

P0300554 .

KÖZZETETELI
PÉLDANY



Eljárás olefinek epoxidálására aranytartalmú katalizátorok
alkalmazásával, a katalizátor és eljárás annak előállítására

A2

KIVONAT

A találmány tárgy^a eljárás olefinek epoxidálására molekuláris oxigén és hidrogén alkalmazásával, ahol az eljárás során egy olyan vegyületet alkalmaznak katalizátorként, amely aranyat tartalmaz, előnyösen nanométer nagyságrendben egy hordozó anyagon, ahol a hordozó anyag egy vagy több elemet tartalmaz a szkandium, ittrium, lantanida elemek, cirkónium, hafnium, vanádium, nióbbium, tantál, króm, molibdén és/vagy volfrám közül választva és lényegében titánmentes.

A találmány további tárgya vegyület, ami aranyat tartalmaz, előnyösen nanométer nagyságrendben, egy hordozó anyagon, ahol a hordozó anyag egy vagy több elemet tartalmaz a szkandium, ittrium, lantanida elemek, cirkónium, hafnium, vanádium, nióbbium, tantál, króm, molibdén és/vagy volfrám közül választva és lényegében titánmentes.

A találmány ~~jezen~~ túlmenően eljárást is szolgáltat a vegyület előállítására, ahol az eljárás során nanométer nagyságrendű aranyrészecskéket választanak le egy hordozó anyagra, ahol a hordozó anyag egy vagy több elemet tartalmaz a szkandium, ittrium, lantanida elemek, cirkónium, hafnium, vanádium, nióbbium, tantál, króm, molibdén és/vagy volfrám csoportja közül választva és lényegében titánmentes.

2003. 04. 11.
DS.



**Eljárás olefinek epoxidálására aranytartalmú katalizátorok
alkalmazásával, a katalizátor és eljárás annak előállítására**

A2

Az olefinek epoxidokká való, molekuláris oxigén alkalmazásával megvalósított közvetlen, gázfázisú részleges oxidációját hosszú ideje az egyik legfontosabb reakciónak tartják a katalitikus eljárások körében. Az epoxidok poliuretán-iparban betöltött fontossága miatt számos kísérletet hajtottak végre epoxidok előállítására különböző eljárásokkal, amelyek közül néhányat az iparban alkalmaznak. Olefinekből olyan epoxidok előállítására, amelyek több, mint két szénatomot tartalmaznak, a legtöbb előállítási eljárás során hidrogén-peroxidot vagy klórhidrint alkalmaznak mint oxidálószer. Az EP-A1-0 930 308 számú közzétételi iratban például ioncserélt titán-szilikát alkalmazását írják le epoxidok előállítására, hidrogén-peroxid, vagy klórhidrin mint oxidálószer jelenlétében. A legutóbbi, US-A-5,623,090 számú közzétételi iratban olyan anyagok új osztályát írják le, amelyek epoxidok, például propilén-oxid közvetlen előállítását biztosítják közvetlenül a propilén olefinből molekuláris oxigént alkalmazva, hidrogén együttes jelenlétében. A találmány oltalmi körét képezi az, hogy ha aranyat választunk le titánra, különösen anatóz titán-dioxidra, a propilén közvetlen, gázfázisú részleges oxidációja propilén-oxidot adva megy végbe.

Bár az arany/titán-oxid rendszer még messze van az ipari méretű gyártástól, és kis reakciótermelést mutat, a nagyobb szelektivitás az, ami az aranyat megkülönbözteti a már korábban ismert találmányoktól a három vagy több szénatomszámú olefinek, például a propilén epoxidálásában. Az ezüstalapú katalizátorrendszerek például, annak ellenére, hogy jó termelést és szelektivitást mutatnak az etilén-oxid termelésben, nem adnak nagy vagy jónak ígérkező aktivitást a propilén konverzió tekintetében. Hayashi és Haruta munkája (lásd. Hayashi et al., Symposium on Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation, Div. of Petroleum Chemistry, 211th National Meeting, American



Chem. Soc., New Orleans, LA, 1996. márc. 24-29.) óta az egymást követő szabadalmi iratok ezért főként az arany alkalmazására összpontosítanak titánnal együtt (WO 97/34692-A1, WO 98/00413-A1, WO 98/00414-A1 számú közzétételi iratok). Kivétel az EP-A1-0 940 393 számú közzétételi irat, amelyben arany alkalmazását írják le cirkónium együttes jelenlétében.

Így, a jelenlegi szakmai ismeretek alapján az olyan aktív anyagok száma korlátozott, amelyek az olefinek részleges oxidációját elősegíthetik. Továbbá a DE-A1-4447231 számú közzétételi irat a vanádium és molibdén epoxidáló aktivitására utal, különösen alkének átalakításában glikolokká, polioloikká és glikol-éterekké, a propilén-oxid terméket kivéve. Hasonlóan, a molibdén (PCT/EP97/05449 számú szabadalmi irat), vanádium, volfrám, króm, hafnium, és tantál (EP-A1-266 015 számú közzétételi irat) vagy szkandium (US-A-5,051,395 számú közzétételi irat) elemeket promotorokként oltalmi körökben tartalmazó dokumentumok eljárásait szintén nem tartják hatásosnak az aranyalapú katalizátorrendszerekkel összehasonlítva, mivel a fentiekben felsorolt anyagokat, például a molibdént, vanádiumot és szkandiumot csak szoros összefüggésben ismertetik a titánnal, mint kísérvégyülettel.

