



УКРАЇНА

(19) UA (11) 95442 (13) C2

(51) МПК

B01J 23/48 (2006.01)

B01J 23/54 (2006.01)

C07C 67/055 (2006.01)

C07C 69/01 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) МОДИФІКОВАНІ МАТЕРІАЛИ НОСІЇВ ДЛЯ КАТАЛІЗАТОРІВ

1

2

(21) а200706060

(22) 21.11.2005

(24) 10.08.2011

(86) PCT/US2005/042651, 21.11.2005

(31) 60/637,529

(32) 20.12.2004

(33) US

(46) 10.08.2011, Бюл.№ 15, 2011 р.

(72) КІММІЧ БАРБАРА, US, ВЕЙД ЛЕСЛІ Е., US,
ВАНГ ТАО, US, МОНЕН РОЛАНДУС Х.В., NL,
СЕЙПКЕС АНДРЕ Х., NL

(73) СЕЛАНІЗ ІНТЕРНЕТШІП КОРПОРЕЙШН, US

(56) US, 6603038, B1, 05.08.2003

US, 5859287, A, 12.01.1999

US, 5808136, A, 15.09.1998

US, 0672453, A2, 20.09.1995

US, 6821922, B1, 23.11.2004

EP, 1101529, A1, 23.05.2001

(57) 1. Процес виготовлення вінілацетату, який
включає у себе:

приведення в контакт сировини, що містить газ,
який містить етилен, оцтову кислоту і кисень, з
каталізатором, що містить паладій та золото, який
створений на модифікованому та кальцинованому
матеріалі носія, в результаті чого одержують віні-
лацетат та як мінімум один побічний продукт, в
якому матеріал носія є модифікований

1) ніобієм, магнієм, танталом, ітрієм, лантаном,
празеодимом, їх солями або їх комбінаціями; або
2) титаном, цирконієм, їх солями або їх комбінаці-
ями,

коли матеріал носія вибирають з діоксиду цирко-
нію, титаносилікату та цирконосилікату.

2. Процес за п. 1, який **відрізняється** тим, що по-
бічний продукт містить етилацетат, причому кількі-
сне відношення етилацетату до вінілацетату, що
одержують в результаті, складає менше ніж 800 ч.
на млн.

3. Процес за будь-яким з пп. 1 або 2, який **відрізн-
яється** тим, що побічний продукт містить етила-
цетат, причому кількісне відношення етилацетату
до вінілацетату, що одержують в результаті, скла-
дає менше ніж 250 ч. на млн.

4. Процес за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізня-
ється** тим, що каталізатор додатково містить ак-
тиваційний засіб солі лужного металу.

5. Процес за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізня-
ється** тим, що каталізатор має CO₂-селективність
менше ніж 9,0 %.

6. Процес за будь-яким з пп. 1-5, який **відрізня-
ється** тим, що каталізатор має CO₂-селективність
менше ніж 9,0 % при 45 % перетворенні O₂.

7. Процес за будь-яким з пп. 1-6, який **відрізня-
ється** тим, що побічний продукт містить етилаце-
тат, причому кількісне відношення етилацетату до
вінілацетату, що одержують в результаті, складає
менше ніж 800 ч. на млн., та в якому каталізатор
має CO₂-селективність менше ніж 9,0 %.

8. Процес за будь-яким з пп. 1-7, який **відрізня-
ється** тим, що побічний продукт містить етилаце-
тат, причому кількісне відношення етилацетату до
вінілацетату, що одержують в результаті, складає
менше ніж 800 ч. на млн., та в якому каталізатор
має CO₂-селективність менше ніж 9,0 % при 45 %
перетворенні O₂.

9. Процес за будь-яким з пп. 1-8, який **відрізня-
ється** тим, що побічний продукт містить етилаце-
тат, причому кількісне відношення етилацетату до
вінілацетату, що одержують в результаті, складає
менше ніж 250 ч. на млн., та в якому каталізатор
має CO₂-селективність менше ніж 9,0 %.

10. Процес за будь-яким з пп. 1-9, який **відрізня-
ється** тим, що побічний продукт містить етилаце-
тат, причому кількісне відношення етилацетату до
вінілацетату, що одержують в результаті, складає
менше ніж 250 ч. на млн., та в якому каталізатор
має CO₂-селективність менше ніж 9,0 % при 45 %
перетворенні O₂.

11. Процес за будь-яким з пп. 1-10, який **відрізня-
ється** тим, що матеріал носія є модифікований
ніобієм, магнієм або їх комбінаціями.

12. Процес за будь-яким з пп. 1-11, який **відрізня-
ється** тим, що матеріал носія містить діоксид цир-
конію.

13. Процес за будь-яким з пп. 1-12, який **відрізня-
ється** тим, що матеріал носія містить титаносилі-
кат або цирконосилікат.

(13) C2

(11) 95442

(19) UA

14. Процес за будь-яким з пп. 1-13, який **відрізняється** тим, що матеріалом носія є шаруватий матеріал носія.

15. Процес виготовлення каталізатора для одержання вінілацетату, який включає у себе:

просочування матеріалу носія водним розчином модифікатора, в якому модифікатор містить:

1) ніобій, магній, тантал, ітрій, лантан, празеодим, їх солі або їх комбінації; або

2) титан, цирконій, їх солі або їх комбінації, коли матеріал носія вибирають з діоксиду цирконію, титаносилікату та цирконосилікату;

кальцинування модифікованого матеріалу носія;

просочування модифікованого матеріалу носія водним розчином попередника каталітичного компонента, в якому попередник каталітичного компонента містить паладій, золото та їх комбінації; та відновлення попередника каталітичного компонента шляхом приведення в контакт матеріалу носія з відновним середовищем.

16. Процес за п. 15, який **відрізняється** тим, що стадія кальцинування модифікованого матеріалу носія включає у себе кальцинування при температурі від 300 до 700 °C.

17. Процес за будь-яким з пп. 15 або 16, який **відрізняється** тим, що перша стадія просочування включає у себе просочування матеріалу носія розчином модифікатора у кількості від 0,1 % (мас.) до 4,0 % (мас.) від маси матеріалу носія.

18. Процес за будь-яким з пп. 15-17, який **відрізняється** тим, що розчин модифікатора містить ніобій, магній або їх комбінації.

19. Процес за будь-яким з пп. 15-17, який **відрізняється** тим, що розчин модифікатора містить титан, цирконій або їх комбінації.

20. Процес за будь-яким з пп. 15-17, який **відрізняється** тим, що розчин модифікатора містить хлорид, нітрат, оксалат, лактат або їх комбінації.

21. Процес за будь-яким з пп. 15-20, який **відрізняється** тим, що матеріал носія містить діоксид цирконію.

22. Процес за будь-яким з пп. 15-21, який **відрізняється** тим, що матеріалом носія є шаруватий матеріал носія.

23. Процес за будь-яким з пп. 15-22, який **відрізняється** тим, що додатково включає у себе кальцинування після просочування модифікованого матеріалу носія розчином попередника каталітичного компонента.

24. Процес за будь-яким з пп. 15-23, який **відрізняється** тим, що додатково включає у себе приведення в контакт каталізатора з активаційним засобом.

25. Процес за будь-яким з пп. 15-24, який **відрізняється** тим, що додатково включає у себе приведення в контакт матеріалу носія з ацетатом лужного металу в кількості від 10 до 70 грамів на літр каталізатора.

26. Процес за будь-яким з пп. 15-25, який **відрізняється** тим, що стадія приведення в контакт з каталітичним компонентом передбачає приведення в контакт з паладієм, взятим у кількості від 1 до 10 грамів на літр каталізатора, і золотом, взятим у кількості від 0,5 до 10 грамів на літр каталізатора, причому кількість золота складає від 10 до 125 мас. % від маси паладію.

27. Композиція для здійснення каталізу при виготовленні вінілацетату, яка містить:

матеріал носія, на якому приведено в контакт принаймні модифікатор, паладій та золото, для створення каталізатора, в якій як мінімум модифікований матеріал носія є кальцинованим у невідновлюваній атмосфері; та модифікатор містить:

1) ніобій, магній, тантал, ітрій, лантан, празеодим, їх солі та їх комбінації; або

2) титан, цирконій, їх солі та їх комбінації, коли матеріал носія вибраний з титаносилікату, цирконосилікату та діоксиду цирконію.

28. Композиція за п. 27, яка **відрізняється** тим, що модифікатор містить ніобій, магній, тантал, ітрій, лантан, празеодим та їх комбінації, а матеріал носія додатково містить діоксид кремнію.

29. Композиція за будь-яким з пп. 27 або 28, яка **відрізняється** тим, що модифікатор містить ніобій, магній, тантал, ітрій, лантан, празеодим та їх комбінації, а матеріал носія додатково містить діоксид кремнію та діоксид алюмінію.

30. Композиція за будь-яким з пп. 27-29, яка **відрізняється** тим, що матеріал носія містить діоксид цирконію.

31. Композиція за будь-яким з пп. 27-30, яка **відрізняється** тим, що матеріал носія містить шаруватий матеріал носія.

32. Композиція за будь-яким з пп. 27-31, яка **відрізняється** тим, що каталізатор містить від 1 до 10 грамів паладію та від 0,5 до 10 грамів золота на літр каталізатора, причому кількість золота складає від 10 до 125 мас. % від маси паладію.

33. Композиція за будь-яким з пп. 27-32, яка **відрізняється** тим, що каталізатор містить активаційний засіб, яким є ацетат лужного металу, в кількості від 10 до 70 грамів на літр каталізатора.

34. Композиція за будь-яким з пп. 27-33, яка **відрізняється** тим, що має CO₂-селективність менше ніж 9,0 % при 45 % перетворенні O₂.

Дана заявка претендує на корисний ефект заявки США № 60/637,529 від 20 грудня 2004 р., включеної тут шляхом посилання.

Даний винахід стосується каталізаторів, процесів виготовлення каталізаторів і процесів виготовлення алкеніалканоатів. Зокрема винахід стосується каталізаторів, процесів виготовлення каталізаторів і процесів виготовлення вінілацетату.

Відомо, що деякі алкеніалканоати і, зокрема вінілацетат (VA), є реактивами, які знаходять широке застосування і користуються великим попитом в їхній мономерній формі. Наприклад, VA використовується у виготовленні полівінілацетату (PVAc), який широко застосовується у клейових матеріалах і складає велику частину всієї кількості використовуваного VA. Вінілацетат використовується також у полівініловому спирті (PVOH), співполімері етилену і вінілацетату (EVA), співполімері вінілацетату й етилену (VAE), полівінілбутиралі (PVB), етиленвініловому спирті (EVOH), полівінілформалі (PVF) і співполімері вінілу та вінілацетату. PVOH звичайно використовується в текстильних виробках, плівках, клеях і світлочутливих покриттях. У плівках та в ізоляції проводів і кабелів часто в певній пропорції використовується EVA. Головними сферами застосування хлорвінілу і вінілацетату є покриття, фарби та клеї, де часто використовується VAE з певною пропорцією VA. VAE, який містить більше 50% VA, використовується передусім у цементуючих добавках, фарбах та клейових матеріалах. PVB використовується головним чином у підшарах ламінованих екранів, покриттів і т.п. EVOH використовуються в бар'єрних плівках і конструкційних полімерах. PVF використовують в емалі дротів і в магнітних стрічках.

