hordozóanyagot az oldatban 5 percig ráztuk, hogy biztosítsuk az oldat teljes abszorbeálását. A rezet ezután réz-hidroxid alakjában rögzítettük a hordozóanyagon úgy, hogy a kezelt hordozóanyagot roto-immersiószerűen 2,5 órán át, körülbelül 5 ford./perc sebességgel 283 ml, olyan vizes nátrium-hidroxid oldattal érintkeztettük, amit 50 tömeg/tömeg%-os NaOH/H₂O-ból állítottunk elő és ami 120 %-a volt annak a mennyiségnek, ami a réznek hidroxidjává alakításá-

hoz szükséges. Az oldatot leszivárogtattuk a kezelt hordozóanyagról, amit azután ionmentes vízzel (körülbelül 5 órán át) klorid-mentesre mostunk és éjszakán át 150°C-on, állandó nitrogén öblítés mellett szárítottunk.

A vízben oldhatatlan, réz-hidroxiddal előre bevont hordozóanyagot ezután a befogadó nedvesítési módszerrel 82,5 ml vizes nátrium-tetraklór-palládium(I), Na_2PdCl_4 oldattal impregnáltuk, ami elegendő ahhoz, hogy körülbelül 7 g elemi palládiumot szolgáltatasson egy liter katalizátorra számítva és a hordozóanyagot ráztuk, hogy biztosítsuk az oldat teljes abszorbeálását, a palládiumot hidroxidja alakjában vizes NaOH oldatba merítéssel rögzítjük, a NaOH oldatot leszivárogtatjuk és a hordozóanyagot megszáritjuk ugyanazzal a módszerrel, mint amit az előzőekben, a hordozóanyag réz-hidroxiddal történő bevonásával kapcsolatosan írtunk le. A rezet és a palládiumot ezután szabad fém alakjukra redukáltuk úgy, hogy a hordozóanyagot etilénnel (5 % etilént tartalmazó nitrogénnel) gőzfázisban, 150°C-on 5 órán át érintkeztettük, hogy olyan hordozóanyagot kapjunk, ami 1,9 g/l névleges mennyiségű rezet és 7 g/l előre redukált palládiumot tartalmaz.

A hordozóanyag arannyal történő bevonására felhasznált kálium-aurát gyártásánál először arany-hidroxidot, $\text{Au}(\text{OH})_3$ állítottunk elő úgy, hogy 300 g nátrium-tetraklór-aranyat(III), NaAuCl_4 , ami 0,20 g Au-t tartalmazott egy gramm oldatban, 200 ml ionmentes vízben oldott 73,6 g 50 tömeg/tömeg%-os NaOH/ H_2O -val kevertünk össze. Az elegyhez NaOH-felesleget adtunk, hogy a pH-t körülbelül 8-ra állítsuk be, és az oldatot kevertük és 60°C-on 3

órán át melegítettük, így egy narancssárga színű csapadékot kaptunk. A szűrés után egy narancssárga színű csapadékot kaptunk, amit ionmentes vízzel kloridmentesre mostunk és vákuum-száritó-szekrényben 50°C-on, nitrogén-áramban szárítottunk, ily módon egy narancssárga színű, szilárd $\text{Au}(\text{OH})_3$ -at kaptunk.

0,5 gramm arany-hidroxidot 35 ml vízben oldott 0,12 gramm KOH-al kevertünk össze, és az így képződött narancssárga színű szuszpenziót 82°-85°C-ra melegítettük és ezen a hőmérsékleten kevertük addig, míg minden szilárdanyag feloldódott és egy világos sárga színű kálium-aurát, KAuO_2 -oldatot kaptunk, ami körülbelül 0,4 gramm elemi aranyat tartalmazott. Ezt az oldatot 100 ml hordozóanyaghoz adtuk, ami 1,9 g/l névleges mennyiségű, előre bevont és előre redukált rezet, és 7 g/l mennyiségű előre redukált - az előzőekben leírt, etilén, mint redukálószer felhasználásával nyert - palládiumot tartalmazott. Az impregnálást körülbelül 25-30 percig végeztük. A katalizátort szárítószekrényben 100°C-on 5 órán át, N_2 -áramoltatás mellett szárítottuk. A kezelt katalizátorban lévő aranyat azután 5 % etilént tartalmazó nitrogénben 120°C-on 5 órán át redukáltuk, hogy olyan katalizátort kapjunk, ami a hordozóanyagon szabad aranyfémként literenként 4 g-ot tartalmaz.

