



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

215 565 B

(51) Int. Cl.⁶

C 01 B 15/029

(21) A bejelentés ügyszáma: P 94 02151
(22) A bejelentés napja: 1993. 01. 21.
(30) Elsőbbségi adatok:
07/823,688 1992. 01. 21. US
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/CA 93/00027
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 93/14025

(40) A közzététel napja: 1995. 09. 28.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1999. 01. 28.

(72) Feltalálók:

Chuang, Karl T., Edmonton, Alberta (CA)
Zhou, Bing, Edmonton, Alberta (CA)

(73) Szabadalmas:

Eka Nobel AB, Stockholm (SE)

(74) Képvisező:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54) **Katalizátor, valamint eljárás hidrogén-peroxid előállítására, továbbá
eljárás ezen katalizátor előállítására**

KIVONAT

A találmány szerinti eljárás hidrogén-peroxid előállítására szolgál hidrogénnek oxigénnel savas kémhatású vizes közegben lefolytatott közvetlen oxidálása útján. Az eljárás során

a) a hidrogént és oxigént tartalmazó savas kémhatású vizes közeget a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó legalább egy fémot hordozón tartalmazó katalizátorral nyomástartó edényben érintkeztetik;

b) a nyomástartó edényben a nyomást a 3,5–20 MPa tartományban tartják oly módon, hogy a hidrogén parciális nyomását a robbanási határnál kisebb értéken tartják; és

c) a hőmérsékletet a vizes közeg fagyáspontja és 60 °C között tartják,

ahol 90°-nál kisebb Young-féle érintkezési szögű, részlegesen hidrofób és részlegesen hidrofil hordozót

alkalmaznak, és a savas kémhatású vizes közegbe a reakció kezdetén vagy a katalitikus aktivitás csökkenésekor a katalizátorra vonatkoztatva 3–30 tömeg% nátrium- és kloridionforrást visznek be.

A találmány tárgyköréhez tartozó katalizátort úgy állítják elő, hogy nátrium-citrátot és a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó valamely fém sóját tartalmazó vizes oldatot készítenek; a kapott oldatot melegítve a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémot és nátrium-citrátot tartalmazó kolloidot állítanak elő. A kapott kolloidtartalmú oldathoz 90°-nál kisebb Young-féle érintkezési szögű, részlegesen hidrofób és részlegesen hidrofil katalizátorhordozót adnak. Az oldatot a szilárd anyagról elpárologtatják, és a kapott szilárd anyagot hidrogénatmoszférában redukálják.

A találmány hidrogén-peroxid előállítására vonatkozik hidrogénnek oxigénnel savas kémhatású vizes közegben lefolytatott közvetlen oxidálása útján. A találmány ezen eljárásához alkalmas katalizátorra és annak előállítására is vonatkozik.

Hidrogén-peroxidot szokásosan az úgynevezett Riedl–Pfleiderer-eljárással állítanak elő. E kétlépéses eljárásnak megfelelően egy műveleti oldatnak nevezett hordozó oldószerben oldott antrakinont keringetnek egy oxidációs és egy hidrogénező reaktor között hidrogén és oxigén hidrogén-peroxiddá történő alakítására. Az eljárás változatait főleg az antrakinon alakjára, a műveleti oldat összetételére és a használt katalizátor típusára vonatkozóan dolgozták ki. Az eljárásához jellemző katalizátorként palládiumot, Raney-nikkelt vagy inert hordozón lévő nikkel-boridot használnak. A katalizátor lehet zagy vagy rögzített ágy alakjában. A fenti reakcióhoz nagy parciális nyomású hidrogén szükséges, ami robbanási veszéllyel jár. Az eljárást bonyolultnak és beruházásigényesnek tartják. Hidrogén és oxigén hidrogén-peroxiddá történő közvetlen oxidálási folyamatai egyszerűbb és kevésbé költséges eljárás lehetőségét kínálják. Ilyen eljárásokat javasoltak ugyan, ezeket azonban ipari méretekben nem alkalmazzák. Az eddig javasolt eljárások nehézségei a következők:

- a termék csekély koncentrációja,
- csekély szelektivitás (így nagy hidrogénfogyasztás),
- kis reakciósebesség,
- veszélyes műveleti körülmények (különösen a hidrogén parciális nyomására vonatkozóan, amely a robbanási tartományba esik) és
- nagy savtartalom.

Ezen eljárásokra a következő szabadalmazott megoldásokat hozzuk fel példaként, amelyekben hidrogén oxigénnel történő katalitikus reakcióját folytatják le savas kémhatású vizes közegben.