Оскільки вінілацетат є основою для багатьох матеріалів і виробів промислового значення, потреба в ньому є великою і виробляється він часто у порівняно великих кількостях, наприклад 50000 тон і більше за рік. З погляду з на таке великомасштабне виробництво його суттєвої економії можна досягати шляхом відносно невеликих змін виробничого процесу, умов процесу або характеристик каталізаторів і, таким чином, одержувати значне зниження витрат на виробництво VA.

Із літератури відомо про існування численних процесів виготовлення алкеніалканоатів. Наприклад, у виготовленні вінілацетату широко застосовується процес з каталізованою реакцією в газовій фазі етилену з оцтовою кислотою і киснем згідно з таким рівнянням:

Дана заявка претендує на корисний ефект заявки США № 60/637,529 від 20 грудня 2004 р., включеної тут шляхом посилання.

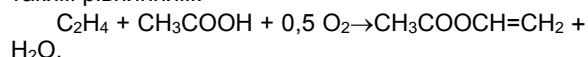
Даний винахід стосується каталізаторів, процесів виготовлення каталізаторів і процесів виготовлення алкеніалканоатів. Зокрема винахід стосується каталізаторів, процесів виготовлення каталізаторів і процесів виготовлення вінілацетату.

Відомо, що деякі алкеніалканоати і, зокрема вінілацетат (VA), є реактивами, які знаходять широке застосування і користуються великим попитом в їхній мономерній формі. Наприклад, VA використовується у виготовленні полівінілацетату

(PVAc), який широко застосовується у клейових матеріалах і складає велику частину всієї кількості використовуваного VA. Вінілацетат використовується також у полівініловому спирті (PVOH), співполімері етилену і вінілацетату (EVA), співполімері вінілацетату й етилену (VAE), полівінілбутиралі (PVB), етиленвініловому спирті (EVOH), полівінілформалі (PVF) і співполімері вінілу та вінілацетату. PVOH звичайно використовується в текстильних виробках, плівках, клеях і світлочутливих покриттях. У плівках та в ізоляції проводів і кабелів часто в певній пропорції використовується EVA. Головними сферами застосування хлорвінілу і вінілацетату є покриття, фарби та клеї, де часто використовується VAE з певною пропорцією VA. VAE, який містить більше 50% VA, використовується передусім у цементуючих добавках, фарбах та клейових матеріалах. PVB використовується головним чином у підшарах ламінованих екранів, покриттів і т.п. EVOH використовуються в бар'єрних плівках і конструкційних полімерах. PVF використовують в емалі дротів і в магнітних стрічках.

Оскільки вінілацетат є основою для багатьох матеріалів і виробів промислового значення, потреба в ньому є великою і виробляється він часто у порівняно великих кількостях, наприклад 50000 тон і більше за рік. З погляду з на таке великомасштабне виробництво його суттєвої економії можна досягати шляхом відносно невеликих змін виробничого процесу, умов процесу або характеристик каталізаторів і, таким чином, одержувати значне зниження витрат на виробництво VA.

Із літератури відомо про існування численних процесів виготовлення алкеніалканоатів. Наприклад, у виготовленні вінілацетату широко застосовується процес з каталізованою реакцією в газовій фазі етилену з оцтовою кислотою і киснем згідно з таким рівнянням:



При цьому може відбуватися декілька побічних реакцій, наприклад реакція утворення CO₂. Результати цієї реакції досліджені з погляду просторово-часового виходу продукту (STY: space-time yield) реактора, де STY виражається в грамах виробленого VA на літр каталізатора за годину часу реакції (г/л·год).

Склад використовуваного при цьому сировинного матеріалу може варіювати в широких межах. Звичайно, до складу сировинного матеріалу входять 30-70% етилену, 10-30% оцтової кислоти і 4-16% кисню. Крім того, можуть використовуватися також інертні матеріали, наприклад, CO₂, азот, метан, етан, пропан, аргон і/або гелій. Першорядним обмеженням щодо складу сировини є рівень кисню у потоку продукту на виході реактора, який повинен бути достатньо низьким для того, щоб цей вихідний потік був за межами зони займистості. Рівень кисню в потоку на виході реактора залежить від рівня кисню у вхідному потоку сировини, відсотка перетворення O₂ в реакції і кількості інертного матеріалу у вихідному потоці.

Реакцію в газовій фазі проводили там, де вхідний потік сировинних матеріалів проходив над

стаціонарним шаром або через стаціонарний шар реактора. Позитивні результати при цьому отримувалися при застосуванні температур реакції від 125 °C до 200 °C і тиску в зоні реакції від 1 до 15 атмосфер.

Поряд з тим, що ці технологічні системи забезпечували адекватні виходи корисного продукту, в них залишалися невирішеними проблеми зниження рівня побічних продуктів, підвищення виходу VA і зниження енергоспоживання виробничим процесом. Одним із підходів до вирішення цих проблем є поліпшення характеристик каталізаторів і, зокрема, їх CO₂-селективності і/або активності. Інший підхід полягає у зміні умов реакції, наприклад, співвідношення між сировинними матеріалами, кількості перетворення O₂ у процесі реакції, об'ємної витрати сировинного матеріалу та робочих температур і тиску.

Шляхом поліпшення характеристик каталізатора можна зменшити утворення CO₂. CO₂-селективністю зветься відсоток перетвореного етилену, що припадає на CO₂. Зменшення CO₂-селективності дозволяє збільшувати кількість вироблюваного VA на одиницю об'єму в одиницю часу в існуючих реакторних установках навіть за таких самих інших умов реакції.

Поліпшення характеристик каталізатора дозволяє також зменшити утворення етилацетату (EA). EA-селективність звичайно виражається в масових мільйонних частинах (млн. ч. (мас.)) кількісного відношення EA/VA. Зниження EA-селективності дозволяє зменшувати або повністю виключати очищення VA наприкінці процесу його виготовлення. Зниження EA-селективності каталізатора дозволило би виключити стадії процесу, пов'язані з видаленням EA, і тим самим зменшити виробничі витрати. При цьому було б бажано досягти величини відношення EA/VA нижче типового рівня, що складає приблизно 700 млн. ч., а краще - нижче рівня 200 млн. ч., не погіршуючи при цьому CO₂-селективності та активності каталізатора.

Зменшити вихід EA намагалися, в тому числі, шляхом підвищення кількісного відношення золота до паладію в каталізаторі, як описано, наприклад, у патенті США № 5,185,308. Але заявлену авторами цього патенту можливість зниження відношення EA/VA практично до нуля при достатньо високому відношенні золота до паладію в каталізаторі експериментально відтворити не вдалося. Крім того, збільшення кількості золота відносно паладію при цьому призводить до погіршення CO₂-селективності каталізатора. Отже, цілком очевидно є необхідність пошуку іншого підходу до вирішення цієї проблеми.

На вихід VA реакторної установки впливає також низка інших факторів і серед них - активність каталізатора, кількісне співвідношення між сировинними матеріалами, перетворення O₂ в реакції, об'ємна витрата сировинного матеріалу і робочі температури та тиск. Усі ці фактори разом визначають просторово-часовий вихід (STY) реакторної установки, де величина STY виражається в грамах виробленого VA на літр каталізатора за годину часу реакції: г/л·год.

У загальному випадку активність є суттєвим фактором у визначенні STY, хоча значно впливати на величину останнього можуть також інші фактори. Як правило, чим більшою є активність каталізатора, тим більш високий STY він здатний забезпечувати.

Перетворення O₂ є мірою того, яка кількість кисню реагує у присутності каталізатора. Відсоток перетворення O₂ залежить від температури і в загальному випадку зростає разом з підвищенням температури реакції. Проте разом з підвищенням температури реакції зростає також CO₂-селективність. Таким чином, відсоток перетворення O₂ вибирають таким, щоб досягти бажаного балансу між потрібним виходом VA і кількістю генерованого CO₂. Як відомо, висока активність каталізатора дає можливість знизити загальну температуру реакції при збереженні такого ж самого рівня перетворення O₂. Якщо ж температуру реакції та об'ємну витрату сировини залишити незмінними, то каталізатор з більшою активністю буде давати вищий відсоток перетворення O₂.

Каталітичний компонент або каталітичні компоненти каталізатора звичайно утримуються на відносно інертному матеріалі носія. У каталізаторах для одержання VA каталітичним компонентом, як правило, є суміш металів, котра може рівномірно розподілятися по об'єму матеріалу носія (так звані "об'ємні каталізатори"), по поверхні матеріалу носія (так звані "оболонкові каталізатори"), під зовнішньою поверхнею матеріалу носія (так звані "підповерхневі каталізатори") або в серцевині матеріалу носія (так звані "серцевинні каталізатори"). Те, яким у кожному конкретному випадку є кращим тип розподілу каталітичного металу, залежить від низки факторів, включаючи реакторну систему та розміри і форму каталізатора.

У каталізаторах для виготовлення VA використовуються найрізноманітніші типи матеріалів носія і, зокрема: двоокис кремнію; двоокис титану; двоокис цирконію; та оксидні суміші. Проте, досліджень стосовно різниці між цими матеріалами носія було проведено доволі мало. Сьогодні у більшості випадків найбільш поширеними матеріалами носія промислового вироблення є лише двоокис кремнію та оксид алюмінію.

Однією із застосовуваних комбінацій металів у каталізаторах для процесів виготовлення VA є паладій-золото. Pd-Au каталізатори забезпечують адекватні CO₂-селективність і активність, але залишають незадоволеною потребу щодо поліпшення каталізаторів з погляду економії великомасштабного виробництва, що є можливим у промисловому виробництві вінілацетату.

Один із відомих процесів виготовлення Pd-Au каталізаторів зазвичай включає у себе такі стадії: просочування носія водними розчинами водорозчинних солей паладію і золота; проведення хімічної реакції водорозчинних солей, якими просочений носій, з відповідною лужною сполукою, наприклад гідроксидом натрію, для осадження (котре часто зветься фіксацією) цих металевих елементів у формі водорозчинних сполук, наприклад гідроксидів; промивання зафіксованого мате-

ріалу носія для видалення незакріплених сполук та іншим чином очищення каталізатора від потенційних отруйних матеріалів, наприклад від хлориду; відновлення водорозчинних сполук типовими відновниками, наприклад воднем, етиленом або гідразиним; і додавання сполуки лужного металу, наприклад ацетату калію або натрію.

Було запропоновано декілька різновидів цього базового процесу. Наприклад, у патенті США № 5,990,344 пропонується спікання паладію проводити після його відновлення у вільну металеву форму. У патенті США № 6,022,823 стверджується, що може бути вигідним кальцинування носія в невідновній атмосфері після просочування цього носія солями як паладію, так і золота. У заявці WO 94/21374 пропонується після відновлення й активації, але перед першим вживанням каталізатора, піддавати каталізатор попередній обробці нагрівом послідовно в окислювальній, інертній і відновній атмосферах.

