



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C07C 31/08 (2006.01)

C07C 29/149 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 23/62 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012121807/04, 26.10.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.10.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
26.10.2009 US 12/588,727

(43) Дата публикации заявки: 10.12.2013 Бюл. № 34

(45) Опубликовано: 10.05.2015 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 6204417B1, 20.03.2001. Alcala R. et al, Experimental and DFT studies of the conversion of ethanol and acetic acid on PtSn-based catalysts. Journal of Physical Chemistry. B., 2005, 109(6), 2074-2085. JP 11147845A, 02.06.1999 . EA 10436B1, 29.08.2008 . G.F.Santori et al, Hydrogenation of carbonylic compounds on Pt/SiO2 catalysts modified with (см. прод.)

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 28.05.2012

(86) Заявка РСТ:
US 2010/054134 (26.10.2010)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/056595 (12.05.2011)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

УЭЙНЕР Хейко (US),
ДЖОНСТОН Виктор Дж. (US),
ПОТТС Джон Л. (US),
ЕВТИЦ Радмила (US)

(73) Патентообладатель(и):

СЕЛЕНИЗ ИНТЕРНЭШНЛ
КОРПОРЕЙШН (US)

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭТАНОЛА ПУТЕМ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИЙ ПЛАТИНУ-ОЛОВО НА КРЕМНЕЗЕМНОЙ ПОДЛОЖКЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения этанола путем восстановления уксусной кислоты, включающему пропускание газообразного потока, содержащего водород и уксусную кислоту в паровой фазе при молярном отношении водорода к уксусной кислоте, по меньшей мере, около 4:1, при температуре примерно от 225°C

до 300°C над катализатором гидрогенизации, содержащим платину и олово, диспергированные на модифицированной подложке. При этом указанная модифицированная подложка включает материал подложки и эффективное количество модификатора подложки, выбранного из группы, состоящей из метасиликатов

щелочноземельных металлов, их высокой селективностью при высокой активности
предшественников и их смесей. Предлагаемое и сроке службы катализатора. 11 з.п. ф-лы, 12 ил.,
изобретение позволяет осуществить способ с 5 табл., 16 пр.

(56) (продолжение):

SnBu4. Studies in Surface Science and Catalysis, 2000, 130, 2063-2068. EP 1277826A1, 22.01.2003

R U 2 5 4 9 8 9 3 C 2

R U 2 5 4 9 8 9 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 549 893** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C07C 31/08 (2006.01)

C07C 29/149 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 23/62 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012121807/04, 26.10.2010

(24) Effective date for property rights:
26.10.2010

Priority:

(30) Convention priority:
26.10.2009 US 12/588,727

(43) Application published: 10.12.2013 Bull. № 34

(45) Date of publication: 10.05.2015 Bull. № 13

(85) Commencement of national phase: 28.05.2012

(86) PCT application:
US 2010/054134 (26.10.2010)

(87) PCT publication:
WO 2011/056595 (12.05.2011)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):

UEhJNER Khejko (US),
DZhONSTON Viktor Dzh. (US),
POTTS Dzhon L. (US),
EVTITs Radmila (US)

(73) Proprietor(s):

SELANIZ INTERNEhShNL KORPOREJShN
(US)

(54) CATALYST FOR PRODUCING ETHANOL BY HYDROGENATING ACETIC ACID, CONTAINING PLATINUM-TIN ON SILICA SUPPORT

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing ethanol by reducing acetic acid, which includes passing a gaseous stream containing hydrogen and acetic acid in vapour phase with molar ratio of oxygen to acetic acid of at least 4:1, at temperature of about 225°C to 300°C over a hydrogenation catalyst containing platinum and tin, dispersed on a modified substrate. Said modified substrate includes substrate

material and an effective amount of a substrate modifier selected from a group consisting of metasilicates of alkali-earth metals, precursors thereof and mixtures thereof.

EFFECT: invention enables to carry out the method with high selectivity, high activity and longer service life of the catalyst.

12 cl, 12 dwg, 5 tbl, 16 ex

Перекрестная ссылка на родственные заявки

По настоящей заявке испрашивается приоритет заявки США № 12/588727, поданной 26 октября 2009 г., содержание которой включено в настоящее описание посредством ссылки.

5 Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение, в целом, относится к регулируемому катализатору для гидрогенизации карбоновых кислот, в частности уксусной кислоты, и легко приспособляемому способу гидрогенизации уксусной кислоты, в котором пропорция этанола относительно этилацетата и ацетальдегида может изменяться при каждом
10 изменении катализатора для приспособления к изменяющимся коммерческим условиям. Более конкретно, настоящее изобретение относится к катализатору для газофазной гидрогенизации карбоновых кислот, в частности уксусной кислоты, с целью производства различных продуктов, включая соответствующие спирты, сложные эфиры и альдегиды, особенно этанол. Данные катализаторы обладают превосходной
15 активностью и селективностью в отношении указанного ассортимента продуктов.

Уровень техники

Давно существует потребность в экономически эффективном способе преобразования уксусной кислоты в этанол, который может быть использован сам по себе или впоследствии преобразован в этилен, являющийся важным промышленно производимым
20 сырьем, так как он может быть преобразован в винилацетат и/или этилацетат или любой продукт из широкого ассортимента других химических продуктов. Например, этилен может быть преобразован во множество полимерных и мономерных продуктов. Колебание цен на природный газ и сырую нефть также отражается на колебании цен на производимый традиционным способом, из нефти или природного газа, этилен, что
25 делает потребность в альтернативных источниках этилена тем больше, чем выше цены на нефть.

Каталитические способы восстановления алкановых кислот и других, содержащих карбонильную группу соединений, хорошо изучены и в литературе описано множество комбинаций катализаторов, подложек и рабочих условий. Восстановление различных
30 карбоновых кислот на оксидах металлов рассмотрено Т. Yokoyama et al. в «Fine chemicals through heterogeneous catalysis. Carboxylic acids and derivatives». В главе 8.3.1 обобщены некоторые итоги усилий по разработке катализаторов гидрогенизации различных карбоновых кислот. (Yokoyama, Т.; Setoyama, Т. «Carboxylic acids and derivatives» в работе «Fine chemicals through heterogeneous catalysis», 2001, 370-379.)

35 Серия исследований М.А. Vannice et al. посвящена преобразованию уксусной кислоты на различных гетерогенных катализаторах (Rachmady, W.; Vannice, M.A.; J.Catal. 2002, 207, 317-330).

Восстановление в паровой фазе уксусной кислоты водородом над железом как на подложке, так и без подложки описано в отдельном исследовании. (Rachmady, W.;
40 Vannice, M.A.; J.Catal. 2002, 208, 158-169).

Дополнительная информация о поверхности частиц катализатора и органических промежуточных соединениях описано в Rachmady, W.; Vannice, M.A.; J.Catal. 2002, 208, 170-179.

Дополнительно изучена гидрогенизация уксусной кислоты в паровой фазе на
45 семействе Pt-Fe катализаторов на подложке, см. Rachmady, W.; Vannice, M.A.; J. Catal. 2002, 209, 87-98 и Rachmady, W.; Vannice, M.A.; J. Catal. 2000, 192, 322-334.

Различные публикации, касающиеся селективной гидрогенизации ненасыщенных альдегидов см. в (Djeboua, F.; Benachour, D.; Touroude, R. Applied Catalyst A: General 2005,

282, 123-133; Liberkova, J.; Touroude, R.J. Mol. Catal. 2002, 180, 221-230; Rodrigues, E.L.; Bueno, J.M.C. Applied Catalyst A: General 2004, 257, 210-211; Ammari, F.; Lamotte, J.; Touroude, R. J.Catal. 2004, 221, 32-42; Ammari, F.; Milone, C.; Touroude, R. J. Catal. 2005, 235, 1-9; Consonni, M.; Jokic, D.; Murzin, D, Y.; Touroude, R. J.Catal. 1999, 188, 165-175; Nitta, Y.; Ueno, K.; Imanaka, T.; Applied Catal. 1989, 56, 9-22).

Исследования в отношении активности и селективности на кобальт-, платина- и оловосодержащих катализаторах в ходе селективной гидрогенизации кротонового альдегида до ненасыщенного спирта описаны у R. Touroude et al. (Djeboua, F.; Benachour, D.; Touroude, R. Applied Catalyst A: General 2005, 282, 123-133, а также Liberkova, J.; Touroude, R.J. Mol. Catal. 2002, 180, 221-230), а также у K. Lazar et al. (Lazar, K.; Rhodes, W.D.; Borbath, I.; Hegedues, M.; Margitfalvi, I. L. Hyperfine Interactions 2002, 1391140, 87-96).

M. Santiago et al. (Santiago, M.A.N.; Sanchez-Castillo, M.A.; Cortright, R.D.; Dumesic, I.A. J. Catal 2000, 193, 16-28) обсуждают микрокалориметрические измерения, данные инфракрасного спектрального анализа и измерения кинетики реакций в сочетании с квантово-химическими расчетами.

Каталитическая активность в отношении гидрогенизации уксусной кислоты также описана для гетерогенных систем с рением и рутением. (Ryashentseva, M.A.; Minachev, K.M.; Buiychev, B.M.; Ishchenko, V.M. Bull. Acad. Sci. USSR 1988, 2436-2439).

В патенте США 5149680, на имя Kitson et al., описан способ каталитической гидрогенизации карбоновых кислот и их ангидридов до спиртов и/или сложных эфиров с использованием катализаторов на основе сплавов металла платиновой группы. В патенте США 4777303, на имя Kitson et al., описан способ производства спиртов путем гидрогенизации карбоновых кислот. В патенте США № 4804791, на имя Kitson et al., описан другой способ производства спиртов путем гидрогенизации карбоновых кислот. См. также патенты США 5061671, 4990655, 4985572 и 4826795.

Manilowski et al. (Bull. Soc. Chem. Belg. (1985), 94(2), 93-5) рассматривают катализаторы реакций уксусной кислоты на низковалентном титане, гетерогенизированной на таких материалах подложки, как диоксид кремния (SiO_2) или оксид титана (TiO_2).

Биметаллические катализаторы рутений-олово/оксид кремния были получены по реакции тетрабутилолова с диоксидом рутения на подложке из диоксида кремния. (Loessard et al., Studies in Surface Science and Catalyst (1989), Volume Date 1988, 48 (Struct.React.Surf.), 591-600.)

Каталитическое восстановление уксусной кислоты также было изучено, например, Hindermann et al. (Hindermann et al., J. Chem. Res., Synopses (1980), (11), 373), описано каталитическое восстановление уксусной кислоты на железе и на промотированном щелочью железе.

Существующим способам свойственно множество недостатков, снижающих их экономическую эффективность, в том числе: (i) катализаторы не обладают необходимой селективностью в отношении образования этанола; (ii) катализаторы, которые являются, возможно, слишком дорогими и/или неселективными в отношении образования этанола и способствуют образованию нежелательных побочных продуктов; (iii) избыточная рабочая температура и давление; и/или (iv) недостаточный срок службы катализатора.

Сущность изобретения

Авторами изобретения обнаружено, что при восстановлении уксусной кислоты на катализаторе платина-олово, диспергированном на модифицированной стабилизированной кремнеземной подложке, содержащей эффективное количество модификатора подложки, выбранного из группы, состоящей из: (i) оксидов

щелочноземельных металлов, (ii) оксидов щелочных металлов, (iii) метасиликатов щелочноземельных металлов, (iv) метасиликатов щелочных металлов, (v) оксида цинка, (vi) метасиликата цинка и (vii) предшественников любого из (i)-(vi), и смесей любого из (i)-(vii), путем пропускания газообразного потока, содержащего водород и уксусную кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к уксусной кислоте, по меньшей мере, около 4:1, при температуре примерно от 125°C до 350°C, более предпочтительно, примерно от 225°C до 300°C, еще более предпочтительно, примерно от 250°C до 300°C над этим катализатором, можно достичь высокой селективности конверсии в этанол, если количество и степень окисления платины и олова, а также соотношение платины, олова и модифицированной стабилизированной кремнеземной подложки регулировать, как описано в настоящем описании. В одном из аспектов настоящего изобретения авторы противодействуют влиянию центров кислот Брэнстеда, присутствующих на поверхности кремнеземной подложки, модификатором подложки, выбранным, как описано выше. В другом аспекте, описанные выше модификаторы подложки являются эффективными в отношении предотвращения чрезмерного снижения активности и селективности катализатора за период времени до 168, 336 или даже 500 часов при 275°C в присутствии потока паров уксусной кислоты. В другом аспекте изобретения модификатор подложки эффективен в отношении подавления образования этилацетата, что приводит к высокой селективности в отношении образования этанола, необязательно сопровождаемой низкой селективностью в отношении превращения уксусной кислоты в чрезвычайно нежелательные побочные продукты, такие как алканы. Предпочтительно, модификатор подложки выбирают из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов натрия, калия, магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений. Наиболее предпочтительным модификатором подложки является метасиликат кальция.

Авторами обнаружено, что при восстановлении уксусной кислоты на катализаторе платина-олово, диспергированном на подложке, по существу, из основного метасиликата кальция/оксида кремния, путем пропускания газообразного потока, содержащего водород и уксусную кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к уксусной кислоте, по меньшей мере, около 4:1, при температуре примерно от 125°C до 350°C, более предпочтительно, примерно от 225°C до 300°C, еще более предпочтительно, примерно от 250°C до 300°C над этим катализатором, можно достичь высокой селективности конверсии в этанол, если количество и степень окисления платины и олова, а также отношение платины к олову и кислотность подложки метасиликат кальция/оксид кремния регулировать, как описано в настоящем описании. В частности, при использовании предпочтительных катализаторов и способов настоящего изобретения, по меньшей мере, 80% превращенной уксусной кислоты преобразуется в этанол, и менее 4% уксусной кислоты превращается в соединения, другие, чем соединения, выбранные из группы, состоящей из этанола, ацетальдегида, этилацетата, этилена и их смесей. В предпочтительных способах платина присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; при этом, олово присутствует в количестве, по меньшей мере, от 0,5 до 10% от массы катализатора; предпочтительно, площадь поверхности подложки составляет, по меньшей мере, около 100 м²/г, более предпочтительно, около 150 м²/г, еще более предпочтительно, по меньшей мере, около 200 м²/г, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, около 250 м²/г; молярное отношение олова к металлу платиновой группы составляет, предпочтительно, примерно от 1:2 до примерно 2:1, более предпочтительно, примерно от 2:3 до примерно 3:2, еще

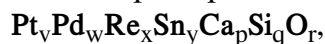
более предпочтительно, примерно от 5:4 до примерно 4:5, наиболее предпочтительно, примерно от 9:10 до примерно 10:9. Во многих случаях подложка содержит силикат кальция в количестве, эффективном с точки зрения уравнивания центров кислот Брэнстеда, являющихся результатом присутствия в диоксиде кремния остаточного оксида алюминия; обычно, примерно от 1% до примерно 10% масс. силиката кальция достаточно, чтобы гарантировать, что подложка является, по существу, нейтральной или основной по своей природе. В одном из особенно предпочтительных вариантов осуществления изобретения, платина присутствует в катализаторе гидрогенизации в количестве, по меньшей мере, около 0,75%, более предпочтительно, 1% масс.; молярное отношение олова к платине составляет примерно от 5:4 до примерно 4:5; подложка содержит, по меньшей мере, примерно от 2,5% до примерно 10% масс. силиката кальция.

Один аспект многих вариантов осуществления настоящего изобретения состоит в том, что при использовании объемной скорости более примерно 1000 ч^{-1} , 2500 ч^{-1} и даже более 5000 ч^{-1} , по меньшей мере, 90% превращенной уксусной кислоты преобразуется в этанол, и менее 2% уксусной кислоты превращается в соединения, другие, чем соединения, выбранные из группы, состоящей из этанола, ацетальдегида, этилацетата, этилена и их смесей. Во многих вариантах осуществления настоящего изобретения образование алканов мало, обычно, менее 2%, часто менее 1%, во многих случаях, менее 0,5% уксусной кислоты, проходящей над катализатором, превращается в алканы, обладающие небольшой ценностью, кроме случаев, когда их используют в качестве топлива или синтез-газа.

