[19] **المملكة العربية السعودية SA**
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ٩٤١
[45] تاريخ المنح: ١٤٢٧/٠٥/٢٥ هـ
الموافـــق: ٢٠٠٦/٠٦/٢١ م

[12] براءة اختراع

[72] **اسم المخترع:** د. هـولجير بورشـيرت، د. يـوي دينجيرديسين، د. راينير رويسكي

[73] **مالك البراءة :** سيلانيزي جي ام بي أتش
عنوانه: ليرجيالي ١٤، ٦٠٤٣٩ فرانكفورت، المانيا

[74] **الوكيل:** سليمان ابراهيم العمار

[21] **رقم الطلب:** ٩٨١٩٠٥٠٠

[22] **تاريخ الإيداع :** ١٤١٩/٠٥/١٥ هـ
الموافق : ١٩٩٨/٠٩/٠٦ م

[51] **التصنيف الدولي[٧] :**
Int. Cl.[7]:C07C 51/215

[56] **المراجع:**
براءة أمريكية ٥٣٠٠٦٨٢ ١٩٩٤/٠٤/٠٥ م

اسم الفاحص: احمد بن محمد السلامة

[54] **اسم الاختراع:** عمليـة ومحفـز لتحـضير حمـض الأسيتيك عن طريق الأكسدة الحفزية للإيثان

[57] **الملخص:** يتعلق الاختراع بالكـشف عـن عمليـة لتحضير حمض الأسيتيك بشكل إنتقائي مـن تيـار تغذية غازي عبارة عن غاز الإيثان أو الإيثيلـين أو خلائطهما، وكذلك الأكسجين، عند درجـة حـرارة مرتفعة، على محفز يشمل العناصـر W و X و Y و Z بالنسبة الذرية مقاسة بالجرامات a: b : c : d، بالاشتراك مع الأكسجين. في الصيغة (I) Wa Xb Yc Zd، حيث تعبر X عن عنصر واحد أو أكثر من العناصر التي تختار من المجموعة Pd و/ أو Pt و/ أو Ag و/ أو Au ؛ و Y تعبر عن واحد أو أكثر من العناصر التي تختار من المجموعـة V و/ أو Nb و/ أو Cr و/ أو Mn و/ أو Fe و/ أو Sn و/ أو Sb و/ أو Cu و/ أو Zn و/ أو U و/ أو Ni و/ أو Bi ؛ و Z تعبر عن واحد أو أكثر من العناصر التي تختار من المجموعة Li و/ أو Na و/ أو K و/ أو Rb و/ أو Cs و/ أو Be و/ أو Mg و/ أو Ca و/ أو Sr و/ أو Ba و/ أو Sc و/ أو Y و/ أو La و/ أو Ti و/ أو Zr و/ أو Hf و/ أو Ru و/ أو Os و/ أو Co و/ أو Rh و/ أو Ir و/ أو B و/ أو Al و/ أو Ga و/ أو In و/ أو Tl و/ أو Si و/ أو Ge و/ أو Pb و/ أو P و/ أو As و/ أو Te ؛ و a = ١ و b هي عدد أكبر من الصفر و C هي عدد أكبر من الصفر، و d هي عدد يتراوح من صفر إلـى ٢. كما تم الكشف أيضاً عن المحفز المذكور.

١١ عنصرحماية

عملية ومحفز لتحضير حمض الأسيتيك عن طريق الأكسدة الحفزية للإيثان

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الحالي بعملية ومحفز لتحضير حمض الأسيتيك بشكل انتقائي عن طريق أكسدة حفزية في الطور الغازي للإيثان و/ أو الإيثيلين في وجود محفز يحتوي على التنجستن.

تم الكشف عن عملية لنزع الهيدروجين، في وجود الأكسجين، من الإيثان لتحويله إلى إيثيلين في الطور الغازي عند درجة حرارة تزيد عن ٥٠٠°م، على سبيل المثال في براءات الاختراع الأمريكية أرقام 4250346 و 4524236 و 4568790. وهكذا، فإن براءة الاختراع الأمريكية رقم 4250346 تكشف عن استخدام تركيبة محفز تحتوي على عناصر الموليبدنوم و X و Y بالنسب c b : a لتحويل الإيثان إلى إيثيلين، حيث X تعبر عن Cr و/ أو Mn و/ أو Nb و/ أو Ta و/ أو Ti و/ أو V و/ أو W ؛ و Y تعبر عن Bi و/ أو Ce و/ أو Co و/ أو Cu و/ أو Fe و/ أو K و/ أو Mg و/ أو Ni و/ أو P و/ أو Pb و/ أو Sb و/ أو Si و/ أو Sn و/ أو Tl و/ أو U؛ و a هي ١، و b هي عدد يتراوح من ٠,٠٥ إلى ١ و c هي عدد يتراوح من صفر إلى ٢. القيمة الإجمالية لـ c بالنسبة لـ Co و/ أو Ni و/ أو Fe لابد أن تقل في هذه الحالة عن ٠,٥. ويفضل إجراء التفاعل في وجود ماء مضاف. كما يمكن استخدام المحفزات التي تم الكشف عنها لأكسدة الإيثان وتحويله إلى حمض أسيتيك، حيث تكون كفاءة التحويل إلى حمض أسيتيك في هذه الحالة حوالي ١٨ ٪، حيث تبلغ نسبة تحويل الإيثان ٧,٥ ٪.