У патенті США № 5,466,652 пропонується ефективний спосіб просочування матеріалу носія розчинними в оцтовій кислоті солями паладію і золота, що не містять гідроксилу, галоїдів і барію. Аналогічний підхід запропонований у патенті США № 4,902,823, де використовуються солі та комплексні сполуки паладію, що не містять галоїдів і сірки і що є розчинними в незаміщених карбонових кислотах, котрі мають від двох до десяти атомів вуглецю.

У патенті США № 6,486,370 стверджується, що у процесі дегідрогенізації може використовуватися каталізатор з шаруватою структурою, в котрій матеріал носія внутрішнього шару відрізняється від матеріалу носія зовнішнього шару. Аналогічна шарувата структура для кислотних каталізаторів запропонована в патенті США № 5,935,889. Але в цих публікаціях не згадується про застосування шаруватих каталізаторів у виготовленні алкенілалканоатів. У патентній публікації США 2005/0181940 описані шаруваті каталізатори для виготовлення вінілацетату, але відсутні згадки про модифіковані матеріали носія.

У патенті США № 5,808,136 пропонується для поліпшення активності і/або CO₂-селективності каталізатора використовувати титан або цирконій для попередньої обробки кремнеземного або глиноземного матеріалу носія.

Підсумовуючи вищевикладене, можна зробити висновок, що в усіх цих роботах визнається необхідність і є об'єктом докладання зусиль авторів подальше поліпшення стану в царині каталізаторів для виготовлення вінілацетату в напрямку підвищення ефективності і зниження вартості цього процесу.

Даний винахід стосується процесу виготовлення каталізатора або попередника каталізатора, підходящого для застосування його як допоміжного засобу у виготовленні алкенілалканоатів. Даний процес включає у себе приведення в контакт попередника модифікатора з матеріалом носія для створення модифікованого матеріалу носія. З модифікованим матеріалом носія можуть приводитися в контакт один і більше попередників каталітичних компонентів (паладію і/або золота). Атомне

відношення золота до паладію в кращому варіанті лежить в інтервалі приблизно від 0,3 до 0,90. Після цього матеріал носія з каталітичним компонентом відновлюють у відновному середовищі і/або активують за допомогою засобу активації, яким може бути, наприклад, KOAc. Винаходом передбачений також склад для здійснення каталізу виготовлення алкенілалканоатів, що містить модифікований матеріал носія з паладієм і золотом. Каталізатори згідно з винаходом можуть використовуватися у виготовленні в загальному випадку алкенілалканоатів і, зокрема, вінілацетату.

Каталізатори

У світлі даного винаходу каталізатором є будь-який матеріал носія, що містить принаймні один каталітичний компонент і є здатним каталізувати реакцію, а попередником каталізатора є будь-який матеріал, що утворюється внаслідок проведення будь-якої із розглянутих тут стадій виготовлення каталізатора.

Серед каталізаторів і попередників каталізаторів згідно з винаходом можуть бути такі, що містять модифікований матеріал носія. Відповідно до цього ефективне використання каталізатора повинно сприяти поліпшенню ЕА-селективності при підтриманні на незмінному рівні або поліпшенні CO₂-селективності, активності або того й іншого, зокрема, в тому, що стосується виготовлення VA. Крім того, поліпшення VA-селективності при підтриманні незмінною або поліпшенні CO₂-селективності може бути бажаним навіть, якщо це від'ємно впливає на активність.

Цілком зрозуміло, що даний винахід, описаний тут у контексті деяких конкретних прикладів його практичного здійснення, не обмежується лише цими прикладами, поданими виключно з метою ілюстрації, і може бути втілений у будь-яких інших варіантах залежно від умов і потреб його конкретного застосування. У структурному відношенні каталізатори за даним винаходом можуть бути найрізноманітніших типів, включаючи, наприклад: об'ємний тип, де каталітичні компоненти рівномірно розподілені по об'єму матеріалу носія каталізатора; оболонковий тип, де каталітичні компоненти сконцентровані у відносно тонкому оболонковому шарі навколо серцевини матеріалу носія; підповерхневий тип, де каталітичні компоненти перебувають між оболонкою і серцевиною матеріалу носія; серцевинний тип, де каталітичні компоненти займають положення в серцевинній частині каталізатора, тощо. Те, який тип розподілу каталітичного металу є кращим, залежить від низки чинників, включаючи реакторну систему і параметри розмірів та форми каталізатора. У загальному випадку кращими є оболонкові та шаруваті каталізатори.

Каталітичні компоненти

У загальному випадку каталізатори і попередники каталізаторів згідно з винаходом містять метали і, зокрема, комбінації принаймні із двох металів. До комбінації металів можуть уходити, зокрема, принаймні один метал VIIIВ групи і принаймні один метал IB групи. Використовуваний тут термін "каталітичний компонент" застосовується до металу, який кінець-кінцем надає каталітичної функціональності каталізатору, але також містить

метал у різноманітних станах, наприклад, солі, розчину, золь-геля, суспензії, колоїдної суспензії, вільного металу, сплаву або їх комбінації. У кращому варіанті каталітичними компонентами каталізатора є паладій і золото.

В одному з кращих варіантів здійснення винаходу каталізатор містить приблизно від 1 до 10 грамів паладію, а ще краще - приблизно від 1 до 10 грамів паладію на літр.

В одному з кращих варіантів здійснення винаходу атомне відношення між Au між Pd лежить в інтервалі приблизно від 0,1 до 1,25. У найкращому варіанті здійснення винаходу відношення Au:Pd лежить в інтервалі приблизно від 0,3 до 0,9. Атомне відношення цих компонентів може бути відрегульоване таким чином, щоб досягти балансу між EA/A-селективністю і CO₂-селективністю. Використання більших величин масового або атомного відношення Au:Pd дозволяє знижувати величину відношення EA/A, але при цьому підвищує CO₂-селективність.

Одним із варіантів здійснення винаходу є використання здрібненого або порошкового каталізатора у просіюванні каталітичних складів. Здрібнений каталізатор може виготовлятися шляхом приведення в контакт каталітичних компонентів з матеріалом носія і наступного за цим зменшення розміру часток (наприклад, шляхом помелу у валковому або кульовому млині). В іншому варіанті здрібнений каталізатор може готуватися шляхом приведення в каталітичних компонентів у контакт з матеріалом носія після зменшення розміру останнього. В одному з варіантів здійснення винаходу здрібнений або порошковий каталізатор використовують у моделюванні оболонкового каталізатора. У модельованому оболонковому каталізаторі аліквоту матеріалу носія з відносно високою концентрацією модифікаторів і/або каталітичних компонентів розріджують матеріалом носія, який практично не містить модифікаторів і/або каталітичних компонентів, але який був активований засобом активації (наприклад, ацетатом калію), як описано нижче. Розбавлений матеріал носія в результаті має кращі кількості модифікаторів і/або каталітичних компонентів у каталізаторі.

В оболонкових каталізаторах товщина оболонки із каталітичних компонентів на матеріалі носія складає приблизно від 5 мкм до 500 мкм. Кращим є інтервал товщини такої оболонки приблизно від 5 мкм до 300 мкм.

Матеріал носія

В одному з варіантів здійснення винаходу каталітичні компоненти в загальному випадку утримуються на матеріалі носія. Підходящими для цього матеріалами носія, як правило, є такі, що є однорідними за своїм складом, або суміш матеріалів. У цілому матеріали носія є, як правило, інертними в реакції, що з ними проводиться. Матеріал носія може складатися із будь-яких підходящих речовин, добраних таким чином, щоб він мав відносно велику площу поверхні на одиницю маси або об'єму і мав, наприклад, пористу структуру, структуру молекулярного сита, комірку або іншу підходящу структуру. Матеріал носія може містити, наприклад, двоокис кремнію, оксид алюмінію, дво-

окис кремнію-оксид алюмінію, двоокис титану; титаносилікат, двоокис цирконію, цирконосилікат, оксид ніобію, силікати, алюмосилікати, титанати, шпінель, карбід кремнію, нітрид кремнію, вуглець, кордієрит, тальк, бентоніт, глини, метали, скло, кварц, пемзу, цеоліти, нецеолітні молекулярні сита, їх комбінації тощо. Може використовуватися також будь-яка інша кристалічна форма будь-якого з цих матеріалів, наприклад альфа- або гамма-оксид алюмінію. Найкращими при цьому є матеріали носія, що містять двоокис цирконію, цирконосилікати і титаносилікати. Крім того, використовуватися в даному винаході можуть також багатшарові матеріали носія.

Матеріал носія в каталізаторі за даним винаходом може складатися із часток будь-якої правильної або неправильної форми - сфер, таблеток, циліндрів, дисків, кілець, зірочок тощо. Розмір матеріалу носія, наприклад діаметр, довжина або ширина, може лежати в інтервалі приблизно від 1 до 10 мм і краще - від 3 до 9 мм. Зокрема, матеріал носія правильної (наприклад сферичної) форми має в кращому варіанті найбільший розмір приблизно від 4 мм до 8 мм. Крім того, може використовуватися здрібнений або порошковий матеріал носія правильної або неправильної форми з діаметром в інтервалі приблизно від 10 мкм до 1000 мкм, краще - приблизно від 10 до 700 мкм, і найкраще - в інтервалі приблизно від 180 до 450 мкм. Можуть використовуватися частки як більших, так і менших розмірів, а також полідисперсні суміші часток. Наприклад, для каталізаторів у псевдозрідженому шарі кращими є розміри, що лежать в інтервалі від 10 до 150 мкм. Для попередників каталізаторів з шаруватою структурою кращим є інтервал розмірів від 10 до 250 мкм.

Питома площа поверхні, яка є в розпорядженні для утримання каталітичних компонентів, виміряна методом BET (Brunauer, Emmett, Teller), складає приблизно від 1 м²/г до 500 м²/г, а в кращому варіанті - приблизно від 20 м²/г до 200 м²/г. Наприклад, якщо носій є пористим, то об'єм пор його матеріалу в загальному випадку може лежати в інтервалі приблизно від 0,1 до 2 мл/г, а в кращому варіанті - в інтервалі приблизно від 0,4 до 1,2 мл/г. Середній розмір пор при цьому бажано, але не обов'язково, мати в межах, наприклад, від 50 до 2000 Å.

Так, підходящими матеріалами носія, що містять двоокис кремнію, можуть бути, наприклад, KA160 фірми Sud Chemie, Aerolyst 350 фірми Degussa та інші пірогенні або такі, що не містять мікропор кремнезему з розміром часток приблизно від 1 мм до 10 мм.