В другом аспекте настоящего изобретения алкановые кислоты гидрогенизируют путем пропускания газообразного потока, содержащего водород и алкановую кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к алкановой кислоте, по меньшей мере, около 2:1, при температуре примерно от 125°C до 350°C над катализатором гидрогенизации, содержащим: металл платиновой группы, выбранный из группы, состоящей из платины, палладия и их смесей, на кремнеземной подложке, выбранной из группы, состоящей из диоксида кремния, метасиликата кальция и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция; и промотор, выбранный из группы, состоящей из олова, рения и их смесей, при этом, кремнеземная подложка необязательно промотирована промотором, выбранным из группы, состоящей из щелочных металлов; щелочноземельных элементов и цинка, в количестве 1-5% от массы катализатора; окислительно-восстановительного промотора, выбранного из группы, состоящей из WO_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 и Cr_2O_3 , в количестве 1-50% от массы катализатора; модификатора кислотности, выбранного из группы, состоящей из TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и Al_2O_3 , в количестве 1-50% от массы катализатора, при этом, кислотность подложки регулируют так, чтобы менее 4, предпочтительно, менее 2, наиболее предпочтительно, менее примерно 1% алкановой кислоты превращалось в алкан. Во многих случаях, по меньшей мере, один из элементов - платина и палладий - присутствует в количестве от 0,25% до 5% от массы катализатора; общее количество платины и палладия, присутствующих в катализаторе, составляет, по меньшей мере, 0,5% от массы катализатора; общее количество присутствующих рения и олова составляет, по меньшей мере, от 0,5 до 10% масс. Как и в случае катализаторов, содержащих платину и олово на основной кремнеземной подложке, в данном способе количество и степень окисления металлов платиновой группы, промоторов рения и олова, а также отношение количества молей металла платиновой группы к общему количеству молей присутствующих рения и олова, и кислотность кремнеземной подложки регулируют так, чтобы, по меньшей

мере, 80% превращенной уксусной кислоты преобразовывалось в соединение, выбранное из группы, состоящей из алифатического спирта и алкилацетата, тогда как менее 4% уксусной кислоты превращается в соединения, другие, чем соединения, выбранные из группы, состоящей из соответствующих алифатических спиртов, алкилацетатов и их смесей. Предпочтительно, по меньшей мере, один из элементов - платина и палладий - присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; общее количество присутствующих платины и палладия составляет, по меньшей мере, от 0,75% до 5% от массы катализатора. Предпочтительно, алкановая кислота является уксусной кислотой, и общее количество присутствующих олова и рения составляет, по меньшей мере, 1,0% от массы катализатора, тогда как количество и степень окисления металлов платиновой группы, промоторов рения и олова, а также молярное отношение металлов платиновой группы к промоторам рению и олову, и кислотность кремнеземной подложки регулируют так, чтобы, по меньшей мере, 80% превращенной уксусной кислоты преобразовывалось в этанол или этилацетат, и менее 4% уксусной кислоты превращалось в соединения, другие, чем соединения, выбранные из группы, состоящей из этанола, ацетальдегида, этилацетата, этилена и их смесей. Предпочтительно, общая масса присутствующих рения и олова составляет примерно 1-10% от массы катализатора; тогда как отношение количества молей металла платиновой группы к общему количеству молей рения и олова составляет примерно от 1:2 до примерно 2:1.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к способу гидрогенизации уксусной кислоты, включающему пропускание газообразного потока, содержащего водород и уксусную кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к уксусной кислоте, по меньшей мере, около 4:1, при температуре примерно от 225°C до 300°C над катализатором гидрогенизации, состоящим, по существу, из металлических компонентов, диспергированных на оксидной подложке, при этом, указанный катализатор гидрогенизации имеет состав:



где отношение v:y составляет от 3:2 до 2:3; и/или отношение w:x составляет от 1:3 до 1:5, p и q выбраны так, что r:q составляет от 1:20 до 1:200, при r, выбранном так, что удовлетворяются требования по валентности, и v и w выбраны так, что

$$0,005 \leq \frac{(3,25v + 1,75w)}{q} \leq 0,05.$$

В данном аспекте условия способа и величины v, w, x, y, p, q и r, предпочтительно, выбраны так, что, по меньшей мере, 90% превращенной уксусной кислоты преобразуется в соединение, выбранное из группы, состоящей из этанола и этилацетата, при этом, менее 4% уксусной кислоты превращается в алканы. Во многих вариантах осуществления настоящего изобретения r выбирают, принимая во внимание любое незначительное количество имеющихся примесей, чтобы на поверхности подложки, по существу, не было активных центров кислот Брэнстеда.

В еще одном аспекте настоящее изобретение относится к способу получения этанола путем восстановления уксусной кислоты, включающему пропускание газообразного потока, содержащего водород и уксусную кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к уксусной кислоте, по меньшей мере, около 4:1, при температуре примерно от 225°C до 300°C над катализатором гидрогенизации, состоящим, по существу, из металлических компонентов, диспергированных на оксидной подложке, при этом, указанный катализатор гидрогенизации имеет состав:



где отношение $v:y$ составляет от 3:2 до 2:3; отношение $w:x$ составляет от 1:3 до 1:5, при этом, p и z и относительное положение атомов алюминия и кальция регулируют так, что центры кислот Брэнстеда, присутствующие на поверхности, уравновешены силикатом кальция; p и q выбраны так, что $p:q$ составляет от 1:20 до 1:200, при g ,
 5 выбранном так, что удовлетворяются требования по валентности, и v и w выбраны так, что

$$0,005 \leq \frac{(3,25v + 1,75w)}{q} \leq 0,05.$$

Предпочтительно, в данном аспекте катализатор гидрогенизации имеет площадь
 10 поверхности, по меньшей мере, около $100 \text{ м}^2/\text{г}$, и z и $p \geq z$. Во многих вариантах осуществления настоящего изобретения p выбирают, принимая во внимание любое незначительное количество имеющихся примесей, чтобы также гарантировать, что на поверхности подложки, по существу, нет активных центров кислот Брэнстеда, которые,
 15 как полагают, облегчают превращение этанола в этилацетат.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к способу гидрогенизации уксусной кислоты, включающему пропускание газообразного потока, содержащего водород и уксусную кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к уксусной кислоте, по меньшей мере, около 4:1, при температуре примерно от 225°C до 300°C над катализатором гидрогенизации, содержащим: металл платиновой группы,
 20 выбранный из группы, состоящей из платины и смесей платины и палладия, на кремнеземной подложке, выбранной из группы, состоящей из диоксида кремния и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция в количестве до примерно 7,5%, где количество присутствующего металла платиновой группы составляет, по
 25 меньшей мере, около 2,0%, количество присутствующей платины составляет, по меньшей мере, около 1,5%; и металлический промотор, выбранный из группы, состоящей из рения и олова, присутствует в количестве 1-2% от массы катализатора, при этом, молярное отношение платины к металлическому промотору составляет примерно от 3:1 до 1:2; кремнеземная подложка необязательно промотирована вторым промотором,
 30 выбранным из группы, состоящей из: донорного промотора, выбранного из группы, состоящей из щелочных металлов; щелочноземельных элементов и цинка, в количестве 1-5% от массы катализатора; окислительно-восстановительного промотора, выбранного из группы, состоящей из WO_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 и Cr_2O_3 , в количестве 1-50% от массы катализатора; модификатора кислотности, выбранного из группы, состоящей из TiO_2 ,
 35 ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и Al_2O_3 , в количестве 1-50% от массы катализатора; и их комбинаций.

В предпочтительных аспектах данного изобретения молярное отношение металлического промотора к металлу платиновой группы составляет примерно от 2:3 до примерно 3:2, более предпочтительно, примерно от 5:4 до примерно 4:5, наиболее
 40 предпочтительно, примерно от 9:10 до примерно 10:9, при этом, площадь поверхности кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около $200 \text{ м}^2/\text{г}$, и количество силиката натрия достаточно для того, чтобы поверхность подложки была, по существу, основной. В некоторых случаях, использование силиката кальция можно регулировать так, чтобы количество молей кислот Брэнстеда, присутствующих на поверхности
 45 подложки, не превышало количества молей кислот Брэнстеда, присутствующих на поверхности диоксида кремния Saint-Gobain NorPro SS61138; в других случаях, используемый диоксид кремния может представлять собой пирогенный диоксид кремния высокой степени чистоты, характеризующийся малым содержанием оксида алюминия или других примесей. Во многих случаях, такие оксиды кремния будут содержать более

99% диоксида кремния, более предпочтительно, более 99,5% диоксида кремния, наиболее предпочтительно, более 99,7% диоксида кремния. Во многих вариантах осуществления настоящего изобретения, либо путем регулирования чистоты диоксида кремния, либо путем уравнивания центров кислот Брэнстеда, присутствующих на поверхности подложки, силикатом кальция или одним из других пригодных стабилизаторов-модификаторов, описанных в настоящем описании, достигают того, что доступное количество молей центров кислот Брэнстеда, присутствующих на поверхности подложки, не превышает количества молей центров кислот Брэнстеда, присутствующих на поверхности диоксида кремния Saint-Gobain NorPro SS61138, предпочтительно, составляет менее половины, более предпочтительно, менее 25%, еще более предпочтительно, менее 10% количества молей центров кислот Брэнстеда, присутствующих на поверхности диоксида кремния Saint-Gobain NorPro SS61138. Количество кислотных центров на поверхности подложки можно определить, используя титрование пиридином, следуя методикам, описанным в:

(1) F. Delannay, Ed., "Characterization of Heterogeneous Catalysts"; Chapter III: Measurement of Acidity of Surfaces, p. 370-404; Marcel Dekker, Inc., N. Y. 1984.

(2) C.R. Brundle, C.A. Evans, Jr., S. Wilson, L.E. Fitzpatrick, Eds., "Encyclopedia of Materials Characterization"; Chapter 12.4: Physical and Chemical Adsorption Measurements of Solid Surface Areas, p. 736-744; Butterworth-Heinemann, MA 1992.

(3) G.A. Olah, G.K. Sura Prakask, Eds., "Superacids"; John Wiley & Sons, N. Y. 1985.

В данном описании и формуле изобретения, если контекст не указывает иное, при измерении кислотности поверхности или количества кислотных центров на ней, следует использовать методику, описанную в работе F. Delannay, Ed., "Characterization of Heterogeneous Catalysts"; Chapter III: Measurement of Acidity of Surfaces, p. 370-404; Marcel Dekker, Inc., N.Y. 1984.

В более предпочтительном случае, площадь поверхности кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около $250 \text{ м}^2/\text{г}$, и количество молей доступных центров кислот Брэнстеда на ее поверхности не превосходит половины количества молей центров кислот Брэнстеда, присутствующих на поверхности диоксида кремния Saint-Gobain NorPro SS61138, при этом, гидрогенизацию осуществляют при температуре примерно от 250°C до 300°C .

Как будет очевидно специалистам в данной области при ознакомлении с данным описанием, подложки катализатора, другие, чем описанные выше кремнеземные подложки, могут быть использованы в некоторых вариантах осуществления изобретения, при условии, что компоненты выбраны таким образом, что система катализаторов является должным образом активной, селективной и устойчивой в применяемых условиях процесса. Пригодные подложки могут включать стабильные подложки на основе оксида металла или подложки на керамической основе, а также молекулярные сита, включая цеолиты. Кроме того, в некоторых вариантах осуществления изобретения могут быть использованы углеродные подложки, как описано в приведенном выше патенте США 5149680, на имя Kitson et al., в кол. 2, строке 64-кол. 4, строке 22, описание которого включено в данное описание посредством ссылки.

В случаях, когда нужно получить смеси этанола и этилацетата одновременно, во многих вариантах осуществления настоящего изобретения катализатор гидрогенизации может содержать: палладий на кремнеземной подложке, выбранной из группы, состоящей из диоксида кремния и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция в количестве до примерно 7,5%, где количество присутствующего палладия

составляет, по меньшей мере, около 1,5%; в то время как металлическим промотором является рений в количестве примерно от 1% до 10% от массы катализатора, и молярное отношение рения к палладию составляет примерно от 4:1 до 1:4, предпочтительно, от 2:1 до 1:3.

В случаях, когда желательно получить, главным образом, этанол, во многих вариантах осуществления настоящего изобретения катализатор может состоять, по существу, из платины на кремнеземной подложке, состоящей, по существу, из диоксида кремния, промотированного силикатом кальция в количестве примерно от 3 до примерно 7,5%, где количество присутствующей платины составляет, по меньшей мере, около 1,0%, промотор-олово присутствует в количестве примерно от 1% до 5% от массы катализатора, молярное отношение платины к олову во многих вариантах осуществления настоящего изобретения составляет примерно от 9:10 до 10:9. В некоторых случаях, в каталитически активный металл данной композиции может быть добавлено незначительное количество другого металла платиновой группы, наиболее часто, палладия. Во многих вариантах осуществления настоящего изобретения количество присутствующего металла платиновой группы составляет, по меньшей мере, около 2,0%, количество присутствующей платины составляет, по меньшей мере, около 1,5%, предпочтительно, от 2,5 до 3,5 массовых процентов платины, промотор-олово присутствует в количестве примерно от 2% до 5% от массы катализатора, при этом, процесс осуществляют при температуре примерно от 250°C до 300°C при GHSV (полная часовая объемная скорость), по меньшей мере, около 1000 ч⁻¹ и давлении, по меньшей мере, 2 атм. Отношение олова к платине, предпочтительно, составляет от 2:3 до 3:2, более предпочтительно, от 4:5 до 5:4, наиболее предпочтительно, от 9:10 до 10:9. В других вариантах осуществления изобретения, в которых желательно получить, главным образом, этанол, катализатор может содержать платину на кремнеземной подложке, состоящей, по существу, из диоксида кремния, промотированного силикатом кальция в количестве примерно от 3 до примерно 7,5%, где количество присутствующей платины составляет, по меньшей мере, около 1,0%, промотор-олово присутствует в количестве примерно от 1% до 5% от массы катализатора, молярное отношение платины к олову во многих вариантах осуществления настоящего изобретения составляет примерно от 9:10 до 10:9.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к катализатору в виде частиц для гидрогенизации алкановых кислот в соответствующий алифатический спирт, содержащему: металл платиновой группы, выбранный из группы, состоящей из платины, палладия и их смесей, на кремнеземной подложке, выбранной из группы, состоящей из диоксида кремния и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция в количестве примерно от 3,0 до примерно 7,5%, при этом, площадь поверхности кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около 150 м²/г; и промотор-олово в количестве примерно от 1% до 3% от массы катализатора, при этом, молярное отношение платины к олову составляет примерно от 4:3 до 3:4, состав и структура кремнеземной подложки выбраны таким образом, что ее поверхность является, по существу, основной.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к катализатору гидрогенизации в виде частиц, состоящему, по существу, из: кремнеземной подложки, на которой диспергирован металл платиновой группы, выбранный из группы, состоящей из платины, палладия и их смесей, с промотором, выбранным из группы, состоящей из олова, кобальта и рения, при этом, кремнеземная подложка имеет площадь поверхности,

по меньшей мере, около $175 \text{ м}^2/\text{г}$ и выбрана из группы, состоящей из диоксида кремния, метасиликата кальция и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция, где метасиликат кальция расположен на ее поверхности, при этом, поверхность кремнеземной подложки, по существу, лишена свободных центров кислот Брэнстеда, возникающих, когда оксид алюминия не уравновешен кальцием. В таких вариантах, которые лучше всего подходят для одновременного получения этанола и этилацетата, общая масса присутствующих металлов платиновой группы составляет от 0,5% до 2%, количество присутствующего палладия составляет, по меньшей мере, 0,5%, промотором является рений, массовое отношение рения к палладию составляет от 10:1 до 2:1, количество метасиликата кальция составляет от 3 до 90%.

В таких вариантах, которые лучше всего подходят для получения этанола с высокой селективностью, общая масса присутствующих металлов платиновой группы составляет от 0,5% до 2%, количество присутствующей платины составляет, по меньшей мере, 0,5%, промотором является кобальт, массовое отношение кобальта к платине составляет от 20:1 до 3:1, и количество силиката кальция составляет от 3 до 90%, кроме того, для получения этанола с использованием катализатора, характеризующегося увеличенным сроком службы, этот катализатор гидрогенизации содержит от 2,5 до 3,5 массовых процентов платины, от 3% масс. до 5% масс. олова, диспергированных на полученном пироженным способом диоксиде кремния с сильно развитой поверхностью, характеризующемся площадью поверхности, по меньшей мере, 200 м^2 на грамм, при этом, указанный диоксид кремния с сильно развитой поверхностью промотирован эффективным количеством метасиликата кальция, чтобы гарантировать, что на его поверхности, по существу, нет свободных центров кислот Брэнстеда, неуравновешенных метасиликатом кальция, молярное отношение платины к олову составляет от 4:5 до 5:4.

В другом катализаторе настоящего изобретения общая масса присутствующего металла платиновой группы составляет от 0,5 до 2%, количество присутствующего палладия составляет, по меньшей мере, 0,5%, промотором является кобальт, массовое отношение кобальта к палладию составляет от 20:1 до 3:1, количество силиката кальция составляет от 3 до 90%.

Еще один катализатор настоящего изобретения представляет собой катализатор гидрогенизации, содержащий: от 0,5 до 2,5 массовых процента палладия, от 2% масс. до 7% масс. рения, массовое отношение рения к палладию составляет, по меньшей мере, 1,5:1,0, рений и палладий диспергированы на кремнеземной подложке, где кремнеземная подложка содержит, по меньшей мере, 80% метасиликата кальция.

Авторами обнаружено, что неожиданно высокая активность и большой срок службы в сочетании с отличной селективностью в отношении гидрогенизации уксусной кислоты в этанол могут быть получены при использовании катализаторов, выбранных из группы, состоящей из:

(i) катализаторов, объединяющих металл платиновой группы, выбранный из группы, состоящей из платины, палладия и их смесей, с оловом или рением, на кремнеземной подложке, выбранной из группы, состоящей из диоксида кремния, метасиликата кальция и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция;

(ii) катализаторов, объединяющих палладий и рений на кремнеземной подложке, выбранной из группы, состоящей из диоксида кремния, метасиликата кальция и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция, при этом, кремнеземная подложка необязательно промотирована промотором в количестве от 1% до 5%, выбранным из группы, состоящей из щелочных металлов, щелочноземельных элементов и цинка, при

этом, промотор, предпочтительно, добавлен в каталитическую композицию в виде соответствующих нитратов или ацетатов, из указанных промоторов особенно предпочтительными являются калий, цезий, кальций, магний и цинк;

(iii) платины, промотированной кобальтом, на кремнеземной подложке с сильно развитой поверхностью, выбранной из группы, состоящей из диоксида кремния, метасиликата кальция и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция; и

(iv) палладия, промотированного кобальтом, на кремнеземной подложке с сильно развитой поверхностью, выбранной из группы, состоящей из диоксида кремния, метасиликата кальция и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к способу гидрогенизации алкановых кислот, включающему пропускание газообразного потока, содержащего водород и алкановую кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к алкановой кислоте, по меньшей мере, около 2:1, при температуре примерно от 125°C до 350°C над катализатором гидрогенизации, содержащим:

а. металл платиновой группы, выбранный из группы, состоящей из платины, палладия и их смесей, на кремнеземной подложке, выбранной из группы, состоящей из диоксида кремния, метасиликата кальция и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция; и

б. промотор, выбранный из группы, состоящей из олова и рения,

с. кремнеземной подложки, необязательно промотированной промотором, выбранным из группы, состоящей из:

i. промотора, выбранного из группы, состоящей из щелочных металлов, щелочноземельных элементов и цинка, в количестве 1-5% от массы катализатора;

ii. окислительно-восстановительного промотора, выбранного из группы, состоящей из WO_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 и Cr_2O_3 , в количестве 1-50% от массы катализатора; и

iii. модификатора кислотности, выбранного из группы, состоящей из TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и Al_2O_3 , в количестве 1-50% от массы катализатора.

Предпочтительно, алкановая кислота представляет собой уксусную кислоту, и платина, если присутствует, присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; палладий, если присутствует, присутствует в количестве от 0,25% до 5% от массы катализатора; общее количество платины и палладия составляет, по меньшей мере, 0,5% от массы катализатора; олово присутствует в количестве, по меньшей мере, от 0,5 до 5% при таком отношении платины к олову, как описано выше.