Az alábbiakban leírt találmány magában foglal egy eljárást olefinek epoxidálására, molekuláris oxigént és hidrogént alkalmazva, amelyben egy aranyt tartalmazó vegyületet alkalmazunk katalizátorként, ez előnyösen nanométer nagyságrendű egy hordozó anyagon, amelyben a hordozó anyag egy vagy több elemet tartalmaz a szkandium, ittrium, lantanida elemek, hafnium, vanádium, nióbium, tantál, króm, molibdén és/vagy volfrám csoportja közül választva. Az összes katalizátor titánmentesen működik. Ez a megfigyelés meglepő annak a ténynek a tükrében, hogy az utolsó három év intenzív kutatása során csak néhány más aranytartalmú katalizátorrendszert találtak az olefinek epoxidálási reakciójára. A találmány különösen a kivételesen előnyös nióbium- és volfrámrendszerek esetén mutat nagy szelektivitást az epoxidálás tekintetében, a szelektivitás meglepő módon javul



az idővel. A találmány ugyancsak jó katalizátorstabilitást mutat hosszabb időtartamon keresztül.

A találmány másik tárgya aranytartalmú vegyületek, ezek előnyösen nanométer nagyságrendűek egy hordozó anyagon, amelyben a hordozó anyag egy vagy több elemet tartalmaz a szkandium, ittrium, lantanida elemek, cirkónium, hafnium, vanádium, nióbbium, tantál, króm, molibdén és/vagy volfrám közül választva.

A találmány másik tárgya eljárás egy kémiai reakció katalizálására, az említett kémiai reakció végrehajtásával egy aranytartalmú vegyület jelenlétében, amely előnyösen nanométer nagyságrendű egy hordozó anyagon, amelyben a hordozó anyag egy vagy több elemet tartalmaz a szkandium, ittrium, lantanida elemek, cirkónium, hafnium, vanádium, nióbbium, tantál, króm, molibdén és/vagy volfrám közül választva.

A találmány másik tárgya eljárás a találmány szerinti vegyületek előállítására, amelyekben nanométer nagyságrendű aranyrészecskéket választunk le egy hordozó anyagra, amelyben a hordozó anyag egy vagy több elemet tartalmaz a szkandium, ittrium, lantanida elemek, cirkónium, hafnium, vanádium, nióbbium, tantál, króm, molibdén és/vagy volfrám közül választva.

A találmány másik tárgya eljárás a találmány szerinti vegyületek előállítására, ahol a vegyületeket, amelyek nanométer nagyságrendű aranyrészecskéket tartalmaznak egy hordozó anyagon, amelyben a hordozó anyag egy vagy több elemet tartalmaz a szkandium, ittrium, lantanida elemek, cirkónium, hafnium, vanádium, nióbbium, tantál, króm, molibdén és/vagy volfrám közül választva, szol-gél eljárás során állítjuk elő.

Mint a részleges oxidációs reakciókban jelenleg alkalmazott számos katalizátorral, bár valamennyi olefin alkalmazható, a találmány szerinti katalizátorok nyilvánvalóan a legjobbak a rövidebb szénláncú, 3-6 szénatomos olefinek, különösen a propén és butén epoxidációjának aktiválásában. Az olefin általában egy szén-szén kettős kötést tartalmaz, de egynél több kettős



kötést tartalmazó rendszerek is alkalmazhatók. A találmány például alkalmazható etilén, propilén, 1-butén, 2-butén, izobutilén, 1-pentén, 2-pentén, butadién, allil-alkohol, allil-klorid, sztirol, ciklohexén és más hasonló anyagok esetén. A katalizátorok ugyancsak alkalmazhatók olyan epoxidációban, ahol egynél több olefint tartalmaz a gázáram.

Az alkalmazás során a reakciógáz olefinkoncentrációja nem különösen fontos tényező és széles tartományban változhat. A legtöbb esetben a gáz összetétele az alkalmazott reaktor típusától, az alkalmazott oxigén és hidrogén relatív mennyiségétől, és ha szükséges, a hozzáadott higító gáz mennyiségétől függ. Az ipari termelés szempontjából számolni kell azzal, hogy a reaktorba belépő gázáramban a teljes olefinkoncentráció korlátozás nélkül 5-80 mol% között változik a visszamaradó gázzal, amely általában oxigént, hidrogént és egy tetszés szerinti higító gázt tartalmaz.

Az eljárásban alkalmazott oxigén bármilyen megfelelő forrásból, például levegőből vehető. Azonban más oxigénforrás is alkalmazható, például nitrogén-oxidok vagy ózon. A találmány hidrogén-peroxid jelenlétében is alkalmazható. A szükséges oxigén mennyisége számos paramétertől függ és széles tartományban változhat. Azonban a legjobb eredmények elérése céljából az egynél nagyobb olefin/oxigén molarány alkalmazása lényeges tényező. Gyakran a szelektivitás lényegesen csökken a reaktorban, ha az oxigén nagy mennyiségben van jelen, az olefin vagy teljesen, vagy részlegesen oxidálódik. Jellemzően, a jelenlévő oxigén mennyisége általában 1-20 mol%, habár más arányok is alkalmazhatók.