Підходящими матеріалами носія, що містять двоокис цирконію, можуть бути, наприклад, матеріали, які виробляються фірмами NorPro, Двоокису цирконію Sales (America), Inc., Daichi Kigenso Kagaku Kogyo, Engelhard and Magnesium Elektron Inc (MEI). Підходящими матеріалами носія із двоокису цирконію є такі, питома площа поверхні яких лежить в інтервалі приблизно від менше 5 м²/г до більше 300 м²/г. Кращі матеріали носія із двоокису цирконію мають питому площу поверхні приблизно від 20 м²/г до 150 м²/г, а ще краще - в інтервали

приблизно від 30 м²/г до 100 м²/г. Поверхня матеріалу носія може піддаватися обробці шляхом кальцинування сировинного матеріалу на відповідній стадії процесу виготовлення. Термообробка (наприклад, кальцинування) зменшує площу поверхні матеріалу носія. За допомогою такої обробки можна створювати матеріали носія з питомою площею поверхні, яка не може бути отримана безпосередньо від постачальників.

Іншими підходящими матеріалами носія є, наприклад, титаносилікати марки SP18-9534 (двоокис кремнію з 0,61% TiO₂) фірми Grace або цирконосилікати марки SP189043 (двоокис кремнію з 1,69% ZrO₂) фірми Grace. Більш узагальнено, підходящі матеріали носія можуть містити приблизно до 50% TiO₂, в кращому випадку вони можуть містити TiO₂ у межах приблизно від 0,01% до 25%, а в найкращому - в інтервалі приблизно від 0,1 до 5%. Підходящими є також матеріали носія, що містять ZrO₂ в кількості приблизно до 50%, у кращому варіанті - в кількості приблизно від 0,01% до 25%, а в найкращому - в кількості приблизно від 0,1 до 5%.

Інший варіант здійснення винаходу передбачає використання комбінаційних матеріалів носія, що складаються із множини матеріалів з різними характеристиками. Наприклад, комбінація із принаймні двох матеріалів носія (двоокису цирконію і двоокису кремнію) з різними характеристиками може забезпечувати різні активності і CO₂-селективності, дозволяючи таким чином виготовляти каталізатори з бажаною сукупністю характеристик, тобто активність даного каталізатора може бути збалансована з його CO₂-селективністю.

Шаруваті матеріали носія

В одному з варіантів здійснення винаходу використовують комбіновані носії в шаруватій конфігурації із різних матеріалів, аналогічні описаним у патентній публікації США 2005/0181940, включений тут шляхом посилання. При створенні шаруваті структури можуть використовуватися різноманітні підходи, які дозволяють отримувати в загальному випадку плоскі шари, хвилеподібні шари або їх комбінації. Один із таких підходів полягає в тому, щоб створювати послідовне нашаровування на початковий серцевинний шар. При цьому в загальному випадку шаруваті матеріали носія, як правило, містять принаймні один внутрішній шар та один зовнішній шар, котрий принаймні частково охоплює внутрішній шар. Усі шари шаруватого каталізатора можуть бути модифіковані так, як описано нижче, і в кращому варіанті мати модифікованим принаймні зовнішній шар. Зовнішній шар у кращому варіанті містить набагато більше каталітичних компонентів, ніж внутрішній шар. В одному з варіантів здійснення винаходу внутрішній і зовнішній шари виконують із різних матеріалів. Але при цьому матеріали можуть бути також однаковими. У той час як внутрішній шар може бути непористим, інші варіанти здійснення винаходу передбачають також порувату структуру внутрішнього шару.

Шаруватий матеріал носія в кращому варіанті утворює форму оболонкового каталізатора. Але при цьому він має добре визначену межу між ділянками матеріалу носія, що мають каталітичні ком-

поненти і ділянками, котрі їх не мають. Крім того, зовнішній шар може бути створений у відповідності до бажаної товщини. Разом межа та однорідна товщина зовнішнього шару дають оболонковий каталізатор, тобто оболонку із каталітичних компонентів, яка є однорідною і має задану товщину.

Відомо чимало процесів, котрі можуть використовуватися для створення шаруватих матеріалів носія, і серед них, наприклад, описані в патентах США №№ 6,486,370, 5,935,889 і 5,200,382, кожний з яких включений тут шляхом посилання. В одному з варіантів здійснення винаходу матеріали внутрішнього шару є також практично непроникними для рідин, тобто є, наприклад, металами і виконані зокрема із алюмінію, титану або цирконію. Внутрішній шар може виконуватися також, наприклад, із двоокису кремнію, оксиду алюмінію, двоокису кремнію-оксиду алюмінію, двоокису титану, титаносилікату, двоокису „цирконію, цирконосилікату, оксиду ніобію, силікатів, алюмосилікатів, титанатів, шпінелі, карбиду кремнію, нітриду кремнію, вуглецю, кордієриту, тальку, бентоніту, глини, металів, скла, кварцу, пемзи, цеолітів, нецеолітих молекулярних сит, їх комбінацій тощо. Особливо добрим є, зокрема, внутрішній шар із двоокису кремнію і KA160.

Матеріали, що утворюють внутрішній шар, можуть мати найрізноманітніші форми, наприклад часток правильної форми, часток неправильної форми, таблеток, дисків, кілець, зірочок, форми вагонних коліс, форми комірок тощо. Кращим внутрішнім шаром є сферична частка. Внутрішній шар, незалежно від того, є він сферичним чи ні, має ефективний діаметр в інтервалі приблизно від 0,02 мм до 10,0 мм, а в кращому варіанті - в інтервалі приблизно від 0,04 мм до 8,0 мм.

Найбільш віддалений зовнішній шар будь-якої багат шарової структури є пористим і має питому площу поверхні в межах приблизно від 5 м²/г до 300 м²/г. Матеріалом зовнішнього шару є метал, кераміка або їх комбінація, і в одному з кращих варіантів здійснення винаходу його вибирають серед оксиду алюмінію, двоокису кремнію, двоокису кремнію-оксиду алюмінію, двоокису титану, двоокису цирконію, оксиду ніобію, силікатів, алюмосилікатів, титанатів, шпінелі, карбиду кремнію, нітриду кремнію, вуглецю, кордієриту, тальку, бентоніту, глини, металів, скла, кварцу, пемзи, цеолітів, нецеолітих молекулярних сит та їх комбінацій. Серед цих матеріалів кращими є оксид алюмінію, двоокис кремнію, двоокис кремнію-оксид алюмінію, цеоліти, нецеоліти молекулярні сита (NZMS: non-zeolite molecular sieves), двоокис титану, двоокис цирконію та їх суміші. Зокрема, зовнішній шар може бути виконаний, наприклад, із двоокису цирконію, двоокису кремнію, оксиду алюмінію або їх комбінації.

У шаруватій структурі зовнішній шар, як правило, практично цілком оточує внутрішній шар. Але така конфігурація не є обов'язковою, і замість неї може використовуватися структура, в котрій зовнішній шар створюється на внутрішньому шарі у I вибіркових місцях.

Покриття зовнішнім шаром внутрішнього шару, що йому передує, може створюватися за допомо-

гою будь-якого відповідного процесу. В одному з варіантів здійснення винаходу для цього використовують суспензію матеріалу зовнішнього шару. Покриття внутрішнього шару суспензією може здійснюватися за допомогою таких процесів, як прокатка, занурювання, розпорошування, тонкошарове покриття та інші процеси створення покриття із суспензій, їх комбінації і т.п. Один із таких процесів полягає в тому, що на частки внутрішнього шару, які у великій кількості перебувають у стані стаціонарної або псевдозрідженої маси, розпорошують суспензію, створюючи таким чином на них рівномірне покриття. Суспензія може наноситися багатократно в малих кількостях з проміжною сушкою, що дозволяє створювати зовнішній шар високооднорідної товщини.

Суспензія, що використовується для покриття внутрішнього шару, може містити також будь-яке число добавок, котрими можуть бути, наприклад, поверхнево-активні речовини, органічні або неорганічні сполучні засоби, що сприяють адгезії зовнішнього шару на шарі, що йому передує, або їх комбінації. Так, органічним сполучним засобом може бути, наприклад, PVA (полівініловий спирт), гідроксипропілцелюлоза, метилцелюлоза, карбоксиметилцелюлоза тощо. Кількість органічного сполучного засобу, що додається до суспензії, може складати приблизно від 1 %(мас.) до 15 %(мас.) відносно загальної кількості зовнішнього шару і цього сполучного засобу. Неорганічні сполучні засоби вибирають, наприклад, серед глиноземних сполучних (зокрема Ludox, Teos), сполучних із двоокису цирконію (зокрема ацетату цирконію або колоїдного двоокису цирконію) або їх комбінацій. Кремнеземним сполучним засобом може бути, наприклад, силіказоль або силікагель, а глиноземним сполучним можуть бути, наприклад, глиноземний золь, бентоніт, беміт і нітрат алюмінію. Кількість неорганічного сполучного засобу може складати приблизно від 2 %(мас.) до 15 %(мас.) відносно загальної маси зовнішнього шару і цього сполучного засобу. Товщина зовнішнього шару може лежати в інтервалі приблизно від 5 мкм до 500 мкм, а в кращому варіанті - в інтервалі приблизно від 20 мкм до 250 мкм.

Після покриття внутрішнього шару зовнішнім створений таким чином шаруватий носій сушать, наприклад, нагріванням при температурі приблизно 100-320 °C (протягом часу, наприклад, від 1 до 24 годин), а потім у разі потреби піддають кальцинуванню при температурі в інтервалі приблизно 300-900 °C (протягом часу, наприклад, від 0,5 до 10 годин) для зміцнення зв'язку зовнішнього шару з внутрішнім шаром, що йому передує, принаймні на частині поверхні останнього і дає в результаті шаруватий носій каталізатора. Стадії сушки і кальцинування можуть об'єднуватися в одну стадію. Утворений у результаті шаруватий матеріал носія приводять у контакт з каталітичними компонентами так само, як будь-який інший матеріал носія в процесі виготовлення каталізаторів, як описано нижче. В альтернативному варіанті матеріал зовнішнього шару носія приводять у контакт з каталі-

тичними компонентами перед його нанесенням на шар, що йому передує.

В іншому варіанті створення шаруватого носія другий зовнішній шар додають для оточення ним первинного зовнішнього шару з метою утворення принаймні тришарової конфігурації. В такому разі матеріал другого зовнішнього шару може бути таким самим, що й матеріал першого зовнішнього шару або відрізнятися від нього. Підходящими для цього матеріалами є такі самі, що зазначалися вище матеріали для першого зовнішнього шару. Процес створення другого зовнішнього шару може бути таким самим, що й процес, використовуваний для створення проміжного шару, або відрізнятися від нього. Такий процес може бути вибраний серед описаних вище процесів створення першого зовнішнього шару. В утворенні другого зовнішнього шару можуть використовуватися органічні або неорганічні сполучні речовини, які зазначалися вище.