وتكشف براءة الاختراع الأوروبية EP - A- 0294845 عن عملية لتحضير حمض الأسيتيك بشكل انتقائي من الإيثان أو الإيثيلين أو خلائطهما مع الأكسجين في وجود مخلوط محفز يحتوي على:

١) محفز متكلس له الصيغة $Mo_x Vy$ أو $Mo_x Vy Zy$ حيث يمكن أن تكون Z عبارة عن فلز واحد أو أكثر من Li و Na و Be و Mg و Ca و Sr و Ba و Zn و Cd و Hg و Sc و Y و La و Ce و Al و Tl و Ti و Zr و Hf و Ru و Os Co و Rh و Ir و B و Al و Ga و In و Tl و Si و Ge و Pb و P و As و Pb و Nb و Ta و As و Sb و Bi و Cr و W و U و Te و Fe و Co و Ni ؛ و x هي عدد من ٠,٥ إلى ٠,٩، و y هي عدد من ٠,١ إلى ٠,٤، و z هي عدد يتراوح من ٠,٠٠١ إلى ١، و

٢) محفز لإماهة الإيثيلين و/ أو محفز لأكسدة الإيثيلين. المكون الثاني للمحفز (ب) هو، بصفة خاصة، محفز ناتج من عملية غربلة جزيئية أو بالاديوم يحتوي على محفز أكسدة. أقصى انتقائية يمكن الوصول إليها هي ٢٧ ٪ مع نسبة تحويل للإيثان تبلغ ٧ ٪. ويمكن الوصول إلى معدلات التحويل العالية للإيثان، طبقاً لبراءة الاختراع الأوروبية رقم - EP A- 0294845، فقط باستخدام مخلوط المحفز السابق وصفه، ولكن ليس باستخدام محفز واحد يحتوي على المكوّنين (أ) و (ب).

وتكشف براءة الاختراع الأوروبية EP - A- 0407091 عن عملية لتحضير مخلوط الإيثيلين و/ أو حمض الأسيتيك. في هذه الحالة، يحدث تلامس بين الإيثان و/ أو الإيثيلين وغاز يحتوي على أكسجين جزيئي عند درجات حرارة مرتفعة مع تركيبة محفز تحتوي على العناصر A و X و Y. وتكون A في هذه الحالة هي Mo / Re / W ؛ و X هي Cr و/ أو Mn و/ أو Nb و/ أو Ta و/ أو Ti و/ أو V و/ أو W ؛ و Y هي Bi و/ أو Ce و/ أو Co و/ أو Cu و/ أو Fe و/ أو K و/ أو Mg و/ أو Ni و/ أو P و/ أو Pb و/ أو Sb و/ أو Si و/ أو Sn و/ أو Tl و/ أو U؛ وتكون أقصى قيمة للانتقائية يمكن الوصول إليها عند استخدام المحفز السابق وصفه لأكسدة

الإيثان وتحويله إلى حمض أسيتيك هي ٧٨ ٪. وتكون المنتجات الفرعية الأخرى التي تتكون هي ثاني أكسيد الكربون وأول أكسيد الكربون والإيثيلين.

المطبوعات المذكورة تكشف عن المحفزات التي تشتمل على الموليبدنوم كمكون رئيسي. إلا أن المحفزات المحتوية على الموليبدنوم تكون غير مميزة لأنه، في ظروف التفاعل السائدة، فإن الموليبدنوم يكون مركبات موليبدنوم متطايرة مما يؤدي إلى تقليل فعالية وإنتقائية المحفز.

ولم تكشف أي من المطبوعات التي سبق ذكرها عن استخدام محفز يحتوي على التنجستن ومعدن نبيل لأكسدة الإيثان و/ أو الإيثيلين بشكل انتقائي لتحويله إلى حمض أسيتيك. علاوة على ذلك، فإن قيم الانتقائية التي يمكن الوصول إليها عن طريق عمليات الأكسدة المعروفة حتى الآن من الفن السابق غير مرضية.

ولهذا فإن الهدف من الاختراع كان توفير عملية يمكن عن طريقها أكسدة الإيثان و/ أو الإيثيلين بطريقة بسيطة، وذات انتقائية عالية تحديداً في ظروف التفاعل المعتدلة بقدر الإمكان للحصول على حمض الأسيتيك.

وصف عام للاختراع

ولقد اكتشفنا، بشكل مثير للدهشة، أنه من الممكن عند استخدام محفز يحتوي على التنجستن في توليفة مع معدن نبيل (مثل Pd و Pt و Ag و Au) وواحد أو أكثر من عناصر المجموعة المكونة من الفاناديوم والنيوبيون والتانتاليوم، أكسدة الإيثان و/ أو الإيثيلين في ظروف معتدلة نسبياً بطريقة بسيطة مع الوصول إلى قيم انتقائية عالية للحصول على حمض الأسيتيك. أكسيد التنجستن أقل تطايراً بدرجة كبيرة عن أكسيد الموليبدنوم. وبناءً على ما سبق، فإن المحفزات طبقاً

للاختراع التي تحتوي على التنجستن بدلاً من الموليبدنوم قد أثبتت أنها أكثر استقراراً، من حيث فعاليتها وانتقائيتها، لفترة زمنية طويلة.

وبالتالي فإن الاختراع الحالي يتعلق بعملية لتحضير حمض الأسيتيك بشكل انتقائي من تيار تغذية غازي يحتوي على الإيثان أو الإيثيلين أو خلائطهما، وأكسجين أو غازات تحتوي على أكسجين، عند درجات حرارة مرتفعة على محفز يحتوي على التنجستن ويشتمل على العناصر W و X و Y و Z بنسب ذرية مقاسة بالجرام a : b : c : d في توليفة مع الأكسجين.

$$W_a X_b Y_c Z_d \qquad (١)$$

X هي عنصر واحد أو أكثر يختار من المجموعة Pd و/ أو Pt و/ أو Ag و/ أو Au؛

Y هي عنصر واحد أو أكثر يختار من المجموعة V و/ أو Nb و/ أو Cr و/ أو Mn و/ أو Fe و/ أو Sn و/ أو Sb و/ أو Cu و/ أو Zn و/ أو U و/ أو Ni و/ أو Bi؛

Z هي عنصر واحد أو أكثر يختار من المجموعة Li و/ أو Na و/ أو K و/ أو Rb و/ أو Cs و/ أو Be و/ أو Mg و/ أو Ca و/ أو Sr و/ أو Ba و/ أو Sc و/ أو Y و/ أو La و/ أو Ti و/ أو Zr و/ أو Hf و/ أو Ru و/ أو Os و/ أو Co و/ أو Rh و/ أو Ir و/ أو B و/ أو Al و/ أو Ga و/ أو In و/ أو Tl و/ أو Si و/ أو Ge و/ أو Pb و/ أو P و/ أو As و/ أو Te ؛

a = ١،

b هي عدد أكبر من الصفر،

C هي عدد أكبر من الصفر، و

d هي عدد يتراوح من صفر إلى ٢.