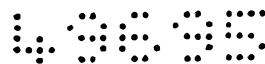
A hidrogén forrása sem döntő fontosságú és alkalmazható bármely megfelelő forrás. A bármely megfelelő forrás lehet például alkén vagy alkohol dehidrogénezésével kapott molekuláris hidrogén. A molekuláris hidrogén előállítását végrehajtható ex situ, vagy in situ. Vagy más szavakkal a reaktoron belül. Az alkalmazott hidrogén mennyisége függ az olefin megfelelő epoxiddá való alakításához szükséges mennyiségtől és így változó. A normál működési



tartomány alapján azonban a reaktorban a hidrogénkoncentrációnak jellemzően 30 mol% alatt kell lennie, a maradék anyaggal, amely oxigént, olefint és higító gázt tartalmaz, ha szükséges.

Higító gáz hozzáadása előnyös, de nem lényeges, hogy az olefin reakciója végbemenjen. A higító gáz kiválasztása számos tényezőtől függ, ide értve, de nem korlátozva erre, a biztonságot, a költségtényezőket és a semlegességet. Higító gázként alkalmazható gázok lehetnek a nitrogén, hélium, argon vagy bármely más inert gáz. Mivel a reaktánsok eljutásának folyamata a felületre a leglényegesebb tényező, a katalizátort alkalmazhatjuk folyadékfázisban is. Ebben az esetben a folyadéknak, amelybe a katalizátort bevisszük, inertnek és egy olyan jó közegnek is kell lennie, amely elősegíti a reaktáns gázok eljutását a katalizátorfelületre.

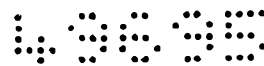
A találmányban a vanádium bármilyen megfelelő formában bevezethető. Aktív katalizátorokat kaptunk V_2O_5 , VO_2 , VCl_5 , VCl_3 , vanádium(IV)-2,4-pentándionát, vanádium(III)-acetyl-acetonát, vanádium(IV)-bisz-(acetyl-acetonát)-oxid és vanádium(V)-tri-propoxy-oxid alkalmazásával. Nióbiumalapú katalizátorok esetén a nióbiumforrás hasonlóan sokféle lehet és ide értve a Nb_2O_5 , NbO_2 , $NbCl_5$, és/vagy nióbium(V)-n-butoxid vegyületeket. Volfrám elem esetén lehetséges forrás lehet a volfrám(VI)-klorid, volfrámsav, volfrám(VI)-oxid, volfrám(V)-etoxid. Szkandium esetén korlátozás nélkül megfelelő példák lehetnek a szkandium-klorid és szkandium-acetyl-hidrát. Ittrium esetén korlátozás nélküli példák lehetnek az Y_2O_3 , ittrium(III)-nitrát-hexahidrát és ittrium-2,4-pentándionát, lantán esetén korlátozás nélküli példák lehetnek a La_2O_3 , lantán(III)-nitrát-hexahidrát és lantán-izopropoxid. Cirkónium esetén korlátozás nélküli példák lehetnek a ZrO_2 , cirkónium-2,4-pentándionát, cirkónium(IV)-propilát, cirkónium-oxid, cirkónium(IV)-klorid és cirkónium(IV)-i-propoxid. Hafnium esetén korlátozás nélküli példák lehetnek a HfO_2 , $HfCl_4$, hafnium-2,4-pentándionát és hafnium-n-butoxid. Tantál esetén korlátozás nélküli példák lehetnek a Ta_2O_5 , Ta(V)-etoxid, Ta(V)-metoxid és tantál(V)-n-



butoxid. Króm esetén korlátozás nélküli példák a $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$, trisz-(etiléndiamin)-króm(III)-klorid-hemiheptahidrát és króm(III)-2,4-pentándionát. Molibdén esetén korlátozás nélküli példák lehetnek a MoCl_5 , MoO_3 és molibdén-2,4-pentándionát. A találmány megvalósítása céljából az adott anyagforrás így többféle lehet és az alkalmazott anyagok kiválasztása végül is az alkalmazott előállítási eljárástól függ, ezért vegyületek további felsorolása nem szolgálja a találmány jobb megérthetőségét.

Ugyancsak lehetséges aktivitást elérni akkor, ha az arany bármely a fentiekben említett fémrendszereken mint hordozókon van előállítva, amely hordozókat szilikátokban el vannak szegényítve. Erre korlátozás nélküli példaként a ZSM-5; ZSM-11; ZSM-48 és MCM-41 említhető vagy bármely kémiai vagy fizikailag hasonló szerkezetű anyag. Gázfázisú eljárásokat alkalmazva is előállíthatunk aktív katalizátort, vagy előnyösen standard szol-gél előállítási eljárásokat alkalmazva, amelyek a [L.C. Klein, Ann. Rev. Mar. Sci., 15, 227. oldal, (1985)] közleményből ismertek vagy előnyösen azok, amelyeket a DE-A-199 20 753 számú közzétételi iratban ismertetnek.