В другом аспекте настоящего изобретения площадь поверхности кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около 150 м²/г, более предпочтительно, по меньшей мере, около 200 м²/г, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, около 250 м²/г. В более предпочтительных вариантах осуществления изобретения кремнеземная подложка содержит до примерно 7,5% метасиликата кальция. В других вариантах осуществления изобретения кремнеземная подложка содержит до примерно 90% метасиликата кальция. Во всех вариантах осуществления изобретения весьма полезным может быть регулирование кислотности подложки, в частности, когда нужно получить, по существу, чистый этанол. В случае, когда в качестве подложки используется только диоксид кремния, весьма полезно принять меры для того, чтобы количество оксида алюминия, который является обычной загрязняющей примесью диоксида кремния, было низким, предпочтительно, до 1%, более предпочтительно, до 0,5%, наиболее предпочтительно, до 0,3% масс. В этом смысле, чрезвычайно предпочтительно

использовать так называемый пирогенный диоксид кремния, поскольку он общедоступен при чистоте более 99,7%. В данном описании, когда упоминается диоксид кремния высокой степени чистоты, подразумевается диоксид кремния, в котором кислотные загрязняющие примеси, такие как оксид алюминия, присутствуют в количестве менее 0,3% масс. В тех случаях, когда используется диоксид кремния, промотированный метасиликатом кальция, обычно, не является необходимым соблюдать такие строгие ограничения в отношении чистоты используемого в качестве подложки диоксида кремния, хотя присутствие оксида алюминия нежелательно, и его, обычно, специально не добавляют.

В более предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения платина, если присутствует, присутствует в количестве от 1% до 5% от массы катализатора; палладий, если присутствует, присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; общее количество платины и палладия составляет, по меньшей мере, 1% от массы катализатора.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, в котором подложкой является, по существу чистый диоксид кремния с сильно развитой поверхностью, предпочтительно, диоксид кремния, полученный пирогенетическим способом, олово присутствует в количестве от 1% до 3% от массы катализатора, более предпочтительно, молярное отношение олова к металлу платиновой группы составляет примерно от 1:2 до примерно 2:1; еще более предпочтительно, молярное отношение олова к платине составляет примерно от 2:3 до примерно 3:2; наиболее предпочтительно, молярное отношение олова к платине составляет примерно от 5:4 до примерно 4:5. В тех случаях, когда подложка также содержит незначительное количество CaSiO_3 или других стабилизирующих модификаторов в диапазоне примерно от 2% до примерно 10%, может допускаться большее количество кислотных примесей, при условии, что они уравновешены надлежащим количеством, по существу, основного стабилизирующего модификатора.

В другом аспекте настоящего изобретения способ, предпочтительно, осуществляют при температуре примерно от 225°C до 300°C, более предпочтительно, примерно от 250°C до 300°C, при этом, указанный катализатор гидрогенизации содержит: металл платиновой группы, выбранный из группы, состоящей из платины и смесей платины и палладия, на кремнеземной подложке, выбранной из группы, состоящей из диоксида кремния и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция в количестве до примерно 7,5%, где количество присутствующего металла платиновой группы составляет, по меньшей мере, около 2,0%, количество присутствующей платины составляет, по меньшей мере, около 1,5%; и промотор-олово в количестве примерно 1-2% от массы катализатора, при этом, молярное отношение платины к олову составляет примерно от 3:1 до 1:2; кремнеземная подложка необязательно промотирована промотором, выбранным из группы, состоящей из: промотора, выбранного из группы, состоящей из щелочных металлов, щелочноземельных элементов и цинка, в количестве 1-5% от массы катализатора; окислительно-восстановительного промотора, выбранного из группы, состоящей из WO_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 и Cr_2O_3 , в количестве 1-50% от массы катализатора; и модификатора кислотности, выбранного из группы, состоящей из TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и Al_2O_3 , в количестве 1-50% от массы катализатора.

В особенно предпочтительных способах настоящего изобретения катализатор гидрогенизации алкановых кислот содержит: металл платиновой группы, выбранный из группы, состоящей из платины и смесей платины и палладия, на кремнеземной

подложке, выбранной из группы, состоящей из высокочистого диоксида кремния с сильно развитой поверхностью и диоксида кремния с сильно развитой поверхностью, промотированного метасиликатом кальция в количестве до примерно 7,5%, где количество присутствующего металла платиновой группы составляет, по меньшей мере, около 2,0%, количество присутствующей платины составляет, по меньшей мере, около 1,5%; и количество промотора-олова составляет примерно 1-5% от массы катализатора, при этом, молярное отношение платины к олову составляет примерно от 3:2 до 2:3. Предпочтительно, высокочистый диоксид кремния получен пирогенным способом, затем таблетирован или гранулирован в форму, которая имеет достаточную плотность для использования в неподвижном слое катализатора. Однако даже в случае использования высокочистого диоксида кремния, присутствие стабилизирующего модификатора, в частности, силиката кальция, как полагают, увеличивает или стабилизирует активность и селективность катализатора в течение длительного периода, охватывающего недели или даже месяцы промышленной эксплуатации в присутствии паров уксусной кислоты при температуре около 275°C и объемной скорости 2500 ч⁻¹ и более. В частности, можно достичь такой степени стабильности, что активность катализатора будет уменьшаться менее чем на 10% за период длительностью в неделю (168 часов) или две (336 часов), или даже более 500 часов. В этой связи, следует отметить, что катализаторы настоящего изобретения полностью пригодны для использования в коммерческом масштабе промышленного применения для гидрогенизации уксусной кислоты, в частности, при производстве этанола высокой степени чистоты, а также смесей этилацетата и этанола.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к катализаторам гидрогенизации на основе металлов группы VIII (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Os) или других переходных металлов (а именно, Ti, Zn, Cr, Mo и W) на оксидных подложках, содержащих основные нелетучие стабилизаторы-модификаторы на поверхности или в самой подложке в виде оксидов и метасиликатов щелочноземельных металлов, щелочных металлов, цинка, скандия, иттрия, предшественников данных оксидов и метасиликатов, а также их смесей в количествах, достаточных для: нейтрализации кислотных центров, присутствующих на поверхности подложки; придания стойкости к изменению формы (главным образом, вследствие, помимо прочего, спекания, роста зерен, миграции границ зерен, миграции дефектов и дислокаций, пластической деформации и/или других тепловых изменений микроструктуры) при температурах, применяемых при гидрогенизации уксусной кислоты; или и того, и другого.

В другом варианте осуществления способа настоящего изобретения катализатор выбран из:

(i) катализаторов, объединяющих металл платиновой группы, выбранный из группы, состоящей из платины, палладия и их смесей, с оловом или рением, на кремнеземной подложке, выбранной из группы, состоящей из диоксида кремния, метасиликата кальция и диоксида кремния, стабилизированного и модифицированного метасиликатом кальция;

(ii) катализаторов, объединяющих палладий и рений на кремнеземной подложке, выбранной из группы, состоящей из метасиликата кальция и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция, при этом, кремнеземная подложка необязательно промотирована промотором в количестве от 1% до 5%, выбранным из группы, состоящей из щелочных металлов, щелочноземельных элементов и цинка;

(iii) платины, промотированной кобальтом, на кремнеземной подложке, выбранной из группы, состоящей из диоксида кремния, метасиликата кальция и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция; и

(iv) палладия, промотированного кобальтом, на кремнеземной подложке, выбранной из группы, состоящей из диоксида кремния, метасиликата кальция и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция.

Как правило, кремнеземная подложка включает промотор, выбранный из группы, состоящей из: стабилизаторов-модификаторов, включающих оксиды и метасиликаты щелочных металлов; щелочноземельных элементов и цинка и их предшественников, в количестве 1-5% от массы катализатора; окислительно-восстановительного промотора, выбранного из группы, состоящей из: WO_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 и Cr_2O_3 , в количестве 1-50% от массы катализатора; модификатора кислотности, выбранного из группы, состоящей из TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и Al_2O_3 , в количестве 1-50% от массы катализатора, при этом, присутствие модификатора кислотности способствует образованию этилацетата в сочетании с этанолом.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к катализатору в виде частиц для гидрогенизации алкановых кислот в соответствующий алифатический спирт, содержащему: металл платиновой группы, выбранный из группы, состоящей из платины, палладия и их смесей, на кремнеземной подложке, выбранной из группы, состоящей из диоксида кремния, диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция в количестве до примерно 7,5%, и их смесей, при этом, площадь поверхности кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около $150 \text{ м}^2/\text{г}$; и промотор-олово в количестве примерно от 1% до 2% от массы катализатора, при этом, молярное отношение платины к олову составляет примерно от 3:2 до 3:2, причем кремнеземная подложка необязательно промотирована промотором, выбранным из группы, состоящей из: промотора, выбранного из группы, состоящей из щелочных металлов; щелочноземельных элементов и цинка, в количестве 1-5% от массы катализатора; окислительно-восстановительного промотора, выбранного из группы, состоящей из: WO_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 и Cr_2O_3 , в количестве 1-50% от массы катализатора; и модификатора кислотности, выбранного из группы, состоящей из TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и Al_2O_3 , в количестве 1-50% от массы катализатора.

В альтернативном варианте своего осуществления настоящее изобретение относится к катализатору гидрогенизации в виде частиц, состоящему, по существу, из: кремнеземной подложки, на которой диспергирован металл платиновой группы, выбранный из группы, состоящей из платины, палладия и их смесей, с промотором, выбранным из группы, состоящей из олова, кобальта и рения, при этом, кремнеземная подложка имеет площадь поверхности, по меньшей мере, около $175 \text{ м}^2/\text{г}$ и выбрана из группы, состоящей из диоксида кремния, метасиликата кальция и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция; при этом, кремнеземная подложка необязательно промотирована промотором в количестве от 1% до 5%, выбранным из группы, состоящей из щелочных металлов, щелочноземельных элементов и цинка, в количестве 1-5% от массы катализатора; окислительно-восстановительного промотора, выбранного из группы, состоящей из: WO_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 и Cr_2O_3 , в количестве 1-50% от массы катализатора; и модификатора кислотности, выбранного из группы, состоящей из TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и Al_2O_3 , в количестве 1-50% от массы катализатора. В одном из более предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения общая масса присутствующих металлов платиновой группы составляет от 2% до 4%, количество присутствующей платины составляет, по меньшей мере, 2%, промотором является олово, массовое отношение платины к олову составляет от 2:3 до 3:2, количество

метасиликата кальция составляет от 3 до 7%. В другом более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения общая масса присутствующих металлов платиновой группы составляет от 0,5% до 2%, количество присутствующего палладия составляет, по меньшей мере, 0,5%, промотором является рений, массовое отношение рения к палладию составляет от 10:1 до 2:1, количество метасиликата кальция составляет от 3 до 90%. В третьем более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения общая масса присутствующих металлов платиновой группы составляет от 0,5% до 2%, количество присутствующей платины составляет, по меньшей мере, 0,5%, промотором является кобальт, массовое отношение кобальта к платине составляет от 20:1 до 3:1, количество силиката кальция составляет от 3 до 90%. В четвертом более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения общая масса присутствующих металлов платиновой группы составляет от 0,5% до 2%, количество присутствующего палладия составляет, по меньшей мере, 0,5%, промотором является кобальт, массовое отношение кобальта к палладию составляет от 20:1 до 3:1, количество силиката кальция составляет от 3 до 90%.

Краткое описание фигур

Ниже настоящее изобретение описано подробно со ссылкой на прилагаемые фигуры, на которых одинаковыми номерами обозначены аналогичные части. На фигурах:

На фиг.1 и 2 проиллюстрированы показатели селективности и производительности катализаторов настоящего изобретения.

На фиг.3А-С проиллюстрирована относительная нечувствительность селективности и производительности катализаторов настоящего изобретения к изменению температуры наряду с изменением свойств, получаемым, когда уксусную кислоту гидрогенизируют при 225°C над катализатором, активированным при 225°C.

На фиг.4А-С представлены графики изменения показателей селективности, конверсии и производительности, наложенные на изменения отношения платины к олову в предпочтительных катализаторах платина-олово настоящего изобретения.

На фиг.5А и В проиллюстрирована селективность наиболее предпочтительных катализаторов настоящего изобретения на подложке из диоксида кремния с сильно развитой поверхностью, предназначенных для получения этанола, а также высокую производительность, достигаемую при их использовании.

На фиг.6А и В и фиг.7А и В проиллюстрирована отличная селективность, полученная при низкой температуре для наиболее предпочтительных катализаторов настоящего изобретения на основе диоксида кремния с сильно развитой поверхностью,

промотированном метасиликатом кальция. Можно признать, что селективность в отношении образования этанола высока.

На фиг.8, 9 и 10 проиллюстрировано влияние массовой доли рения на гидрогенизацию уксусной кислоты с использованием катализатора настоящего изобретения палладий-рений на диоксиде кремния.

На фиг.11 и 12 проиллюстрированы эксплуатационные показатели катализатора платина-кобальт на диоксиде кремния.

Подробное описание изобретения

Несмотря на то, что конъюнктура рынка постоянно меняется, для крупномасштабного производства показатели селективности, активности и срока службы катализатора, приводимые в литературе для каталитической гидрогенизации уксусной кислоты в этанол, обычно экономические показатели процесса неблагоприятны для того, чтобы составить конкуренцию другим способам получения этанола. Одна из выполненных оценок производительности, необходимой для обеспечения

рентабельности, показала, что требуется селективность в отношении образования этанола более примерно 50% при производительности примерно 200 г этанола на кг катализатора в час.

В следующем ниже описании все раскрываемые числа являются приблизительными величинами независимо от того, используются ли в связи с ними слова «примерно» или «приблизительно». Они могут изменяться на 1 процент, 2 процента, 5 процентов или, иногда, от 10 до 20 процентов. Когда раскрывается числовой диапазон с нижним пределом R^L и верхним пределом R^U , любое число, находящееся в этих пределах, а также любой поддиапазон, являются конкретно указанными. В частности, следующие числа в пределах диапазона конкретно указаны: $R = R^L + k \cdot (R^U - R^L)$, где k является переменной, изменяющейся от 1 процента до 100 процентов с шагом 1 процент, то есть, k равно 1 проценту, 2 процентам, 3 процентам, 4 процентам, 5 процентам, ..., 50 процентам, 51 проценту, 52 процентам, ..., 95 процентам, 96 процентам, 97 процентам, 98 процентам, 99 процентам, 100 процентам. Кроме того, любой числовой диапазон, заданный двумя числами R , как описано выше, также является конкретно указанным.

На фиг.1 и 2 проиллюстрированы показатели селективности и производительности катализаторов настоящего изобретения, графически представляющие повышение селективности и производительности, достигаемых при использовании данных катализаторов при различных рабочих температурах. А именно, при 280°C и 296°C селективность в отношении этанола составляет около 60%. Оценивая этот факт, важно напомнить, что этилацетат также является промышленным продуктом, имеющим большое значение и ценность для экономики, поэтому, даже если основной целью является производство этанола, какое-либо количество уксусной кислоты, превращенное в этилацетат, по-прежнему имеет ценность, тогда как любые алканы, образующиеся в качестве побочных продуктов обычно намного менее ценны, чем данное сырье. На фиг.1 производительность, выраженная в граммах произведенного этанола на килограмм катализатора в час в процессе эксплуатации, представлена как функция времени (в часах) и показана квадратами, тогда как производительность в отношении этилацетата показана кружками, и производительность в отношении ацетальдегида показана ромбами. По существу в ходе данного эксперимента рабочую температуру увеличили, как показано на графике, чтобы продемонстрировать влияние рабочей температуры на производительность и селективность. На фиг.2 селективность в отношении этанола, как определено ниже в данном описании, представлена кружками как функция времени работы, тогда как селективность в отношении этилацетата, как определено ниже в данном описании, показана квадратами, и селективность в отношении ацетальдегида показана ромбами.

На фиг.3А-С проиллюстрирована относительная нечувствительность селективности катализаторов настоящего изобретения к изменению температуры, при которой восстанавливают металлический предшественник. Эта характеристика важна с точки зрения экономической эффективности, так как возможно проводить реакцию в резервуаре, специально не приспособленном для поддержания одинаковой температуры на всем его протяжении, обычно такие резервуары называют «адиабатическими реакторами», поскольку они мало приспособлены для компенсации изменений температуры, сопровождающих процесс реакции, несмотря на то, что общепринято «разбавлять» катализатор кварцевой крошкой или другими инертными частицами, чтобы замедлить реакцию. На фиг.3А приведены результаты эксперимента, в котором катализатор восстанавливали при температурах, указанных в °C, затем проводили реакцию гидрогенизации между водородом и уксусной кислотой над этим катализатором

при 250°C. Верхняя линия показывает селективность конкретного катализатора в отношении этанола, тогда как нижняя линия отражает селективность в отношении этилацетата. На фиг.3В представлены результаты данного эксперимента в отношении производительности, здесь верхняя линия соответствует производительности по этанолу, нижняя линия - производительности по этилацетату. На фиг.3С представлены результаты данного эксперимента в отношении конверсии (как определено ниже в данном описании) как функция температуры восстановления. Кроме того, уксусную кислоту также гидрогенизировали при температуре 225°C над катализатором, восстановленным или активированным при 225°C. На фиг.3В и 3С также показаны точки, отражающие результаты эксперимента, в котором уксусную кислоту также гидрогенизировали при температуре 225°C над катализатором, восстановленным при 225°C. Следует отметить, что гидрогенизация над этим катализатором при температуре 225°C характеризуется сниженной селективностью по отношению к этанолу и сниженной конверсией.

