

P0302051

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

9780

Eljárás szénhidrogének epoxidálására

A2 ✓

Kivonat

A találmány tárgya eljárás szénhidrogének epoxidálására oxigénnel oly módon, hogy az eljárást Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, In, Tl, Mn és Ce közül megválasztva legalább két fémet tartalmazó keverék jelenlétében végezzük, ahol a keverék legfeljebb 200 m²/g BET felületű hordozóra van felvive.

A találmány kiterjed a fenti keverék katalizátorként történő alkalmazására.

2003.07.07.

♠

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

A2

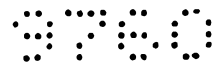
Eljárás szénhidrogének epoxidálására

A találmány tárgya eljárás szénhidrogének epoxidálására.

A találmány tárgya közelebbről eljárás szénhidrogének epoxidálására oxigénnel, oly módon, hogy az eljárást Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, In, Tl, Mn és Ce közül megválasztva legalább két fémet tartalmazó keverék jelenlétében végezzük, ahol a keverék legfeljebb $200 \text{ m}^2/\text{g}$ BET felületű hordozóra van felvive.

A találmány tárgya továbbá Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, In, Tl, Mn és Ce közül megválasztott legalább két fémet tartalmazó keverék alkalmazása, legfeljebb $200 \text{ m}^2/\text{g}$ BET felületű hordozóra felvive, szénhidrogének epoxidálására.

Az epoxidok fontos kiindulási anyagok a poliuretán iparban. Ezek előállítására egy sor eljárás ismert, amelyek részben ipari méretekben is megvalósíthatók. Az etilénoxidok ipari előállításához jelenleg az etén levegővel, illetve molekuláris oxigént tartalmazó gázzal



történő közvetlen oxidálását alkalmazzák, ezüst tartalmú katalizátorok jelenlétében (EP 933130 számú irat). Hosszabb szénláncú epoxidok előállításához ipari méretekben általában hidrogénperoxidot vagy hipokloritot alkalmaznak oxidálószerként folyadék fázisban. Az EP 930308 számú irat például katalizátorként ioncserélt titánszilikalit alkalmazását ismerteti a fenti két oxidálószerrel.

Az oxidációs katalizátorok egy másik csoportját ismerteti az US 5623090 számú irat, mely katalizátorok lehetővé teszik a propén gázfázisú oxidálását a megfelelő epoxiddá. Ennek során katalizátorként anatózra felvitt aranyat alkalmaznak, oxidálószerként pedig oxigént használnak, amit hidrogén jelenlétében alkalmaznak. A rendszer kiváló szelektivitással (95% fölött) rendelkezik a propén oxidálása vonatkozásában. Hátrányos az alacsony kitermelés, és a katalizátor dezaktiválódása.

Az ezüst és arany mellett a propén és más alkének gázfázisú közvetlen és szelektív oxidálására alkalmas más aktív komponens az irodalomból nem ismert.

Az US 3,644,510 számú irat ecetsav előállítását ismerteti Al_2O_3 hordozóra felvitt Ir-kontakt katalizátor alkalmazásával. A hosszabb szénláncú olefinekből a kettős kötés helyzetétől függően ketonok vagy zsírsavak keletkeznek (US 3,644,511 számú irat). Hordozós katalizátor formájában Rh (US 3,632,833 számú irat) vagy Au (US 3,725,482) alkalmazása esetén a fő termék akrolein.

Az eddig ismertett katalizátorok nem biztosítanak megfelelő eredményeket a propén közvetlen oxidálása során az aktivitás vagy szelektivitás vonatkozásában, ezért az ismert ezüst és aranytartalmú katalizátorok mellett más hatékony komponensek kidolgozására van szükség. Ennek során fontos feltétel, hogy az oxidáció ne legyen teljes, és ne menjen tovább a megfelelő sav vagy aldehid, illetve keton kialakulásáig, vagy széndioxid szintjéig.