يفضل أن تكون X هي Pd، ويفضل أن تكون Y هي V و/ أو Nb و أو Sb و/ أو Cu، ويفضل أن تكون Z هي k و/ أو Ca و/ أو Si و/ أو P.

عندما تكون X و Y و Z هي عناصر عديدة مختلفة فإن المعاملات b و c و d يمكن بالمثل أن يكون لها قيم مختلفة.

كما يتعلق الاختراع الحالي بمحفز لتحضير حمض الأسيتيك بشكل انتقائي يشتمل على العناصر W و X و Y و Z بنسب ذرية مقدرة بالجرام $d : c : b : a$ في توليفة مع الأكسجين.

ويفضل أن تكون القيم المتكافئة للمعاملات b و c و d كالآتي:

b من ٠,٠٠٠١ إلى ٠,٥؛

c من ٠,١ إلى ١,٠؛ و

d من ٠,٠٠١ إلى ١.

قيم b التي تزيد عن المعدل المفضل قد ينتج عنها تكون ثاني أكسيد الكربون في العملية طبقاً للاختراع. وعلى العكس من ذلك، فإن استخدام المكوّنات التي تقل عن المعدل المفضل المذكور يعطي أفضلية لتكون الإيثيلين. كما تسمح قيم b المفضلة بالإضافة إلى ذلك بإجراء الاختراع بصورة اقتصادية خاصة.

وفي نموذج مفضل آخر، فإن المحفز طبقاً للاختراع يشتمل أيضاً على، بعيداً عن عنصري التنجستين والبالاديوم، الفاناديوم و/ أو النيوبيوم و/ أو الأنتيمونيا و/ أو الكالسيوم في توليفة مع الأكسجين. ويفضل أن تكون النسب الذرية $d^1 : c^3 : c^2 : c^1 : b : a$ للعناصر W : Pd : V : Nb : Ca : Sb كالآتي:

a (W) = ١؛

b (Pd) = من ٠,٠٠٠١ إلى ٠,٥ وخصوصاً من ٠,٠٠٠٢ إلى ٠,٠٥؛

c^1 (v) = من ٠,١ إلى ١,٠؛

c^2 (Nb) = من ٠,١ إلى ٠,٥؛

c^3 (Sb) = من صفر إلى ٠,٥؛

d^1 (Ca) = من صفر إلى ٠,٢.

أمثلة المحفزات التي لها أفضلية خاصة للاستخدام في العملية طبقاً للاختراع هي:

.sub.1.00 Pd.sub.0.0005 V.sub.0.50 Nb.sub.0.12

W.sub.1.00 Pd.sub.0.0005 V.sub.0.75 Nb.sub.0.20

W.sub.1.00 Pd.sub.0.0004 V.sub.0.50 Nb.sub.0.20 Cu.sub.0.10 P.sub.0.05

W.sub.1.00 Pd.sub.0.0005 V.sub.0.50 Nb.sub.0.12 Sb.sub.0.10 Ca.sub.0.02

W.sub.1.00 Pd.sub.0.0004 Au.sub.0.0001 V.sub.0.75 Nb.sub.0.25 Te.sub.0.002

W.sub.1.00 Pd.sub.0.0005 Ag.sub.0.0001 V.sub.0.75 Nb.sub.0.12 Si.sub.0.01

ويمكن تحضير المحفزات طبقاً للاختراع باستخدام العمليات المذكورة في الفن السابق. وهذه العمليات تبدأ من معلَّق، وبصفة خاصة في محلول مائي، يحتوي على مكونات البدء كل على حدة من العناصر المناسبة وبالنسب المناسبة.

مواد البدء الخاصة بالمكونات المستقلة المستخدمة لتحضير المحفز طبقاً للاختراع هي، بالإضافة إلى الأكاسيد، مواد يفضل أن تكون قابلة للذوبان في الماء مثل أملاح الأمونيوم والنيترات

والكبريتات والهاليدات والهيدروكسيدات وأملاح الأحماض العضوية التي يمكن أن تتحول بالتسخين إلى الأكاسيد المناظرة. ولخلط المكوّنات، يتم تحضير محاليل مائية أو معلقات المركبات الفلزية وخلطها.

مواد البدء الخاصة بالتنجستن التي ينصح بها هي، حيث أنها متوفرة تجارياً، التنجستات المناظرة مثل تنجستات الأمونيوم.

بعد ذلك يتم تقليب مخلوط التفاعل الناتج عند درجة حرارة تتراوح من ٥٠ إلى ١٠٠°م لمدة تتراوح من ٥ دقائق إلى ٥ ساعات. ثم يلي ذلك إزالة الماء، ويتم تجفيف المحفز المتبقي عند درجة حرارة تتراوح من ٥٠° إلى ١٥٠°م، وبصفة خاصة من ٨٠° إلى ١٢٠°م.

في الحالة التي يتم فيها تعريض المحفز الناتج لعملية تكليس تالية، فإنه ينصح بتكليس المحفز المجفف المسحوق عند درجة حرارة تتراوح من ١٠٠° إلى ٨٠٠°م، وبصفة خاصة من ٢٠٠°م إلى ٥٠٠°م، في وجود نيتروجين أو أكسجين أو غاز يحتوي على الأكسجين. ويفضل أن تتراوح فترة التكليس من ٢ إلى ٢٤ ساعة.