На фиг.4А-С представлены графики изменения показателей селективности, конверсии и производительности, наложенные на изменения отношения платины к олову в предпочтительных катализаторах платина-олово настоящего изобретения, в сопоставлении с мольной долей Pt в $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{(1-x)}$ ($\Sigma[\text{Pt}]+[\text{Sn}]=1,20$ ммоль) при каталитической гидрогенизации уксусной кислоты с использованием 2,5 мл твердого катализатора (14/30 меш, разбавленного 1:1 (об./об.) кварцевой крошкой, 14/30 меш); при рабочем давлении $p=200$ psig (14 бар); скорости подачи уксусной кислоты, водорода и разбавителя-азота 0,09 г/мин НОАс; 160 ст.см³/мин H_2 и 60 ст.см³/мин N_2 , соответственно; при этом, полная объемная скорость (GHSV) за 12 часов осуществления реакции составляла 6570 ч⁻¹. Следует отметить, что в данном эксперименте селективность в отношении образования этанола максимальна при молярном отношении примерно 1 к 1 для катализаторов, подложка которых представляет собой, по существу чистый диоксид кремния с сильно развитой поверхностью. (Во всем настоящем описании (на английском языке) для обозначения литра используется строчное «l», чтобы избежать двусмысленности толкования, происходящей из-за того, что во многих гарнитурах шрифтов для цифры один и строчной двенадцатой буквы латинского алфавита используются похожие или даже идентичные символы.) На каждой из фиг.4А-4С $X_j(\text{Pt})$ на горизонтальной оси означает массовую долю платины в катализаторе, изменяющуюся от нуля до единицы, тогда как селективность, конверсия и производительность показаны, как указано выше; на фиг.4А представлена селективность катализатора в отношении образования этанола и этилацетата, пик селективности в отношении образования этанола приходится на значение массовой доли 50%, где, как показано на фиг.4В, конверсия уксусной кислоты также максимальна, как и производительность по этанолу, как показано на фиг.4С.

На фиг.5А и В проиллюстрирована селективность и производительность наиболее предпочтительных катализаторов настоящего изобретения на подложке из диоксида кремния с сильно развитой поверхностью, предназначенных для получения этанола, а также высокая производительность, достигаемая при их использовании. На фиг.5А производительность в граммах на килограмм катализатора в час дана по вертикальной оси, при этом, производительность в отношении образования этанола показана квадратами, производительность в отношении образования этилацетата показана кружками, производительность в отношении образования ацетальдегида показана ромбами. Аналогичным образом, на фиг.5В селективность, как определено ниже в данном описании, дана по вертикальной оси как функция времени работы в часах,

отсчитываемого по горизонтальной оси, при этом, аналогично, производительность в отношении образования этанола показана квадратами, производительность в отношении образования этилацетата показана кружками, производительность в отношении образования ацетальдегида показана ромбами.

5 На фиг.6А и В и фиг.7А и В проиллюстрирована селективность, полученная при низкой температуре при использовании предпочтительного катализатора настоящего изобретения на основе диоксида кремния с сильно развитой поверхностью, промотированном метасиликатом кальция; на них использованы такие же обозначения, как и на фиг.5А и В. Можно признать, что селективность в отношении образования
10 этанола в данном эксперименте превышает 90%.

Фиг.8-12 рассмотрены в связи с соответствующими примерами.

Далее изобретение описано подробно со ссылкой на многочисленные варианты его осуществления только с целью пояснения на примерах и иллюстрации. Специалистам в данной области будет понятно, что возможны различные модификации конкретных
15 вариантов осуществления изобретения, не отходя от существа и объема настоящего изобретения.

Если иное не указано более конкретно ниже, используемая в настоящем описании терминология имеет обычное значение, «%» и аналогичные термины соответствуют
20 массовым процентам, если не указано иное. Как правило, когда описывается состав подложки, процентные величины этого состава включают кислород, а также соединенные с ним ионы или металлы, тогда как при описании массы каталитически активных металлов масса кислорода, соединенного с ними, игнорируется. Таким образом, в подложке, содержащей 95% диоксида кремния и 5% оксида алюминия, приводимый состав основан на оксиде алюминия, имеющем по формуле молекулярную
25 массу 101,94, и диоксиде кремния, имеющем по формуле молекулярную массу 60,09. Однако когда говорится о катализаторе, как содержащем 2% платины и 3% олова, масса любого кислорода, который может быть соединен с ними, игнорируется.

«Конверсия» выражается как мольное процентное содержание из расчета на уксусную кислоту в подаваемом потоке.

30

$$\text{Конверсия АсОН (\%)} = 100 * \frac{\text{ммоль АсОН вход (подаваемый поток)} - \text{ммоль АсОН выход (ГХ)}}{\text{ммоль АсОН вход (подаваемый поток)}}$$

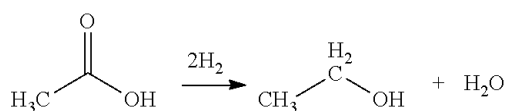
35 «Селективность» выражается как мольное процентное содержание из расчета на превращенную уксусную кислоту. Например, если конверсия равна 50% мол., и 50% мол. превращенной уксусной кислоты преобразовалось в этанол, имеется в виду, что селективность в отношении образования этанола равна 50%. Селективность в отношении образования этанола рассчитывают на основании данных газовой хроматографии (ГХ) следующим образом:

40

$$\text{Селективность в отношении образования ЕтОН (\%)} = 100 * \frac{\frac{\text{ммоль ЕтОН по ГХ}}{\text{всего ммоль С выход (ГХ)}} - \text{ммоль АсОН выход (ГХ)}}{2}$$

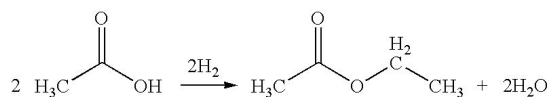
45 Без связи с какой-либо теорией полагают, что конверсия уксусной кислоты в этанол в соответствии с настоящим изобретением включает одну или несколько из следующих реакций:

Гидрогенизация уксусной кислоты в этанол.



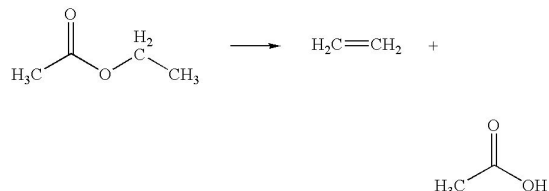
Гидрогенизация уксусной кислоты в этилацетат.

5



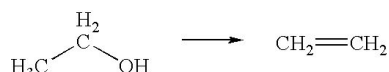
Крекинг этилацетата до этилена и уксусной кислоты.

10



Дегидратация этанола до этилена.

15



Селективные катализаторы гидрогенизации уксусной кислоты до этанола представляют собой катализаторы, выбранные из группы, состоящей из:

20

(i) катализаторов, объединяющих металл платиновой группы, выбранный из группы, состоящей из платины, палладия и их смесей, с оловом или рением, на кремнеземной подложке, выбранной из группы, состоящей из диоксида кремния, метасиликата кальция или диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция;

25

(ii) катализаторов, объединяющих палладий и рений на кремнеземной подложке, как указано выше, необязательно промотированной промотором в количестве от 1% до 5%, выбранным из группы, состоящей из щелочных металлов, щелочноземельных элементов и цинка; при этом, промотор, предпочтительно, добавлен в каталитическую композицию в форме соответствующих нитратов или ацетатов, из указанных промоторов особенно предпочтительными являются калий, цезий, кальций, магний и цинк;

30

(iii) платины, промотированной кобальтом, на кремнеземной подложке; и

(iv) палладия, промотированного кобальтом, на кремнеземной подложке.

35

Способ настоящего изобретения может быть реализован на практике во множестве конфигураций с использованием реактора с неподвижным слоем или реактора с псевдоожиженным слоем, как очевидно специалистам в данной области. Во многих вариантах осуществления настоящего изобретения может быть использован «адиабатический» реактор, то есть, с небольшим количеством или при отсутствии трубопроводов внутри реакционной зоны для подвода или отвода тепла. Альтернативно, может быть использован кожухотрубный реактор, снабженный теплопередающей средой. Во многих случаях, реакционная зона может размещаться в единственном резервуаре или в группе резервуаров с обеспечением теплообмена между ними. Считается важным, что способы восстановления уксусной кислоты с использованием катализаторов настоящего изобретения могут быть осуществлены в адиабатических реакторах, так как такая конфигурация реактора обычно требует намного меньше капитальных затрат, чем кожухотрубные реакторы.

45

В качестве подложки катализаторов гидрогенизации уксусной кислоты могут быть использованы различные известные в данной области подложки для катализаторов. Примеры таких подложек включают, но без ограничения, оксид железа, диоксид кремния, оксид алюминия, оксид титана, оксид циркония, оксид магния, силикат кальция, углерод, графит и их смеси. В настоящем изобретении предпочтительно использовать кремнеземную подложку, выбранную из группы, состоящей из диоксида кремния,

метасиликата кальция или диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция, особенно желательно с пирогенным диоксидом кремния, содержащим SiO_2 , по меньшей мере, 99,7%, если подложку гранулируют в форму, достаточно плотную для использования в реакторах с неподвижным слоем катализатора. Авторами
 5 обнаружено, что высокочистый диоксид кремния с сильно развитой поверхностью, особенно сорта HSA SS 61138 от Saint-Gobain NorPro, необязательно промотированный метасиликатом кальция, неожиданно оказался лучше других подложек для катализаторов настоящего изобретения. Предпочтительно, чтобы диоксид кремния, используемый в качестве подложки в настоящем изобретении, имел площадь
 10 поверхности, по меньшей мере, $100 \text{ м}^2/\text{г}$, более предпочтительно, по меньшей мере, $150 \text{ м}^2/\text{г}$, более предпочтительно, по меньшей мере, $200 \text{ м}^2/\text{г}$, наиболее предпочтительно около $250 \text{ м}^2/\text{г}$. В данном описании термин «диоксид кремния с сильно развитой поверхностью» следует понимать как означающий диоксид кремния, имеющий площадь
 15 поверхности, по меньшей мере, $250 \text{ м}^2/\text{г}$. Активность/стабильность кремнеземной подложки можно модифицировать путем введения незначительных количеств других компонентов, как описано в данном описании ниже. Может быть использована любая подходящая форма частиц, включая гранулы, экструдаты, сферы, высушенные спреи, кольца, пентакольца, трехдольные и четырехдольные элементы, хотя для настоящего
 20 изобретения предпочтительным, как правило, является использование цилиндрических гранул.

Влияние подложки катализатора

Помимо выбора металлического предшественника (то есть, галоген, Cl^- , либо не
 25 содержащий галоген NO_3^-) и условий получения, имеющие в результате место взаимодействия металл-подложка, строго зависят от структуры и свойств подлежащей подложки.

Для множества материалов Pt-Sn на подложке из диоксида кремния было изучено влияние основных и кислотных модификаторов. Молярное соотношение между Pt и Sn для этих материалов сохраняли 1:1, общую дозировку металла также поддерживали
 30 постоянной, если не указано иное. Следует отметить, что катализаторы, полученные на кислотных подложках, таких как SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, KA160 (то есть, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) и H-ZSM5, позволяли получить высокую степень конверсии уксусной кислоты, но меньшую селективность в отношении образования этанола. Интересно, что катализатор на H-ZSM5, фактически, обеспечивал получение в качестве основного продукта диэтилового эфира, вероятнее всего, образующегося в результате дегидратации этанола. Оба
 35 катализатора, на основе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и KA160 (то есть, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), обеспечивали высокую степень конверсии и одинаковую селективность в отношении образования EtOH и EtOAc, при этом, в обоих случаях основным продуктом является EtOAc. Предполагают, что наличие кислотности Льюиса в подлежащей подложке катализатора может быть благоприятной для повышения степени конверсии уксусной кислоты. Хотя в $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ кислотность обусловлена, главным образом, кислотностью Льюиса, KA160 (диоксид кремния-оксид алюминия) также обладает сильными центрами кислот Брэнстеда,
 40 которые могут катализировать образование EtOAc из остатков уксусной кислоты и EtOH. Катализатор, на основе H-ZSM5, обладает даже более сильными кислотными цеолитными центрами Брэнстеда, и зависящая от формы реагентов селективность, из-за малых пор, также может вносить вклад в катализируемое кислотой образование

диэтилового эфира путем дегидратации этанола. Добавление основного модификатора к любой из изученных подложек приводило, как правило, к увеличению селективности в отношении образования этанола, сопровождавшемуся значительным уменьшением степени конверсии уксусной кислоты. Самую высокую селективность в отношении образования этанола, 92%, зафиксирована для $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1,8)$, таблица А, пункт 2, и даже чистый TiO_2 , промотированный CaSiO_3 , обеспечивал образование этанола с селективностью примерно 20%. Сравнение $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и $\text{TiO}_2\text{-CaSiO}_3$ позволяет предположить, что плотность кислотных (Льюиса) центров также может иметь значение, и дальнейшая оптимизация кислотных свойств подложек катализатора, наиболее вероятно, может быть достигнута путем осторожного варьирования основных и кислотных промоторов в сочетании с конкретными способами получения.

Таблица А

Обобщенные данные по активности катализатора для различных модификаторов подложки катализатора газовой гидрогенизации уксусной кислоты. **Условия реакции:** 2,5 мл твердого катализатора (14/30 меш, разбавленного 1:1 (об./об.) кварцевой крошкой, 14/30 меш); $p=200$ psig (14 бар); 0,09 г/мин HOAc ; 160 $\text{ст.см}^3/\text{мин}$ H_2 ; 60 $\text{ст.см}^3/\text{мин}$ N_2 ; $\text{GHSV}=6570$ ч^{-1} ; время реакции 12 ч.

№	Катализатор ¹	Селективность образования продукта ² , %			Конверсия HOAc ³ , %
		AcH	EtOH	EtOAc	
1	$\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$; $x=0,50$	-	74	26	73
2	$\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1,8)$	2	92	6	24
3	$\text{SiO}_2\text{-WO}_3(10)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1,8)$	-	77	23	17
4	$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(10)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1,8)$	-	47	53	73
5	$\text{TiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1,8)$	-	22	78	38
6	$\text{KA160-Pt}(3)\text{-Sn}(1,8)$	1	47	52	61
7	$\text{KA160-CaSiO}_3(8)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1,8)$	1	84	15	43
8	$(\text{H-ZSM-5})\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1,8)^4$	-	-	44	78 ⁴
9	$\text{SiO}_2\text{-Re}_x\text{Pd}_{1-x}$; $x=0,75$	-	56	44	9
10	$\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Re}(4,5)\text{-Pd}(1)$	-	83	17	8

¹ Получение отдельных катализаторов подробно описано в настоящем описании. Числа в скобках означают количество реально присутствующего компонента (металла, оксида металла) в % масс.

² Селективность образования продукта (% масс.) рассчитана на основании ГХ анализа после калибровки аутентичной пробой.

³ Конверсия уксусной кислоты (%) рассчитана по формуле: Конверсия $[\text{HOAc}]$, % = $\{[\text{HOAc}](\text{подаваемая, ммоль/мин}) - [\text{HOAc}](\text{выходящая, ммоль/мин}) / [\text{HOAc}](\text{подаваемая, ммоль/мин})\} \cdot 100$.

⁴ Основным продуктом, полученным на этом катализаторе, является диэтиловый эфир, EtOEt , с селективностью 96%, производительностью 2646 г/кг/ч.

Значительный сдвиг селективности в сторону образования этанола наблюдается при сравнении промотированных катализаторов $\text{KA160}(\text{SiO}_2\text{-}5\%\text{Al}_2\text{O}_3)$ и KA160-CaSiO_3 . Хотя селективность для этих катализаторов и составляла 84%, она все же была ниже, чем зафиксированная для основного материала $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3$, степень конверсии уксусной кислоты осталась равной 43%, почти вдвое против того, что наблюдалось для $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1,8)$, см. таблицу А, пункты 2, 6 и 7. Полагают, что помимо свойств «кислотного модификатора», CaSiO_3 проявляет более длительную стабильность (хотя и при более низких степенях конверсии). А именно, катализатор $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1,8)$ продемонстрировал менее чем 10% уменьшение активности за более чем 220 ч проведения реакции в различных реакционных условиях. Два катализатора Re-Pd , полученные на SiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3$, также обладали похожей тенденцией в отношении селективности. Хотя степень конверсии оставалась менее 10% для обоих материалов, для материала, промотированного CaSiO_3 , наблюдался значительный сдвиг

селективности в сторону образования этанола, см. таблицу А, пункты 9 и 10.
Дополнительная информация о производительности представлена в таблице 4.

Таким образом, без связи с определенной теорией, модификация и стабилизация оксидных подложек катализаторов гидрогенизации уксусной кислоты путем введения
5 нелетучих стабилизаторов-модификаторов, обладающих либо эффектом нейтрализации кислотных центров, присутствующих на поверхности подложки, либо эффектом термической стабилизации поверхности, делает возможным достижение необходимого повышения селективности в отношении образования этанола, удлинения срока службы катализатора или и того, и другого. Как правило, модификаторы на основе оксидов в
10 их наиболее стабильном состоянии валентности, обладают меньшим давлением паров и, таким образом, скорее всего, являются нелетучими. Следовательно, является предпочтительным, чтобы катализаторы гидрогенизации на основе металлов VIII группы (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Os) или других переходных металлов (а именно, Ti, Zn, Cr, Mo и W) на оксидных подложках содержали основные нелетучие
15 стабилизаторы-модификаторы либо на поверхности, либо в самой подложке, в форме оксидов и метасиликатов щелочноземельных металлов, щелочных металлов, цинка, скандия, иттрия, предшественников этих оксидов или метасиликатов и их смесей в количествах, достаточных для нейтрализации кислотных центров, присутствующих на поверхности подложки, придания стойкости к изменению формы (главным образом,
20 вследствие, помимо прочего, спекания, роста зерен, миграции границ зерен, миграции дефектов и дислокаций, пластической деформации и/или других тепловых изменений микроструктуры) при температурах, применяемых при гидрогенизации уксусной кислоты; или и того, и другого.