A IUPAC 1986 szerinti periódusos rendszer 8-11. csoportjába tartozó fémek keveréke az irodalomból ismert. Így például, Cu/Ru-keverék alkalmazása különböző hordozón alkánok hidrogénezésére vagy aromások hidrogénezésére ismert (Allan J. Hong és munkatársai: J. Phys. Chem. 91, 2665-2671 (1987)).

R.S. Drago és munkatársai: JACS, 107, 2898-2901 (1985) terminális olefinek oxidálását ismerteti oxigénnel, a megfelelő ketonig, hordozó nélküli Rh(III)/Cu(II) katalizátor alkalmazásával folyadék fázisban. Epoxidok előállítását nem említik.

T. Inui és munkatársai: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 74, 2490-500 (1978) propén oxidálását ismerteti akroleinné Cu-katalizátoron, amit Au, Rh, Ag vagy ezek keveréke felhasználásával módosítanak. Epoxidok előállítását nem említi.

Hordozóra felvitt Au és Ru keveréke az irodalomból szintén ismert. A hordozó lehet szén (US 5,447,896 és US 5,629,462 számú irat), MgO (J.M. Cowley és munkatársai: J. Catal. 108, 109-207 (1987)), SiO₂ (Datye

és munkatársai: Int. Congress Catal. Proc. 8, 4, IV587-IV598 (1985)) vagy Al_2O_3 (M. Viniegra és munkatársai: React. Kinet. Catal. Lett. 28, 389-394 (1985)).

Propénoxid előállítását vagy a katalizátorok alkének közvetlen oxidálására történő alkalmazását ezeknél a fémkombinációknál sem említik. Az Au és Cu keverékét SiO_2 hordozón Sinfelt és munkatársai már 1976-ban felhasználták propén, izobutén, 1-butén és toluol részleges oxidálására (US 3,989,764 számú irat). Ennek során akrolein, metakrolein, metilénaceton és benzol keletkezik. Propénoxid képződését nem említik. Hasonló eljárást ismertet Ikeda és munkatársai: Sekiyu Gakkaishi, 10, 119-123 (1967) (HCA 68:113989 referátum). Propénből ennek során gáz fázisban akroleint állítanak elő. A Cu/Au katalizátor hordozója porcelán.

Meglepő módon azt találtuk, hogy különböző fémek keverékével propénoxid állítható elő propén oxigénnel vagy levegővel végzett közvetlen oxidálásával. Ez a felismerés ezért is meglepő, mivel az irodalom szerint az oxidáció nem áll meg az epoxid szintjén, hanem továbbmegy a megfelelő sav, keton vagy aldehid kialakulásáig.

A találmány tárgya tehát eljárás szénhidrogének epoxidálására oxigénnel oly módon, hogy az eljárást Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, In, Tl, Mn és Ce közül megválasztva legalább két elemet tartalmazó keverék jelenlétében végezzük, ahol a keverék legfeljebb $200 \text{ m}^2/\text{g}$ BET felületű hordozóra van felvive.

A szénhidrogén értelmezése kiterjed a telített vagy telítetlen szénhidrogénekre, így olefinekre vagy alkánokra, amelyek adott esetben heteroatomot, így N, O, P, S vagy halogénatom közül megválasztott heteroatomot tartalmaznak. Az oxidálható szerves komponens lehet aciklusos, monociklusos, biciklusos vagy policiklusos, valamint monoolefines, diolefines vagy poliolefines. A két vagy több kettős kötést tartalmazó szerves komponenseknél a kettős kötések állhatnak konjugált vagy nem konjugált formában. Az oxidáláshoz előnyösek az olyan szénhidrogének, amelyeknél a képzett oxidációs terméknek a reakcióhőmérsékleten mutatott parciális nyomása elegendően alacsony a terméknek a katalizátortól történő folyamatos eltávolításához.

A szénhidrogénre előnyös példaként említhetők a 2-20 szénatomos, előnyösen 3-10 szénatomos telítetlen vagy telített szénhidrogének, így propén, propán, izobután, izobutilén, 1-butén, 2-butén, cisz-2-butén, transz-2-butén, 1,3-butadién, pentén, pentán, 1-hexén, 1-hexán, hexadién, ciklohexén és benzol.