Mint az a szakember számára ismert, a fentiekben említett katalizátorokat az összes standard promotorral használhatjuk együtt, például alkálifémekkel, alkáli-földfémekkel és/vagy az összes lantanida fémmel, a lantánt kivéve. A találmány megvalósítása céljából a lantán elemet katalizátornak tekintjük, habár általában ebben a reakcióban promotornak tartják. Ezért külön hangsúlyozzuk, hogy az arany jelenlétében a lantán nem promotor, hanem egy külön katalitikus reaktáns. A találmány tárgyát előnyösen titánmentes vegyületek alkotják. Azonban meg kell jegyeznünk, hogy az említett elemek adalékanyagként vagy promotorként ésszerűen alkalmazhatók egy olyan katalizátorban, amely a bejelentésben igényelt egyik elemet sem tartalmazza, ha 1) az alkalmazott elem koncentrációja kisebb, mint a katalizátor aktív komponensének 1%-a és 2) a szkandium, ittrium, lantán, hafnium, vanádium, nióbbium, tantál, króm, molibdén és/vagy volfrám



átalakulási („turnover”) frekvenciával megmérve nem aktívabbak, mint annak a katalizátornak az aktív része, amelyhez hozzáadtuk őket.

Ha szükséges, természetesen az összes fentiekben említett elem előállítható együtt bármely kombinációban, úgynevezett kokatalizátor rendszereket előállítva. A katalizátor lehet része vagy kötve lehet más hordozó anyagokhoz, amelyek javítják a rendszer fizikai tulajdonságait. Korlátozás nélküli példa egy szekunder hordozó alkalmazása annak érdekében, hogy a katalizátort impregnáljuk egy monolitra. Vagy olyan hordozók, amelyek növelik a teljes külső felületet. Szekunder hordozók alkalmazhatók a fizikai tulajdonságok javítására, például a koagulálás szabályozására. Ilyen hordozókra korlátozás nélküli példák lehetnek a szilícium-dioxid, alumínium-oxid, alumínium-szilikátok, agyagok, karbonátok, zeolitok vagy ezek bármely kombinációja vagy elegye.

Habár nem sajátossága a találmánynak, a szakember számára ismert, hogy a katalizátorok alkalmazhatók bármely reaktortípusban, amelyekben lehetséges a szükséges oxigén, hidrogén és olefin szabályozása és elegyítése. A reaktor lehet szakaszos, álló ágyú, transzport ágyú, fluidizált ágyú és a katalizátor alkalmazható az előállításkor kapott eredeti formájában vagy por vagy préselt tabletták formájában.

A találmány megvalósítása céljából, az említett szkandium, ittrium, lantanida elemek, cirkónium, hafnium, vanádium, nióbbium, tantál, króm, molibdén, és volfrám fémek esetén az arany- és fémterhelés változtatható. A találmányban az aranyrészecskék mérete általában 2-400 nm között változik. Azonban ajánlatos a nagy felület alkalmazása a lehetséges legnagyobb konverziók elérése céljából. Ezért az aranyrészecskék mérete általában előnyösen 1-10 nm. Következésképpen, a jellemző aranyterhelésnek általában megfelelően alacsonynak kell lennie, azaz jellemzően 0,1 atom% alatt, hogy elősegítse a kisebb, nanométer nagyságrendű klaszterek képződését. Habár nem optimális, azonban 5 atom%-nál nagyobb mennyiségű aranyat tartalmazó



katalizátor előállítható. Arany nanométer nagyságrendben való leválasztására eljárások találhatók a WO 98/00413-A1, WO 98/00414-A1, WO 98/00415-A1, WO 97/34692-A1 közzétételi iratokban; a [Haruta et al., J. Catal, 115, 301-309. oldal (1989)]; [Tsubota et al., "Preparation of Catalyst V", Stud. Surf. Sci. Catal., 63, szerk., G. Poncelet et al., 695-704. oldal, Elsevier (1991)]; [Kobayashi et al., Sensors and actuators, B1, 222-225. oldal (1990)]; [Sakurai és Haruta, Catal. Today, 29, 361. oldal (1996)]; [D. Cunningham et al., Res. Chem. Intermediates, 19, 1-13. oldal (1993)]; [Okumura et al., Solid State Ionics, 95, 143. oldal (1997)]; [D. Cunningham et al., Catal. Lett., 63 (1-2), 43-47. oldal (1999)] közleményekben. Ilyen eljárások bármelyike alkalmazható egy fém leválasztására szilárd hordozóra, például impregnálást, együtt lecsapósos kémiai gőzfázisú leválasztást, ioncserés eljárásokat és leválasztási-lecsapási eljárást alkalmazva. A katalizátor előállítása céljából általában ajánlott a korlátozott klórszennyezés vagy annak elkerülése. Egy kalcinálási lépés általában, de nem mindig szükséges, és végrehajtható gyors fűtési/hűtési eljárással, vagy másképpen hosszú ideig tartó melegítéssel. A kalcinálás során szükséges hőmérséklet függ az előállítási eljárástól, de általában kisebb, mint 700°C.