A 4 009 252 számú USA-beli szabadalmi leírás kielégítő (9–12 tömeg% H_2O_2) termékkoncentrációról számol be, amelyet nagy (1 g/l HCl +49 g/l H_2SO_4) savkoncentrációnál érnek el kovasavra leválasztott palládiumot használva. Az eljárás során az oxigén és a hidrogén 1,5–20-ig terjedő molaránya a hidrogénre vonatkozóan a robbanási tartományban van. A hidrogén hidrogén-peroxidra vonatkozó szelektivitása jónak mondható, számos példában a 80–89% tartományba esett. A reakciósebesség általában csekély volt, az 1–6 g H_2O_2 /l·óra értékig terjedt.

A 4 661 337 számú USA-beli szabadalmi leírás szerinti eljárással nagy hidrogén-peroxid-koncentrációt és nagy reakciósebességet értek el 35 g/l HCl-tartalmú vizes oldatban szénre leválasztott palládiumot használva. Az eljárást kevert reaktorban folytatták le a vizes zagy vastagságát legfeljebb 2 mm értéken tartva. Az eljárással elértek például 19,5 tömeg% H_2O_2 -koncentrációt 48 g H_2O_2 /l·óra sebességgel 1,75 MPa parciális hidrogénnyomást és 5,25 MPa össznyomásig terjedő oxigénnyomást alkalmazva. A nagy reakciósebesség nyeresége azonban elveszett azáltal, hogy a reakcióedény jelentős része üres volt. Azonkívül a reakciókörülmé-

nyek a hidrogén tekintetében a robbanási tartományban voltak.

A 4 772 458 számú USA-beli szabadalmi leírásban (továbbá a 4 681 751 számú USA-beli és a 1 132 294 számú európai szabadalmi leírásban) ismertetett eljárással nagy koncentrációkat és reakciósebességeket értek el közepes szelektivitás és csekély (legfeljebb 2,5 g/l H_2SO_4) savtartalom mellett. Az eljárásához különböző hordozókon a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémeket használták, a legalább 17 térfogat%-ot kitevő hidrogénkoncentráció azonban az eljárást veszélyessé tette. A szelektivitás csekély volt. Ha a reakcióközegben bromidionok voltak jelen, a szelektivitás 30–70% volt, míg kloridionok használata esetén csupán a nagyon csekély, 6% körüli szelektivitás volt elérhető. Hordozóként adszorbens szén nagy mértékben hidrofil. A legjobb eredményeket timföldhordozón 1:10 atomarányú platina/palládium esetén érték el (a hordozó tömegére vonatkoztatva 1,10 tömeg% teljes fém tartalomnál) 17,8 térfogat% hidrogénkoncentráció mellett. A hidrogén-peroxid koncentrációja 16,4 tömeg%, a szelektivitás 70%, a reakciósebesség pedig 52 g H_2O_2 /l·óra volt.

A JP 01133909 dokumentum szerinti, hidrogén és oxigén érintkezése útján lefolytatott katalitikus hidrogén-peroxid-előállítás eljárással előnyösebbnek találták erősen hidrofób hordozó alkalmazását.

A fentiek alapján igény mutatkozik hidrogén-peroxid előállítására közvetlen oxidációs eljárás útján, amely eljárás nagy szelektivitás és reakciósebesség mellett biztosít nagy hidrogén-peroxid-koncentrációt, ugyanakkor az eljárás csekély savtartalomnál és a hidrogén robbanási tartománya alatt folytatható le.

A találmány számos meglepő felismerésen alapszik, amelyeket a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémet hordozón tartalmazó katalizátor savas kémhatású vizes közegben a hidrogénnek oxigénnel lefolytatott közvetlen katalitikus oxidációjának vizsgálata során tettünk. Felismertük, hogy lényeges a használt katalizátorhordozó természete. A technika állásából ismert jellemző hordozók vagy erősen hidrofób vagy erősen hidrofil jellegűek voltak. Felismertük, hogy a katalizátorhordozóban (és így a kapott katalizátorban) a hidrofil és hidrofób jellegnek egyensúlyban kell lennie. A katalizátor (és a katalizátorhordozó) részlegesen hidrofób jellege lehetővé teszi a gáznemű reakciópartnerek (hidrogén és oxigén) érintkezését a katalizátor felületével. A katalizátornak (és a katalizátorhordozónak) azonban részlegesen hidrofilnek vagy részlegesen nedvesíthetőnek is kell lennie, hogy lehetővé tegye a katalizátor felületén képződött hidrogén-peroxid diffúzióját a cseppfolyós fázisba. Ha a hidrogén-peroxid egy bizonyos időtartamig a katalizátor felületéhez kötődik, akkor víz képződésével kell számolni.