Az oxigén a legkülönbözőbb formákban alkalmazható, amire példaként említhető a molekuláris oxigén, levegő és nitrogénoxid. Előnyös a molekuláris oxigén.

Keverékként előnyösen alkalmazható a Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, In, Tl, Mn és Ce csoportból megválasztott fémek binér vagy ternér keveréke, ahol az egyes fémek mennyisége 0-100 tömeg% és együttes mennyiségük 100 tömeg%.

Előnyösek a következő keverékek: CuRu, TiMn, CuRh, IrRu, AuRu, MnCu, RuIr valamint CuRuPd, CuRuIn, CuRuTi, CuRuMn, CuRuAu, CuRuIr, CuRuCe, MnCuIn, MnCuAu, MnCuCe, MnTiCu, MnTiAu, MnTiIn, MnTiPd, MnTiRh, MnTiPt.

Hordozóként alkalmazható például Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 és TiO_2 közül megválasztott hordozó, melynek BET felülete legfeljebb $200 \text{ m}^2/\text{g}$, előnyösen legfeljebb $100 \text{ m}^2/\text{g}$, különösen előnyösen legfeljebb $10 \text{ m}^2/\text{g}$, ezen belül elsősorban legfeljebb $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

A porozitás előnyösen 20-60%, különösen előnyösen 30-50%.

A hordozó szemcsemérete a gázfázisú oxidálás eljárási körülményeihez igazodik, értéke általában a reaktorátmérő $1/10$ - $1/20$ értéke.

A fajlagos felületet Brunauer, Emmet és Teller: J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938) szerint határozzuk meg, a porozitást higany porozimetriával és a hordozó felületén található fémrészecskék szemcseméretét elektronmikroszkóppal határozzuk meg.

A fémkoncentráció a hordozón általában 0,001-50 tömeg%, előnyösen 0,001-20 tömeg%, különösen előnyösen 0,01-5 tömeg%.

Az fémrészecskék kialakítása a hordozón nem korlátozódik meghatározott módszerekre. Az ilyen eljárásokra példaként említhető a leválasztás-kicsapás (deposition-precipitation) (például EP 709360 számú irat a 3. oldal 38. sorától), oldattal történő impregnálás, kezdeti nedvesítés (incipient wetness), kolloid eljárás,

szórás, kémiai gőz ülepítés (az angol chemical vapor deposition alapján rövidítve CVD) és fizikai gőz ülepítés (az angol physical vapor deposition alapján rövidítve PVD).

A kezdeti nedvesítés megvalósítása során a fémek oldható vegyületeit tartalmazó oldatot adunk a hordozóanyaghoz, ahol a hordozóra felvitt oldat térfogata kisebb vagy azonos a hordozó pórustérfogatával. Ennek következtében a hordozó makroszkopikusan száraz marad. Az eljáráshoz oldószerként bármely olyan oldószer felhasználható, amelyben a fémek vegyületei oldódnak, így víz, alkohol, (korona)éter, észter, keton, halogénezett szénhidrogén és hasonló.

Előnyösen úgy járunk el, hogy a hordozót a fémek ionjait tartalmazó oldattal itatjuk át, majd szárítjuk, kalcináljuk és redukáljuk. Az oldat ezen kívül szakember számára ismert további komponenseket tartalmazhat, amelyek fokozzák a fémek sóinak oldékonyságát és/vagy megváltoztatják a fémek redoxpotenciálját és/vagy a pH értéket. Az ilyen komponensekre példaként említhetők az ammónia, az aminok, diaminok, hidroxiaminok és savak, így HCl, HNO₃, H₂SO₄ és H₃PO₄.