Количество металла, наносимое на подложку, не имеет в настоящем изобретении
25 критического значения и может изменяться в диапазоне примерно от 0,3 массового процента до примерно 10 массовых процентов. Нанесение металла примерно от 0,5 массового процента до примерно 6 массовых процентов от массы катализатора является особенно предпочтительной. В силу чрезвычайной дороговизны, металлы платиновой группы обычно используют в тщательно регулируемых количествах, часто менее 10%
30 масс. от массы всей каталитической композиции. Только 0,25-5% платины, вместе с другими каталитически активными элементами, как описано в настоящем описании, может обеспечить превосходную селективность, срок службы и активность. Обычно, предпочтительно использовать 0,5-5%, более предпочтительно, 1-3% платины в содержащих платину катализаторах настоящего изобретения. В случае катализаторов
35 платина-олово, предпочтительно использовать от 0,10 до 5% олова, более предпочтительно, от 0,25 до 3% олова, еще более предпочтительно, от 0,5 до 2,5% олова, наиболее предпочтительно, сочетание примерно 3% платины и примерно 1,5% олова, что довольно точно соответствует молярному отношению платины к олову 1:1, когда подложкой является диоксид кремния с сильно развитой поверхностью/метасиликат
40 кальция, или меньшим пропорциональным количеством, исходя из меньшего массового содержания платины. Для этого катализатора предпочтительно использовать кремнеземную подложку, выбранную из группы, состоящей из высокочистого диоксида кремния с сильно развитой поверхностью, как описано выше, метасиликата кальция и диоксида кремния с сильно развитой поверхностью, промотированного метасиликатом
45 кальция. Таким образом, может быть понятно, что количество метасиликата кальция может изменяться в широком диапазоне от 0 до 100% масс. Поскольку метасиликату кальция свойственна меньшая площадь поверхности, предпочтительно включать с описываемые подложки для этого катализатора, по меньшей мере, около 10% диоксида

кремния с сильно развитой поверхностью, более предпочтительно, в качестве подложки предпочтительно использовать приблизительно 95% диоксида кремния с сильно развитой поверхностью, носитель катализатора диоксида кремния с сильно развитой поверхностью SS61138 (HSA) от Saint-Gobain NorPro, имеющего площадь поверхности

5 250 м²/г; срединный диаметр пор 12 нм; общий объем пор 1,0 см³/г, измеренный методом ртутной порометрии, и плотность упаковки около 22 фунта/куб. фут (353 кг/м³).

Катализаторы настоящего изобретения представляют собой катализаторы в виде частиц в том смысле, что вместо пропитки реактивной грунтовки на монолитном носителе, аналогично автомобильным катализаторам и дизельным сажеуловителям,

10 катализаторам настоящего изобретения придают форму частиц, иногда также называемым шариками или гранулами, которые имеют разнообразную форму, и каталитически активные металлы обеспечивают в реакционной зоне путем размещения в реакторе большого количества таких частиц катализатора специальной формы. К повсеместно встречающимся формам относятся экструдаты произвольного поперечного сечения, принимающие форму обобщенного цилиндра в том смысле, что порождающим элементом, определяющим поверхность экструдата, являются параллельные линии. Пригодны к использованию сферы, высушенные распылением микросферы, кольца, пентакольца и многодольные элементы. Обычно, форму выбирают эмпирически на

20 основании субъективно оцениваемой способности осуществления эффективного контакта между паровой фазой и каталитическими агентами.

Наиболее подходящий катализатор платина-олово содержит примерно 3% платины, 1,5% масс. олова, на подложке диоксида кремния с сильно развитой поверхностью, площадь поверхности которого равна около 250 м²/г, промотированного метасиликатом

25 кальция в количестве примерно от 0,55 до 7,5%. Авторами уже достигнут срок службы катализатора с данной композицией в сотни часов в потоке при 280°C. Во многих случаях, будет возможно частично заменить платину палладием в описанных выше композициях.

Катализатор, аналогичный описанным в предыдущем абзаце, но содержащий меньшее

30 количество чрезвычайно дорогостоящей платины, промотированный большим количеством кобальта, обеспечивает хорошую начальную каталитическую активность, но обладает тенденцией к менее длительному сроку службы, по сравнению с описанными выше катализаторами платина-олово. Иерархия предпочтений в отношении кремнеземной подложки для этого катализатора, по существу, такая же, как и для катализаторов платина-олово. Предпочтительные катализаторы этого класса включают

35 от 0,25 до 5% платины, более предпочтительно, от 0,3 до 3% платины, наиболее предпочтительно, от 0,5 до 1,5% платины в сочетании с примерно от 1% до примерно 20% кобальта, более предпочтительно, примерно от 2% до примерно 15% кобальта, наиболее предпочтительно, примерно от 8% до примерно 12% кобальта. Даже притом,

40 что эти катализаторы не настолько долговечны, как описанные выше катализаторы платина-олово, во многих случаях это в большой степени будет компенсироваться значительно уменьшающимся необходимым количеством платины, низкой ценой кобальта по сравнению с металлами платиновой группы, и прекрасной начальной селективностью. Конечно, понятно, что во многих случаях можно компенсировать

45 недостаток активности путем надлежащей рециркуляции потоков или использования больших реакторов, но намного труднее компенсировать низкую селективность.

Катализаторы на основе платины, промотированной рением или кобальтом, обеспечивают отличную каталитическую активность при несколько меньшей

селективности, при этом, потеря селективности усиливается при температуре реакции более 280°C, приводя к образованию большего количества ацетальдегида, диоксида углерода и даже углеводородов. Содержащие кобальт катализаторы, обычно, обладают немного более высокой селективностью, чем соответствующие рениевые катализаторы; но, хотя и те, и другие обеспечивают неожиданно длительную каталитическую активность, ни один из них не обладает таким исключительным сроком службы катализатора, как наиболее предпочтительные катализаторы платина-олово на высокочистом оксиде алюминия, стабилизированном и модифицированном метасиликатом кальция. Аналогичным образом, подложкой этого катализатора могут служить кремнеземные подложки, стабилизированные и модифицированные оксидами и метасиликатами элементов группы I, группы II и цинка, описанных выше, а также их предшественниками и их смесями. Наиболее подходящие предшественники включают ацетаты и нитраты цинка, щелочных металлов и щелочноземельных металлов, которые необязательно могут быть введены в кремнеземную подложку в количестве примерно 1-5% из расчета от массы металла, исключая ацетатные и/или нитратные группы.

В других вариантах осуществления настоящего изобретения описанные выше катализаторы могут быть модифицированы путем введения модификаторов, выбранных из группы, состоящей из окислительно-восстановительных модификаторов; модификаторов кислотности и их смесей, в кремнеземную подложку и, тем самым, смещения относительной селективности между этанолом, этилацетатом и ацетальдегидом. Подходящие окислительно-восстановительные модификаторы включают WO_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 и Cr_2O_3 , тогда как модификаторы кислотности включают TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и Al_2O_3 . Путем продуманного введения этих модификаторов в кремнеземную подложку можно настраивать активность катализатора таким образом, чтобы получать более желательное распределение относительных количеств продуктов каталитической гидрогенизации, для согласования с изменениями конъюнктуры рынка и потребностью в различных продуктах. Обычно, эти материалы включают в кремнеземную подложку в количестве, лежащем в диапазоне примерно от 1 до 50% от ее массы.

Пропитка металлом может быть осуществлена с использованием любого из известных в данной области способов. Обычно, перед пропиткой материал подложки сушат при 120°C и придают ему форму частиц с распределением по размеру в диапазоне примерно от 0,2 до 0,4 мм. Необязательно подложка может быть спрессована, размолота и просеяна до получения заданного распределения по размеру. Может быть применен любой из известных способов придания материалам подложки формы с заданным распределением по размеру. В предпочтительном способе подготовки катализатора компонент, соответствующий металлу платиновой группы, такой как пригодное соединение и/или комплекс металлов платиновой группы, может быть использован для получения распределения каталитически активного компонента на подложке, например, на частицах подложки. Водорастворимые соединения или вододиспергируемые соединения или комплексы металлов платиновой группы могут быть использованы для пропитки или осаждения соединений каталитически активного металла на частицы подложки. Компонент, соответствующий металлу платиновой группы, разлагается при нагревании и/или под действием вакуума. В некоторых случаях, окончательное удаление жидкости может не происходить до тех пор, пока не будет начато использование катализатора и не создана высокая температура, имеющая место в ходе эксплуатации. Обычно, как с точки зрения экономических параметров, так и экологического воздействия, водные растворы растворимых соединений металлов платиновой группы

являются предпочтительными. Например, пригодными соединениями являются платинохлористоводородная кислота, солублицированный в амине гидроксид платины, нитрат палладия или хлорид палладия, хлорид натрия-палладия, хлорид натрия-платины и т.п., хотя предпочтительно избегать использования галогенов, когда целевым
 5 продуктом является этанол. На стадии обжига или, по меньшей мере, в начальной фазе использования катализатора такие соединения превращаются в каталитически активную форму металла платиновой группы или его каталитически активный оксид. Однако, как правило, предпочтительны такие предшественники металла платиновой группы, которые не содержат хлорида, так как авторами было обнаружено, что катализаторы,
 10 приготовленные из $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_4)_2$, обладают повышенной селективностью в отношении образования этанола.

В таких случаях, когда катализаторы настоящего изобретения являются биметаллическими, обычно, считается, что один металл выступает в роли промотора, а другой металл является основным металлом. Например, в случае катализатора
 15 платина-олово, платина может рассматриваться как основной металл для приготовления катализаторов гидрогенизации настоящего изобретения, тогда как олово следует рассматривать как промотирующий металл. Однако следует отметить, что иногда такое разделение может вводить в заблуждение, особенно в том случае, когда селективность катализатора платина-олово в отношении образования этанола, целевого продукта,
 20 приближается к нулю как в отсутствие олова, так и в отсутствие платины. Для удобства предпочтительно называть металл или металлы платиновой группы основным катализатором, а другие металлы - промоторами. Это не следует воспринимать как отражение глубинного механизма каталитической активности.

Биметаллические катализаторы часто пропитывают за две стадии. Сначала добавляют
 25 металл «промотор», затем «основной» металл. Каждая стадия пропитки сопровождается сушкой и обжигом. Биметаллические катализаторы также можно приготовить путем одновременной пропитки. В случае промотированных биметаллических катализаторов, как описано выше, может быть использована последовательная пропитка, начиная с добавления металла «промотора», сопровождаемого второй стадией пропитки,
 30 включающей одновременную пропитку двумя «основными» металлами, то есть Pt и Sn. Например, $\text{PtSn}/\text{CaSiO}_3$ на SiO_2 может быть приготовлен путем первой пропитки CaSiO_3 на SiO_2 и последующей одновременной пропитки разбавленными примесями платинохлористоводородной кислоты, солублицированного в амине гидроксида
 35 платины, нитрата палладия или хлорида палладия, хлорида натрия-палладия, хлорида натрия-платины, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_4)_2$ и т.п. Аналогичным образом, каждая стадия пропитки сопровождается сушкой и обжигом. В большинстве случаев, пропитка может быть осуществлена с использованием растворов нитрата металла. Однако также могут быть использованы различные другие растворимые соли, которые при обжиге выделяют
 40 ионы металла. Примеры других пригодных для пропитки солей металлов включают металлические кислоты, например, раствор рениевой кислоты, оксалаты металлов и т.п. В тех случаях, когда нужно получить по существу чистый этанол, обычно предпочтительно избегать использования галогенированных предшественников металлов платиновой группы, используя вместо этого предшественники на основе азотистых амина и/или нитрата.
 45

Реакция может быть осуществлена в парообразном состоянии в широком диапазоне условий. Предпочтительно, реакцию осуществляют в паровой фазе. Могут быть применены температуры реакции, например, в диапазоне примерно от 125°C до 350°C,

обычно, примерно от 200°C до 325°C, предпочтительно, примерно от 225°C до 300°C, наиболее предпочтительно, примерно от 250°C до 300°C. Давление, обычно, не является определяющим фактором для этой реакции, может быть применено давление ниже атмосферного, атмосферное или выше атмосферного. В большинстве случаев, однако, давление данной реакции лежит в диапазоне примерно от 1 до 30 атм. абс. В другом аспекте способа настоящего изобретения гидрогенизацию, обычно, осуществляют при давлении, достаточном только для того, чтобы преодолеть падение давления на слое катализатора при выбранной полной часовой объемной скорости (GHSV), хотя препятствий для использования более высокого давления нет, при этом, ясно, что при объемной скорости от 5000 ч⁻¹ до 6500 ч⁻¹, вполне приемлемой для катализаторов настоящего изобретения, может иметь место значительное падение давления на слое катализатора в реакторе.

Хотя при реакции расходуется два моля водорода на моль уксусной кислоты и образуется один моль этанола, реальное молярное отношение водорода к уксусной кислоте в потоке сырья может изменяться в широких пределах, например, примерно от 100:1 до 1:100. Предпочтительно, однако, чтобы это отношение лежало в диапазоне примерно от 1:20 до 1:2. Наиболее предпочтительно, молярное отношение водорода к уксусной кислоте составляет около 5:1.

Исходные материалы, используемые согласно способу настоящего изобретения, могут происходить из любого пригодного источника, включая природный газ, нефть, уголь, биомассу и т.д. Хорошо известно о получении уксусной кислоты путем карбонилирования метанола, окисления ацетальдегида, окисления этилена, окислительного брожения, анаэробного брожения и т.д. Поскольку нефти и природному газу свойственны колебания в сторону большей или меньшей стоимости, способы производства уксусной кислоты и промежуточных продуктов, таких как метанол и монооксид углерода, из альтернативных источников углерода, вызывают растущий интерес. В частности, когда нефть дороже природного газа, может оказаться выгодным производить уксусную кислоту из синтез-газа, полученного из любого пригодного источника углерода. В патенте США 6232352, на имя Vidalin, описание которого включено в настоящее описание посредством ссылки, например, изложена идея способа модернизации установки по производству метанола для производства уксусной кислоты. При модернизации установки по производству метанола значительные капиталовложения, связанные с образованием СО в новой установке по производству уксусной кислоты, существенно уменьшаются или в значительной степени устраняются. Весь или часть синтез-газа отводят из контура синтеза метанола и подают в сепаратор для извлечения СО и водорода, которые затем используют для производства уксусной кислоты. Помимо уксусной кислоты, способ также может быть использован для получения водорода, который используют согласно настоящему изобретению.

В патенте США RE 35377, на имя Steinberg et al., также включенном в настоящее описание посредством ссылки, описан способ производства метанола путем конверсии углеродистого материала, такого как нефть, уголь, природный газ и биомасса. Данный способ включает гидрогазификацию твердых и/или жидких углеродистых материалов с получением технологического газа, который подвергают пиролизу паром с добавлением природного газа и получают синтез-газ. Синтез-газ преобразуют в метанол, который может быть карбонилирован до уксусной кислоты. Этим способом, кроме того, получают водород, который может быть использован согласно настоящему изобретению, как отмечено выше. См. также патент США 5821111, на имя Grady et al., в котором описан способ преобразования отходов биомассы путем газификации в

синтез-газ, а также патент США 6685754, на имя Kindig et al., описание которых включено в настоящее описание посредством ссылки.

Уксусная кислота может быть переведена в пар при температуре реакции, после чего подана вместе с водородом в неразбавленном состоянии или разбавлена относительно инертным газом-носителем, таким как азот, аргон, гелий, диоксид углерода и т.п.

Альтернативно, уксусная кислота в паровой фазе может быть отобрана непосредственно в виде неочищенного продукта из испарительного резервуара установки карбонилирования метанола, принадлежащей к классу, описанному в патенте США 6657078, на имя Scates et al., описание которого включено в настоящее описание посредством ссылки. Неочищенный парообразный продукт может быть подан непосредственно в реакционные зоны настоящего изобретения без необходимости конденсации уксусной кислоты и легких фракций или удаления воды, благодаря чему сокращается общая стоимость обработки.

Время контакта или время пребывания также изменяется в широких пределах в зависимости от таких переменных величин, как количество уксусной кислоты, катализатор, реактор, температура и давление. Обычно, время контакта составляет от долей секунды до более чем нескольких часов, когда используют другую, чем неподвижный слой, каталитическую систему, при этом, предпочтительное время контакта, по меньшей мере, для реакций в паровой фазе, составляет примерно от 0,5 до 100 секунд.

Обычно, катализатор используют в реакторе с неподвижным слоем, например, в форме удлиненной трубы или трубчатой камеры, где реагенты, обычно в паровой фазе, проходят над катализатором или сквозь катализатор. Необязательно могут быть использованы другие реакторы, такие как реакторы с псевдоожиженным или кипящим слоем катализатора. В некоторых случаях, катализаторы гидрогенизации могут быть использованы в сочетании с инертным материалом, таким как стекловата, для регулирования падения давления потока реагентов на слое катализатора и времени контакта соединений реагентов с частицами катализатора.

В следующих примерах описан порядок приготовления различных катализаторов, применяемых в способе настоящего изобретения. В разделах «Приготовление» и «Примеры», там, где (в тексте на английском языке) используется строчное «l», это сделано для того, чтобы избежать двойственности и отличать строчное латинское «l», цифру «1» и заглавную или прописную букву «l», характерные для многих шрифтов и/или гарнитур, и, поскольку значение формулировок вытекает из общеупотребительного, следует понимать, что это означает «литры» несмотря на отсутствие каких-либо международных санкций в этой связи.

Приготовление катализаторов (общее)

Перед использованием подложки катализаторов сушили при 120°C в течение ночи в циркулирующем воздухе. Все серийно выпускаемые подложки (то есть, SiO₂, ZrO₂) использовали в форме 14/30 меш или в исходной форме (гранулы 1/16 дюйма или 1/8 дюйма (1,6-3,2 мм), если не указано иное. Порошкообразные материалы (то есть, CaSiO₃) гранулировали, размалывали и просеивали после добавления металлов. В следующем разделе подробно описано приготовление отдельных катализаторов.

Приготовление катализатора А

Приготовление 0,5% масс. платины и 5% масс. олова на высокочистом диоксиде кремния с малой площадью поверхности

Порошкообразный и просеянный диоксид кремния с сильно развитой поверхностью NPSG SS61138 (100 г) с однородным распределением частиц по размеру около 0,2 мкм

сушили при 120°C в печи в атмосфере азота в течение ночи, затем охлаждали до комнатной температуры. К нему добавляли раствор нитрата платины (Chempur) (0,82 г) в дистиллированной воде (8 мл) и раствор оксалата олова (Alfa Aesar) (8,7 г) в разбавленной азотной кислоте (1н, 43,5 мл). Полученную суспензию сушили в печи при 5
постепенном нагревании до 110°C (>2 часов, 10°C/мин). Смесь пропитанного катализатора затем подвергали обжигу при 500°C (6 часов, 1°C/мин).