Початковий зовнішній шар може містити каталітичні компоненти або не мати їх. Подібним чином другий зовнішній шар може містити каталітичні компоненти або не мати їх. Якщо обидва зовнішні шари містять каталітичні компоненти, то в кращому варіанті каталітичні компоненти одного з цих шарів відрізняються від каталітичних компонентів іншого шару, хоча цей варіант не є обов'язковим. В одному з кращих варіантів здійснення винаходу перший зовнішній шар не містить каталітичного компонента. Приведення в контакт каталітичного компонента із зовнішніми шарами може здійснюватися шляхом створення покриття за допомогою процесів просочування або розпорошування, як описано нижче.

У тих випадках, коли перший зовнішній шар повинен містити каталітичний компонент, одним із підходящих процесів для здійснення цього є приведення в контакт цього каталітичного компонента з матеріалом першого зовнішнього шару до того, як цей матеріал буде накладатися на внутрішній шар. Другий зовнішній шар може наноситися при цьому на перший зовнішній шар без каталітичного компонента або разом з ним.

Іншими підходящими процесами, які можуть використовуватися для тришарового матеріалу носія, є такі, в котрих один або більше зовнішніх шарів містять каталітичні компоненти. Дійсно, шаруватий матеріал носія не є обмеженим трьома шарами і може містити чотири, п'ять і більше шарів, із котрих деякі або всі шари можуть містити каталітичні компоненти.

Крім того, шари шаруватого матеріалу носія можуть відрізнятися один від одного кількістю і типами каталітичних компонентів, що в них містяться, а також характеристиками самого матеріалу носія (наприклад, пористістю, розміром часток, питомою поверхнею, об'ємом пор і т.п.).

Модифіковані матеріали носія

В одному з варіантів здійснення винаходу матеріал носія може бути модифікованим. Модифікованим зветься матеріал носія, який містить модифікатор. Модифікатором у кращому варіанті є метал, вибраний серед лужних металів, лужноземельних металів, перехідних металів і лантанодів. У ще кращому варіанті модифікатор вибирають

серед елементів I-VI груп Періодичної системи. Серед цих елементів кращими є барій, магній, церій, калій, кальцій, ніобій, тантал, титан, ітрій, стронцій, цирконій, лантан, празеодим, ванадій, молибден та рубідій. Серед перелічених елементів кращими модифікаторами є ніобій, титан, магній і цирконій, а серед останніх цирконій є менш бажаним. Підходящими також є комбінації цих елементів і серед них кращими є комбінації бінарного типу. Наприклад, підходящими бінарними комбінаціями є Ti-Zr, Mg-Nb, Nb-Zr, Mg-Ti, Nb-Ti, Mg-Zr та інші. Кількісні співвідношення металів у цих бінарних комбінаціях лежать в інтервалі приблизно від 4:1 до 1:4.

Матеріал носія модифікують, як правило, до додавання до нього каталітичних компонентів. В одному з варіантів здійснення винаходу матеріал носія просочують водним розчином (або розчинами) модифікаторів (що звуться "розчинами попередників модифікаторів"). Матеріал носія під час стадії контактування може перебувати у стані сухого твердого тіла, суспензії, золь-геля, колоїдної суспензії і т.п.

В одному з варіантів здійснення винаходу модифікатори, що містяться в розчині попередника, являють собою водорозчинні солі цих модифікаторів, і є зокрема хлоридами та іншими галоїдами, нітратами, нітритами, гідроксидами, оксидами, оксалатами, лактатами, ацетатами (ОАс), солями амонію та амінами, серед яких кращими є безхлоридні солі, а найкращими - лактати, оксалати і нітрати. Підходящими для використання в розчинах попередників модифікаторів солями модифікаторів можуть бути, наприклад, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_{1,35}\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,73}$, $\text{Ta}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}$, $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})-\text{CO}_2\text{NH}_4)_2(\text{OH})_2$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Крім того, в даному розчині попередника модифікатора може використовуватися більше однієї солі. Розчин попередника, як правило, може готуватися шляхом розчиняння добраної солі чи добраних солей у воді з такими модифікаторами розчинності, як кислоти, основи та інші розчинники. Підходящими можуть бути також інші неводні розчинники.

Розчинами попередників модифікаторів матеріал носія можна просочувати однократно або багаторазово, якщо модифікатори мають малі атомні маси (наприклад, Мд) чи обмежену розчинність у воді (наприклад Nb або Ва). У разі застосування множини модифікаторів просочування може здійснюватися одночасно (спільне просочування) або послідовно, а матеріал носія може просочуватися при використанні одного чи багатьох розчинів попередників. У кращому варіанті кількість модифікатора, котрим просочується матеріал носія, лежить в інтервалі приблизно від 0,01 %(мас.) до 5,0 %(мас.) відносно маси матеріалу носія, а в ще кращому - в інтервалі приблизно від 0,1 %(мас.) до 4,0 %(мас.).

Для стадії просочування об'єм розчину попередника може вибиратися таким чином, щоб він досягав приблизно до 110 % об'єму пор матеріалу носія. Кращим при цьому є об'єм розчину в інтер-

валі приблизно від 95 % до 100 % від об'єму пор матеріалу носія.

Зазвичай до матеріалу носія додають розчин попередника модифікатора, і матеріалу носія дають можливість поглинути цей розчин. Цей процес може здійснюватися шляхом додавання зазначеного розчину по краплях доти, поки матеріал носія не досягне початкової вологості. В альтернативному варіанті матеріал носія аликвотами або партіями може поміщатися в розчин попередника. Для досягнення щільного контакту між матеріалом носія і розчином попередника може використовуватися роторно-іммерсійний або інший допоміжний апарат. Крім того, розчин попередника може за допомогою розпорошувального пристрою розпорошуватися через його сопло на матеріал носія і ним поглинатися. Стадія фіксації для закріплення модифікатора на матеріалі носія при цьому зазвичай не використовується, хоча це не є обов'язковим.

Модифікатор може бути розподілений в усьому матеріалі носія, утворювати оболонку на його поверхні, розподілитися в зоні між серцевиною і поверхнею матеріалу носія (підповерхневий каталізатор) і в його серцевині (серцевинний каталізатор). Модифікатори можуть приводитися в контакт з матеріалом носія, наприклад, методом хімічного осадження із парової фази, як описано в патентній публікації США 2001/0048970, включеній тут шляхом посилання. Для цього можуть застосовуватися також методи нанесення покриття розпорошуванням та інші методи створення однорідного зовнішнього шару на попередньо просоченому матеріалі носія, тобто на внутрішньому шарі.

По завершенні стадії контактування розчину попередника модифікатора з матеріалом носія видалення надлишкової рідини, що не була поглинена матеріалом носія, або сушка матеріалу носія можуть проводитися шляхом декантації, термообробки або за допомогою зниженого тиску.

Після виконання операції приведення в контакт принаймні одного модифікатора з матеріалом носія може проводитися також стадія кальцинування. Стадію кальцинування зазвичай проводять перед приведенням у контакт каталітичних компонентів з модифікованим матеріалом носія. Стадія кальцинування включає у себе термообробку матеріалу носія в невідновній (тобто окислювальній або інертній) атмосфері. Під час кальцинування модифікатори на матеріалі носія принаймні частково розкладаються, переходячи зі стану солей у формі суміші їх оксидів та вільних металів.

Стадію кальцинування проводять при температурі в інтервалі, наприклад, від 100 до 900 °C, а в кращому варіанті - в інтервалі приблизно від 300 до 700 °C. Невідновними газами для проведення кальцинування можуть служити інертні або окислювальні гази і, зокрема, гелій, азот, аргон, неон, оксиди азоту, кисень, повітря, двоокис вуглецю та їх комбінації і т.п. В одному з варіантів здійснення винаходу стадію кальцинування проводять в атмосфері практично чистого азоту, кисню, повітря або їх комбінації. Тривалість кальцинування може бути різною і лежить, як правило, в інтервалі приблизно від 1 до 5 годин. Ступінь розкладання со-

лей модифікатора залежить від використовуваної температури і тривалості часу кальцинування модифікованого матеріалу носія і може контролюватися шляхом моніторингу летких продуктів розкладання.

Процеси виготовлення каталізаторів

Загальний процес виготовлення каталізаторів включає у себе приведення в контакт модифікованого матеріалу носія з каталітичними компонентами і відновлення цих каталітичних компонентів. Кращі варіанти процесів згідно з винаходом включають у себе просочування матеріалу носія каталітичними компонентами, кальцинування матеріалу носія, що містить каталітичні компоненти, відновлення каталітичних компонентів і активацію відновлених каталітичних компонентів на матеріалі носія. Процес виготовлення каталізатора або попередника каталізатора за даним винаходом може включати також додаткові стадії, наприклад фіксацію каталітичних компонентів на матеріалі носія і промивання зафіксованих каталітичних компонентів. Деякі зі стадій (наприклад, стадії промивання і/або фіксації), позначених вище як необов'язкові, та інші стадії можуть бути виключені із цього процесу. Крім того, деякі стадії (наприклад, стадії багаторазового просочування або стадія фіксації) можуть повторюватися, причому порядок їх може відрізнятися від зазначеного вище (наприклад, стадія відновлення може передувати стадії кальцинування). Певною мірою стадія контактування визначає те, які потрібно проводити наступні за нею стадії для утворення каталізатора.

Стадія приведення в контакт

Один із підходів у здійсненні контактування полягає в тому, що створюють серцевинний каталізатор або попередник серцевинного каталізатора, підповерхневий каталізатор або попередник підповерхневого каталізатора, об'ємний каталізатор або попередник об'ємного каталізатора або оболонковий каталізатор чи попередник оболонкового каталізатора чи їх комбінацію. В одному з варіантів здійснення винаходу кращим є підхід, згідно з яким створюють оболонковий каталізатор.

Стадія приведення в контакт може здійснюватися з будь-якими модифікованими матеріалами носія, зазначеними вище, серед котрих найкращими є матеріали носія, що містять двоокис цирконію й утримують на собі ніобієвий, титановий або магнієвий модифікатори. Стадію приведення в контакт у кращому варіанті проводять в умовах навколишніх температури і тиску; проте можуть використовуватися нижчі та вищі за навколишні температури і тиск.

В одному з кращих варіантів здійснення винаходу на стадії приведення в контакт модифікований матеріал носія просочують водним розчином або розчинами каталітичних компонентів (що звуться "розчинами каталітичних попередників"). Матеріал носія під час стадії приведення в контакт може мати стан сухої твердої речовини, суспензії, золь-геля, колоїдної суспензії або інший фізичний стан.

В одному з варіантів здійснення винаходу каталітичні компоненти, що містяться в розчині попередника, є водорозчинними солями, приготова-

ними із цих каталітичних компонентів; такими солями можуть бути, наприклад, хлориди та інші галоїди, нітрати, нітри, гідроксиди, оксиди, оксалати, ацетати (OAc), аміни, серед яких кращими є безгалоїдні солі, а ще кращими безхлоридні солі. Солями паладію, підходящими для використання в розчинах попередників, можуть бути, наприклад, PdCl_2 , Na_2PdCl_4 , $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ у KOH і/або NMe_4OH , і/або NaOH, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{HCO}_3)_2$ та оксалати паладію. Серед хлоридовмісних паладієвих попередників найкращим є Na_2PdCl_4 . Серед безхлоридних солей паладієвого попередника найкращими є такі чотири сполуки: $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$. Солями золота, підходящими для використання в розчині попередника, можуть бути, наприклад, AuCl_3 , HAuCl_4 , NaAuCl_4 , KAuO_2 , NaAuO_2 , NMe_4AuO_2 , $\text{Au}(\text{OAc})_3$ у KOH і/або NMe_4OH , а також $\text{HAu}(\text{NO}_3)_4$ в азотній кислоті, серед яких найкращим безхлоридним попередником золота є KAuO_2 .