Megállapítottuk, hogy a hidrofób és hidrofil jelleg ezen egyensúlyát fluorozott szén vagy részlegesen hidrofil, Vulcan-típusú szénhordozó használatával előnyösen elérhetjük. A fluorozás mértéke előnyösen 10–65 tömeg%, még előnyösebben 20–50 tömeg% fluor.

Egy további meglepő felismerés, hogy a hidrogén-peroxidot eredményező reakció szelektivitását nátrium- és kloridionforrás adagolásával növelhetjük. Ezt az alábbiakban ismertetett módon elérhetjük a katalizátor előállításának lépésében a savas kémhatású vizes reakcióközegbe ilyen ionforrást adagolva. Minthogy a gyakorlatban ezen oldható ionok az eljárás során a vizes reakcióközeggel állandóan távoznak, ezen ionok betáplálása a vizes közegbe előnyös az egész eljárás során vagy legalább a katalitikus aktivitás csökkenésének észlelésekor. Ezen ionok leggazdaságosabb forrása a NaCl. A katalizátor tömegére vonatkoztatva 3–30 tömeg% hozzáadása kívánatos.

Megfigyeltük, hogy az előnyös katalizátor (fluorozott szénhordozón lévő palládium) katalitikus aktivitása a használat során csökken. Miután felismertük, hogy a fluorozás mértéke a katalizátor szempontjából lényeges, megkíséreltük a vizes közeghez fluoridion-forrás hozzáadását. Ez ahhoz a lényeges további felismeréshez vezetett, hogy a vizes közegben lévő fluoridionforrás stabilizálja a katalizátort a katalitikus aktivitás csökkenésével szemben. Alkalmos fluoridion-forrás a NaF, amelyet a katalizátor tömegére vonatkoztatva 2–10 tömeg% mennyiségben alkalmazhatunk.

A hordozóhoz kötött katalizátor előállítása során egy további lényeges felismerést tettünk. Megállapítottuk, hogy előnyösnek bizonyul, ha a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémet (előnyösen palládiumot) nátrium-citráttal együtt oldatban, így vizes oldatban zagygyá alakítjuk. Úgy véljük, hogy ezáltal palládium-nátrium-citrát komplexet vagy kolloidot hozunk létre, ami két lényeges következménnyel jár. Ha a katalizátorhordozót a palládium-nátrium-citrát komplexszel impregnáljuk, a fém erősen kötődik a hordozóhoz, és a hordozó felületén egyenletesen van elosztatva. A találmány előnyös kiviteli alakjában a katalizátor előállításának ezen eljárása a katalizátorban a kívánt nátrium- és kloridionokat is biztosítja, a nátriumionokat a nátrium-citrátból, a kloridionokat pedig a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fém kloridsójából (így PdCl₂-ből), amelyet az eljárás kezdetén a nátrium-citráttal zagyosítunk.

A fenti felismeréseket egyesítve hidrogén-peroxid olyan előállítási eljárásához jutottunk, amellyel nagy (100%-ig terjedő) szelektivitással és nagy (5–11 g H₂O₂/l·óra) reakciósebességgel jó (5–6 tömeg%) H₂O₂-koncentrációkat érhetünk el a robbanási határnál kisebb hidrogénnyomáson és közepes (így 6 g/l H₂SO₄) savasság mellett.

A fentiek alapján a találmány eljárás hidrogén-peroxid előállítására hidrogénnek oxigénnel savas kémhatású vizes közegben lefolytatott közvetlen oxidálása útján. Az eljárás során

a) a hidrogént és oxigént tartalmazó savas kémhatású vizes közeget a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó legalább egy fémet hordozón tartalmazó katalizátorral nyomástartó edényben érintkeztetjük;

b) a nyomástartó edényben a nyomást a 3,5–20 MPa tartományban tartjuk oly módon, hogy a hidrogén parci-

ális nyomását a robbanási határnál kisebb értéken tartjuk; és

c) a hőmérsékletet a vizes közeg fagyáspontja és 60 °C között tartjuk.