Приготовление катализатора В

Приготовление 1% масс. платины и 1% масс. олова на диоксиде кремния с сильно развитой поверхностью

10 По существу повторяли методику приготовления катализатора А, за исключением того, что использовали раствор нитрата платины (Chempur) (1,64 г) в дистиллированной воде (16 мл) и раствор оксалата олова (Alfa Aesar) (1,74 г) в разбавленной азотной кислоте (1н, 8,5 мл).

Приготовление катализатора С

15 Приготовление 1% масс. платины и 1% масс. олова на метасиликате кальция

По существу повторяли методику приготовления катализатора В, за исключением того, что использовали раствор нитрата платины (Chempur) (1,64 г) в дистиллированной воде (16 мл) и раствор оксалата олова (Alfa Aesar) (1,74 г) в разбавленной азотной кислоте (1н, 8,5 мл), и используя в качестве подложки катализатора метасиликат кальция.

Приготовление катализатора D

20 Приготовление 0,5% масс. платины, 0,5% масс. олова и 0,2% масс. кобальта на диоксиде кремния с сильно развитой поверхностью

Порошкообразный и просеянный диоксид кремния с сильно развитой поверхностью (100 г) с однородным распределением частиц по размеру около 0,2 мм сушили при 25 120°C в печи в атмосфере азота в течение ночи, затем охлаждали до комнатной температуры. К нему добавляли раствор нитрата платины (Chempur) (0,82 г) в дистиллированной воде (8 мл) и раствор оксалата олова (Alfa Aesar) (0,87 г) в разбавленной азотной кислоте (1н, 4,5 мл). Полученную суспензию сушили в печи при постепенном нагревании до 110°C (>2 часов, 10°C/мин). Смесь пропитанного 30 катализатора затем подвергали обжигу при 500°C (6 часов, 1°C/мин). К обожженному и охлажденному материалу добавляли раствор нитрата гексагидрата кобальта (0,99 г) в дистиллированной воде (2 мл). Полученную суспензию сушили в печи при постепенном нагревании до 110°C (>2 часов, 10°C/мин). Смесь пропитанного катализатора затем подвергали обжигу при 500°C (6 часов, 1°C/мин).

Приготовление катализатора Е

35 Приготовление 0,5% масс. олова на диоксиде кремния с малой площадью поверхности

Порошкообразный и просеянный диоксид кремния с малой площадью поверхности (100 г) с однородным распределением частиц по размеру около 0,2 мм сушили при 120°C в печи в атмосфере азота в течение ночи, затем охлаждали до комнатной 40 температуры. К нему добавляли раствор оксалата олова (Alfa Aesar) (1,74 г) в разбавленной азотной кислоте (1н, 8,5 мл). Полученную суспензию сушили в печи при постепенном нагревании до 110°C (>2 часов, 10°C/мин). Смесь пропитанного катализатора затем подвергали обжигу при 500°C (6 часов, 1°C/мин).

Приготовление катализатора F

45 Приготовление 2% масс. платины и 2% масс. олова на высокочистом диоксиде кремния с сильно развитой поверхностью

Порошкообразный и просеянный диоксид кремния с сильно развитой поверхностью NPSG SS61138 (100 г) с однородным распределением частиц по размеру около 0,2 мм

сушили при 120°C в печи в атмосфере циркулирующего воздуха в течение ночи, затем охлаждали до комнатной температуры. К нему добавляли раствор нитрата гексагидрата (Chempur). Полученную суспензию сушили в печи при постепенном нагревании до 110°C (>2 часов, 10°C/мин), затем подвергали обжигу. К полученному материалу добавляли
 5 раствор нитрата платины (Chempur) в дистиллированной воде и раствор оксалата олова (Alfa Aesar) в разбавленной азотной кислоте. Полученную суспензию сушили в печи при постепенном нагревании до 110°C (>2 часов, 10°C/мин). Смесь пропитанного катализатора затем подвергали обжигу при 500°C (6 часов, 1°C/мин).

Приготовление катализатора G

10 Приготовление 1% масс. платины и 1% масс. олова на диоксиде кремния с сильно развитой поверхностью, промотированном 5% ZnO

По существу повторяли методику приготовления катализатора F, за исключением того, что: раствор нитрата гексагидрата цинка добавляли к диоксиду кремния с сильно развитой поверхностью, описанному в приготовлении катализатора F. Полученную
 15 суспензию сушили в печи при постепенном нагревании до 110°C (>2 часов, 10°C/мин), затем подвергали обжигу. После этого к промотированному цинком диоксиду кремния с сильно развитой поверхностью добавляли раствор нитрата платины (Chempur) в дистиллированной воде и раствор оксалата олова (Alfa Aesar) (1,74 г) в разбавленной азотной кислоте (1н, 8,5 мл).

Приготовление катализатора H

20 Приготовление 1% масс. платины и 1% масс. Zn на диоксиде кремния с сильно развитой поверхностью, промотированном 5% SnO₂

По существу повторяли методику приготовления катализатора G, за исключением того, что: раствор ацетата олова (Sn(OAc)₂) добавляли к диоксиду кремния с сильно
 25 развитой поверхностью вместо нитрата гексагидрата цинка; и раствор нитрата платины, Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ (Aldrich), в дистиллированной воде и раствор оксалата олова (Alfa Aesar) в разбавленной азотной кислоте.

Приготовление катализатора I

30 Приготовление 1,5% масс. платины и 0,5% масс. олова на метасиликате кальция

По существу повторяли методику приготовления катализатора C с использованием раствора нитрата платины (Chempur) в дистиллированной воде и раствора оксалата олова (Alfa Aesar) в разбавленной азотной кислоте.

Приготовление катализатора J

35 Приготовление 1,5% масс. платины и 10% масс. кобальта на диоксиде кремния с сильно развитой поверхностью

По существу повторяли методику приготовления катализатора H с использованием раствора нитрата платины (Chempur) в дистиллированной воде и, вместо оксалата олова, раствора нитрата гексагидрата кобальта (II) (1,74 г). Композиции приготовленных
 40 катализаторов, а также краткие сведения о композициях других катализаторов, приготовленных аналогичным образом и испытанных, приведены в таблице 1.

Приготовление катализаторов K-O

SiO₂-Pt_xSn_{1-x} (0<x<1)

Приготавливали пять материалов, изменяя мольную долю Pt, но сохраняя общее
 45 количество металла (Pt+Sn) равным 1,20 ммоль. Далее описан порядок приготовления катализатора K, SiO₂-Pt_{0,5}Sn_{0,5} (то есть, x=0,5; эквимольное соотношение металлов). В остальных случаях (то есть, x=0, 0,25, 0,75 и 1,00; приготовление катализаторов L, M, N и O, соответственно) катализаторы приготавливали аналогичным образом с

использованием соответствующих количеств предшественников металлов $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Sn}(\text{OAc})_2$. Катализаторы приготавливали сначала путем добавления $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ (ацетат олова, $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ от компании Aldrich) в пробирку, содержащую 6,75 мл разбавленной 1:1 ледяной уксусной кислотой (Fisher). Смесь перемешивали 15 мин при комнатной температуре, затем в нее добавляли 0,2323 г (0,60 ммоль) твердого $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich). Смесь перемешивали еще 15 мин при комнатной температуре, затем ее по каплям добавляли к 5,0 г сухой подложки SiO_2 (подложка для катализатора из высокочистого диоксида кремния HSA SS #61138, SA (площадь поверхности)=250 м²/г; SZ #61152, SA=156 м²/г; Saint-Gobain NorPro) в круглодонной колбе объемом 100 мл. Раствор металла непрерывно перемешивали до тех пор, пока к подложке SiO_2 не добавляли всю смесь Pt/Sn, при этом, колбу вращали после каждого добавления раствора металлов. По завершении добавления раствора металлов, колбу с пропитанным катализатором оставляли при комнатной температуре в течение двух часов. Затем колбу присоединяли к роторному испарителю (температура бани 80°C) и вакуумировали досуха, медленно вращая колбу. Затем материал дополнительно сушили в течение ночи при 120°C, затем подвергали обжигу, используя следующую температурную программу: 25°C→160°C, скорость нагревания 5,0 град/мин; выдерживание в течение 2,0 часов; 160°C→500°C, скорость нагревания 2,0 град/мин; выдерживание в течение 4 часов. Выход: 5,2 г темно-серого материала.

Приготовление катализатора P **$\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1,8)$**

Материал получали путем добавления сначала CaSiO_3 (Aldrich) к подложке SiO_2 и последующего добавления Pt/Sn, как описано выше. Сначала приготавливали водный раствор CaSiO_3 (≤ 200 меш) добавлением 0,52 г твердого материала в 13 мл деионизированной H_2O , с последующим добавлением 1,0 мл коллоидного SiO_2 (15% масс. раствор, NALCO). Суспензию перемешивали 2 часа при комнатной температуре, затем добавляли в 10,0 г подложки SiO_2 (14/30 меш), используя методику начальной влажности. После выдерживания в течение 2 часов, материал выпарили досуха, затем сушили при 120°C в течение ночи в циркулирующем воздухе и подвергали обжигу при 500°C в течение 6 часов. Затем весь материал $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3$ использовали для пропитки смесью металлов Pt/Sn, используя 0,6711 г (1,73 ммоль) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 0,4104 г (1,73 ммоль) $\text{Sn}(\text{OAc})_2$, следуя методике, описанной выше для материалов $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$. Выход: 11,21 г темно-серого материала.

Приготовление катализатора Q **$\text{CaSiO}_3\text{-Pt}(1)\text{-Sn}(1)$**

В круглодонную колбу объемом 100 мл с магнитной мешалкой с тефлоновым покрытием добавляли 40 мл 1,0M HNO_3 , затем добавляли 0,2025 г (0,52 ммоль) твердого $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. Полученный комплекс Pt растворяли при перемешивании и затем добавляли 0,2025 г (0,87 ммоль) твердого $\text{Sn}(\text{OAc})_2$. Затем при перемешивании добавляли 10,0 г CaSiO_3 (≤ 200 меш); смесь затем нагревали до 80°C и при этой температуре перемешивали в течение двух часов. Затем суспензию вакуумировали досуха, используя роторный испаритель (температура бани 80°C), твердый материал переносили в фарфоровую чашку и сушили в течение ночи при 120°C в циркулирующем воздухе.

После обжига ($25^{\circ}\text{C} \rightarrow 160^{\circ}\text{C}$, скорость нагревания $5,0$ град/мин; выдерживание в течение $2,0$ часов; $160^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}$, скорость нагревания $2,0$ град/мин; выдерживание в течение 4 часов) материал прессовали, гранулировали под давлением, прилагая к прессуемым частицам усилие 40000 фунтов (18144 кг) на 15 минут, размалывали и просеивали до

14/30 меш. Выход: $9,98$ г коричневатого материала.

Приготовление катализатора R

$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(10)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1,8)$

Подложку из модифицированного TiO_2 диоксида кремния получали следующим образом. Раствор $4,15$ г ($14,6$ ммоль) $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$ в 2-пропанол (14 мл) по каплям добавляли к 10 г подложки SiO_2 (экструдаты 1/16 дюйма ($1,6$ мм)) в круглодонной колбе объемом 100 мл. Колбу оставляли в течение двух часов при комнатной температуре, затем вакуумировали досуха, используя роторный испаритель (температура бани 80°C). Затем в колбу медленно добавляли 20 мл деионизированной воды, и оставляли материал на 15 мин. Затем смесь вода/2-пропанол удаляли фильтрованием и еще два раза повторяли добавление воды. Полученный материал сушили при 120°C в течение ночи в циркулирующем воздухе, затем подвергали обжигу при 500°C в течение 6 часов. Затем весь материал $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ использовали для пропитки металлами Pt/Sn с использованием $0,6711$ г ($1,73$ ммоль) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и $0,4104$ г ($1,73$ ммоль) $\text{Sn}(\text{OAc})_2$, следуя методике, описанной выше для материалов $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$. Выход: $11,98$ г темно-серых экструдатов 1/16 дюйма ($1,6$ мм).

Приготовление катализатора S

$\text{SiO}_2\text{-WO}_3(10)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1,8)$

Подложку из модифицированного WO_3 диоксида кремния получали следующим образом. Раствор $1,24$ г ($0,42$ ммоль) $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (AMT) в деионизированной воде (14 мл) по каплям добавляли к $10,0$ г подложки SiO_2 NPSGSS 61138 ($\text{SA}=250$ м²/г, экструдаты 1/16 дюйма ($1,6$ мм)) в круглодонной колбе объемом 100 мл. Колбу оставляли в течение двух часов при комнатной температуре, затем вакуумировали досуха, используя роторный испаритель (температура бани 80°C). Полученный материал сушили при 120°C в течение ночи в циркулирующем воздухе, затем подвергали обжигу при 500°C в течение 6 часов. Затем весь (светло-желтый) материал $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ использовали для пропитки металлами Pt/Sn с использованием $0,6711$ г ($1,73$ ммоль) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и $0,4104$ г ($1,73$ ммоль) $\text{Sn}(\text{OAc})_2$, следуя методике, описанной выше для материалов $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$. Выход: $12,10$ г темно-серых экструдатов 1/16 дюйма ($1,6$ мм).

Приготовление катализатора T

$(\text{H-ZSM-5})\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1,8)$

Материал получали путем пропитки суспензии H-ZSM-5 (полученной из $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ путем обжига при 550°C в течение 8 часов в атмосфере воздуха). Водный раствор $0,6711$ г ($1,73$ ммоль) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и $0,4104$ г ($1,73$ ммоль) $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ получали путем добавления этих компонентов к 40 мл разбавленной 1:1 уксусной кислоты в круглодонной колбе объемом 100 мл и перемешивания полученной смеси 15 мин при комнатной температуре. Затем в полученный раствор при перемешивании добавляли $10,0$ г твердого тонкоизмельченного H-ZSM-5, смесь перемешивали еще в течение двух часов при комнатной температуре. Колбу вакуумировали досуха, используя роторный испаритель (температура бани 80°C), полученный материал сушили при 120°C в течение

ночи в циркулирующем воздухе. После обжига ($250^{\circ}\text{C} \rightarrow 160^{\circ}\text{C}$, скорость нагревания $5,0$ град/мин; выдерживание в течение $2,0$ часов; $160^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}$, скорость нагревания $2,0$ град/мин; выдерживание в течение 4 часов) материал прессовали, гранулировали, размалывали и просеивали до $14/30$ меш. Выход: $9,55$ г сероватого материала.

Приготовление катализатора U

$\text{SiO}_2\text{-Re}_x\text{Pd}_{1-x}$ ($0 < x < 1$)

Приготавливали пять материалов, изменяя мольную долю Re, но сохраняя общее количество металла (Re+Pd) равным $1,20$ ммоль. Далее описана методика приготовления $\text{SiO}_2\text{-Re}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ (то есть, $x=0,5$; эквимольное соотношение металлов). В остальных случаях (то есть, $x=0, 0,25, 0,75$ и $1,00$) приготовление осуществляли аналогичным образом, используя соответствующие количества предшественников металлов NH_4ReO_4 и $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Растворы металлов приготавливали сначала добавлением в пробирку, содержащую $6,75$ мл деионизированной воды, NH_4ReO_4 ($0,1609$ г, $0,60$ ммоль). Смесь перемешивали 15 мин при комнатной температуре, затем в нее добавляли $0,1154$ г ($0,60$ ммоль) твердого $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Смесь перемешивали еще 15 мин при комнатной температуре, затем ее по каплям добавляли к $5,0$ г сухой подложки SiO_2 ($14/30$ меш) в круглодонной колбе объемом 100 мл. После завершения добавления раствора металла колбу с пропитанным катализатором оставляли при комнатной температуре в течение двух часов. Затем колбу присоединяли к роторному испарителю (температура бани 80°C) и вакуумировали досуха. Все другие манипуляции (сушка, обжиг) осуществляли, как описано выше для материалов $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$, см. выше. Выход: $5,1$ г коричневого материала.

Приготовление катализатора V

$\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Re}(4,5)\text{-Pd}(1)$

Подложку из модифицированного $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)$ приготавливали, как описано выше для $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1,8)$, см. выше. Затем приготавливали катализатор Re/Pd, пропитывая $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)$ (экструдаты $1/16$ дюйма ($1,6$ мм)) водным раствором, содержащим NH_4ReO_4 и $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Растворы металлов приготавливали сначала добавлением в пробирку, содержащую $12,0$ мл деионизированной воды, NH_4ReO_4 ($0,7237$ г, $2,70$ ммоль). Смесь перемешивали 15 мин при комнатной температуре, затем в нее добавляли $0,1756$ г ($0,76$ ммоль) твердого $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Смесь перемешивали еще 15 мин при комнатной температуре, затем ее по каплям добавляли к $10,0$ г сухой подложки $\text{SiO}_2\text{-(0,05)CaSiO}_3$ в круглодонной колбе объемом 100 мл. После завершения добавления раствора металла, колбу с пропитанным катализатором оставляли при комнатной температуре в течение двух часов. Все другие манипуляции (сушка, обжиг) осуществляли, как описано выше для материалов $\text{SiO}_2\text{-Re}_x\text{Pd}_{1-x}$, см. выше. Выход: $10,9$ г коричневого материала.

Приготовление катализатора W

$\text{CaSiO}_3\text{-Re}(5)\text{-Pd}(2,5)$

Материал получали путем пропитки суспензии CaSiO_3 (порошок, ≤ 200 меш). Водный раствор $0,6169$ г ($2,30$ ммоль) NH_4ReO_4 и $0,5847$ г ($2,53$ ммоль) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ приготавливали путем добавления этих компонентов к 40 мл деионизированной воды в круглодонной колбе объемом 100 мл и перемешивания полученной смеси 15 мин при комнатной температуре. Затем в полученный раствор при перемешивании добавляли $10,0$ г твердого

тонкоизмельченного **CaSiO₃**, смесь перемешивали еще в течение двух часов при комнатной температуре. Колбу вакуумировали досуха, используя роторный испаритель (температура бани 80°C), полученный материал сушили при 120°C в течение ночи в циркулирующем воздухе. Все другие манипуляции (сушка, обжиг) осуществляли, как описано выше для материалов SiO₂-Pt_xSn_{1-x}, см. выше. Полученный материал прессовали, используя пресс, который прилагает усилие 40000 фунтов (18144 кг) на 15 минут, размалывали и просеивали до 14/30 меш. Выход: 10,65 г коричневатого материала.