A katalizátort végül - a befogadó nedvesítés módszerével - 33 ml vízben 4 g kálium-acetátot tartalmazó vizes oldattal impregnáltuk és örvényágyas szárítóberendezésben 100°C-on 1,5 órán át szárítottuk.

A 2. példában egy második katalizátor sarzsot állítottunk elő az 1. példa szerinti eljárással.

A 3. példában az 1. példa szerinti eljárást követtük, azzal a különbséggel, hogy az anyagok és reagensek mennyiségét arányosan úgy növeltük, hogy 6 liter olyan katalizátort kapjunk, ami ugyanolyan névleges mennyiségű rezet, palládiumot és aranyat tartalmaz, mint az 1. példa szerinti katalizátor.

A 4. példában az 1. példa szerinti eljárást követtük, azzal a különbséggel, hogy a kálium-aurát oldat készítésére felhasznált reagensek mennyiségét úgy változtattuk, hogy ez az oldat 0,4 gramm helyett 0,5 gramm elemi aranyat tartalmazott, és az így kapott katalizátor végtermék 4 g/l helyett 5 g/l névleges mennyiségű szabad arany-fémet.

Az impregnáló oldatok koncentrációinak és mennyiségének megfelelő névleges Pd, Au és Cu mennyiségek (g/l névleges mennyiség), valamint az 1.-4. példák szerinti katalizátorokon lévő aktuális Pd és Au mennyiségek analízissel meghatározott tényleges mennyiségét, valamint a megtartott fém-mennyiséget az 1. táblázat tünteti fel.

A példák szerinti katalizátoroknak megvizsgáltuk az aktivitását és szelektivitását különböző melléktermékek tekintetében, a vinil-acetátnak etilén, oxigén és ecetsav reagáltatásával végzett gyártása esetén. E célból a leírt módon előállított katalizátornak körülbelül 60 ml-ét egy rozsdamentes acél kosárban helyeztük el, ahol a hőmérsékletet termoelem segítségével mind a kosár tetején, mind alján mérni lehetett. A kosarat egy folytonosan kevert, Berty-féle, recirkuláltató típusú reaktor-tartályba helyeztük és olyan hőmérsékleten tartottuk, ami egy elektromos fűtőköpeny segítségével körülbelül 45 %-os oxigén-konverziót

biztosított. A kosáron egy körülbelül 50 normál liter (szobahőmérsékleten és nyomáson mért) etilénből, körülbelül 10 normál liter oxigénből, körülbelül 49 normál liter nitrogénből, körülbelül 50 g ecetsavból és körülbelül 4 mg kálium-acetátból álló gázkeveréket vezettünk át, körülbelül 12 atmoszféra nyomáson és a katalizátort ilyen reakciókörülmények között - a kétórás kezelést megelőzően - legalább 16 órán át öregítettük, majd a reakciót befejeztük. A termék analízisét on-line gázkromatográfiás analízissel végeztük, melyet off-line termék analízissel kombináltunk úgy, hogy a termék-áramot körülbelül 10°C-on kondenzáltuk, annak érdekében, hogy a széndioxid (CO_2), nehéz melléktermékek (HE) és etil-acetát (EtOAc) optimális értékeit kapjuk meg, amelyeket az 1. táblázatban feltüntetett mindegyik példa esetében ezeknek az anyagoknak a százalékos szelektivitásának kiszámítására használtunk fel. Az 1. táblázat a reakció relatív aktivitását, mint aktivitási tényezőt is feltünteteti, amit a következőképpen számítottunk ki számítógéppel: A számítógép-program egy sor olyan egyenletet használ fel, amelyek az aktivitási tényezőknek a katalizátor (reakció alatti) hőmérsékletével, az oxigén konverzióval, és egy sor, a vinil-acetát szintézis folyamán fellépő reakció-kinetikai paraméterrel függenek össze, amelyek a vinil-acetát szintézis folyamán fordulnak elő. Általánosabb értelemben, az aktivitási tényező fordítottan arányos azzal a hőmérséklettel, ami állandó oxigén konverzió eléréséhez szükséges.