5 90°-nál kisebb Young-féle érintkezési szögű, részlegesen hidrofób és részlegesen hidrofil hordozót alkalmazunk, és a savas kémhatású vizes közegbe a reakció kezdetén vagy a katalitikus aktivitás csökkenésekor a katalizátorra vonatkoztatva 3–30 tömeg% nátrium- és

10 kloridionforrást viszünk be. A találmány továbbá katalizátor hidrogén-peroxid előállítására, amely

a) 90°-nál kisebb Young-féle érintkezési szögű, részlegesen hidrofób és részlegesen hidrofil hordozót;

15 b) 0,1–10 tömeg% mennyiségben a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémet és

c) a katalizátorra vonatkoztatva 3–30 tömeg% nátrium- és kloridionforrást tartalmaz.

20 Ezenkívül a találmány eljárás hidrogén-peroxid előállítására szolgáló katalizátor előállítására, amelynek során

a) nátrium-citrátot és a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó valamely fém sóját tartalmazó vizes oldatot készítünk;

b) a kapott oldatot melegítve a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémet és nátrium-citrátot tartalmazó kolloidot állítunk elő;

c) a kapott kolloidtartalmú oldathoz 90°-nál kisebb

30 Young-féle érintkezési szögű, részlegesen hidrofób és részlegesen hidrofil katalizátorhordozót adunk;

d) az oldatot a szilárd anyagról elpárologtatjuk; és

e) a kapott szilárd anyagot hidrogénatmoszférában redukáljuk.

35 A találmány szerinti katalizátorban a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó valamely fém katalitikusan hatásos mennyiségét használjuk. Míg a hidrogén-peroxid előállítása szempontjából katalitikusan aktív fémek többek között a Pt, Ru, Rh és Ir, az előnyös fém a Pd. A periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémek elegeit is használhatjuk. A fémet általában só, előnyösen kloridsó, így PdCl₂ alakjában használjuk.

A periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémet hordozóra felvitt katalizátor alakjában használjuk, ahol a katalizátorhordozó az alább ismertetettek szerint részlegesen hidrofób és részlegesen hidrofil.

A hordozó fajlagos felülete alkalmasan az 50–1500 m²/g tartományban van. Előnyösnek bizonyult a 130 m²/g körüli fajlagos felület. A hordozót előnyösen (legfeljebb 1 μm szemcseméretű) diszkrét részecskék vagy granulátum alakjában használjuk, felvihetjük azonban egyéb hordozóanyagra, így a technika állása szerinti ismert kerámiagyöngyökre vagy gyűrűkre is.

Az előzőekben ismertetett módon a katalizátorhordozó (és a kapott katalizátor) hidrofób és hidrofil jellegének egyensúlyban kell lennie, ami lehetővé teszi, hogy a gáznemű reakciópartnerek (H₂+O₂) eljussanak a katalizátor felületére (a vizes közegben), a képződött H₂O₂ pedig bejusson a vizes közegbe. A technika állásából ismert erősen hidrofób katalizátorhordozók nem

alkalmasak. A hidrofób jelleget gyakran – a Young-féle elméletnek megfelelően – az érintkezési szöggel definiálják. 90°-os érintkezési szögű katalizátorhordozót jellemzően hidrofób katalizátorhordozónak tekintenek. A találmány értelmében alkalmazott katalizátorhordozók érintkezési szöge kisebb mint 90°.

A találmány értelmében két előnyös katalizátorhordozó az előzetesen fluorozott, részlegesen hidrophil szén és a Vulcan-típusú szén. Az előbbi anyag vonatkozásában a fluorozás mértéke befolyásolja a katalizátorok hidrofób/hidrophil jellegét. A fluorozás mértékét tekintve 10–65 tömeg% előnyös, 20–50 tömeg% előnyösebb, míg 28 tömeg% különösen előnyös. A részlegesen hidrophil, Vulcan-típusú szén különlegesen kezelt aktivált szén (gyártó cég: Cabot, USA).

A katalizátor előállítása során először előnyösen a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fém nátrium-citráttal alkotott komplexét vagy kolloidját állítjuk elő. Ezáltal biztosítható a fém erősebb kötődése a katalizátorhordozóhoz és egyenletesebb eloszlása a katalizátor felületén. Ebből a célból a nátrium-citrátot és a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémet oldószerben, így vízben zagyosítjuk, és a kolloid képzésére melegítjük. A melegítés időtartama a forráspont hőmérsékletén legalább 6 óra, előnyösen 10 óra. A periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fém olyan mennyiségét használjuk, ami a végső katalizátor tömegére vonatkoztatva 0,1–10 tömeg%-nak felel meg. Palládium esetén a katalizátorban elegendő 0,7 tömeg% mennyiségű fém.