ويمكن استخدام المحفز بدون أية مادة حاملة مناسبة أو قد يتم خلطه مع إحدى هذه المواد أو قد يتم تحميله على إحدى هذه المواد. المواد الحاملة التقليدية تكون مناسبة، مثل ثاني أكسيد الكالسيوم المسامي و ثاني أكسيد الكالسيوم الملتحم وكيسيلجيوهر وجل السيليكا وأكسيد الألومينيوم المسامي أو غير المسامي وثاني أكسيد التيتانيوم وثاني أكسيد الزركونيوم وثاني أكسيد الثوريوم وثاني أكسيد اللانثانيوم وأكسيد المغنسيوم وأكسيد الكالسيوم وأكسيد الباريوم وأكسيد القصدير وثاني أكسيد السيريوم وأكسيد الزنك وأكسيد البورون ونيتريد البورون وكربيد البورون وفوسفات البورون وفوسفات الزركونيوم وسيليكات الألومينيوم ونيتريد السيليكون وكربيد السيليكون ويمكن

أيضاً استخدام الألياف الزجاجية وألياف الكربون وشبكات أكسيد معدني أو شـــبكي أو شـبكات معدنية أو العناصر الأساسية المناظرة.

إذا تم تحميل المحفز على مادة حاملة، فإن هذا قد يتم عن طريق التشريب الجاف أو الرطب للمادة الحاملة بمكونات المحفز المذابة أو المعلّقة. وهناك إمكانية أخرى تتم بخلط محـــاليل أو معلقـات مكونات المحفز مع محلول غرواني عبارة عن المادة الحاملة في سائل ثم يعقب ذلك عملية تجفيف بالرش. وفي كلتا الحالتين، فإن التكلس ممكن أن يتم بعد ذلك كما سبق وصفه.

المواد الحاملة المفضلة تكون لها مساحة سطح تقل عن ١٠٠ م٢ / جم. المواد الحاملة المفضلـــة هي ثاني أكسيد السيليكون و أكسيد الألومينيوم ذو مساحة سطح نوعية منخفضة. ويمكن اســتخدام المحفز بعد تشكيله في صورة جسم محمَّل له شكل منتظم أو غير منتظم، أو في صورة مســحوق أو في الصور التي سبق ذكرها كمحفز أكسدة غير متجانس.

ويمكن إجراء التفاعل في مفاعل ذي طبقة متميعة أو في مفاعل ذي طبقة ثابتة. عند استخدامه في طبقة متميعة، فإنه عادة ما يتم طحن المحفز وتحويله إلى جسيمات ذات حجم جسيمي يتراوح مـن ١٠ إلى ٢٠٠ ميكرو متر أو يتم تحضيرها عن طريق التجفيف بالرش.

تيار التغذية الغازي يحتوي على الإيثان و/ أو الإيثيلين اللذين تتم التغذية بهما إلى المفـــاعل فـــي صورة غازات نقية أو في مخلوط مع واحد أو اكثر من الغازات الأخرى. الأمثلة المناسبة لمثـــل هذه الغازات الإضافية أو الحاملة هي النيتروجين و/ أو الميثان و/ أو أول أكسيد الكربـــون و/ أو ثاني أكسيد الكربون و/ أو الهواء و/ أو البخار. الغاز المحتوي على أكسجين جزيئي قد يكون هـو الهواء أو أي غاز به تركيز من الأكسجين الجزيئي أعلى أو أقل من الهواء، مثل الأكسجين النقي. ويمكن أن تتراوح نسبة البخار من صفر إلى ٥٠ بالحجم. زيادة تركيز البخار سوف يؤدي إلـــى زيادة غير ضرورية من الناحية التقنية في تكلفة معالجة حمض الأسيتيك المائي الناتج، ولكن هـذه

الزيادة ممكنة من وجهة النظر التقنية. ويفضل أن تتراوح النسبة الجزيئية بين الإيثان / الإيثيلين والأكسجين من ١ : ١ إلى ١٠ : ١، وبصفة خاصة من ٢ : ١ إلى ٨ : ١. ويفضل مكونات الأكسجين الأعلى لأن هذا يؤدي إلى زيادة نسبة تحويل الإيثان التي يمكن الوصول إليها وبالتالي زيادة الناتج من حمض الأسيتيك. ويفضل إضافة الأكسجين أو الغاز المحتوي على الأكسجين الجزيئي بمعدل تركيز خارج الحدود التي تؤدي إلى حدوث انفجار في ظروف التفاعل، لأن هذا يبسط من إجراء العملية. ومع ذلك، من الممكن أيضاً ضبط مخلوط الإيثان / الإيثيلين / الأكسجين في حدود معدلات الانفجار.

وعموماً، يتم إجراء التفاعل عند درجات حرارة تتراوح من ٢٠٠ إلى ٥٠٠°م، ويفضل من ٢٠٠ إلى ٤٠٠°م. ويمكن أن يكون الضغط هو الضغط الجوي أو ضغط يتعدى الضغط الجوي، مثل قيمة تتراوح من ١ إلى ٥٠ بار، ويفضل من ١ إلى ٣٠ بار.

ويمكن إجراء التفاعل في مفاعل ذي طبقة ثابتة أو في مفاعل ذي طبقة متميعة. وبشكل مناسب يتم أولاً خلط الإيثان بالأكسجين أو بالغاز المحتوي على أكسجين جزيئي. ويفضل التسخين المبدئي للغازات التي تم خلطها إلى درجة حرارة التفاعل في منطقة للتسخين الأولى، قبل حدوث تلامس بين المخلوط الغازي والمحفز. وتتم إزالة حمض الأسيتيك من الغازات المغادرة للمفاعل عن طريق التكثيف. وتتم إعادة الغازات الأخرى إلى المفاعل عن طريق فتحة الدخول، حيث يتم عندها معايرة كميات الأكسجين أو الغاز المحتوي على أكسجين جزيئي، و الإيثان و/ أو الإيثيلين.

الوصف التفصيلي

أمثلة:

ستتم الإشارة إلى تركيبة المحفز المذكورة في الأمثلة بالنسب الذرية النسبية.