1. Táblázat

Példa	1	2	3	4
A katalizátor fémtartalma				
Névleges mennyiség, g/l				
Pd	7	7	7	7
Au	4	4	4	5
Cu	1,9	1,9	1,9	1,9
Tényleges tömeg%/l				
Pd	1,09	1,06	1,02	1,10
Au	0,61	0,66	0,66	0,70
Cu	0,25	0,31	0,27	0,26
Visszatartott fém, %				
Pd	97	93	90	96
Au	94	100	100	86
Cu	83	100	90	86
Aktivitás	2,07	2,13	2,09	2,22
Szelektivitás				
CO ₂	7,97	7,82	8,21	8,32
HE	1,357	1,325	1,222	1,515
EtOAc	0,059	0,058	0,049	0,061

Az 1. táblázatban szereplő adatok azt mutatják, hogy a jelen találmány szerinti katalizátorok sok esetben etilén, oxigén és ecetsav reagáltatásával végzett vinil-acetát szintézisére kisebb CO₂ szelektivitással használhatók fel, mint a különféle szokásos

és/vagy kereskedelemben kapható, palládiumot és aranyat tartalmazó katalizátorok, miközben aktivitásuk nagyobb vagy azokkal egyenértékű. Ezen túlmenően, a KAuO_2 mint arany-előtermék katalizátor felhasználása jobban reprodukálható és nagyobb mennyiségű arany megtartását biztosítja.



SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Katalizátor vinil-acetát gyártására etilén, oxigén és ecetsav reagáltatásával, amely egy porózus hordozóanyagot tartalmaz, melynek pórusos felületére fém réz, palládium és arany katalitikusan hatásos mennyisége van lerakva, ahol a nevezett katalizátort a következő lépésekkel állítjuk elő: a nevezett hordozóanyagot először vízben nem oldódó réz-formával vonjuk be, az előre bevont hordozóanyagra egy vízben oldhatatlan palládium vegyületet viszünk fel, a palládium vegyületet redukáljuk, és amennyiben a vízben oldhatatlan réz-formát előzőleg nem redukáltuk, akkor azt katalitikusan hatásos mennyiségű szabad fémmé alakítjuk, a nevezett réz és palládium tartalmú hordozóanyagot kálium-aurát oldattal impregnáljuk és a kálium-aurátot katalitikusan hatásos mennyiségű fém arannyá redukáljuk.

2. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, ahol a nevezett fém rezet és palládiumot tartalmazó hordozóanyagot, amelyre a nevezett kálium-aurátot impregnáltuk, a következő lépésekkel állítjuk elő: a nevezett hordozóanyagot egy vízzel oldható rézsó vizes oldatával impregnáljuk, a nevezett rezet egy megfelelő lúgos vegyülettel végzett reagáltatás útján vízben oldhatatlan vegyületként rögzítjük, a nevezett, rézzel előre bevont hordozóanyagot egy vízzel oldható palládium-só vizes oldatával impregnáljuk, a nevezett palládiumot egy megfelelő lúgos vegyülettel végzett reagáltatás útján vízben nem oldódó vegyület alakjában rögzítjük és a hordozóanyagon lévő vízben oldhatatlan réz és palládium vegyületeket szabad fém-állapotukra redukáljuk.