Крім того, в даному розчині попередника можуть використовуватися декілька солей. Наприклад, сіль паладію може об'єднуватися з сіллю золота або ж в одному розчині попередника можуть об'єднуватися дві різні солі паладію. Розчини попередників звичайно можуть готуватися шляхом розчинення вибраної солі або солей у воді з добавками модифікаторів розчинності, наприклад, солей, основ або інших розчинників. Підходящими можуть бути також інші неводні розчинники.

Просочування матеріалу носія розчинами попередників може здійснюватися одночасно (спільне просочування) або послідовно при використанні одного або декількох розчинів попередників. Крім того, просочування матеріалу носія одним каталітичним компонентом може здійснюватися в декілька стадій таким чином, щоб кожний раз у контакт з матеріалом носія входила частина каталітичного компонента. Згідно з однією із підходящих схем проведення цього процесу може здійснюватися просочування, наприклад, паладієм, а слідом за ним - просочування золотом, а потім знов просочування золотом. За іншою схемою проводять спільне просочування паладієм і золотом.

Порядок просочування модифікованого матеріалу носія розчинами каталітичних попередників не є критичним, хоча деякі послідовності виконання цих операцій мають певні переваги, що докладно розглянуто нижче в тім, що стосується стадії кальцинування. Першим просочувати матеріал носія бажано паладієвим каталітичним компонентом, а після нього чи останнім - просочувати золотом. Матеріал носія може також просочуватися багаторазово одним і тим самим каталітичним компонентом. Наприклад, спочатку в контакт може приводитися частина всього золота, що повинна міститися в каталізаторі, а після нього - решта золота. Між стадіями приведення в контакт золота з матеріалом носія можуть проводитися інші стадії, наприклад кальцинування, відновлення і/або фіксації.

На хід процесу і якість кінцевого продукту може чинити вплив кислотно-основний профіль роз-

чинів попередників, незалежно від того, проводиться просочування спільно чи послідовно. Отже, на стадії спільного просочування слід використовувати разом тільки розчини попередників з подібним кислотно-основним профілем. Це дозволить уникнути кислотно-основних реакцій, котрі можуть забруднити розчини попередників.

На стадії просочування об'єм розчину попередника вибирають таким чином, щоб він лежав в інтервалі приблизно від 85 % до 110 % об'єму пор матеріалу носія. Кращим при цьому є об'єм в інтервалі приблизно від 95 % до 100 % об'єму пор матеріалу носія. Крім того, у випадку розглянутого нижче виконання операцій фіксації і модифікації в одну стадію розчин попередника модифікатора може мати об'єм менше нижчої межі зазначеного вище інтервалу відносно об'єму пор і складати, наприклад, менше 50 % об'єму пор, менше 25 % об'єму пор або менше 10 % об'єму пор матеріалу носія.

Зазвичай розчин попередника додають до матеріалу носія, і матеріалу носія дають можливість поглинути цей розчин. Ця операція може здійснюватися по краплях до досягнення початкової вологості матеріалу носія. В альтернативному варіанті матеріал носія може поміщатися аліквотами або партіями в розчин попередника. При цьому для досягнення щільного контакту між матеріалом носія і розчином попередника можуть використовуватися допоміжні апарати, наприклад роторно-іммерсійний апарат і т.п. Крім того, за допомогою розпорошувального пристрою розчин попередника може розпорошуватися через сопло на матеріал носія і, таким чином, ним поглинатися. У разі потреби для видалення надлишкової рідини, що не була абсорбована матеріалом носія, або для сушки матеріалу носія після просочування можуть застосовуватися декантація, термообробка чи знижений тиск.

Для уникнення застосування стадії фіксації при виготовленні оболонкового каталізатора можуть використовуватися інші методи здійснення стадії приведення в контакт. Наприклад, каталітичні компоненти можуть приводитися в контакт з матеріалом носія за допомогою процесу хімічного осадження із парової фази, як описано в патентній публікації США US2001/0048970, включеній тут шляхом посилання. Оболонковий каталізатор на шаруватому матеріалі основи може виготовлятися також шляхом створення покриття методом розпорошування або іншим методом створення однорідного зовнішнього шару на попередньо просоченому матеріалі носія, який, таким чином, виконує роль внутрішнього шару. В іншому методі, описаному в патенті США № 5,700,753, включеному тут шляхом посилання, для виготовлення оболонкових каталізаторів використовувалися металоорганічні попередники каталітичних компонентів і, зокрема, золота.

Оболонкові каталізатори можна виготовляти також за допомогою методів фізичного формування оболонки. У цих методах розчин попередника розпорошують на нагрітий модифікований матеріал носія або на шаруватий модифікований матеріал носія, де розчинник розчину попередника випа-

ровується після контактування з нагрітим матеріалом носія, залишаючи, таким чином, осад каталітичних компонентів в оболонці на матеріалі носія. Бажаний інтервал використовуваних при цьому температур становить від 40 до 140°C. Шляхом добору температури матеріалу носія і витрати розчину, що подається через розпорошувальне сопло, можна регулювати товщину оболонки. Наприклад, при температурах вище, ніж приблизно 100°C, утворюється порівняно тонка оболонка. У цьому випадку особливо корисним для сприяння утворенню оболонки на матеріалі носія використовувати безхлоридні попередники каталізатора (патентна публікація США U.S. Patent Publication 20050181940).

Для фахівця в даній галузі цілком зрозуміло, що для здійснення стадії приведення в контакт матеріалу носія можна використовувати комбіновані процеси.

Стадія фіксації

Може бути бажаним перетворювати принаймні частину каталітичних компонентів на підданому контактуванню і модифікованому матеріалі носія із водорозчинної форми на нерозчинну у воді форму. Таку операцію можна назвати стадією фіксації. Вона може здійснюватися шляхом прикладання фіксаційного засобу (наприклад, дисперсії в рідині зокрема у формі розчину) до просоченого матеріалу носія, в результаті чого принаймні частина каталітичних компонентів випадає в осад. Така стадія фіксації сприяє утворенню оболонкового каталізатора, але для виготовлення оболонкових каталізаторів не є необхідною.

Серед підходящих для цієї стадії фіксаційних засобів кращими є гідроксиди (наприклад, гідроксиди лужних металів), силікати, борати, карбонати і бікарбонати у водних розчинах. Кращим фіксаційним засобом є NaOH. Фіксація може здійснюватися шляхом прикладання фіксаційного засобу до матеріалу носія перед просочуванням останнього розчином попередника, під час або після просочування. Звичайно фіксаційний засіб використовують після стадії приведення в контакт таким чином, щоб матеріал носія, який піддавався контактуванню, просочувався розчином фіксаційного засобу протягом приблизно від 1 до 24 годин. Тривалість цього просочування в кожному конкретному випадку є різною і залежить від використовуваної комбінації фіксаційного засобу і розчину попередника. Так само, як на стадії просочування, на стадії фіксації може використовуватися допоміжний пристрій, наприклад, роторний іммерсійний апарат, як описано в патенті США № 5,332,710, включеному тут шляхом посилання.

Процес фіксації може здійснюватися в одну або декілька стадій так званої „спільної фіксації” або „роздільної фіксації”. При спільній фіксації один чи більше об'ємів розчину фіксаційного засобу подають на оброблений шляхом контактування матеріал носія після того, як він приводився в контакт з усіма розчинами відповідних попередників, незалежно від того, проводилося контактування з одним чи багатьма розчинами попередників. Наприклад, спільною є фіксація, котра проводиться після послідовного просочування розчином попе-

редника паладію і розчином попередника золота. Процес такої спільної фіксації описаний, наприклад, у патенті США № 5,314,888, включеному тут шляхом посилання.

З іншого боку при роздільній фіксації обробка розчином фіксаційного засобу здійснюється під час або після кожного просочування розчином попередника. Наприклад, роздільна фіксація може проводитися в такому порядку послідовних операцій: а) просочування паладієм - фіксація - просочування золотом - фіксація; або б) спільне просочування паладієм - фіксація - просочування золотом - фіксація. Між операціями фіксації і наступного просочування можуть виконуватися операції видалення надлишкової рідини і сушки матеріалу носія, хоча це не є обов'язковим. Процес роздільної фіксації описаний, наприклад, у патенті США № 6,034,030, включеному тут шляхом посилання.

В іншому варіанті стадія фіксації і стадія приведення в контакт здійснюються одночасно, як описано, наприклад, у патенті США № 4,048,096, включеному тут шляхом посилання. Процес одночасної фіксації може здійснюватися, наприклад, у такій послідовності: просочування паладієм - фіксація - просочування золотом і фіксаційним засобом. В іншому варіанті цього процесу фіксація може проводитися двічі разом з каталітичним компонентом. При цьому каталітичний компонент може піддаватися частковій фіксації під час приведення його в контакт з матеріалом носія (так звана "попередня фіксація"), а після цього може здійснюватися додаткова, завершальна фіксація. Даний процес може мати, наприклад, таку послідовність: просочування паладієм - просочування золотом і засобом попередньої фіксації - фіксація засобом завершальної фіксації. Цей процес може використовуватися для надання більшої надійності утворенню каталізатора оболонкового типу на противагу каталізатору об'ємного типу.

В іншому варіанті стадії одночасної фіксації та контактування модифікований матеріал носія просочують фіксаційним розчином таким чином, що цим розчином заповнюється приблизно від 25 до 95 % об'єму пор. У кращому варіанті фіксаційним розчином заповнюється приблизно від 70 до 90 % об'єму пор. Решту об'єму пор у такому разі заповнює розчин каталітичного попередника. При цьому може використовуватися як ступінчасте, так і спільне просочування каталітичним попередником. Така стадія одночасних фіксації і контактування дозволяє уникнути необхідності в стадії сушки, що спрощує загальний процес виготовлення каталізатора. Підходящими для цього фіксаційними розчинами можуть бути, наприклад, такі, що містять гідроксиди лужних металів, карбонати лужних металів, бікарбонати лужних металів або їх суміші. Фіксаційний розчин може бути також буферизований для підтримання потрібного рівня його рН.