تركيبة المحفز:

- **المحفز رقم ١:**

تم تحضير محفز له التركيبة الآتية:

$$W_{1.00}\ Pd_{0.0005}\ V_{0.25}\ Nb_{0.12}$$

تم تعليق ١٠٠ جم من ميتاتنجستات الأمونيوم في ٥٠٠ مل ماء عند درجة ٩٠°م. تمت إضافة محلول عبارة عن ١١,٢ جم من ميتا فانادات الأمونيوم في ٢٥٠ مل ماء عند درجة ٩٠°م إلى هذا المخلوط بالتنقيط. تم تقليب المخلوطين معاً عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيق. بعد ذلك تمت إضافة محلول عبارة عن ٣٥,٧ جم من أوكزالات النيوبيوم في ٤٠٠ مل ماء عند ٩٠°م إلى هذا المخلوط بالتنقيط. تم تقليب المحاليل المركبة عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيقة. وأخيراً، تمت إضافة محلول عبارة عن ٠,٠٤٣ جم من أسيتات البالاديوم في ٥٠ مل أسيتون إلى المخلوط الناتج، وتم تقليب المخلوط عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيقة. بعد ذلك تم تبخير الماء، وتم تجفيف المادة المتبقية بعد التبخير عند درجة ١٢٠°م طوال الليل. تم سحق المادة الصلبة (جزء شبكة الترشيح يقل عن ٢مم) ثم تم تسخينها في تيار من الهواء إلى ٤٠٠ °م بمعدل تسجين ٢° م في الدقيقة. تم الحفاظ على درجة الحرارة هذه لمدة ٤ ساعات. تم فصل تيار الهواء، وتركت المادة

لتبرد ببطء. تم طحن المحفز واخضاعه لضغط (ضغط قدره ٢ طن) وترشيحه من أجل الحصول على جزء منخول بحجم يتراوح من ٠,٣٥ إلى ٠,٧ جم.

المحفز رقم ٢:

تم تحضير محفز له التركيبة الآتية:

$$W_{1.00}Pd_{0.0005}V_{0.50}Nb_{0.12}$$

تم تعليق ١٠٠ جم من ميتاتنجستات الأمونيوم في ٥٠٠ مل ماء عند درجة ٩٠°م. تمت إضافة محلول عبارة عن ٢٢,٤ جم من ميتا فانادات الأمونيوم في ٢٥٠ مل ماء عند درجة ٩٠°م إلى هذا المخلوط بالتنقيط. تم تقليب المخلوطين معاً عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيق. بعد ذلك تمت إضافة محلول عبارة عن ٣٥,٧ جم من أوكزالات النيوبيوم في ٤٠٠ مل ماء عند ٩٠°م إلى هذا المخلوط بالتنقيط. تم تقليب المحاليل المركبة عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيقة. وأخيراً، تمت إضافة محلول عبارة عن ٠,٠٤٣ جم من أسيتات البالاديوم في ٥٠ مل أسيتون إلى المخلوط الناتج، وتم تقليب المخلوط عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيقة. بعد ذلك تم تبخير الماء، وتم تجفيف المادة المتبقية بعد التبخير عند درجة ١٢٠°م طوال الليل. تم سحق المادة الصلبة (جزء شبكة الترشيح يقل عن ٢مم) ثم تم تسخينها في تيار من الهواء إلى ٤٠٠ °م بمعدل تسجين ٢°م في الدقيقة. تم الحفاظ على درجة الحرارة هذه لمدة ٤ ساعات. تم فصل تيار الهواء، وتركت المادة لتبرد ببطء. تم طحن المحفز واخضاعه لضغط (ضغط قدره ٢ طن) وترشيحه من أجل الحصول على جزء منخول بحجم يتراوح من ٠,٣٥ إلى ٠,٧ جم.

المحفز رقم ٣:

تم تحضير محفز له التركيبة الآتية:

$$W_{1.00}\ Pd_{0.0005}\ V_{1.00}\ Nb_{0.12}$$

تم تعليق ١٠٠ جم من ميتاتنجستات الأمونيوم في ٥٠٠ مل ماء عند درجة ٩٠°م. تمت إضافة محلول عبارة عن ٤٤,٤ جم من ميتا فانادات الأمونيوم في ٢٥٠ مل ماء عند درجة ٩٠°م إلى هذا المخلوط بالتنقيط. تم تقليب المخلوطين معاً عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيق. بعد ذلك تمت إضافة محلول عبارة عن ٣٥,٧ جم من أوكزالات النيوبيوم في ٤٠٠ مل ماء عند ٩٠°م إلى هذا المخلوط بالتنقيط. تم تقليب المحاليل المركبة عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيقة. وأخيراً، تمت إضافة محلول عبارة عن ٠,٠٤٣ جم من أسيتات البالاديوم في ٥٠ مل أسيتون إلى المخلوط الناتج، وتم تقليب المخلوط عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيقة. بعد ذلك تم تبخير الماء، وتم تجفيف المادة المتبقية بعد التبخير عند درجة ١٢٠°م طوال الليل. تم سحق المادة الصلبة (الجزء الذي يمر من المنخل يقل عن ٢مم) ثم تم تسخينها في تيار من الهواء إلى ٤٠٠ °م بمعدل تسجين ٢°م في الدقيقة. تم الحفاظ على درجة الحرارة هذه لمدة ٤ ساعات. تم فصل تيار الهواء، وتركت المادة لتبرد ببطء. تم طحن المحفز واخضاعه لضغط (ضغط قدره ٢ طن) وترشيحه من أجل الحصول على جزء منخول بحجم يتراوح من ٠,٣٥ إلى ٠,٧ جم.