1. Az átítatás megvalósítható például kezdeti nedvesítéssel, de nem korlátozódik erre a megoldásra. A kezdeti nedvesítés a következő lépéseket tartalmazhatja:

- egyszeri bevonás egy fémmel és/vagy többszöri bevonás egy másik fémmel,

- egyszeri bevonás a fémek egy részével vagy az összes fémmel egy lépésben,
 - többszöri bevonás több fémmel egy lépésben vagy egymás után több lépésben,
 - többszöri bevonás több fémmel felváltva egy vagy több lépésben.
2. Az 1. szerint előállított aktív komponenseket tartalmazó hordozót mintegy 40-200 °C közötti hőmérsékleten és légköri nyomáson vagy csökkentett nyomáson szárítjuk. Légköri nyomás alkalmazása esetén dolgozhatunk levegő atmoszférán vagy inert gáz atmoszférán (például Ar, N₂, He és hasonló). A szárítás időtartama általában 2-24 óra, előnyösen 4-8 óra.
 3. A 2. szerint előállított előkatalizátort inert gázt és emellett, vagy kizárólag oxigént tartalmazó atmoszférában kalcináljuk. A gázáram oxigéntartalma előnyösen 0-21 térfogat%, különösen előnyösen 5-15 térfogat%. A kalcinálás hőmérséklete függ az fémkeveréktől, értéke általában 400-600 °C, előnyösen 450-550 °C, különösen előnyösen 500 °C.
 4. A 2. és/vagy 3. szerint előállított előkatalizátort megemelt hőmérsékleten hidrogént tartalmazó nitrogén atmoszférában redukáljuk. A hidrogén mennyisége 0-100 térfogat%, előnyösen 0-25 térfogat%, különösen előnyösen 5 térfogat%. A redukció hőmérséklete az alkalmazott fémkeveréktől függ, értéke általában 100-600 °C.



Bizonyos esetekben előnyös továbbá, ha az elemkeverékhez szokásos promotert vagy moderátort, így alkáliföldfém és/vagy alkálifém iont, előnyösen hidroxid, karbonát, nitrát vagy klorid formájában, vagy egy vagy több alkáliföldfémét és/vagy alkálifémét és/vagy ezüstöt keverünk. Ilyen megoldásokat ismertet az EP 0933130 számú irat a 4. oldal 39. sorától.

Az epoxidálási eljárást általában az alábbi körülmények között végezzük, amikor is előnyösen gázfázisban dolgozunk:

Az alkalmazott szénhidrogén moláris mennyisége a szénhidrogén, oxigén és adott esetben hígítógáz együttes molszámára vonatkoztatva, valamint az egyes komponensek relatív mólaránya széles határok között változtatható, és általában a szénhidrogén/oxigén elegy robbanáshatárától függ. Általában a robbanáshatár fölött vagy alatt dolgozunk.

A szénhidrogén mennyisége az oxigénben általában ≤ 2 mol% vagy ≥ 78 mol% (a szénhidrogén és az oxigén együttes molszámára vonatkoztatva). A szénhidrogén-tartalom előnyösen 0,5-2 mol%, az alsó robbanási határ alatt dolgozva, és 78-99 mol% a felső robbanási határ fölött dolgozva. A szénhidrogén-tartalom különösen előnyösen 1-2 mol%, illetve 78-90 mol%. A szénhidrogént előnyösen feleslegben alkalmazzuk az oxigénre vonatkoztatva (moláris alapon).

Az oxigén moláris mennyisége a szénhidrogén, oxigén és hígítógáz együttes molszámára vonatkoztatva széles határok között változtatható. Az oxigént elő-

nyösen a sztöchiometrikusnál kisebb mennyiségben alkalmazzuk a szénhidrogénre vonatkoztatva. Az oxigén mennyisége általában 1-21 mol%, különösen előnyösen 5-21 mol% a szénhidrogén és az oxigén együttes molszámára vonatkoztatva.

A szénhidrogénhez és az oxigénhez adott esetben hígítógáz adagolható, amire példaként említhető a nitrogén, hélium, argon, metán, széndioxid, szénmonoxid és más hasonló, túlnyomórészt inert módon viselkedő gáz. Alkalmazható az ismertetett inert komponensek elegye is. Az inert komponens alkalmazása az exoterm oxidációs reakció során felszabaduló hő eltávolítására alkalmas, és biztonságtechnikai okokból előnyös. Ebben az esetben a kiindulási gázelegy fent ismertetett összetétele a robbanási határon belül is alkalmazható, vagyis a szénhidrogén és az oxigén relatív aránya 0,5:99,5-99,5:0,5 mol% is lehet.