Можливим є також варіант, особливо підходящий для застосування з безхлоридними попередниками, де модифікований матеріал носія піддають попередній обробці фіксаційним засобом для регулювання властивостей цього матеріалу. У цьому варіанті матеріал носія спочатку просочу-

ють розчином кислоти або основи, як правило таким, що не містить металів. Після сушки матеріал носія просочують розчином попередника, який має кислотність або основність, протилежну висушеному матеріалу носія. У результаті кислотно-основної реакції, що при цьому відбувається, на матеріалі носія утворюється оболонка із каталітичних компонентів. Наприклад, у попередній обробці матеріалу носія може використовуватися азотна кислота, а слідом за цим матеріал носія може просочуватися основним розчином попередника, наприклад, $\text{Pd}(\text{OH})_2$ або $\text{Au}(\text{OH})_3$. Цей процес може розглядатися як такий, у котрому слідом за стадією фіксації йде стадія приведення в контакт.

В іншому варіанті модифікований носій може піддаватися попередній обробці перед просочуванням його паладієм і/або золотом з метою нейтралізації хімічно активних ділянок на матеріалі носія, наявність котрих може призводити до утворення низькоякісної оболонки. Наприклад, носій (наприклад, із двоокису цирконію), котрий володіє хімічною основністю, може піддаватися попередній обробці кислотою HCl для нейтралізації певних ділянок, а після цього просочуватися паладієм і золотом і далі фіксуватися основою.

Концентрація фіксаційного засобу в розчині звичайно є у молярному надлишку над кількістю каталітичних компонентів, якими просочений матеріал носія. При цьому кількість фіксаційного засобу повинна в 1,0 - 3,0 рази, а краще - приблизно в 1,1 - 2,0 рази, бути більшою кількості, необхідної для реакції з каталітично активними катіонами, наявними у водорозчинній солі.

Об'єм розчину фіксаційного засобу в загальному випадку повинен бути достатнім для покриття ним вільної поверхні просочуваного матеріалу носія. Це може досягатися шляхом уведення об'єму, який, наприклад, є більшим за об'єм пор матеріалу носія, що приводиться в контакт.

Об'єднання стадій просочування і фіксації дозволяє створювати каталізатор оболонкового типу. Але застосування розчинів безгалоїдних попередників також дозволяє виготовляти оболонковий каталізатор і при цьому, в разі потреби, виключити із процесу стадію фіксації. При відсутності хлоридного попередника можна відмовитися від застосування стадії промивки, як це описано нижче. Крім того, даний процес може не містити стадії фіксації каталітичних компонентів, яка з іншими матеріалами була би потрібною для проходження через стадію промивки. Завдяки відсутності потреби у промивці каталітичні компоненти не є необхідним фіксувати для проходження через цю стадію. Наступні стадії цього процесу виготовлення каталізатора не потребують фіксації каталітичних компонентів і, отже, решта процесу може проводитися без додаткових стадій. У цілому використання безхлоридних попередників дозволяє застосовувати процес виготовлення каталізаторів або попередників каталізаторів, який не має стадії промивки, і таким чином зменшувати кількість стадій, потрібних для виготовлення каталізатора, і позбавитися необхідності видаляти відходи, що містять хлориди.

Стадія промивки

У випадках використання розчинів попередників, що містять галоїди, і в разі потреби також в інших варіантах процесу зафіксований матеріал носія після стадії фіксації може піддаватися промивці для видалення з нього залишків галоїдів або піддаватися обробці іншим чином для виключення можливості негативного впливу забруднень на матеріалі носія. Стадія промивки може включати у себе прополіскування зафіксованого матеріалу у воді. При цьому в кращому варіанті використовують деіонізовану воду. Промивка може проводитися в періодичному або у безперервному режимі. Промивка при кімнатній температурі повинна тривати доти, поки у вихідній промивній воді вміст галоїдного іону не стане менше 1000 млн. ч. (мас), а в кращому варіанті - доти, поки вихідна промивна вода не дасть від'ємний результат у тесті на нітрат срібла. Стадія промивки може проводитися після стадії відновлення або одночасно з нею, як описано нижче. Але в кращому варіанті стадію промивки бажано проводити перед стадією відновлення. Як зазначалося вище, застосування розчинів безгалоїдних попередників дозволяє стадію промивки виключити із процесу.

Стадія кальцинування каталітичних компонентів

Після приведення матеріалу носія в контакт принаймні з одним каталітичним компонентом, можуть проводитися одна чи більше стадії кальцинування, хоча ця обробка не є необхідною, а в деяких випадках навіть є небажаною. Стадію кальцинування зазвичай проводять перед стадією відновлення і після стадії фіксації (якщо вона використовується), але може вона може проводитися також у будь-якому іншому місці процесу. В іншому варіанті здійснення винаходу стадію кальцинування проводять після стадії відновлення. Стадія кальцинування включає у себе нагрів матеріалу носія у невідновній атмосфері (наприклад, в окислювальній або інертній). Під час кальцинування каталітичні компоненти на модифікованому матеріалі носія принаймні частково розкладаються із їхніх солей, утворюючи суміш їх оксидів і вільнометалевих форм.

Стадію кальцинування проводять при температурах, що лежать, наприклад, в інтервалі приблизно від 100 °C до 700 °C, краще - в інтервалі приблизно від 200 °C до 500 °C. Невідновними газами для кальцинування можуть служити один чи більше інертних або окислювальних газів, наприклад, гелій, азот, аргон, неон, оксиди азоту, кисень, повітря, двоокис вуглецю, їх комбінації і т.п. В одному з варіантів стадію кальцинування проводять в атмосфері практично чистого азоту, кисню, повітря або їх комбінації. Тривалість кальцинування може бути різною, але в кращому варіанті вона лежить в інтервалі приблизно від 1 до 5 годин. Ступінь розкладання солей каталітичних компонентів залежить від використовуваної температури і тривалості кальцинування просоченого каталізатора і може контролюватися шляхом моніторингу летких продуктів розкладання. У разі потреби на матеріалах носіїв із двоокису цирконію кальцинуванню піддають лише паладій.

Стадія відновлення

Іншою стадією, що використовується у загальному випадку в даному процесі, є принаймні часткове перетворення решти каталітичних компонентів із сольової або оксидної форми на каталітично активний стан, тобто стадія відновлення. Зазвичай відновлення здійснюють шляхом піддавання солей або оксидів дії відновного засобу, яким може бути, наприклад, аміак, оксид вуглецю, вуглеводні, олефіни, альдегіди, спирти, гідразин, первинні аміни, карбонові кислоти, солі карбонових кислот, естери карбонових кислот та їх комбінації. Кращими відновними засобами є водень, етилен, пропілен, лужний гідразин і лужний формальдегід, а також їх комбінації. Особливо добрими відновними засобами є етилен і водень, змішані з інертними газами. Поряд з газоподібним відновним середовищем на стадії відновлення може використовуватися також рідке відновне середовище (наприклад, відновлювальний розчин). Температура процесу відновлення може лежати в інтервалі від навколишньої температури до приблизно 550 °C. Тривалість відновлення звичайно складає приблизно від 1 до 10 годин, а в кращому варіанті становить приблизно 5 годин.

Оскільки на процес відновлення каталітичних компонентів можуть чинити вплив характеристики кінцевого каталізатора, умови відновлення можуть бути різними в залежності від того, чи потребується досягти високої активності, високої селективності або певного балансу цих властивостей.

В одному з варіантів здійснення винаходу паладій приводять у контакт з матеріалом носія, фіксують і відновлюють, а після цього приводять у контакт і відновлюють золото, як описано в патентах США №№ 6,486,093, 6,015,769 і споріднених з ними патентах, включених тут шляхом посилання.

Типові схеми процесів містять стадію відновлення, яка включає у себе: а) послідовно просочування паладієм, кальцинування (необов'язково), просочування золотом і відновлення; б) спільне просочування паладієм і золотом з наступним кальцинуванням (необов'язково) і після цього - відновлення; або с) просочування паладієм з наступними кальцинуванням (необов'язково), відновленням і просочуванням золотом.

Стадія активації

Зазвичай після стадії відновлення і перед використанням каталізатора проводять стадію активацію. У загальному випадку каталізатор може використовуватися без застосування до нього стадії активації. Проте активація каталізатора дозволяє збільшити його строк служби і надати йому ряд інших корисних властивостей. Стадію активації проводять у відповідності до загальноприйнятої звичайної практики. А саме, відновлений матеріал носія перед його використанням приводять у контакт з активаційним засобом, наприклад, сіллю лужного металу (карбоксилатом і/або гідроксидом лужного металу). Для цього застосовують карбоксилати звичайних лужних металів - натрію, калію, літію, а також солі цезію аліфатичних C₂₋₄ карбонових кислот. Кращим активаційним засобом у виготовленні VA є ацетат лужного металу, а найкращим - ацетат калію (KOAc).

Матеріал носія в разі потреби може просочуватися розчином активаційного засобу. Після сушки каталізатор може містити, наприклад, приблизно від 10 до 70 грамів, краще - від 20 до 60 грамів активаційного засобу на літр каталізатора.

Процеси виготовлення алкеніалканоатів

Даний винахід може застосовуватися у виготовленні алкеніалканоатів із алкену, алканової кислоти і кисневмісного газу при наявності каталізатора. Кращими сировинними алкеновими матеріалами є такі, що містять від двох до чотирьох атомів вуглецю (наприклад, етилен, пропілен і *n*-бутен). Кращими сировинними алкановими кислотами для застосування у процесі виготовлення алкеніалканоатів згідно з даним винаходом є такі, що містять від двох до чотирьох атомів вуглецю (наприклад, оцтова, пропіонова і масляна кислоти). Кращими продуктами даного процесу є вінілацетат, вінілпропіонат, вінілбутират і алілацетат. Найкращими вихідними матеріалами є етилен та оцтова кислота, а найкращим продуктом процесу є вінілацетат. Таким чином, даний винахід може використовуватися у виготовленні естерів олефіно-ненасичених карбонових кислот із олефіно-ненасиченої сполуки, карбонової кислоти і кисню при наявності каталізатора.

Цілком зрозуміло, що хоча нижче в описі мова йде винятково про застосування до вінілацетату, запропонований процес виготовлення каталізаторів і відповідна технологія виробництва можуть так само застосовуватися до виготовлення інших алкеніалканоатів, а даний опис не обмежується лише застосуванням даного винаходу у виготовленні вінілацетату.

При виготовленні вінілацетату з каталізатором за даним винаходом над цим каталізатором пропускають потік газу, що містить етилен, кисень або повітря та оцтову кислоту. Склад цього потоку газу може змінюватися в широких межах з погляду на зону займистості потоку на виході. Наприклад, молярне співвідношення між етиленом і киснем повинно лежати в інтервалі приблизно від 80:20 до 98:2, молярне співвідношення між оцтовою кислотою й етиленом повинно лежати в інтервалі приблизно від 100:1 до 1:100, краще - в інтервалі приблизно від 10:1 до 1:10, і найкраще - в інтервалі приблизно від 1:1 до 1:8. Цей газовий потік може містити також газоподібний ацетат лужного металу і/або інертні гази, наприклад азот, двоокис вуглецю і/або насичені вуглеводні. Використовувані температури реакції є підвищеними і в кращому варіанті лежать в інтервалі приблизно 125-220 °C. Робочий тиск процесу може бути трохи зниженим, нормальним або підвищеним і в кращому варіанті складає до приблизно 20 атмосфер (манометричний).