Aktív Au/vanádium, Au/nióbbium, és Au/volfrám katalizátorok előállítására megfelelő eljárás a szol-gél szintézis. Ebben az eljárásban a szükséges fém alkoxidját egy megfelelő szilanolvegyülethez adjuk hozzá, úgy mint például tetraetilortoszilikát, hexametildiszilazán, tetradeciloxiszilán, tetrabutoxiszilán, metiltriethoxiszilán, tetraethoxiszilán, tetramethoxiszilán vegyületekhez, vagy lényegében bármely más megfelelő szilanolhoz, ide értve azokat, amelyek benzolgyűrűt vagy több komplex szerves csoportot tartalmaznak. A szilanol általában alkoholban hígítjuk, például etanolban, vagy propanolban, butanolban, vagy bármely megfelelő alkoholban, amely az előállítás hőmérsékletén folyadék halmazállapotú. Ehhez egy savas aranyoldatot adunk és a pH-t beállítjuk egy sav alkalmazásával. A kapott oldat



jellemzően homogén és egy gél alakot, amelyben az arany egységesen diszpergálódik. A klór eltávolítására azt találtuk, hogy egyszerűen elegendő a gél nagyobb hőmérsékleten melegíteni, például 350°C hőmérsékleten. Azonban a legjobb eredmények elérése céljából gyakran jobb a katalizátort ismételten vízzel mosni, amely klór- vagy fluormentes. A fémes aranyrészecskék képződése végbemehet bármely hőmérsékleten, ide értve, de nem korlátozva, a szobahőmérsékletet. Promotorokat adhatunk a katalizátorokhoz, hogy növeljük a szelektivitást vagy termelést, vagy másképpen növeljük a katalizátorok élettartamát. Ismert példák az alkálifémek, lítium, nátrium, kálium, rubídium és/vagy cézium. A szakember számára ismert az is, hogy a lantanida ritkaföldfémek és/vagy aktinidafémek - amelyeket immár nem igényelnek, mint katalizátort olefinek epoxidálására - gyakran ugyancsak alkalmazhatók a reakciók gyorsítására.

Az eljárás során mérlegelnünk kell, hogy a találmány szerinti megoldás 20-250°C hőmérsékleten működik. Az alkalmazott hőmérséklet olyan tényezőktől függ, mint a reakciógáz összetétele, vagy folyékony reaktánsok esetén a folyadék fagyáspontja, a szükséges termelés és szelektivitási fok, a reaktoron belüli nyomás, az alkalmazott reaktortípus, a jelenlévő olefin minősége és bármely más paraméter, amely befolyásolja a működési hőmérsékletet vagy igényli annak módosítását. Általában a megfelelő nyomás atmoszférikus nyomástól 200 bar nyomásig terjed. Gázhalmazállapotú elegyekkel az eljárás során a mért gázáramlási sebesség mint térsébség változhat és végül is az alkalmazott reakcióparaméterektől függ.

A katalizátorok regenerálása végrehajtható a számos közönséges eljárás bármelyikével, például nagyhőmérsékletű kezeléssel, vagy semleges vagy savas reagensek oldatában való mosással (DE-A1-198 04 712 számú közzétételi irat).



Példák

Az alábbiakban alkalmazott összes kiindulási anyag kereskedelmileg kapható.

1. Példa Vanádiumot tartalmazó katalizátorok ("A" és "B" katalizátor)

"A" katalizátor

Vanádium/tetra-etil-ortoszilikát hordozón aranyat tartalmazó katalizátor előállítása céljából 2,92 ml alkoholt, például etanolt először 3298 mg tetra-etil-ortoszilikáttal elegyítünk. 0,202 g vanádium vegyületet, a példa szerinti vanádium(V)-tri-propoxi-oxidot ezután hozzáadjuk az elegyhez. A vanádium hozzáadható VCl_3 , V_2O_5 vagy bármely más megfelelő kémiai forrás formájában is. Ehhez az elegyhez ezután 600 μl vizet és 0,72 ml 8 mol/l koncentrációjú sósavoldatot adunk. A mintát ezután összekeverjük, amíg gélképződést nem észlelünk. A gélképződés után a mintát megszáritjuk és hőkezeljük 350°C hőmérsékleten.

Az arany beviteléhez 1,0 g vanádium-szilikátot adunk 20 ml vízhez. A szuszpenzióhoz 0,02 g arany-klóraranysav 10 ml vízzel készült oldatát adjuk hozzá és a rendszert 1 órán keresztül kevertetjük. 10 ml 0,015 mólos nátrium-citrát-oldatot adunk ezután a rendszerhez és a rendszert további egy órán keresztül kevertetjük. A rendszert ezután eltávolítjuk és ismételten desztillált vízzel mossuk, hogy eltávolítsuk a klórt, éjszakán át szárítjuk 100°C hőmérsékleten, 200 mbar nyomáson és ezután végül 350°C hőmérsékleten kalcináljuk.

Kalcinálás után 500 mg "A" katalizátort vezettünk be a gáz-reaktorcellába és 100°C hőmérsékleten tanulmányoztuk. A tanulmány céljából egy 5,78% propilént, 75,65% hidrogént, 4,81% oxigént és 13,76% nitrogén hígító gázt tartalmazó gázt vezetünk keresztül a katalizátorágyon 3500 ml·óra⁻¹/gramm katalizátor térsebességgel. A gázfázisban a reakciótermékek elemzését gázkromatográfiával végeztük.