A katalizátorhordozót a fém-kolloid-oldattal impregnáljuk. A katalizátorhordozó/szén-kolloid zagyhoz előnyösen reagenst adunk a zagy sűrűségének csökkentésére és a katalizátorhordozó-felületre felúszási hajlamanak csökkentésére. Erre a célra alkalmazhatunk metanolt. Zagyosítás után az oldatot elpárologtatjuk, és a katalizátort hidrogénatmoszférában (előnyösen 14 órán át 300 °C hőmérsékleten) redukáljuk.

Az előzőekben ismertetett előnyös kiviteli alaknak megfelelően a katalizátor maga tartalmazza a kívánt nátrium- és kloridionokat, amelyeket a H₂O₂-termelés szempontjából előnyösnek találtunk. A nátriumionokat a nátrium-citrát, míg a kloridionokat a PdCl₂ só biztosítja. Ilyen módon elkészítve a katalizátort, az kezdettől anélkül használható, hogy szükség lenne NaCl adagolására a reakcióközeghez.

A hidrogén-peroxid előállítási eljárását előnyösen kevert, nyomás alatti reaktorban, így áramló zagyot tartalmazó autoklávban folytatjuk le a cseppfolyós közeg fagypontjától 60 °C-ig, előnyösen 0–25 °C-ig terjedő hőmérsékleten. Minthogy a reakció erősen exoterm, általában szükség van ezen hőmérsékletre hűtésre.

A reaktort előnyösen megtöltjük a katalizátorral és (kivánt esetben NaCl és NaF) adalékokkal, mielőtt a savas kémhatású vizes oldatot bevezetjük. Az előzőekben tárgyaltak szerint ezeket az adalékokat a reakció során később is beadagolhatjuk, ha a katalizátor aktivitása csökkenni kezd. (A katalizátor tömegére vonatkoztatva) 3–30 tömeg% NaCl-ot és 2–5 tömeg% NaF-ot adunk a reakcióközeghez.

A savas oldat előnyösen enyhén savanyú kémhatású oldat. H₂SO₄-oldat használata gazdaságos. 0,5–1,0 tömeg% H₂SO₄-koncentráció alkalmas. Vizsgálataink szerint nagyobb savkoncentráció nem befolyásolja előnyösen az eljárást.

Ezt követően gáz alakú oxigént és hidrogént töltünk a reaktorba. A találmány szerinti eljárás egyik fő előnye az, hogy a robbanási határnál kisebb parciális hidrogénnyomásnál lefolytatható. Ezen a határértéken a reakció-atmoszférában azon legnagyobb %-os hidrogéntartalmat értjük, amely szabványos MSA típusú robbanásvizsgáló berendezéssel mérve robbanási tartományt jelez. A hidrogén parciális nyomása jellemzően 4 térfogat%-nál kisebb koncentrációnak felel meg. A reaktor össznyomása a 3,5–20 MPa, előnyösen a 6,7–10 MPa tartományban van. Oxigént alkalmazhatunk tiszta alakban vagy előnyösebben nitrogénnel kombinálva. Az oxigéntartalom megfelelhet a levegő oxigéntartalmának. A reaktorba betáplált gáz előnyösen 3,2 térfogat% hidrogént, 10 térfogat% nitrogént és 86,8 térfogat% oxigént tartalmaz.

A reakciót lefolytathatjuk folytonosan vagy szakaszosan. Minthogy a NaCl- és NaF-adalékok vízdoldhatók, és ezek a rendszerből kimosódnak, ezen adalékokat bevihetjük a reaktorba folytonosan.

A találmányt a következőkben példákkal szemléltetjük.

Katalizátor előállítása

1. példa

8,07 g nátrium-citrátot 807 ml vízben oldottunk, és a kapott oldathoz 56 ml $6,7 \times 10^{-3}$ mol/l koncentrációjú PdCl₂-oldatot adtunk. A kapott oldatot tovább hígítottuk 403 ml vízzel, majd Pd-nátrium-citrát kolloid oldat képzése céljából 10 órán át forraltuk. Az így kapott kolloid oldathoz 2 g fluorozott szenet (fluortartalom: 28 tömeg%, átlagos részecskeméret < 1 μm, fajlagos felület: 130 m²/g) adtunk 100 ml metanollal együtt. Az oldatot bepároltuk, és a szilárd anyagot 14 órán át 300 °C hőmérsékleten hidrogénben redukáltuk. A kapott katalizátor 0,7 tömeg% palládiumot tartalmazott. A katalizátor részlegesen hidrophil, fekete színű, enyhén ragadós por volt.