المحفز رقم ٤:

تم تحضير محفز له التركيبة الآتية:

$$W_{1.00}\ Pd_{0.0005}\ V_{0.50}\ Nb_{0.12}\ Sb_{0.10}\ Ca_{0.02}$$

تم تعليق ١٠٠ جم من ميتاتنجستات الأمونيوم في ٥٠٠ مل ماء عند درجة ٩٠°م. تمت إضافة محلول عبارة عن ٢٢,٤ جم من ميتا فانادات الأمونيوم في ٢٥٠ مل ماء عند درجة ٩٠°م إلى هذا المخلوط بالتنقيط. تم تقليب المخلوطين معاً عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيق. بعد ذلك تمت إضافة محلول عبارة عن ٣٥,٧ جم من أوكزالات النيوبيوم و ٩,٧ جم من أوكزالات الأنتيمونيا و١,٨ جم من نيترات الكالسيوم في ٤٠٠ مل ماء عند ٩٠°م إلى هذا المخلوط بالتنقيط. تم تقليب المحاليل المركبة عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيقة. وأخيراً، تمت إضافة محلول عبارة عن ٠,٠٤٣ جم من أسيتات البالاديوم في ٥٠ مل أسيتون إلى المخلوط الناتج، وتم تقليب المخلوط عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيقة. بعد ذلك تم تبخير الماء، وتم تجفيف المادة المتبقية بعد التبخير عند درجة ١٢٠°م طوال الليل. تم سحق المادة الصلبة (جزء شبكة الترشيح يقل عن ٢مم) ثم تم تسخينها في تيار من الهواء إلى ٤٠٠ °م بمعدل تسجين ٢° م في الدقيقة. تم الحفاظ على درجة الحرارة هذه لمدة ٤ ساعات. تم فصل تيار الهواء، وتركت المادة لتبرد ببطء. تم طحن المحفز واخضاعه لضغط (ضغط قدره ٢ طن) وترشيحه من أجل الحصول على جزء منخول بحجم يتراوح من ٠,٣٥ إلى ٠,٧ جم.

المحفز رقم ٥:

تم تحضير محفز له التركيبة الآتية:

$$W_{1.00}\ Pd_{0.0005}\ Ag_{0.0001}\ V_{0.75}\ Nb_{0.12}\ Si_{0.01}$$

تم تعليق ١٠٠ جم من ميتاتنجستات الأمونيوم في ٥٠٠ مل ماء عند درجة ٩٠°م. تمت إضافة محلول عبارة عن ٣٣,٦ جم من ميتا فانادات الأمونيوم في ٢٥٠ مل ماء عند درجة ٩٠°م إلى هذا المخلوط بالتنقيط. تم تقليب المخلوطين معاً عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيق. بعد ذلك تمت إضافة محلول عبارة عن ٣٥,٧ جم من أوكزالات النيوبيوم و ٠,٠١ جم من نيترات الفضة و ٠,٢٣ جم من كيسلجيوهر في ٤٠٠ مل ماء عند ٩٠°م إلى هذا المخلوط بالتنقيط. تم تقليب المحاليل المركبة عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيقة. وأخيراً، تمت إضافة محلول عبارة عن ٠,٠٤٣ جم من أسيتات البالاديوم في ٥٠ مل أسيتون إلى المخلوط الناتج، وتم تقليب المخلوط عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيقة. بعد ذلك تم تبخير الماء، وتم تجفيف المادة المتبقية بعد التبخير عند درجة ١٢٠°م طوال الليل. تم سحق المادة الصلبة (جزء شبكة الترشيح يقل عن ٢مم) ثم تم تسخينها في تيار من الهواء إلى ٤٠٠ °م بمعدل تسجين ٢ °م في الدقيقة. تم الحفاظ على درجة الحرارة هذه لمدة ٤ ساعات. تم فصل تيار الهواء، وتركت المادة لتبرد ببطء. تم طحن المحفز واخضاعه لضغط (ضغط قدره ٢ طن) وترشيحه من أجل الحصول على جزء منخول بحجم يتراوح من ٠,٣٥ إلى ٠,٧ جم.

المحفز رقم ٦:

تم تحضير محفز له التركيبة الآتية:

$$W_{1.00}\ Pd_{0.0004}\ V_{0.50}\ Nb_{0.2}\ Cu._{0.10}\ P_{0.05}$$

تم تعليق ١٠٠ جم من ميتاتنجستات الأمونيوم في ٥٠٠ مل ماء عند درجة ٩٠°م. تمت إضافة محلول عبارة عن ٢٢,٤ جم من ميتا فانادات الأمونيوم في ٢٥٠ مل ماء عند درجة ٩٠°م إلى هذا المخلوط بالتنقيط. تم تقليب المخلوطين معاً عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيق. بعد ذلك تمت إضافة محلول عبارة عن ٥٩,٥ جم من أوكزالات النيوبيوم و ٨,٩١ من نيترات النحاس و ١,٦ من حمض الفوسفوريك (تركيزه ٨٥ ٪) في ٤٠٠ مل ماء عند ٩٠°م إلى هذا المخلوط بالتنقيط. تم تقليب المحاليل المركبة عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيقة. وأخيراً، تمت إضافة محلول عبارة عن ٠,٠٣٤ جم من أسيتات البالاديوم في ٥٠ مل أسيتون إلى المخلوط الناتج، وتم تقليب المخلوط عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيقة. بعد ذلك تم تبخير الماء، وتم تجفيف المادة المتبقية بعد التبخير عند درجة ١٢٠°م طوال الليل. تم سحق المادة الصلبة (جزء شبكة الترشيح يقل عن ٢مم) ثم تم تسخينها في تيار من الهواء إلى ٤٠٠ °م بمعدل تسجين ٢° م في الدقيقة. تم الحفاظ على درجة الحرارة هذه لمدة ٤ ساعات. تم فصل تيار الهواء، وتركت المادة لتبرد ببطء. تم طحن المحفز واخضاعه لضغط (ضغط قدره ٢ طن) وترشيحه من أجل الحصول على جزء منخول بحجم يتراوح من ٠,٣٥ إلى ٠,٧ جم.