1. Táblázat

"A" katalizátor	Acetaldehid	Propilén-oxid	Propion- aldehid	Aceton
Konverzió (%)	0,000	0,017	0,000	0,000

1. Táblázat A parciális oxidációs termékek eloszlása, amelyet propilénből kapunk "A" katalizátoron átáramoltatva, amely aranyat, vanádiumot és tetra-etil-ortoszilikátot (TEOS) tartalmaz.

"B" katalizátor

Vanádium/tetra-etil-ortoszilikát hordozón aranyat tartalmazó katalizátort előállítani lehetséges az arany elegyítésével is a szol-gél eljárás során. 2,92 ml alkoholt, például etanolt először 3298 mg tetra-etil-ortoszilikáttal elegyítünk. 0,202 g vanádium vegyületet, a példa szerinti vanádium(V)-tri-propoxi-oxidot ezután hozzáadjuk az elegyhez. A vanádium hozzáadható VCl_3 , V_2O_5 vagy bármely más megfelelő kémiai forrás formájában is. Ehhez az elegyhez ezután 600 μl vizet és 0,72 ml 8 mol/l koncentrációjú sósavoldatot adunk, amely 20 HAuCl_4 -ot tartalmaz. A mintát ezután összekeverjük, amíg gélképződést nem észlelünk. Gélképződés után a mintát megszáritjuk és 220-280°C hőmérsékleten kalcináljuk. Kalcinálás után az összes katalizátorból 500 mg-ot beviszünk a gáz-reaktorcellába és hasonló körülmények között tanulmányozzuk, mint az "A" katalizátort.

2.1 Táblázat

Vanádium atom%	<u>Au-terhelés</u> 0,1 atom%		Au-terhelés 0,50 atom%		Au-terhelés 1,00 atom%	
	220°C	280°C	220°C	280°C	220°C	280°C
1,0	0,048%	0,050%	0,036%	0,040%	0,034%	0,040%
5,0	0,081%	0,076%	0,053%	0,074%	0,064%	0,074%
10,0	0,000%	0,000%	0,008%	0,002%	0,012%	0,063%



2.1 Táblázat A propilén propilén-oxid epoxiddá átalakult százalékos mennyisége egy olyan katalizátor esetén, amely aranyat, vanádiumot és tetra-etil-ortoszilikátot (TEOS) tartalmaz, amelyet szol-gél eljárással állítottunk elő, az arany koncentrációja 0,05-1,00 atom% és a vanádium koncentrációja 1-10 atom%. A kalcinálás hőmérséklete 220-280°C.

2.2 Táblázat

	Katalizátor: 0,1 atom% Au/ 5 atom% V		Katalizátor: 0,5 atom% Au/ 5 atom% V		Katalizátor: 1,0 atom% Au/ 5 atom% V	
	220°C	280°C	220°C	280°C	220°C	280°C
Acetaldehid	0,0171	0,0216	0,0133	0,0183	0,0160	0,0263
Propilén-oxid	0,0806	0,0760	0,0533	0,0735	0,0642	0,0742
Propion-aldehid	0,0215	0,0412	0,020	0,0292	0,0256	0,0338
Aceton	0,0146	0,0173	0,0116	0,0694	0,0141	0,0176

2.2 Táblázat Termékeloszlás, amelyet propilénből kapunk olyan katalizátoron átáramoltatva, amely aranyat, vanádiumot és tetra-etil-ortoszilikátot (TEOS) tartalmaz, amelyet szol-gél eljárással állítottunk elő, az arany koncentrációja 0,05-1,00 atom% és a vanádium koncentrációja 5 atom%. A kalcinálás találmány szerinti hőmérséklete 220-280°C.

2. Példa Szkandiumtartalmú katalizátor ("C" katalizátor)

Átmeneti fémeket tartalmazó katalizátorok előállíthatók általában szol-gél/leválasztási lecsapási szintézissel. Az eljárás általában alkalmazható az összes elem esetén. Szkandium/tetra-etil-ortoszilikát hordozón aranyat

tartalmazó katalizátor előállítása céljából 2,92 ml alkoholt, például etanolt először 3298 mg tetra-etil-ortoszilikáttal elegyítünk. 0,126 g szkandiumvegyületet, a példa szerinti szkandium(III)-kloridot ezután hozzáadjuk az elegyhez. Ehhez az elegyhez 1,67 g salétromsav 600 μ l vízzel készült oldatát adjuk és a mintát gélképződésig kevertetjük. A gélképződés után a mintát megszáritjuk, porrá törjük és 24 órán keresztül 350°C hőmérsékleten tartjuk.

Az aranybevitel céljából 1,0 g, a fentiekben előállított szkandium-szilikátot adunk 20 ml vízhez. A szuszpenzióhoz 0,02 g arany klóraranysav 10 ml vízzel készült oldatát adjuk és a szuszpenziót egy órán keresztül kevertetjük. 10 ml 0,015 mólos nátrium-citrát-oldatot adunk ezután a rendszerhez és a rendszert további egy órán keresztül kevertetjük. A nedves port eltávolítjuk és ismételten desztillált vízzel mossuk a klór eltávolítása céljából, éjszakán át szárítjuk 100°C hőmérsékleten, 200 mbar nyomáson és végül 350°C hőmérsékleten kalcináljuk.