3. A 2. igénypont szerinti katalizátor, ahol a nevezett vízzoldható rézsó réz-klorid és a nevezett vízzoldható palládiumsó nátrium-tetraklór-palládium(II).

4. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, ami egy liter katalizátorra számítva körülbelül 0,3-5,0 g elemi rezet tartalmaz.

5. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, amely egy liter katalizátorra számítva körülbelül 0,5-10 g elemi aranyat tartalmaz és az aranyak a palládium tömegére számított mennyisége körülbelül 10-125 tömeg%.

6. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, amely alkálifém-acetát lerakódást is tartalmaz.

7. A 6. igénypont szerinti katalizátor, ahol a nevezett alkálifém-acetát kálium-acetát, ami egy liter katalizátorra számítva körülbelül 10-70 g mennyiségben van jelen.

8. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, ahol a Pd, Cu és Au egy fém-héj eloszlást képez a katalizátor hordozóanyag felületén vagy annak közelében.

9. A 6. igénypont szerinti katalizátor, ahol az acetátot és az aurátot egy lépésben adjuk a hordozóanyaghoz.

10. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, amelyet nátrium-mentes reagensekkel állítunk elő.

11. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, ahol az aurátot a Cu-val előre bevont hordozóanyaghoz adjuk, majd a hordozóanyagot egy Pd-vegyülettel impregnáljuk.

12. Eljárás vinil-acetát gyártására szolgáló katalizátor előállítására etilén, oxigén és ecetsav reagáltatása útján, amely a következő lépésekből áll: egy porózus hordozóanyagot

13. A 12. igénypont szerinti eljárás, ahol a nevezett fém
rezet és palládiumot tartalmazó hordozóanyagot, amelyen a neve-
zett kálium-aurátot impregnáltuk, a következő lépésekkel állít-
juk elő: a nevezett hordozóanyagot vízben oldható rézsó vizes
oldatával impregnáljuk, a nevezett rezet megfelelő lúgos vegyü-
lettel végzett reakció útján vízben oldhatatlan vegyület alakjá-
ban rögzítjük, a nevezett, rézzel előre bevont hordozóanyagot
vízoldható palládiumsó vizes oldatával impregnáljuk, a nevezett
palládiumot megfelelő lúgos vegyülettel végzett reakció útján
vízben oldhatatlan vegyületként rögzítjük és a hordozóanyagon
jelenlévő vízben oldhatatlan réz és palládium vegyületeket sza-
bad fémformájukra redukáljuk.

15. A 12. igénypont szerinti eljárás, ahol a nevezett porózus hordozóanyag egy liter katalizátorra számítva körülbelül 0,3-5 g elemi rezet tartalmaz.

16. A 12. igénypont szerinti eljárás, ahol a nevezett poró-

zus hordozóanyag egy liter katalizátorra számítva körülbelül 1-10 g palládiumot és körülbelül 0,5-10 g aranyat tartalmaz, ahol az arany mennyisége a palládium tömegére számítva körülbelül 10-125 tömeg%.

17. A 12. igénypont szerinti eljárás, ahol a nevezett katalizátor alkálifém-acetát oldattal van impregnálva.

18. A 17. igénypont szerinti eljárás, ahol a nevezett alkálifém-acetát kálium-acetát, ami egy liter katalizátorra számítva körülbelül 10-70 g mennyiségben van a katalizátorra lerakva.

19. A 12. igénypont szerinti eljárás, ahol a Pd, Cu és Au egy fém-héj eloszlást képez a katalizátor hordozóanyagon.

20. A 17. igénypont szerinti eljárás, ahol az aurátot és az acetátot egy lépésben adjuk a hordozóanyaghoz.

21. A 12. igénypont szerinti eljárás, amelyet nátrium-mentes reagensekkel végzünk.

22. A 12. igénypont szerinti eljárás, ahol az aurátot egy Cu-val bevont hordozóanyaghoz adjuk, majd egy Pd-vegyülettel impregnáljuk a hordozóanyagot.