Приготовление катализатора X

SiO₂-Co(10)-Pt(1)

Материал получали путем пропитки HSA SiO₂ (оксида кремния с сильно развитой поверхностью) (14/30 меш) водным раствором, содержащим Co(NO₃)₂·6H₂O и Pt(NH₃)₄(NO₃)₂. Раствор металлов приготавливали сначала добавлением в пробирку, содержащую 12,0 мл деионизированной воды, Co(NO₃)₂·6H₂O (5,56 г, 19,1 ммоль). Смесь перемешивали 15 мин при комнатной температуре, затем в нее добавляли 0,2255 г (0,58 ммоль) твердого Pt(NH₃)₄(NO₃)₂. Смесь перемешивали еще 15 мин при комнатной температуре, затем ее по каплям добавляли к 10,0 г сухой подложки SiO₂ (14/30 меш) в круглодонной колбе объемом 100 мл. После завершения добавления раствора металла колбу с пропитанным катализатором оставляли при комнатной температуре в течение двух часов. Все другие манипуляции (сушка, обжиг) осуществляли, как описано выше для материалов SiO₂-Pt_xSn_{1-x}, см. выше. Выход: 11,35 г черного материала.

Приготовление катализатора Y

CaSiO₃-Co(10)-Pt(1)

Материал получали путем пропитки суспензии **CaSiO₃** (порошок, ≤200 меш). Водный раствор 5,56 г (19,1 ммоль) Co(NO₃)₂·6H₂O и 0,2255 г (0,58 ммоль) Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ приготавливали путем добавления этих компонентов к 40 мл деионизированной воды в круглодонной колбе объемом 100 мл и перемешивания полученной смеси 15 мин при комнатной температуре. Затем в полученный раствор при перемешивании добавляли 10,0 г твердого тонкоизмельченного **CaSiO₃**. Смесь затем нагревали до 65°C и перемешивали при этой температуре еще в течение двух часов. Затем колбу вакуумировали досуха, используя роторный испаритель (температура бани 80°C), полученный материал сушили при 120°C в течение ночи в циркулирующем воздухе. Все другие манипуляции (сушка, обжиг) осуществляли, как описано выше для материала SiO₂-Co(10)-Pt(1), см. выше. Полученный материал прессовали, размалывали и просеивали до 14/30 меш. Выход: 10,65 г черного материала.

Приготовление катализатора Z

ZrO₂-Co(10)-Pt(1)

Материал получали путем пропитки ZrO₂ (SZ61152, Saint-Gobain NorPro, 14/30 меш) водным раствором, содержащим Co(NO₃)₂·6H₂O и Pt(NH₃)₄(NO₃)₂. Растворы металлов приготавливали сначала добавлением в пробирку, содержащую 5,0 мл деионизированной воды, Co(NO₃)₂·6H₂O (5,56 г, 19,1 ммоль). Смесь перемешивали 15 мин при комнатной температуре, затем в нее добавляли 0,2255 г (0,58 ммоль) твердого Pt(NH₃)₄(NO₃)₂. Смесь перемешивали еще 15 мин при комнатной температуре, затем ее по каплям добавляли к 10,0 г сухой подложки ZrO₂ (14/30 меш) в круглодонной колбе объемом 100 мл. После завершения добавления раствора металла, колбу с пропитанным

катализатором оставляли при комнатной температуре в течение двух часов. Все другие манипуляции (сушка, обжиг) осуществляли, как описано выше для материалов $\text{SiO}_2\text{-Co(10)-Pt(1)}$, см. выше. Выход: 11,35 г черного материала.

Приготовление катализатора AA

$\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(2,5)\text{-Pt(1,5)-Sn(0,9)}$

Материал получали, как описано выше для $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt(3)-Sn(1,8)}$, используя 0,26 г CaSiO_3 , 0,5 мл коллоидного SiO_2 (15% масс. раствор, NALCO), 0,3355 г (0,86 ммоль) $\text{Pt(NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 0,2052 г (0,86 ммоль) Sn(OAc)_2 . Выход: 10,90 г темно-серого материала.

Приготовление катализатора BB

$\text{TiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt(3)-Sn(1,8)}$

Материал получали сначала добавлением CaSiO_3 к подложке TiO_2 (Anatas, 14/30 меш) и последующим добавлением Pt/Sn, как описано выше. Сначала приготавливали водную суспензию CaSiO_3 (≤ 200 меш), добавлением 0,52 г твердого материала в 7,0 мл деионизированной H_2O , с последующим добавлением 1,0 мл коллоидного SiO_2 (15% масс. раствор, NALCO). Суспензию перемешивали 2 часа при комнатной температуре, затем добавляли в 10,0 г подложки TiO_2 (14/30 меш), используя методику начальной влажности. После выдерживания в течение 2 часов материал выпарили досуха, затем сушили при 120°C в течение ночи в циркулирующем воздухе и подвергали обжигу при 500°C в течение 6 часов. Затем весь материал $\text{TiO}_2\text{-CaSiO}_3$ использовали для пропитки смесью металлов Pt/Sn, используя 0,6711 г (1,73 ммоль) $\text{Pt(NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 0,4104 г (1,73 ммоль) Sn(OAc)_2 , следуя методике, описанной выше для материалов $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$.

Выход: 11,5 г светло-серого материала.

Приготовление катализатора CC

$\text{KA160-Pt(3)-Sn(1,8)}$

Материал получали путем пропитки подложки KA160 ($\text{SiO}_2\text{-(0,05)Al}_2\text{O}_3$, Sud Chemie, 14/30 меш), используя методику начальной влажности, как описано выше для материалов $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$, см. ниже. Растворы металлов приготавливали сначала добавлением в пробирку, содержащую 4,75 мл разбавленной 1:1 ледяной уксусной кислоты, Sn(OAc)_2 (0,2040 г, 0,86 ммоль). Смесью перемешивали 15 мин при комнатной температуре, затем в нее добавляли 0,3350 г (0,86 ммоль) твердого $\text{Pt(NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. Смесью перемешивали еще 15 мин при комнатной температуре, затем ее по каплям добавляли к 5,0 г подложки KA160 (14/30 меш) в круглодонной колбе объемом 100 мл. Все другие манипуляции, сушку и обжиг осуществляли, как описано выше для материалов $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$, см. выше. Выход: 5,23 г коричневого материала.

Приготовление катализатора DD

$\text{KA160-CaSiO}_3(8)\text{-Pt(3)-Sn(1,8)}$

Материал получали сначала добавлением CaSiO_3 к подложке KA160 и последующим добавлением Pt/Sn, как описано выше для $\text{KA160-Pt(3)-Sn(1,8)}$. Сначала приготавливали водную суспензию CaSiO_3 (≤ 200 меш) добавлением 0,42 г твердого материала в 3,85 мл деионизированной H_2O , с последующим добавлением 0,8 мл коллоидного SiO_2 (15% масс. раствор, NALCO). Суспензию перемешивали в течение 2 часов при комнатной температуре, затем добавляли в 5,0 г подложки KA160 (14/30 меш), используя методику начальной влажности. После выдерживания в течение 2 часов материал выпарили

досуха, затем сушили при 120°C в течение ночи в циркулирующем воздухе и подвергали обжигу при 500°C в течение 6 часов. Затем весь материал KA160-CaSiO₃ использовали для пропитки смесью металлов Pt/Sn, используя 0,3350 г (0,86 ммоль) Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ и 0,2040 г (0,86 ммоль) Sn(OAc)₂, следуя методике, описанной выше для материалов SiO₂-Pt_xSn_{1-x}. Выход: 5,19 г желтовато-коричневого материала.

Таблица 1 Систематизированные данные о катализаторах					
Пригото- вл.	Металл платиновой группы	Промотор	Другие	Подложка	При- мер
A	0,5% масс. Pt	5% масс. Sn	--	HP LSA SiO ₂	1
B	1% масс. Pt	1% масс. Sn	--	HP LSA SiO ₂	2
C	1% масс. Pt	1% масс. Sn	--	CaSiO ₂	4
D	0,5% масс. Pt	0,5% масс. Sn	0,2% масс. Co	HP LSA SiO ₂	--
E	--	0,5% масс. Sn	--	HP LSA SiO ₂	Ср. 1
F	2% масс. Pt	2% масс. Sn	--	HSA SiO ₂	
G	1% масс. Pt	1% масс. Sn	5% масс. ZnO	HSA SiO ₂	4
H	1% масс. Pt	1% масс. Zn	5SnO ₂	HSA SiO ₂	4
I	1,5% масс. Pt	0,5% масс. Sn	--	CaSiO ₂	4
J	1% масс. Pt	--	10% масс. Co	HSA SiO ₂	4
K	SiO ₂ -Pt _x Sn _(1-x) (Σ[Pt]+[Sn]=1,20 ммоль) X=0,5		--	HSA SiO ₂	
L	SiO ₂ -Pt _x Sn _(1-x) (Σ[Pt]+[Sn]=1,20 ммоль) X=0		--	HSA SiO ₂	
M	SiO ₂ -Pt _x Sn _(1-x) (Σ[Pt]+[Sn]=1,20 ммоль) X=0,75		--	HSA SiO ₂	
N	SiO ₂ -Pt _x Sn _(1-x) (Σ[Pt]+[Sn]=1,20 ммоль) X=0,25		--	HSA SiO ₂	
O	SiO ₂ -Pt _x Sn _(1-x) (Σ[Pt]+[Sn]=1,20 ммоль) X=1			HSA SiO ₂	
P	3% масс. Pt	1,8% масс. Sn	5% масс. CaSiO ₃	HSA SiO ₂	
Q	1% масс. Pt	1% масс. Sn		CaSiO ₃	
R	3% масс. Pt	1,8% масс. Sn	10% масс. TiO ₂	HSA SiO ₂ ?	
S	3% масс. Pt	1,8% масс. Sn	WO ₃	HSA SiO ₂	
T	3% масс. Pt	1,8% масс. Sn		H-ZSM-5	
U	SiO ₂ -Re _x Pd _(1-x) (Σ[Re]+[Pd]=1,20 ммоль) X=0,5			HSA SiO ₂	
V	SiO ₂ -Re _x Pd _(1-x) (Σ[Re]+[Pd]=1,20 ммоль) X=0			HSA SiO ₂	
W	SiO ₂ -Re _x Pd _(1-x) (Σ[Re]+[Pd]=1,20 ммоль) X=0,25			HSA SiO ₂	
X	SiO ₂ -Re _x Pd _(1-x) (Σ[Re]+[Pd]=1,20 ммоль) X=0,75			HSA SiO ₂	
Y	SiO ₂ -Re _x Pd _(1-x) (Σ[Re]+[Pd]=1,20 ммоль) X=1			HSA SiO ₂	
Z	1% мол. Pd	4,5% мол. Re	5% масс. CaSiO ₃	HSA SiO ₂ ?	
AA	1,5% Pt	0,9% Sn	2,5% CaSiO ₃	SiO ₂	
BB	3% Pt	1,8% Sn	5% CaSiO ₃	TiO ₂	
CC	3% Pt	1,8% Sn		KA160	
DD	3% Pt	1,8% Sn	8% CaSiO ₃	KA160	
AAA	2,5% масс. Pd	5% масс. Re		CaSiO ₃	
BBB	1% Pt	10% масс. Co		HSA SiO ₂	
CCC	1% Pt	10% масс. Co		CaSiO ₃	
DDD	1% Pt	10% масс. Co		ZrO ₂	

Газохроматографический (ГХ) анализ продуктов

Анализ продуктов осуществляли посредством газовой хроматографии в режиме онлайн. Трехканальный малогабаритный газовый хроматограф, оборудованный пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и двумя детекторами теплопроводности (ДТ) использовали для анализа реагентов и продуктов.

Передний канал, оборудованный ПИД и колонкой CP-Sil 5 (20 м)+WaxFFap (5 м), использовали для количественного определения: ацетальдегида; этанола; ацетона; метилацетата; винилацетата; этилацетата; уксусной кислоты; этиленгликольдиацетата; этиленгликоля; этилидендиацетата; параальдегида.

5 Средний канал, оборудованный ТД и колонкой Porabond Q, использовали для количественного определения: CO_2 ; этилена; этана.

Задний канал, оборудованный ТД и колонкой Molsieve 5A, использовали для количественного определения: гелия; водорода; азота; метана; монооксида углерода.

10 До осуществления реакции определили время удерживания различных компонентов, вводя индивидуальные компоненты, и откалибровали ГХ приборы либо по калибровочному газу известного состава, либо по жидким растворам известного состава. Это позволило определять факторы отклика для различных компонентов.

Пример 1

15 В трубчатом реакторе, изготовленном из нержавеющей стали, с внутренним диаметром 30 мм, пригодном для нагревания до регулируемой температуры, размещали 50 мл катализатора, приготовленного, как описано выше в разделе Приготовление катализатора С. Длина объединенного слоя катализатора после загрузки составила приблизительно 70 мм.

20 Подаваемая жидкость состояла, по существу, из уксусной кислоты. Подаваемую реакционную жидкость испаряли и вводили в реактор вместе с водородом и гелием в качестве газа-носителя при средней общей часовой объемной скорости газа (GHSV) 2500 ч^{-1} , температуре 250°C и давлении 100 psig (0,69 МПа). Подаваемый поток содержал уксусную кислоту при мольном процентном содержании примерно от 6,1% до примерно 7,3% и водород при мольном процентном содержании примерно от 54,3% до примерно 61,5%. Часть парообразного потока, выходящего из реактора, направляли через газовый хроматограф для анализа состава данного потока. Селективность в отношении образования этанола составила 93,4% при конверсии уксусной кислоты 85%.

30 Использованный катализатор представлял собой 1% масс. платины и 1% масс. олова на диоксиде кремния, приготовленный в соответствии с методикой, описанной для приготовления катализатора А.

Пример 2

35 Использованный катализатор представлял собой 1% масс. платины и 1% масс. олова на силикате кальция, приготовленный в соответствии с методикой, описанной для приготовления катализатора С.

Методику, приведенную для примера 1, по существу повторяли при GHSV подаваемого потока парообразной уксусной кислоты и водорода 2500 ч^{-1} , температуре 250°C и давлении 22 бар (2,2 МПа). Часть парообразного потока, выходящего из реактора, направляли через газовый хроматограф для анализа состава данного потока. 40 Конверсия уксусной кислоты превысила 70%, селективность в отношении образования этанола составила 99%.

Сравнительный пример 1

45 Использованный катализатор представлял собой 1% масс. олова на высокочистом диоксиде кремния с малой площадью поверхности, приготовленный в соответствии с методикой, описанной для приготовления катализатора Е.

Методику, приведенную для примера 1, по существу повторяли при GHSV подаваемого потока парообразной уксусной кислоты и водорода 2500 ч^{-1} , температуре 250°C и давлении 22 бар (2,2 МПа). Часть парообразного потока, выходящего из

реактора, направляли через газовый хроматограф для анализа состава данного потока. Конверсия уксусной кислоты составила менее 10%, селективность в отношении образования этанола составила менее 1%.

Пример 3

- Повторяли методику примера 2, используя несколько катализаторов при температуре, указанной в таблице 2, в которой также приведено процентное содержание монооксида углерода (CO), ацетальдегида (AcH) и этана в продуктах, а также селективность и производительность в отношении этилацетата, этанола; а также выраженная в процентах конверсия уксусной кислоты (HOAc) (MCD p.4). Во всех случаях молярное отношение H_2 к уксусной кислоте поддерживали равным 5:1. Для удобства результаты, полученные в примерах 1 и 2 и в сравнительном примере 1, также включены в таблицу 2. Обычно, когда в качестве целевого продукта необходимо получить этанол, желательно, чтобы селективность в отношении этанола составляла более 80% или около этого; а селективность в отношении этилацетата составляла менее 5%, предпочтительно, менее 3%.

Таблица 2

При- гото- вл.	Катализатор	Температура в реакторе, °C	CO	AcH, %	Этан, %	EtOAc, %	EtOH, %	EtOAc, г/ кг/ч	EtOH, г/ кг/ч	HOAc, г/ кг/ч
К	SiO ₂ -Pt _x Sn _{1-x} ; x=0	250	-	-	-	-	-	-	-	-
L	SiO ₂ -Pt _x Sn _{1-x} ; x=0,25	250	-	-	-	41	59	473	683	28
M	SiO ₂ -Pt _x Sn _{1-x} ; x=0,50	250	-	-	-	26	74	788	2217	73
N	SiO ₂ -Pt _x Sn _{1-x} ; x=0,75	250	-	-	-	72	28	482	186	17
O	SiO ₂ -Pt _x Sn _{1-x} ; x=1,00	250	-	-	-	100	-	125	-	3
U	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x=0		-	-	-	62	38	126	77	5
V	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x=0,25		-	-	-	80	20	305	75	9
W	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x=0,50		-	-	-	77	23	344	102	11
X	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x=0,75		-	-	-	44	56	170	218	9
Y	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x=1,00		-	-	-	100	-	52	0	1
S	SiO ₂ -TiO ₂ (10)-Pt(3)-Sn (1,8)		-	-	-	53	47	1648	1454	73
T	(H-ZSM-5)-Pt(3)-Sn(1,8) ⁷		-	-	-	4	-	107	-	78 ⁷
U	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x=0		-	-	-	62	38	126	77	5
V	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x=0,25		-	-	-	80	20	305	75	9

W	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x=0,50		-	-	-	77	23	344	102	11
X	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x=0,75		-	-	-	44	56	170	218	9
Y	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x=1,00		-	-	-	100	-	52	0	1
CC	KA160-Pt(3)-Sn(1,8)	250		3	-	50	47	1036	946	61
DD	KA160-CaSiO ₃ (8)-Pt(3)-Sn (1,8)	250		3	-	13	84	213	1151	43
P	SiO ₂ -CaSiO ₃ (5)-Pt(3)-Sn (1,8)	250	-	2	-	6	92	62	926	24

¹ Приготовление отдельных катализаторов подробно описано в настоящем описании. Числа в скобках означают количество реально присутствующего компонента (металла, оксида металла) в % масс.