3. Példa Krómtartalmú katalizátor ("D" katalizátor)

A "D" katalizátort a "B" katalizátor előállításában alkalmazott eljárással azonos módon állítottuk elő, kivéve, hogy $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ vegyületet alkalmaztunk vanádium(V)-tri-propoxid helyett.

4. Példa Itterbiumtartalmú katalizátor ("E" katalizátor)

Az "E" katalizátort a "C" katalizátor előállításában alkalmazott eljárással azonos módon állítottuk elő, kivéve, hogy $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vegyületet alkalmaztunk szkandium(III)-klorid helyett.

5. Példa Cirkóniumtartalmú katalizátor ("F" katalizátor)



Az "F" katalizátort a "C" katalizátor előállításában alkalmazott eljárással azonos módon állítottuk elő, kivéve, hogy cirkónium(IV)-propilátot alkalmaztunk szkandium(III)-klorid helyett.

6. Példa Nióbiumtartalmú katalizátor ("G" katalizátor)

Az "G" katalizátort a "C" katalizátor előállításában alkalmazott eljárással azonos módon állítottuk elő, kivéve, hogy nióbium(V)-n-butoxidot alkalmaztunk szkandium(III)-klorid helyett.

7. Példa Molibdéntartalmú katalizátor ("H" katalizátor)

Az "H" katalizátort a "C" katalizátor előállításában alkalmazott eljárással azonos módon állítottuk elő, kivéve, hogy molibdén-pentakloridot alkalmaztunk szkandium(III)-klorid helyett.

8. Példa Lantántartalmú katalizátor ("I" katalizátor)

Az "I" katalizátort a "C" katalizátor előállításában alkalmazott eljárással azonos módon állítottuk elő, kivéve, hogy $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vegyületet alkalmaztunk szkandium(III)-klorid helyett.

9. Példa Hafniumtartalmú katalizátor ("K" katalizátor)

A "K" katalizátort a "C" katalizátor előállításában alkalmazott eljárással azonos módon állítottuk elő, kivéve, hogy hafnium-n-butoxidot alkalmaztunk szkandium(III)-klorid helyett.

10. Példa Tantáltartalmú katalizátor ("L" katalizátor)

Az "L" katalizátort a "C" katalizátor előállításában alkalmazott eljárással azonos módon állítottuk elő, kivéve, hogy tantál(V)-etoxidot alkalmaztunk szkandium(III)-klorid helyett.



11. Példa Volfrámtartalmú katalizátor ("M" katalizátor)

Az "M" katalizátort a "C" katalizátor előállításában alkalmazott eljárással azonos módon állítottuk elő, kivéve, hogy WCl_6 vegyületet alkalmaztunk szkandium(III)-klorid helyett.

3. Táblázat

Katalizátor		Acet- aldehid	Propilén- oxid	Propion- aldehid	Aceton
Kat. "C" 5 atom% Sc	Konverzió	0,000	0,026	0,000	0,008
	Szelektivitás	0,000	77,13	0,000	22,87
Kat. "D" 5 atom% Cr	Konverzió	0,051	0,007	0,043	0,002
	Szelektivitás	49,29	6,69	42,03	1,98
Kat. "E" 5 atom% Y	Konverzió	0,000	0,0035	0,000	0,001
	Szelektivitás	0,000	77,61	0,000	22,39
Kat. "F" 5 atom% Zr	Konverzió	0,004	0,030	0,004	0,003
	Szelektivitás	9,73	74,00	8,54	7,73
Kat. "G" 5 atom% Nb	Konverzió	0,000	0,05	0,000	0,000
	Szelektivitás	0,000	100	0,000	0,000
Kat. "H" 5 atom% Mo	Konverzió	0,000	0,010	0,000	0,004
	Szelektivitás	0,000	72,15	0,000	27,85
Kat. "I" 5 atom% La	Konverzió	0,000	0,006	0,000	0,004
	Szelektivitás	0,000	62,63	0,000	37,37
Kat. "K" 5 atom% Hf	Konverzió	0,000	0,013	0,000	0,016
	Szelektivitás	0,000	44,58	0,000	55,42
Kat. "L" 5 atom% Ta	Konverzió	0,000	0,153	0,004	0,001
	Szelektivitás	0,000	96,37	2,70	0,93
Kat. "M" 5 atom% W	Konverzió	0,000	0,01	0,000	0,000
	Szelektivitás	0,000	100	0,000	0,000



3. Táblázat A parciális oxidációs termékek eloszlása, amelyet propilénből kapunk olyan katalizátoron átáramoltatva, amely 1,0 atom% aranyat, tetra-etil-ortoszilikátot (TEOS) és 5 atom% átmeneti fémet tartalmaz, amelyet szol-gél/leválasztási lecsapási eljárásokkal állítottunk elő.