A szénhidrogén és a katalizátor érintkeztetési ideje általában 5-60 másodperc.

Az eljárást általában 120-300 °C, előnyösen 180-250 °C hőmérsékleten végezzük.

Az eljárást közelebbről az alábbi példákkal mutatjuk be anélkül, hogy az oltalmi kör a példákra korlátozódna.

1. példa

PO előállítására alkalmazható aktív katalizátor előállításához 77,6 mg réznitrátot és 3,59 g mintegy 14 tömeg% ruténiumnitrozilnitrát oldatot 2 ml vízben oldunk, és az oldatot mintegy 10 g Al_2O_3 hordozóhoz



adjuk, és hagyjuk az oldatot felszívni. Az így kapott szilárd anyagot 4 órán keresztül 100 °C hőmérsékleten vákuum szekrényben mintegy 2000 Pa (15 Hgmm) nyomáson szárítjuk.

A kapott előkatalizátort ezután 12 órán keresztül 500 °C hőmérsékleten 10 térfogat% H₂/N₂ elegyben 60 l/h áramlási sebességen redukáljuk. A redukció után 10 g katalizátort folyamatosan üzemelő szilárdágyas reaktorban mintegy 20 másodperc tartózkodási idő mellett 79 térfogat% propént és 21 térfogat% oxigént tartalmazó gázeleggyel vizsgáljuk. 217 °C belső hőmérsékleten az elvezetett gázáramban 680 ppm PO-tartalom mutatható ki.

2. példa

PO előállítására alkalmazható aktív katalizátor előállításához 77,6 mg réznitrátot 5-6 ml vízben oldunk, és az oldatot mintegy 10 g Al₂O₃ hordozóval felszívjuk. A kapott szilárd anyagot 4 órán keresztül 100 °C hőmérsékleten és mintegy 2000 Pa (15 Hgmm) nyomáson vákuumszekrényben szárítjuk. Azonos módon, hatszor egymás után mintegy 1,5 tömeg% Ru-t tartalmazó ruténiumnitrozilnitrát oldatot viszünk fel a hordozó szívóképességének megfelelően. Az egyes felviteli lépések között egyenként 4 órás szárítási lépést végzünk a fent ismertetet módon.

Végül a kapott előkatalizátort 12 órán keresztül 500 °C hőmérsékleten 10 térfogat% H₂/N₂ gázelegyben 60 l/h áramlási sebességen redukáljuk.

A redukció után 10 g katalizátort folyamatosan üzemelő szilárdágyas reaktorban mintegy 20 másodperc tartózkodási idő mellett 79 térfogat% propént és 21 térfogat% oxigént tartalmazó gázeleggyel vizsgálunk. 200 °C belső hőmérséklet mellett a távozó gázelegy PO-tartalma mintegy 300 ppm.

3. példa

PO előállítására alkalmazható aktív katalizátor előállításához 77,6 mg réznitrátot 5-6 ml vízben oldunk, és az oldatot mintegy 10 g Al_2O_3 hordozóval felszívatjuk. A kapott szilárd anyagot 12 órán keresztül 60 °C hőmérsékleten és mintegy 2000 Pa (15 Hgmm) nyomáson vákuumszekrényben szárítjuk. Azonos módon 2,5 mg mennyiségben mintegy 20 tömeg% Ru-t tartalmazó ruténiumnitrozilnitrát oldatot viszünk fel és az 1. példában ismertetett módon szárítjuk.

A kapott előkatalizátort végül mintegy 12 órán keresztül 500 °C hőmérsékleten 10 térfogat% H_2/N_2 gázeleggyel 60 l/h áramlási sebességgel redukáljuk.