المحفز رقم ٧:

تم تحضير محفز له التركيبة الآتية:

$$W_{1.00}\ Pd_{0.0003}\ Au_{0.0001}\ V_{0.75}\ Nb_{0.25}\ Te_{0.002}$$

تم تعليق ١٠٠ جم من ميتاتنجستات الأمونيوم في ٥٠٠ مل ماء عند درجة ٩٠°م. تمت إضافة محلول عبارة عن ٢٢,٤ جم من ميتا فانادات الأمونيوم في ٢٥٠ مل ماء عند درجة ٩٠°م إلى هذا المخلوط بالتنقيط. تم تقليب المخلوطين معاً عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيق. بعد ذلك تمت إضافة محلول عبارة عن ٧٤,٤ جم من أوكزالات النيوبيوم و ٠,١٥ جم من حمض تترا كلورو أيوريك و ٠,١٨ جم من حمض التليوريك في ٤٠٠ مل ماء عند ٩٠°م إلى هذا المخلوط بالتنقيط. تم تقليب المحاليل المركبة عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيقة. وأخيراً، تمت إضافة محلول عبارة عن ٠,٠٢٦ جم من أسيتات البالاديوم في ٥٠ مل أسيتون إلى المخلوط الناتج، وتم تقليب المخلوط عند درجة ٩٠°م لمدة ١٥ دقيقة. بعد ذلك تم تبخير الماء، وتم تجفيف المادة المتبقية بعد التبخير عند درجة ١٢٠°م طوال الليل. تم سحق المادة الصلبة (جزء شبكة الترشيح يقل عن ٢مم) ثم تم تسخينها في تيار من الهواء إلى ٤٠٠ °م بمعدل تسجين ٢° م في الدقيقة. تم الحفاظ على درجة الحرارة هذه لمدة ٤ ساعات. تم فصل تيار الهواء، وتركت المادة لتبرد ببطء. تم طحن المحفز واخضاعه لضغط (ضغط قدره ٢ طن) وترشيحه من أجل الحصول على جزء منخول بحجم يتراوح من ٠,٣٥ إلى ٠,٧ جم.

طريقة اختبار المحفزات:

تم وضع ١٠ مل من المحفزات في مفاعل من الصلب قطره الدخلي ١٠ مم. تم تسخين المحفز إلى ٢٥٠ °م في تيار من الهواء. ومن ثم تم ضبط الضغط بواسطة جهاز ادخال يتحكم في

الضغط. تمت معايرة مخلوط الإيثان / الأكسجين / النتيروجين المطلوب مع المـــاء فـــي منطقـــة تبخير حيث تم تبخير الماء وخلط البخار مع الغازات. تم قياس درجة حرارة التفـــاعل بواســطة كروماتوجراف لتحليل الغازات في خط الإنتاج.

تم تعريف الاصطلاحات الآتية المستخدمة في الأمثلة كالآتي:

٥ نسبة تحويل الإيثان (٪) = $100 \times ([CO] / 2 + [CO_2] /_2 + [C_2H_4] + [CH_3 COO H]) / ([CO]) /2 + [CO_2] /2 + [C_2H_4] + [c_2H_6] + [CH_3COOH])$

نســـبة إنتقائيـــة الإيثيليـــن (٪) =+ $100 \times ([C_2 H_4]) / ([CO] /_2 + [CO_2] /2 + [C_2H_4]$ [CH3 COO H])

نسبة إنتقائية حمض الأسيتيك (٪) = + $100 \times ([CH_3 COO H]) / ([CO] /_2 + [CO_2] /2 + [C_2 H_4]$

١٠ $[CH_3 COO H])$

حيث فيها:

[ ] = التركيزات في صورة مول ٪.

[C2 H6] = تركيزات الإيثان الذي لم يتفاعل.

تم تعريف زمن البقاء كالآتي:

١٥ الزمن بالثانية = حجم كتلة المحفز (مل) / معدل التدفق الحجمـــي للغـــاز خلال المفاعل طبقاً لظروف التفاعل (مل / ث).

إجراء التفاعل:

لقد تكوَّن تيار التغذية الغازي إلى المفاعل من ٤٠ ٪ بالحجم من الإيثان و ٨ ٪ بالحجم من الأكسجين و ٣٢ ٪ بالحجم من النيتروجين و ٢٠ ٪ بالحجم من بخار الماء. تم تلخيص ظروف التفاعل والنتائج في الجدول الآتي.

رقم المثال	المحفز	درجة الحرارة (درجة مئوية)	الضغط (بار)	زمن البقاء (ث)	نسبة تحويل الإيثان (٪)	نسبة انتقائية حمض الأسيتيك (٪)	نسبة انتقائية الإيثيلين (٪)	نسبة إنتقائية $Co + CO_2$ (٪)
	١	٢٨٠	١٥	٣٠	٧	٥٧	٢	٤١
	١	٢٩٠	١٥	٣٠	٨	٥٦	٣	٤١
	١	٣٠٠	١٥	٣٠	٩	٥٦	٣	٤١
	٢	٢٦٠	١٥	٣٠	٨	٧٦	١	٢٣
	٢	٢٨٠	١٥	٣٠	١٠	٧٤	٢	٢٤
	٢	٢٨٠	٣٠	١٥	١٠	٧٥	٣	٢٢
	٣	٢٦٠	١٥	٣٠	٩	٨١	٠	١٩
	٣	٢٧٠	١٥	٣٠	١١	٧٩	٠	٢١
	٣	٢٨٠	١٥	٣٠	١١	٧٨	١	٢١
	٤	٢٦٠	١٥	٣٠	٧	٨٠	١	١٩
	٤	٢٨٠	١٥	٣٠	١٠	٧٥	٤	٢١
	٥	٢٨٠	١٥	٢٥	٨	٧٨	١	٢١
	٥	٢٦٠	١٥	٢٠	٩	٧٧	٣	٢٠
	٦	٢٥٠	١٥	٢٠	١٠	٨٠	١	١٩
	٧	٢٨٠	١٥	٣٠	٨	٧٧	٢	٢١

عناصر الحماية

١ ١ - عملية لتحضير حمض الأسيتيك بشكل انتقائي من تيار تغذية غازي يحتـــوي
٢ على الإيثان أو الإيثيلين أو خلائطهما، وأكسجين أو غازات تحتوي على أكسجين،
٣ عند درجات حرارة مرتفعة على محفز يحتوي على التنجســـتن ويشـــتمل علـــى
٤ العناصر W و X و Y و Z بنسب ذرية مقاسة بالجرام a : b : c : d في توليفة مـع
٥ الأكسجين.