23. Eljárás vinil-acetát gyártására etilén, oxigén és ecetsav, mint reagensek reagáltatása útján, amely a következő lépésekből áll: a nevezett reagenseket egy porózus hordozóanyagot tartalmazó katalizátorral érintkeztetjük, amelynek pórusos felületére katalitikusan hatásos mennyiségű fém réz, palládium és arany van lerakva, ahol a nevezett katalizátort a következő lépésekkel állítjuk elő: a nevezett hordozóanyagot előre egy vízben oldhatatlan formájú rézzel vonjuk be, az előre bevont hordozóanyagon egy vízben oldhatatlan palládium vegyületet alakítunk

ki, a palládium vegyületet redukáljuk és amennyiben azt előzőleg nem redukáltuk, akkor a vízben oldhatatlan rézvegyületet katalitikusan hatásos mennyiségű szabad fémmé redukáljuk, a nevezett, rezet és palládiumot tartalmazó hordozóanyagot kálium-aurát oldattal impregnáljuk és a kálium-aurátot katalitikusan hatásos mennyiségű fémarannyá redukáljuk.

24. A 23. igénypont szerinti eljárás, ahol a fém rezet és palládiumot tartalmazó hordozóanyagot, amelyen a kálium-aurátot impregnáltuk, a következő lépésekkel állítjuk elő: a nevezett hordozóanyagot vízzel oldható rézsó vizes oldatával impregnáljuk, a nevezett rezet megfelelő lúgos vegyülettel végzett reakció útján vízben oldhatatlan vegyületként rögzítjük, a nevezett, rézzel előre bevont hordozóanyagot vízzel oldható palládiumsó vizes oldatával impregnáljuk, a nevezett palládiumot megfelelő lúgos vegyülettel végzett reakció útján vízben oldhatatlan vegyületként rögzítjük, és a hordozóanyagon jelenlévő vízben oldhatatlan palládium vegyületet szabad fém-formájává redukáljuk.

25. A 24. igénypont szerinti eljárás, ahol a nevezett vízzel oldható rézsó réz-klorid és a nevezett vízzel oldható palládiumsó nátrium-tetraklór-palládium(II).

26. A 23. igénypont szerinti eljárás, ahol a nevezett porózus hordozóanyag egy liter katalizátorra számítva körülbelül 0,3-5 g elemi rezet tartalmaz.

27. A 23. igénypont szerinti eljárás, ahol a nevezett katalizátor egy liter katalizátorra számítva körülbelül 1-10 g palládiumot és körülbelül 0,5-10 g aranyat tartalmaz, ahol a palládium tömegére számított arany mennyiség körülbelül 10-125 tömeg%.

28. A 23. igénypont szerinti eljárás, ahol a nevezett katalizátor alkálifém-acetát lerakódást is tartalmaz.

29. A 28. igénypont szerinti eljárás, ahol a nevezett alkálifém-acetát kálium-acetát, ami egy liter katalizátorra számítva körülbelül 10-70 g mennyiségben van lerakva.

30. A 23. igénypont szerinti eljárás, ahol a Pd, Cu és Au egy fém-héj eloszlást képez a katalizátor hordozóanyag felületén vagy annak közelében.

31. A 23. igénypont szerinti eljárás, ahol nátrium-mentes reagenseket használunk.

32. A 28. igénypont szerinti eljárás, ahol az acetát és aurát oldatokat egyszerre adjuk a Pd/Cu katalizátorhoz.

33. A 23. igénypont szerinti eljárás, ahol az aurátot a Cu-val bevont hordozóanyaghoz adjuk és a Pd-vegyülettel ezután impregnáljuk a hordozóanyagot.

Nics Lóránd

Pócs

2001. évi 12.

A meghatalmazott:

Derzi Katalin
szabadalmi ügyvivő
az S.M.B. & K. Nemzetközi
Szabadalmi Iroda tagja
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-323