A redukció után 10 g katalizátort folyamatosan üzemelő szilárdágyas reaktorban mintegy 20 másodperc tartózkodási idő mellett 79 térfogat% propént és 21 térfogat% oxigént tartalmazó gázeleggyel vizsgálunk. 200 °C belső hőmérséklet mellett az elvezetett gázelegy PO-tartalma 280 ppm.

4. példa

PO előállítására alkalmazható aktív katalizátor előállításához 7,4g 10 tömeg% ródiumnitrát oldatot mintegy 10 g Al_2O_3 hordozóval felszívatunk. A kapott szilárd anyagot 4 órán keresztül $100\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten és mintegy 2000 Pa (15 Hgmm) nyomáson vákuumszekrényben szárítjuk. Azonos módon 1,3 g mintegy 20 tömeg% Ru-t tartalmazó ruténiumnitrozilnitrát oldatot viszünk fel és 12 órán keresztül az ismertetett módon vákuumszekrényben szárítjuk.

A kapott előkatalizátort 4 órán keresztül $500\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten 10 térfogat% H_2/N_2 gázeleggyel 60 l/h áramlási sebességgel redukáljuk.

A redukció után 1 g katalizátort folyamatosan üzemelő szilárdágyas reaktorban mintegy 20 másodperc tartózkodási idő mellett 79 térfogat% propént és 21 térfogat% oxigént tartalmazó gázeleggyel vizsgálunk. Mintegy $199\text{ }^\circ\text{C}$ belső hőmérséklet mellett az elvezetett gázelegy PO-tartalma 360 ppm.

5. példa

PO előállítására alkalmazható aktív katalizátor előállításához 343 mg talliumnitrátot 5 g vízben oldunk, és az oldatot mintegy 10 g Al_2O_3 hordozóval állandó mozgítás közben felszívatjuk. A kapott szilárd anyagot 4 órán keresztül $100\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten és mintegy 2000 Pa (15 Hgmm) nyomáson vákuumszekrényben szárítjuk. Azonos módon 776 mg réz(II)nitrát 5 g vízben felvett oldatát visszük fel, és egy éjszakán keresztül $100\text{ }^\circ\text{C}$

hőmérsékleten és mintegy 2000 Pa (15 Hgmm) nyomáson vákuumszekrényben szárítjuk.

A kapott katalizátort 12 órán keresztül 500 °C hőmérsékleten 10 térfogat% H₂/N₂ gázelegyen 60 l/h áramlási sebességgel redukáljuk.

A redukció után 1 g katalizátort folyamatosan üzemelő szilárdágyas reaktorban mintegy 20 másodperc tartózkodási idő mellett 79 térfogat% propént és 21 térfogat% oxigént tartalmazó gázeleggyel vizsgálunk. 228 °C belső hőmérséklet mellett az elvezetett gázeleggy PO-tartalma 380 ppm.

6. példa

2,5 g 20 tömeg% ruténiumnitrozilnitrát oldatot 3 g vízben oldunk, és az oldatot mintegy 10 g Al₂O₃ hordozón állandó mozgás közben felszívjuk. A kapott szilárd anyagot 4 órán keresztül 100 °C hőmérsékleten és mintegy 2000 Pa (15 Hgmm) nyomáson vákuumszekrényben szárítjuk. Azonos módon 109 mg 24 tömeg% hexaklóriridiumsav oldatból és 4,5 g vízből előállított oldatot viszünk fel, és egy éjszakán keresztül 100 °C hőmérsékleten és mintegy 2000 Pa (15 Hgmm) nyomáson vákuumszekrényben szárítjuk.

A kapott előkatalizátort 12 órán keresztül 500 °C hőmérsékleten 10 térfogat% H₂/N₂ gázeleggyel 60 l/h áramlási sebességgel redukáljuk.

A redukció után 1 g katalizátort folyamatosan üzemelő szilárdágyas reaktorban mintegy 20 másodperc tartózkodási idő mellett 79 térfogat% propént és 21

térfogat% oxigént tartalmazó gázeleggyel vizsgálunk. 208 °C belső hőmérséklet mellett az elvezetett gázeleggy PO-tartalma 540 ppm.