٦ $$W_a X_b Y_c Z_d \qquad (١)$$

٧ حيث :

٨ X هي عنصر واحد أو أكثر يختار من المجموعة Pd و/ أو Pt و/ أو Ag و/
٩ أو Au؛

١٠ Y هي عنصر واحد أو أكثر يختار من المجموعة V و/ أو Nb و/ أو Cr و/ أو
١١ Mn و/ أو Fe و/ أو Sn و/ أو Sb و/ أو Cu و/ أو Zn و/ أو U و/ أو Ni
١٢ و/ أو Bi؛

١٣ Z هي عنصر واحد أو أكثر يختار من المجموعة Li و/ أو Na و/ أو K و/ أو
١٤ Rb و/ أو Cs و/ أو Be و/ أو Mg و/ أو Ca و/ أو Sr و/ أو Ba و/ أو Sc
١٥ و/ أو Y و/ أو La و/ أو Ti و/ أو Zr و/ أو Hf و/ أو Ru و/ أو Os و/ أو
١٦ Co و/ أو Rh و/ أو Ir و/ أو B و/ أو Al و/ أو Ga و/ أو In و/ أو Tl و/
١٧ أو Si و/ أو Ge و/ أو Pb و/ أو P و/ أو As و/ أو Te ؛

١٨ a = ١،

١٩ b هي عدد من ٠,٠٠٠١ إلى ٠,٥،

٢٠ C هي عدد من ٠,١ إلى ١،

٢١ d هي عدد يتراوح من صفر إلى ٢، بشرط أن يحتوي المحفز على العنصريـن V

٢٢ و Nb على الأقل للتعبير عن Y.

١ ٢ - العملية طبقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث X و/ أو Y و/ أو Z كل منها
٢ تعبر عن عناصر متعددة، وحيث يمكن أن يكون للمعاملات b و c و d قيم مختلفة
٣ للعناصر المختلفة.

١ ٣ - العملية طبقاً لعنصر الحماية رقم ١ و/ أو ٢، حيث تتراوح درجة الحرارة
٢ من ٢٠٠ إلى ٥٠٠ ْم، ويفضل من ٢٠٠ إلى ٤٠٠ ْم.

١ ٤ - العملية طبقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث يتراوح الضغط في المفاعل من
٢ ١ إلى ٥٠ بار، ويفضل من ١ إلى ٣٠ بار.

١ ٥ - العملية طبقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث d هي عدد يتراوح من صفر إلى
٢ ١,٠.

١ ٦ - العملية طبقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث تتم التغذية بالإيثان المخلوط مع
٢ غاز آخر واحد على الأقل إلى المفاعل.

١ ٧ - العملية طبقاً لعنصر الحماية رقم ٦، حيث يكون الغاز الآخر المغذي به إلى
٢ المفاعل هو النيتروجين و/ أو الأكسجين و/ أو الميثان و/ أو أول أكسيد الكربون
٣ و/ أو ثاني أكسيد الكربون و/ أوالإيثيلين و/ أو بخار الماء.

٨ - العملية طبقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث يشتمل المحفز على واحدة على الأقل من التركيبات الآتية في توليفة مع الأكسجين:

W.sub.1.00 Pd.sub.0.0005 V.sub.0.05 Nb.sub.0.12

W.sub.1.00 Pd.sub.0.0005 V.sub.0.75 Nb.sub.0.20

W.sub.1.00 Pd.sub.0.0004 V.sub.0.50 Nb.sub.0.20 Cu.sub.0.10 P.sub.0.05

W.sub.1.00 Pd.sub.0.0005 V.sub.0.50 Nb.sub.0.12 Sb.sub.0.10 Ca.sub.0.02

W.sub.1.00 Pd.sub.0.0004 Au.sub.0.0001 V.sub.0.75 Nb.sub.0.25 Te.sub.0.002

W.sub.1.00 Pd.sub.0.0005 Ag.sub.0.0001 V.sub.0.75 Nb.sub.0.12 Si.sub.0.01.

٩ - العملية طبقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث يتم خلط المحفز مع مادة حاملة أو يتم تحميله على مادة حاملة.

١٠ - العملية طبقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث تتراوح النسبة الجزيئية بين الإيثان / الإيثيلين والأكسجين من ١ : ١ إلى ١٠ : ١، ويفضل من ٢ : ١ إلى ٨ : ١.

١١ - محفز يحتوي على التنجستن لتحضير حمض الأسيتيك بشكل انتقائي، حيث يشتمل على العناصر W و X و Y و Z بنسب ذرية بالجرام a : b : c : d في توليفة مع الأكسجين.

$$W_a X_b Y_c Z_d \qquad (١)$$

حيث :

X هي عنصر واحد أو أكثر يختار من المجموعة Pd و/ أو Pt و/ أو Ag و/ أو Au؛

Y هي عنصر واحد أو أكثر يختار من المجموعة V و/ أو Nb و/ أو Cr و/ أو Mn و/ أو Fe و/ أو Sn و/ أو Sb و/ أو Cu و/ أو Zn و/ أو U و/ أو Ni و/ أو Bi؛

Z هي عنصر واحد أو أكثر يختار من المجموعة Li و/ أو Na و/ أو K و/ أو Rb و/ أو Cs و/ أو Be و/ أو Mg و/ أو Ca و/ أو Sr و/ أو Ba و/ أو Sc و/ أو Y و/ أو La و/ أو Ti و/ أو Zr و/ أو Hf و/ أو Ru و/ أو Os و/ أو Co و/ أو Rh و/ أو Ir و/ أو B و/ أو Al و/ أو Ga و/ أو In و/ أو Tl و/ أو Si و/ أو Ge و/ أو Pb و/ أو P و/ أو As و/ أو Te ؛

a = ١،

b عدد من ٠,٠٠٠١ إلى ٠,٥،

C هي عدد من ٠,١ إلى ١،

d هي عدد يتراوح من صفر على ٢، بشرط أن يحتوي المحفز على العنصرين V و Nb على الأقل للتعبير عن Y.