2. példa

Az 1. példában leírtak szerint további katalizátort állítottunk elő azzal az eltéréssel, hogy a fluorozott szénhordozó 10 tömeg%, illetve 65 tömeg% fluort tartalmazott.

3. példa

Az 1. példában leírtak szerint eljárva további katalizátort állítottunk elő azzal az eltéréssel, hogy hordozóként részlegesen hidrophil Vulcan-típusú szenet (Vulcan 9 A32 CS–239, gyártó cég: Cabot, USA) használtunk.

Hidrogén-peroxid előállítása

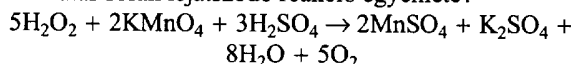
4. példa

Egy 450 ml térfogatú kevert, áramló zagyos autoklávba a következő anyagokat töltöttük be:

- 0,3 g (1. példa szerinti) katalizátor,
- 0,03 NaCl és
- 50 ml 0,6 tömeg%-os H₂SO₄.

Az autoklávot 0 °C hőmérsékletre hűtött fürdőbe tettük. A hidrogéngázt és oxigéngázt bevezettük az autoklávba, és a nyomást 6,7 MPa értékre növeltük, miközben erélyes keverés mellett a teljes gázáramlás 300 ml/perc volt (3,2 térfogat% H₂, 10 térfogat% N₂ és 86,8 térfogat% O₂). 1, 3, 6 és 10 óra eltelte után elemeztük a termék konverzióját és a szelektivitást. A gázfázist hővezetőképesség-érzékelővel ellátott on-line gázkromatográffal elemeztük. Az elemzéshez vivőgázként argont használtunk. A betáplált gázban lévő H₂, N₂ és O₂ elválasztását 0,149–0,18 mm szemcsenyagúságú Porapak QS kereskedelmi nevű termékkel töltött 250 mm-es, 3,175 mm átmérőjű rozsdamentes acéloszlop útján folytattuk le.

A képződött H₂O₂ mennyiségi meghatározására a cseppfolyós terméket kálium-permanganáttal titráltuk. A titrálás során lejátszódó reakció egyenlete:



A H₂O₂ koncentrációját közvetlenül titrálással határoztuk meg, és UV-spektroszkópiás eljárással ellenőriztük. A H₂ konverzióját az alábbi arányként számítottuk:

$$\frac{\text{eredeti H}_2\text{-tartalom} - \text{mért H}_2\text{-tartalom}}{\text{eredeti H}_2\text{-tartalom}}$$

A H₂O₂ szelektivitását azon az alapon számítottuk, hogy ha a H₂ teljes mennyisége H₂O₂-dá alakulna, a szelektivitás 100% lenne, így a

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ szelektivitás} = \frac{\text{mért H}_2\text{-tartalom}}{\text{számított H}_2\text{-tartalom}} \times 100, \text{ ahol a}$$

$$\text{számított H}_2\text{O}_2 = \frac{3,2\% \times F \times t \times \text{H}_2\text{-konverzió} (\%)}{22,4} \times 34 \times \frac{100}{50},$$

ahol F jelentése a gáz áramlási sebessége, és t jelentése a reakcióidő.

Az eredményeket az I. táblázat foglalja össze.

I. táblázat

Reakcióidő (óra)	H ₂ O ₂ -koncentráció (tömeg%)	H ₂ -konverzió (%)	H ₂ O ₂ -szelektivitás (%)
1	1,1	70	84
3	2,3	61	73
6	3,8	58	63
10	5,4	52	59

5. példa

Ez a példa a H₂O₂-termelés eredményeit szemlélteti NaCl-adalék használata nélkül. A katalizátort a 4. példában leírtak szerint eljárva állítottuk elő, majd a NaCl eltávolítására alaposan mostuk és szűrtük. A mosott katalizátort ezt követően H₂O₂ előállítására használva (a 4. példában ismertetett körülmények között, de NaCl adagolása nélkül), 10 óra vizsgálati időtartam után a

következő eredményeket kaptuk: H₂O₂-koncentráció=1,31 tömeg%, H₂-konverzió=25,5% és H₂O₂-szelektivitás=30%.

6. példa

Ez a példa az NaF stabilizáló hatását szemlélteti. A H₂O₂ előállítási eljárását a 4. példában leírt módon ismételtük meg. NaF hozzáadása nélkül 8 nap reakcióidő után a H₂-konverzió értéke 33%-ra csökkent. Ha a vizes közeghez 0,01 g NaF-ot adtunk, a H₂-konverzió értéke 8 nap múlva 44%-ra növekedett.