7. példa

343 mg talliumnitrátot 5 g vízben oldunk, és az oldatot 10 g Al_2O_3 hordozón állandó mozgás közben felszívjuk. A kapott szilárd anyagot 4 órán keresztül 100 °C hőmérsékleten és mintegy 2000 Pa (15 Hgmm) nyomáson vákuumszekrényben szárítjuk. Azonos módon 1,3 g 20 tömeg% ruténiumnitrozilnitrát oldatból és 4 g vízből előállított oldatot szivatunk fel, és egy éjszakán keresztül 100 °C hőmérsékleten és mintegy 2000 Pa (15 Hgmm) nyomáson vákuumszekrényben szárítjuk.

A kapott előkatalizátort 12 órán keresztül 500 °C hőmérsékleten 10 térfogat% H_2/N_2 gázeleggyel 60 l/h áramlási sebességgel redukáljuk.

A redukció után 1 g katalizátort folyamatosan üzemelő szilárdágyas reaktorban mintegy 20 másodperc tartózkodási idő mellett 79 térfogat% propént és 21 térfogat% oxigént tartalmazó gázeleggyel vizsgálunk. 211 °C belső hőmérséklet mellett az elvezetett gázeleggy PO-tartalma 390 ppm.

8. példa

17,86 g réznitrátot 103 g vízben oldunk, és az oldatot mintegy 10 g Al_2O_3 hordozón állandó mozgás közben felszívjuk. A kapott szilárd anyagot 4 órán keresztül 100 °C hőmérsékleten és mintegy 2000 Pa (15

Hgmm) nyomáson vákuumszekrényben szárítjuk. Azonos módon 43,52 g 14 tömeg% ruténiumnitrozilnitrát oldatból és 71 g vízből előállított oldatot szivatunk fel, és egy éjszakán keresztül 100 °C hőmérsékleten és mintegy 2000 Pa (15 Hgmm) nyomáson vákuumszekrényben szárítjuk.

A kapott előkatalizátort 4 órán keresztül 500 °C hőmérsékleten 10 térfogat% H₂/N₂ gázeleggyel 60 l/h áramlási sebességgel redukáljuk.

Ezután 5 g kapott szilárd anyagra 6 mg palládiumnitrát 2,25 g vízben felvett oldatát visszük fel, és egy éjszakán keresztül 100% hőmérsékleten vákuumszekrényben szárítjuk.

A kapott előkatalizátort 8 órán keresztül 500 °C hőmérsékleten 10 térfogat% H₂/N₂ gázeleggyel 60 l/n áramlási sebességgel redukáljuk.

A redukció után 1 g katalizátort folyamatosan üzemelő szilárdágyas reaktorban mintegy 20 másodperc tartózkodási idő mellett 79 térfogat% propént és 21 térfogat% oxigént tartalmazó gázeleggyel vizsgálunk. 220 °C belső hőmérséklet mellett az elvezetett gázelegy PO-tartalma mintegy 745 ppm.

9. példa

27,6 g mangánnitrátot 103,5 g vízben oldunk, és az oldatot 230 g Al₂O₃ hordozón állandó mozgás közben felszívjuk. A kapott szilárd anyagot 4 órán keresztül 100 °C hőmérsékleten és mintegy 2000 Pa (15 Hgmm) nyomáson vákuumszekrényben szárítjuk.

1,9 g vasnitrátot 3,5 ml vízben oldunk, az oldatot a fent előállított szilárd anyaggal teljesen felszívátjuk, és egy éjszakán keresztül 100 °C hőmérsékleten és mintegy 2000 Pa (15 Hgmm) nyomáson vákuumszekrényben szárítjuk.

A kapott előkatalizátort 4 órán keresztül 500 °C hőmérsékleten 10 térfogat% H₂/N₂ gázeleggyel 60 l/h áramlási sebességgel redukáljuk.

Ezután 5 g kapott szilárd anyagra 259 mg réznitrát 2,25 g vízben felvett oldatát visszük fel és egy éjszakán keresztül 100 °C hőmérsékleten vákuumszekrényben szárítjuk.