Окрім реакторів зі стаціонарним шаром каталізатора процеси виготовлення алкеніалканоатів і каталізатори за даним винаходом можуть ефективно використовуватися також у реакторах інших типів і, зокрема наприклад, в реакторах з псевдодізним шаром.

Процеси виготовлення вінілацетату згідно з винаходом у кращому варіанті досягають величини співвідношення EA/VA менше, ніж приблизно

800 млн. ч., у більш кращому варіанті їх величина співвідношення EA/VA складає менше, ніж приблизно 400 млн. ч., у ще кращому варіанті - менше, ніж приблизно 250 млн. ч., а в найкращому - менше, ніж приблизно 200 млн. ч. Ці процеси в кращому варіанті дозволяють досягати також CO₂-селективності менше, ніж приблизно 10%, у ще кращому варіанті - менше, ніж приблизно 9%, і в найкращому - менше, ніж приблизно 8%, при відсотку перетворення O₂ на рівні 45%. У найкращому варіанті каталізатор згідно з винаходом дає величини співвідношення EA/VA і CO₂-селективності, зазначені вище.

Крім того, запропоновані процеси виготовлення VA в кращому варіанті дозволяють підтримувати або поліпшувати CO₂-селективність порівняно зі стандартним каталізатором, що використовується в аналогічних технологічних умовах. Стандартним каталізатором є будь-який каталізатор, що може використовуватися як контрольний і в кращому варіанті не містить модифікованого матеріалу носія. Для проведення порівняння стандартний каталізатор використовують як контрольний у таких самих або аналогічних технологічних умовах, що й каталізатор з модифікованим матеріалом носія. Каталізатор на модифікованому матеріалі носія потребує лише приведення у відповідність (або поліпшення) CO₂-селективності порівняно з такою у стандартного каталізатора при даному відсотку перетворення O₂. Один із прикладів каталізаторів, які можуть використовуватися як стандартні, описаний у патенті США № 5,332,710, включеному тут шляхом посилання.

Приклади каталізаторів на модифікованих матеріалах носія

Для добору каталізаторів з модифікованими матеріалами носія були проаналізовані процеси комбінаторної високопродуктивної хімічної технології. Простір складів добраних каталізаторів включав у себе такі складки, до котрих золото і паладій як каталітичні компоненти входили в атомному співвідношенні в інтервалі від 0,3 до 1,2. У каталізаторах використовували такі матеріали носія: KA-160 (двоокис кремнію-оксид алюмінію), Norpro XZ 16052 (двоокис цирконію), Aerolyst 350 (двоокис кремнію), Grace SP-9600 (двоокис кремнію), Grace SP-9601 (двоокис кремнію), Grace SP-9599 (двоокис кремнію), Grace SP-9602 (двоокис кремнію), Grace SP189043.USA3 (цирконокремнезем), Grace SP18-9534 (титаносилікат), Norpro XZ 16075 (двоокис цирконію) і Norpro XZ 16052 (двоокис цирконію). Модифікацію цих матеріалів проводили такими елементами: Ba, Mg, Ce, K, Ca, Nb, Ta, Ti, Y, Sr, Z, La, Pr, V, Mo, Rb та їх бінарними комбінаціями, розглянутими вище. Як контрольні зразки випробуванням піддавали також немодифіковані матеріали носія.

Модифіковані матеріали носія, відмінні від двоокису цирконію, готували шляхом просочування 0,5 г зразків носія (висушених при температурі 120 °C протягом принаймні 2 годин) до початкової вологості розчинами попередників модифікаторів до досягнення одного з трьох таких рівнів: 1,0, 2,0 і 4,0 %(мас.) Після цього матеріали сушили при температурі 105°C протягом принаймні 2 годин і

кальцинували при температурі 500 °C і швидкості нагріву 2 °C/хв. Витрату рідини в усіх випадках регулювали за допомогою автоматичного дозатора фірми Hamilton.

Модифіковані матеріали носія просочували до початкової вологості розчином $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ до рівня завантаження 42,6 г Pd/л на літр каталізатора. Під час і після просочування матеріал носія гомогенізували протягом принаймні 1 години. Після просочування матеріал носія сушили на повітрі при температурі 105 °C протягом принаймні 2 години, а потім кальцинували на повітрі при температурі 350 °C протягом принаймні 2 години зі швидкістю нагріву 2 °C/хв.

Далі модифікований матеріал носія просочували до початкової вологості свіжоприготованим 1М розчином $[\text{KOH} + \text{Au}(\text{OH})_3]$ до досягнення величин співвідношення Au:Pd 0,45, 0,6, 0,9 і 1,2. Під час просочування і після нього просочений матеріал носія гомогенізували протягом принаймні 1 години, а після цього сушили на повітрі при температурі 105 °C протягом принаймні 2 годин.

Модифікований матеріал носія з каталітичними компонентами відновлювали у середовищі 7 % водню в азоті. Зразки поміщали в маленькі тиглі, в котрих шар каталізатора мав глибину приблизно від 1 до 3 мм. Під час відновлення підтримували потік 100 мл упродовж 5 годин при температурі 350 °C і швидкості нагріву 2 °C/хв. Після відновлення зразки піддавали активації шляхом просочування розчином KOAc до 40 г KOAc/л каталізатора і сушили при температурі 105 °C протягом принаймні 2 годин.

Модифікований матеріал носія на основі двоокису цирконію виготовляли, дотримуючись такої самої процедури, що описана вище, за винятком того, що після просочування паладієм кальцинування не проводили, а відновлення здійснювали сумішшю 5% етилену в азоті при температурі 150 °C.

Каталізатори, одержані за допомогою цього процесу, гетерогенно розбавляли матеріалом носія, що містив 40 г/л KOAc до одержання загального завантаження паладієм 7 г/л. Модельовані оболонкові каталізатори піддавали випробуванням за стандартним протоколом у постійному режимі для випробувань каталізаторів на CO_2 -селективність і співвідношення EA/VA в системі паралельних реакторів. До стандартного протоколу входили випробування каталізаторів упродовж 8 годин в умовах нормальної витрати сировини при температурі 145 °C (13,8% HOAc, 40% C_2H_4 , 7,9% O_2 і 38% N_2 , $P = 10$ атм., об'ємна витрата рідини = $138 \text{ см}^3/\text{хв} \cdot \text{см}^3$ каталізатора). Після цього для отримання даних по кожному каталізатору використовували температурні рівні 155°C, 165°C, 175°C і 145°C. Каталізатори, які показували CO_2 -селективність менше, ніж приблизно 9,0% при відсотку перетворення O_2 45% і відношенні EA/VA менше, ніж 800 млн. ч., вважалися такими, що успішно пройшли випробування.

У таблиці нижче перелічені каталізатори на модифікованих матеріалах носія, які показали прийнятні рівні CO_2 -селективності і співвідношення EA/VA.

Матеріал носія	Назва	Ta	Nb	Ti	Y	Zr	Mg	Pr	La
Двоокис кремнію-оксид алюмінію	KA-160	X	X	X	X	X	X		
Цирконосилікат	Grace SP189043.USA3			X	X		X		
Двоокис кремнію	Aerolyst 350				X		X		
Титаносилікат	Grace SP18-9534		X	X		X	X		
Двоокис кремнію	Grace SP-9601					X		X	X
Двоокис цирконію	NorproXZ 16075		X	X	X	X	X		X
Двоокис цирконію	NorproXZ 16052		X	X			X		

Виходячи із поданих вище результатів, були досліджені інші рівні модифікаторів (наприклад, 0,1 %(мас.) і 0,4 %(мас.)) і/або інші співвідношення Au:Pd з погляду оптимізації CO_2 -селективності і співвідношення EA/VA. Крім того, були проведені також дослідження варіацій умов виготовлення каталізаторів (наприклад, різні температури кальцинування, способи просочування і/або різні умови відновлення).

Для розрізнення між прийнятними каталізаторами був проведений тест на високотемпературну дезактивацію. При цьому використовували нормальні режими витрати сировинних матеріалів (13,8% HOAc, 40% C_2H_4 , 7,9% O_2 і 38% N_2 , $P = 10$ атм., об'ємна витрата = $138 \text{ см}^3/\text{хв} \cdot \text{см}^3$ каталізатора) упродовж 8 годин при температурі 180 °C. Після постійного температурного режиму були проведені випробування в режимі підйому температури на рівні 165°C, 175°C, 185°C, 195°C і зниження до 165°C. Каталізатори, котрі демонстрували прийнятні властивості у більш жорстких умовах (наприклад, при співвідношенні EA/VA менше ніж при-

лизно 250 млн. ч. з прийнятною CO_2 -селективністю при 45% перетворенні O_2) вважалися найкращими серед каталізаторів на модифікованих матеріалах носія. При цій схемі випробувань найкращі модифіковані носії містили ніобій, титан і магній на матеріалах носія із двоокису цирконію. Кращими були також титановий і цирконієвий модифікатори на титаносилікаті.

Порівняння між каталізаторами на модифікованих матеріалах носія можна проводити при використанні будь-якого процесу синтезу вінілацетату за умови, що обидва порівнювані типи каталізаторів виготовляються відповідно до одного процесу. Цілком зрозуміло, що функції або структури множини компонентів або стадій можуть бути об'єднані в один компонент або стадію, або ж функції чи структури однієї стадії чи компонента можуть бути поділені серед множини стадій чи компонентів. Усі ці комбінації охоплюються даним винаходом. Якщо не зазначено іншого, то розміри і геометрія різноманітних описаних тут структур не є обмежувальними чинниками для даного винаходу,

яким допускаються будь-які інші розміри та геометричні форми. Множину структурних компонентів або стадій може дати одна інтегрована структура або стадія. І навпаки, одна інтегрована структура або стадія може бути поділена на множину окремих компонентів або стадій. Крім того, поряд з тим, що та чи інша особливість даного винаходу могла бути описана в контексті лише одного із ілюстрованих варіантів його здійснення, така особливість може бути об'єднана з іншою особливістю або іншими особливостями інших варіантів здійснення винаходу для будь-якого застосування. Із вищевикладеного також зрозуміло, що виготовлення унікальних структур згідно з винаходом та їх робота також здійснюються відповідно до даного винаходу.

Подані тут роз'яснення суті даного винаходу та ілюстративні приклади його практичного здійснення мають метою ознайомити фахівців у даній галузі з цим винаходом, його особливостями і можливостями практичного застосування. Фахівці в даній галузі можуть пристосовувати і використовувати винахід у тих з його численних форм, які найкращим чином відповідають потребам конкретного застосування. Відповідно до цього, розглянуті тут конкретні варіанти здійснення винаходу не є вичерпними і жодним чином його не обмежують. Отже об'єм винаходу повинен визначатися не текстом поданого вище його опису, а доданою тут Формулою винаходу разом з повним об'ємом еквівалентів, на котрі пункти Формули винаходу надають право. Усі цитовані в тексті опису публікації включені тут для всіх цілей шляхом посилання.