7. példa

Ez a példa a katalizátorhordozó hidrofób/hidrofil jellege egyensúlyának fontosságát szemlélteti. A 2. példa szerinti (10 és 65 tömeg% fluort tartalmazó) katalizátorokat a 4. példa szerinti reakciókörülményeknek alávetve 10 óra reakcióidő után a II. táblázatban össze-foglalt eredményeket kaptuk.

II. táblázat

F-tartalom (tömeg%)	H ₂ O ₂ -koncentráció (tömeg%)	H ₂ -konverzió (%)	H ₂ O ₂ -szelektivitás (%)
10	2,1	25	66
65	2,2	31	38

8. példa

Ez a példa a reakcióközeghez adott változó mennyiségű NaCl hatását szemlélteti. Az 1. példa szerinti (fluorozott szénhordozón lévő 0,7 tömeg% Pd) katalizátort a 4. példában ismertetett reakciókörülmények között használtuk (0,3 g katalizátor, 50 ml 1 tömeg%-os H₂SO₄, változó mennyiségű NaCl, 3,2 térfogat% H₂, 10,0 térfogat% N₂, maradék: O₂, 0 °C, 6,7 MPa, 300 ml/perc gázáramlási sebesség, 10 óra reakcióidő). Az eredményeket a III. táblázat foglalja össze.

III. táblázat

NaCl-tartalom (g)	H ₂ O ₂ -koncentráció (tömeg%)	H ₂ -konverzió (%)	H ₂ O ₂ -szelektivitás (%)
0,0117	5,83	61	53
0,0306	5,83	53	60
0,0500	5,86	53	61
0,1008	5,79	48	69

9. példa

Ez a példa a reakcióközeghez adott változó mennyiségű NaF hatását szemlélteti. A 4. példában leírt eljárást ismételtük meg azzal az eltéréssel, hogy 0,0261 g NaCl-ot és 0,0054 g NaF-ot használtunk. 6 óra eltelte után 4,0 tömeg% H₂O₂-ot kaptunk, a H₂-konverzió 61%, a H₂O₂-szelektivitás pedig 63% volt. Ezt az eljárást megismételtük 0,0328 g NaCl és 0,0078 g NaF használatával. 6 óra reakcióidő után 3,32 tömeg% H₂O₂-ot kaptunk, a H₂-konverzió 58%, a H₂O₂-szelektivitás pedig

60% volt. A fenti eljárást megismételtük 0,03 g NaCl és 0,0290 g NaF használatával. 10 óra reakcióidő után a H₂O₂-koncentráció 2,16 tömeg%, a H₂-konverzió 52%, a H₂O₂-szelektivitás pedig 23,6% volt.

10. példa

Ez a példa azt szemlélteti, hogy NaBr és KBr nem jár hasonló előnyökkel, mint a találmány szerinti NaCl- vagy NaF-adalékok. A 4. példa szerinti eljárást ismételtük meg NaCl helyett 0,0361 g KBr-ot használva (a savoldat 1 tömeg%-os H₂SO₄ volt). 10 óra reakcióidő után 1,1 tömeg% H₂O₂-ot kaptunk, a H₂-konverzió 4%, a H₂O₂-szelektivitás pedig 100% volt. Ezt az eljárást megismételtük NaCl helyett 0,0308 g NaBr-ot használva. 10 óra reakcióidő után 1,1 tömeg% H₂O₂-ot kaptunk, a H₂-konverzió (a gázkromatográf kimutatási határa alatt) 3% volt, a H₂O₂-szelektivitás értékére pedig 100%-ot kaptunk.

11. példa

Ez a példa a katalizátorhordozó másik változatával, részlegesen hidrophil Vulcan-típusú szénrel lefolytatott H₂O₂-előállítását szemléltet. A 3. példa szerinti katalizátort a 4. példában ismertetett reakciókörülmények között használva a IV. táblázatban összefoglalt eredményeket kaptuk.