12. Példa

Számos olyan eljárás ismert a szakember számára, amelyekkel növelhető a katalizátor teljes felülete, növelhető a teljes, behatásnak kitett felület és csökkenthető a hordozós aranyrészecskék mérete. Egy ilyen eljárás egy szekunder adalék hozzáadása, amely a szol-gél lebomlását okozza. Egy jellemző, de nem korlátozó példa a trivinilmetoxiszilán hozzáadása a tetraetilortoszilikáthoz.

Trivinilmetoxiszilán-módosított molibdén/tetraetilortoszilikát hordozón aranyat tartalmazó katalizátor előállítására 2,92 ml alkoholt, például etanolt először 3403 mg tetra-etil-ortoszilikáttal és 23 mg trivinil-metoxiszilánnal elegyítünk. 45,5 mg molibdénvegyületet, a példa szerinti MoCl_5 vegyületet ezután hozzáadjuk az elegyhez. Ehhez az elegyhez 600 μl vizet és 1,67g 63%-os salétromsav-oldatot adunk ezután. A mintát ezután gélképződésig kevertetjük. A gélképződés után a mintát 3 napon keresztül szárítjuk és 600°C hőmérsékleten hőkezeljük.

Az arany bevitelére 1,0 g molibdén-szilikátot adunk 20 ml vízhez. Az oldatot ezután 70°C hőmérsékleten tartjuk kevertetés közben, a szuszpenzióhoz 0,02 g HAuCl_4 10 ml vízzel készült oldatát adagoljuk cseppenként 15 percen keresztül. A pH-t ezután 7 értékre állítjuk be. A szuszpenzióhoz pH 7 értékű, 0,015 mólos nátrium-citrát-oldatot adunk és a rendszert egy órán keresztül kevertetjük pH 7 érték mellett. A mintát ezután többször, alaposan mossuk desztillált vízzel, hogy a klórt eltávolítsuk, éjszakán

át szárítjuk 100°C hőmérsékleten, 200 mbar nyomáson és végül 150°C hőmérsékleten kalcináljuk.

Kalcinálás után 500 mg katalizátort viszünk a gáz-reaktorcellába és azt 140°C hőmérsékleten tanulmányozzuk. A tanulmány céljából egy 5,78% propilént, 75,65% hidrogént, 4,81% oxigént és 13,76% nitrogén hígítógázt tartalmazó gázt vezetünk keresztül a katalizátorágyon 3500 ml·óra⁻¹/gramm kat. térsebességgel. A reakciótermékek elemzését a gázfázisban gázkromatográfiával végeztük (lásd. 4. táblázat).

4. Táblázat

Katalizátor		Acet- aldehid	Propilén- oxid	Propion- aldehid	Aceton
Kat.	Konverzió	0,0487	0,875	0,0448	0,010
1 atom% Mo	Szelektivitás	4,97	89,37	4,57	1,09



Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás olefinek epoxidálására molekuláris oxigén és hidrogén alkalmazásával, **azzal jellemezve**, hogy az eljárás során egy olyan vegyületet alkalmazunk katalizátorként, amely aranyat tartalmaz, előnyösen nanométer nagyságrendben egy hordozó anyagon, ahol a hordozó anyag egy vagy több elemet tartalmaz a szkandium, ittrium, lantanida elemek, cirkónium, hafnium, vanádium, nióbbium, tantál, króm, molibdén és/vagy volfrám közül választva és lényegében titánmentes.

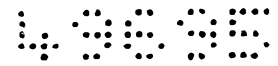
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy az olefin propén vagy butén.

3. Vegyület, ami aranyat tartalmaz, előnyösen nanométer nagyságrendben, egy hordozó anyagon, ahol a hordozó anyag egy vagy több elemet tartalmaz a szkandium, ittrium, lantanida elemek, cirkónium, hafnium, vanádium, nióbbium, tantál, króm, molibdén és/vagy volfrám közül választva és lényegében titánmentes.

4. Eljárás a 3. igénypont szerinti vegyület előállítására, **azzal jellemezve**, hogy az eljárás során nanométer nagyságrendű aranyrészecskéket választunk le egy hordozó anyagra, ahol a hordozó anyag egy vagy több elemet tartalmaz a szkandium, ittrium, lantanida elemek, cirkónium, hafnium, vanádium, nióbbium, tantál, króm, molibdén és/vagy volfrám csoportja közül választva és lényegében titánmentes.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás vegyület előállítására, **azzal jellemezve**, hogy a vegyületet szol-gél eljáráson keresztül állítjuk elő.

6. Eljárás egy kémiai reakció katalizálására, **azzal jellemezve**, hogy a kémiai reakciót az előnyösen nanométer nagyságrendű aranyat egy hordozó anyagon tartalmazó vegyület jelenlétében hajtjuk végre, ahol a hordozó anyag egy vagy több elemet tartalmaz a szkandium, ittrium, lantanida elemek,



cirkónium, hafnium, vanádium, nióbium, tantál, króm, molibdén és/vagy volfrám közül választva és lényegében titánmentes.

2005. 04. 14.

DS.

A meghatalmazott:

**Danubia Szabadalmi és
Védjegy Iroda Kft.**

Ravadits Imre

szabadalmi ügyvivőjelölt