A kapott előkatalizátort 8 órán keresztül 500 °C hőmérsékleten 10 térfogat% H₂/N₂ gázeleggyel 60 l/h áramlási sebességgel redukáljuk.

A redukció után mintegy 1 g katalizátort folyamatosan üzemelő szilárdágyas reaktorban mintegy 20 másodperc tartózkodási idő mellett 79 térfogat% propént és 21 térfogat% oxigént tartalmazó gázeleggyel vizsgálunk. 240 °C belső hőmérséklet mellett az elvezetett gázeleggy PO-tartalma 1984 ppm.

10. példa

2,76 g mangánnitrátot 103,5 g vízben oldunk, és az oldatot mintegy 230 g Al₂O₃ hordozón állandó mozgás közben felszívátjuk. A kapott szilárd anyagot 4 órán keresztül 100 °C hőmérsékleten és mintegy 2000 Pa (15 Hgmm) nyomáson vákuumszekrényben szárítjuk. Azonos módon 33,92 réznitrát 95 g vízben felvett oldatát

szívátjuk fel, és egy éjszakán keresztül 100 °C hőmérsékleten és mintegy 2000 Pa (15 Hgmm) nyomáson vákuumszekrényben szárítjuk.

A kapott előkatalizátort 12 órán keresztül 500 °C hőmérsékleten 10 térfogat% H₂/N₂ gázeleggyel 60 l/h áramlási sebességgel redukáljuk.

Ezután 5 g kapott szilárd anyagra 6 mg 43,5 tömeg% tetraklór-arany oldatból és 2,25 g vízből előállított oldatot viszünk fel, és egy éjszakán keresztül 100 °C hőmérsékleten vákuumszekrényben szárítjuk.

A kapott előkatalizátort 8 órán keresztül 500 °C hőmérsékleten 10 térfogat% H₂/N₂ gázeleggyel 60 l/h áramlási sebességgel redukáljuk.

A redukció után 1 g katalizátort folyamatosan üzemelő szilárdágyas reaktorban mintegy 20 másodperc tartózkodási idő mellett 79 térfogat% propént és 21 térfogat% oxigént tartalmazó gázeleggyel vizsgálunk. 230 °C belső hőmérséklet mellett az elvezetett gázelegy PO-tartalma 982 ppm.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás szénhidrogének epoxidálására oxigénnel, **azzal jellemezve, hogy** az eljárást Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, In, Tl, Mn és Ce közül megválasztva legalább két fémet tartalmazó keverék jelenlétében végezzük, ahol a keverék legfeljebb 200 m²/g BET felületű hordozóra van felvive.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** a hordozó BET felület legfeljebb 100 m²/g.
3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** a hordozó Al₂O₃.
4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** a szénhidrogén propén és/vagy butén.
5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** CuRu, TlMn, CuRh, IrRu, AuRu, MnCu, RuIr valamint CuRuPd, CuRuIn, CuRuTl, CuRuMn, CuRuAu, CuRuIr, CuRuCe, MnCuIn, MnCuAu, MnCuCe, MnTlCu, MnTlAu, MnTlIn, MnTlPd, MnTlRh, MnTlPt közül megválasztott egy vagy több fém keveréket alkalmazunk.
6. Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, In, Tl, Mn és Ce közül megválasztott legalább két fémet tartalmazó

keverék alkalmazása legfeljebb 200 m²/g BET felületű hordozóra felvive, katalizátorként szénhidrogének epoxidálására.

7. A 6. igénypont szerinti alkalmazás, ahol a fém keverék CuRu, TiMn, CuRh, IrRu, AuRu, MnCu, RuIr valamint CuRuPd, CuRuIn, CuRuTi, CuRuMn, CuRuAu, CuRuIr, CuRuCe, MnCuIn, MnCuAu, MnCuCe, MnTiCu, MnTiAu, MnTiIn, MnTiPd, MnTiRh, MnTiPt.

2003.07.07.

§

A meghatalmazott:

DANUBIA

Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.


Schläfer László

szabadalmi ügyvivő