IV. táblázat

Reakcióidő (óra)	H ₂ O ₂ -koncentráció (tömeg%)	H ₂ -konverzió (%)	H ₂ O ₂ -szelektivitás (%)
1	1,6	91	99
3	4,3	61	100
6	5,8	55	95
10	6,5	55	64

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás hidrogén-peroxid előállítására hidrogénnek oxigénnel savas kémhatású vizes közegben lefolytatott közvetlen oxidálása útján, amelynek során

a) a hidrogént és oxigént tartalmazó savas kémhatású vizes közeget a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó legalább egy fém hordozón tartalmazó katalizátorral nyomástartó edényben érintkeztetjük;

b) a nyomástartó edényben a nyomást a 3,5–20 MPa tartományban tartjuk oly módon, hogy a hidrogén parciális nyomását a robbanási határnál kisebb értéken tartjuk; és

c) a hőmérsékletet a vizes közeg fagyáspontja és 60 °C között tartjuk,

azzal jellemezve hogy 90°-nál kisebb Young-féle érintkezési szögű, részlegesen hidrofób és részlegesen hidrophil hordozót alkalmazunk, és a savas kémhatású vizes közegbe a reakció kezdetén vagy a katalitikus aktivitás csökkenésekor a katalizátorra vonatkoztatva 3–30 tömeg% nátrium- és kloridionforrást viszünk be.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy katalizátorhordozóként fluorozott szenet használunk, ahol a fluorozás mértékének megválasztása útján a részlegesen hidrofób katalizátort érintkeztetjük a gáznemű reakciópartnerekkel, továbbá a részlegesen hidrophil katalizátorról a képződött hidrogén-peroxidot a vizes közegbe diffundáltatjuk.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy 10 és 65 tömeg% közötti mértékben fluorozott szenet használunk.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a fluorozás mértéke 20 és 50 tömeg% közötti értékű.

5. A 3. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a fluorozás mértéke 28 tömeg%-os.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémként palládiumot használunk.

7. A 3. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémként palládiumot használunk.

8. A 3. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy nátrium-, klorid- és fluoridionokat NaCl és NaF alakjában viszünk be a vizes közegbe.

9. A 7. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy nátrium-, klorid- és fluoridionokat NaCl és NaF alakjában viszünk be a vizes közegbe.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a katalizátor tömegére vonatkoztatva 3–30 tömeg% NaCl-ot és 2–10 tömeg% NaF-ot viszünk be a vizes közegbe.

11. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy katalizátorhordozóként részlegesen hidrophil, Vulcan-típusú szenet használunk.

12. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a katalizátor felűszását a felszínre a vizes közeg keverése útján meggátoljuk.

13. Katalizátor hidrogén-peroxid előállítására, azzal jellemezve, hogy

a) 90°-nál kisebb Young-féle érintkezési szögű, részlegesen hidrofób és részlegesen hidrophil hordozót;

b) 0,1–10 tömeg% mennyiségben a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémet és

c) a katalizátorra vonatkoztatva 3–30 tömeg% nátrium- és kloridionforrást tartalmaz.

14. A 13. igénypont szerinti katalizátor, azzal jellemezve, hogy a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémként 0,1–10 tömeg% palládiumot tartalmaz.

15. A 13. igénypont szerinti katalizátor, azzal jellemezve, hogy katalizátorhordozóként 10–65 tömeg% fluort tartalmazó fluorozott szenet vagy részlegesen hidrophil, Vulcan-típusú szenet tartalmaz.

16. A 13. igénypont szerinti katalizátor, azzal jellemezve, hogy 20–50 tömeg% mértékben fluorozott szenet tartalmaz.

17. Eljárás hidrogén-peroxid előállítására szolgáló katalizátor előállítására, azzal jellemezve, hogy

a) nátrium-citrátot és a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó valamely fém sóját tartalmazó vizes oldatot készítünk;

b) a kapott oldatot melegítve a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémet és nátrium-citrátot tartalmazó kolloidot állítunk elő;

c) a kapott kolloidtartalmú oldathoz 90°-nál kisebb Young-féle érintkezési szögű, részlegesen hidrofób és részlegesen hidrophil katalizátorhordozót adunk;

d) az oldatot a szilárd anyagról elpárologtatjuk; és

e) a kapott szilárd anyagot hidrogénatmoszférában redukáljuk.

18. A 17. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémként palládiumot használunk kloridsó alakjában a katalizátor össztömegére vonatkoztatva 0,1–10 tömeg% mennyiségben.

19. A 18. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy katalizátorhordozóként 10–65 tömeg% mér-

tékben fluorozott szenet vagy részlegesen hidrophil, Vulcan-típusú szenet használunk.

20. A 19. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 20–50 tömeg% mértékben fluorozott szenet használunk.

21. A 20. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 28 tömeg% mértékben fluorozott szenet használunk.

22. A 17. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a c) lépésben a vizes oldat sűrűségét csökkentő reagens adagolása útján meggátoljuk a katalizátorhordozó felúszását a felszínre.

23. A 22. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy reagensként metanolt használunk.

24. A 17. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az e) lépést megnövelt hőmérsékleten folytatjuk le.