² Селективность образования продукта (% масс.) рассчитана на основании ГХ анализа после калибровки аутентичной пробой.

³ Конверсия уксусной кислоты (%) рассчитана по формуле:

Конверсия [HOAc], % = $\frac{[HOAc](подаваемая, \text{ ммоль/мин}) - [HOAc](выходящая, \text{ ммоль/мин})}{[HOAc](подаваемая, \text{ ммоль/мин})} \times 100$.

⁴ STY (выход в граммах в час на 1 кг катализатора) рассчитан по формуле: $\frac{[Продукт](г)}{[катализатор](кг) \cdot ч}$.

⁵ Дополнительно, также отмечено некоторое количество CH₄ и CO (5% масс. каждого)

⁶ Данные в первой строке получены спустя 2 часа реакционного времени. Во второй строке приведены данные, полученные после 8 часов. Кроме того, также отмечено некоторое количество CH₄ и CO: 2 ч; CH₄ 4% масс.; CO 4% масс.; 8 ч; CH₄ 10% масс.; CO

9% масс.

⁷ Основным продуктом, полученным на этом катализаторе, является диэтиловый эфир, EtOEt, селективность составила 96%, производительность - 2646 г/кг/ч.

Пример 4

Парообразную уксусную кислоту и водород пропускали над катализатором гидрогенизации настоящего изобретения, содержащим 2% масс. Pt и 2% масс. Sn на диоксиде кремния с сильно развитой поверхностью (NPSG SS61138), площадь поверхности которого составляла приблизительно 250 м²/г, при соотношении водорода и уксусной кислоты примерно 150 ст.см³/мин Н₂: 0,09 г/мин НОАс, при этом, водород был разбавлен примерно 60 ст.см³/мин N₂ при объемной скорости примерно 6570 ч⁻¹ и давлении 200 psig (1,4 МПа). Температуру увеличивали через примерно 50 часов, 70 часов и 90 часов, как показано на фиг.1 и 2, где производительность в граммах указанных продуктов (этанол, ацетальдегид и этилацетат) на килограмм катализатора в час показана на фиг.1, и селективность катализатора в отношении образования различных продуктов показана на фиг.2, при этом, верхняя линия указывает производительность или селективность в отношении этилацетата, средняя линия относится к этанолу, нижняя линия - к ацетальдегиду. Особенно значительно, как полагают, то, что производительность и селективность в отношении ацетальдегида была небольшой. Эти данные обобщены в сводной таблице ниже.

Перечень данных

	225°C	250°C	280°C	296°C
Конверсия НОАс, %:	11,15	26,49	36,65	33,77
Производительность в отношении EtOH, г/кг/ч:	187,65	380,59	517,62	434,67
Селективность в отношении EtOH, % масс.:	41,96	35,83	35,67	33,07
Производительность в отношении EtOAc, г/кг/ч:	244,04	638,20	882,55	835,50
Селективность в отношении EtOAc, % масс.:	57,08	62,79	62,36	63,56

Пример 5

Методику, приведенную для примера 1, по существу повторяли, используя катализатор, содержащий 2% масс. Pt; 2% масс. Sn на подложке, состоящей из гранул диоксида кремния с сильно развитой поверхностью SS61138 от компании Saint-Gobain NorPro, при средней общей GHSV 2500 ч⁻¹ подаваемого потока парообразной уксусной кислоты, водорода и гелия, при температуре, указанной в таблице 2, и давлении 100 psig (0,69 МПа). Полученный подаваемый поток содержал уксусную кислоту при мольном процентном содержании примерно 7,3%, и водород при мольном процентном содержании примерно 54,3%. Часть парообразного потока, выходящего из реактора, направляли через газовый хроматограф для анализа состава потока. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 Стабильность катализатора 2% масс. Pt/2% масс. Sn - катализатор «F» ⁷ на подложке HSA SiO ₂ температура реакции 225°C-296°C; общее время работы 115 ч				
	225°C	250°C	280°C	296°C
Конверсия НОАс, %	11,15	26,49	36,65	33,77
Производительность в отношении EtOH, г/кг/ч	187,65	380,59	517,62	434,67
Селективность в отношении EtOH, % масс.	41,96	35,83	35,67	33,07
Производительность в отношении EtOAc, г/кг/ч	244,04	638,20	808,55	835,50
Селективность в отношении EtOAc, % масс.	57,08	62,79	62,36	63,56

Результаты примера 5 обобщены на фиг.3, иллюстрирующей, что относительная

нечувствительность катализатора к изменению температуры делает этот катализатор пригодным для использования в так называемом адиабатическом реакторе, в котором температура в слое катализатора может существенно изменяться вследствие малой и неоднородной интенсивности отвода тепла из реактора.

Пример 6

Влияние молярного отношения $[Sn]/[Pt]$ в катализаторах $SiO_2-Pt_xSn_{(1-x)}$ изучали (i) путем изменения мольной доли Pt при постоянной загрузке металла ($[Pt]+[Sn]=1,20$ ммоль) и (ii) как функцию температуры восстановления. Отчетливый максимум при мольной доле Pt 0,5 (т.е. $[Sn]/[Pt]=1,0$), наблюдали как для конверсии уксусной кислоты, так и селективности в отношении образования этанола. Селективность в отношении образования этилацетата резко изменяется при $[Sn]/[Pt]=1,0$ в пользу этанола. При мольной доле Pt либо 25%, либо 75% наблюдается образование этилацетата в качестве основного продукта. Присутствие Pt и Sn в эквимольном отношении является предпочтительным с точки зрения увеличения и конверсии уксусной кислоты, и селективности в отношении образования этанола, ср. с фиг.4А-С.

Парообразную уксусную кислоту (0,09 г/мин НОАс) и водород (160 ст.см³/мин H₂) пропускали над катализатором гидрогенизации настоящего изобретения, содержащим Pt и Sn на диоксиде кремния с сильно развитой поверхностью, площадь поверхности которого составляла приблизительно 250 м²/г, при температуре 250°C; GHSV=6570 ч⁻¹; времени реакции 12 ч. В данном примере 6 количество металла (Pt+Sn) поддерживали постоянным, массовую долю платины изменяли от 0 до 1. На фиг.4А-С проиллюстрирована селективность, активность и производительность для каждого катализатора. На основании данного примера становится ясно, что максимум селективности, активности и производительности имеет место, когда массовая доля платины равна приблизительно 0,5, т.е. количество платины по массе по существу равно количеству олова в катализаторе.

Пример 7

Парообразную уксусную кислоту и водород пропускали над катализатором гидрогенизации настоящего изобретения, содержащим 3% масс. Pt, 1,5% масс. Sn и 5% масс. $CaSiO_3$ в качестве промотора на высокочистом диоксиде кремния с сильно развитой поверхностью, площадь поверхности которого составляла приблизительно 250 м²/г, при молярном отношении водорода и уксусной кислоты примерно 5:1, при температуре около 225°C. На фиг.5А и 5В проиллюстрирована селективность и производительность катализаторов как функция продолжительности работы на начальном отрезке времени работы катализатора. Из результатов данного примера, представленных на фиг.6А и 6В, становится ясно, что возможно достижение избирательной активности более 90% и производительности более 500 г этанола на килограмм катализатора в час.

Пример 8

Методику примера 8 повторяли (тот же катализатор) при температуре примерно 250°C. На фиг.7А и 7В проиллюстрирована селективность и производительность катализаторов как функция продолжительности работы на начальном отрезке времени работы катализатора. Из результатов данного примера, представленных на фиг.7А и 7В, становится ясно, что все же возможно достижение избирательной активности более 90%, но при производительности более 800 г этанола на килограмм катализатора в час при данной температуре.

Пример 9

Для изучения чувствительности к температуре, используемой для восстановления

биметаллических предшественников платины и олова до каталитически активных форм, влияние температуры восстановления проанализировали путем активации оптимизированного катализатора Pt/Sn SiO₂-(Pt_{0,5}Sn_{0,5}), см. ниже, в ходе независимых экспериментов при температурах от 225 до 500°C. В ходе четырех экспериментов материал активировали при 280, 350, 425 и 500°C в токе водорода в течение 4 часов, затем использовали для восстановления уксусной кислоты при температуре реакции 250°C. (Активацию катализатора осуществляли, используя 10% мол. смесь H₂/N₂ (275 ст. см³/мин) при атмосферном давлении, используя следующую температурную программу: RT → температура восстановления (225-500°C), скорость нагревания 2 град/мин; выдерживание в течение 4,0 часов; затем охлаждение (или нагревание, по необходимости) до 250°C для восстановления НОАс). Кроме того, изучали свойства материала, активированного при 225°C, при температуре реакции гидрогенизации НОАс 225 и 250°C. Не наблюдалось какого-либо значительного изменения селективности в отношении образования этанола и этилацетата во всем температурном диапазоне, в том числе, для катализатора, активированного при 225°C, для температур реакции как 225, так и 250°C. Интересно, что значительное повышение конверсии (и производительности) наблюдалось для катализаторов, активированных при более низких, 225 и 280°C, температурах восстановления. Снижение конверсии при более высоких температурах восстановления можно объяснить спеканием металлических частиц. (См. фиг.7А и 7В). Поскольку какого-либо изменения селективности не отмечено, предполагают, что композиция металлических частиц (т.е. сплав PtSn) осталась неизменной. Результаты данного примера проиллюстрированы на фиг.3А-С.

В ходе этих примеров обнаружено наличие многих других продуктов, включающих ацетальдегид, этанол, этилацетат, этан, монооксид углерода, диоксид углерода, метан, изопропанол, ацетон и воду.

Пример 10

Провели оценку каталитических характеристик различных катализаторов в ходе каталитической гидрогенизации уксусной кислоты, используя 2,5 мл твердого катализатора из катализаторов, указанных в таблице 4. В каждом случае, частицы катализатора имели размер 14/30 меш и были разбавлены 1:1 об./об. кварцевой крошкой размером 14/30 меш. В ходе каждого эксперимента рабочее давление составляло 200 psig (14 бар, 1,4 МПа) при скорости подачи уксусной кислоты 0,09 г/мин; водорода 120 ст.см³/мин; азота 60 ст.см³/мин и полной часовой объемной скорости 6570 ч⁻¹ на протяжении 24 ч времени работы (TOS). Результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4

Активность различных металлических катализаторов на подложке в ходе каталитической гидрогенизации НОАс

Условия реакции: 2,5 мл твердого катализатора (14/30 меш, разбавлен 1:1 (об./об. кварцевой крошкой размером 14/30 меш); p= 200 psig (14 бар, 1,4 МПа); 0,09 г/мин НОАс; 120 ст.см³/мин H₂; 60 ст.см³/мин N₂; GHSV=6570 ч⁻¹; 24 ч TOS

№	Катализатор ¹	Темп., °C	Селективность в отношении образования продуктов, % ³					Производительность, г/кг/ч		Конверсия НОАс ⁴ , %
			CO	AcH	Этан	EtOAc	EtOH	EtOAc	EtOH	
+	CuO-MnO ₂ (10)-Al ₂ O ₃ (34)	275				31	71	71	165	58
2	(SA_250-SiO ₂)-Pt(2,0)-Sn(2,0)	275	-	5	-	57	38	286	194	81
3	(SA_160-SiO ₂)-Re(5,0)-Pd(2,5)	248	31	4	8	6	51	14	126	20
4	(SA_250-SiO ₂)-Re(5,0)-Pd(2,5)	225	-	11	-	43	46	52	55	10
5	(SA_160-SiO ₂)-Co(10,0)-Pt(1,0)	275	-	-	-	17	82	31	154	13
6	(SA_250-SiO ₂)-Co(10,0)-Pt(1,0)	275	4	5	2	6	79	41	534	50

7	(SA_250-SiO ₂ -ZnO)-Pt(1,0)-Sn(1,0)	275	-	3	-	21	76	84	116	22
8	(SA_250-SiO ₂ -ZnO)-Pt(1,0)-Zn(1,0)	275	-	7	-	44	48	93	100	13
9	CaSiO ₃ -Pt(1,0)-Sn(1,0)	275	-	4	-	17	79	56	261	22
10	(SA_250-SiO ₂ -MgSiO ₃ (5)-Pt(1,0)-Sn(1,0)	250	-	2	-	10	88	35	192	22
11	CaSiO ₃ -Pt(1,5)-Sn(0,5)	275	-	1	-	11	87	12	94	8
12	CaSiO ₃ -Co(10,0)-Pt(1,0)	275	-	5	-	7	87	18	224	24
13	CaSiO ₃ -Co(10,0)-Pt(1,0)-Sn(1,0)	275	4	2	2	60	30	188	93	26
14	CaSiO ₃ -Re(5,0)-Pd(2,5)	225	5	2	3	5	79	16	259	29
15	CaSiO ₃ -Pt(1,0)-Zn(1,0)	275	-	3	-	56	41	58	11	7
16	C-Pt(2,0)-Sn(1,0)	275	-	-	-	43	57	66	88	12
17	CuO(12)-ZnO(62)-Al ₂ O ₃ (25)	225	-	-	-	-	100	6	-	1

¹ Числа в скобках означают количество реально присутствующего компонента в % масс. Если не указано иное, все материалы перед испытанием каталитических свойств были восстановлены in situ в атмосфере водорода.

² Т-4489 получен от Süd Chemie и использован в полученном состоянии. Условия реакции: 5,0 мл твердого катализатора (14/30 меш, разбавлен 1:1 (об./об. кварцевой крошкой размером 14/30 меш);

15

p=200 psig (14 бар, 1,4 МПа); 0,038 г/мин НОАс; 120 ст.см³/мин Н₂; 80 ст.см³/мин N₂; GHSV=2676 ч⁻¹; 24 ч TOS.

³ Анализ продукта произведен путем ГХ анализа после калибровки аутентичной пробой.

⁴ Конверсия НОАс (%) рассчитана по формуле: $\{[\text{НОАс}]_{t=0} - [\text{НОАс}]_t / [\text{НОАс}]_0\} * 100\%$.

Пример 11

20

Стабильность катализатора: SiO₂-CaSiO₃(5)-Pt(3)-Sn(1,8). Характеристики катализатора и начальную стабильность SiO₂-CaSiO₃(5)-Pt(3)-Sn(1,8) изучали при постоянной температуре (260°C) в течение 100 часов реакционного времени. За эти 100 часов общего времени реакции отмечены только небольшие изменения характеристик катализатора и селективности. Единственным побочным продуктом оказался ацетальдегид, его концентрация (~3% масс.) в ходе эксперимента оставалась в основном неизменной. На фиг.5А и 5В обобщены данные по производительности и селективности данного катализатора. Влияние температуры реакции на селективность в отношении продуктов изучали в ходе отдельного эксперимента в течение общего времени реакции 125 часов, см. выше.

30

Пример 12

35

Производительность и селективность 3% Pt:1,5% Sn на высокочистом SiO₂ с сильно развитой поверхностью, стабилизированном 5% CaSiO₃, при гидрогенизации уксусной кислоты изучали в ходе эксперимента длительностью 15 часов при 225°C, используя реакционную систему непрерывного действия с неподвижным слоем катализатора для производства, главным образом, ацетальдегида, этанола, этилацетата посредством реакций гидрогенизации и этерификации в обычном диапазоне рабочих условий, используя 2,5 мл твердого катализатора (14/30 меш, разбавлен 1:1 (об./об. кварцевой крошкой размером 14/30 меш); при давлении 200 psig (1,4 МПа); скорости подачи 0,09 г/мин НОАс; 160 ст.см³/мин Н₂; 60 ст.см³/мин N₂; GHSV=6570 ч⁻¹. Результаты отображены на фиг.6А и 6В.

40

Пример 13

45

Производительность и селективность катализаторов, содержащих Re и Pd на SiO₂, в которых молярное отношение Re_xPd_(1-x) изменяли от катализатора к катализатору, исследовали путем изменения молярной доли Re при постоянной загрузке металла ([Pt] + [Sn]=1,20 ммоль), используя 2,5 мл твердого катализатора (14/30 меш, разбавлен 1:1 (об./об. кварцевой крошкой размером 14/30 меш); при давлении 200 psig (14 бар, 1,4

МПа); подавая 0,09 г/мин уксусной кислоты; вместе с 160 ст.см³/мин водорода; и 60 ст.см³/мин N₂ в качестве разбавителя; при температуре 250°C; GHSV=6570 ч⁻¹; или 12 ч реакционного времени. Хотя максимальная конверсия уксусной кислоты зафиксирована при молярной доле Re приблизительно 0,6, этанол становится основным продуктом только при молярной доле Re приблизительно 0,78. При таком молярном соотношении Re и Pd (то есть, «Re₇Pd₂») селективность в отношении этилацетата слегка изменяется в пользу этанола. Важно, что, как показано для серии Pd/Sn выше, присутствие двух металлов в определенном соотношении является ключевым требованием к структуре с точки зрения селективности в отношении конкретного продукта, то есть, сдвиг селективности в сторону образования этанола происходит при [Re]/[Re+Pd]=0,78, ср. фиг.8, 9 и 10, представленные в том же формате, что и фиг.4А-С,, за исключением того, что X_i(Re) означает массовую долю рения в катализаторе. Однако в противоположность материалам Pt/Sn, максимум конверсии уксусной кислоты и селективности в отношении образования этанола для этих материалов не совпадают, и благоприятная селективность в отношении образования этанола наблюдается только при низкой конверсии НОАс. Следовательно, максимум производительности наблюдается для этилацетата, а не для этанола, ср. с фиг.8. Кроме того, образование углеводородов (метана и этана; 5,3 и 2,4% масс., соответственно) наблюдалось при использовании катализатора CaSiO₃-Re(5)-Pd(2,5) при конверсии уксусной кислоты около 30% и температуре реакции только 225°C. Хотя более высокая конверсия уксусной кислоты, наиболее вероятно, может быть достигнута путем повышения температуры реакции, количество углеводородов будет, вероятно, также увеличиваться, ограничивая, таким образом, общую эффективность каталитической системы на основе Re/Pd.

Пример 14

Начальное просеивание катализатора при использовании катализатора платина(1%) -кобальт (загрузка Со 10% масс.) на подложке из диоксида кремния позволяет получить высокую конверсию уксусной кислоты и примерно 80% селективность в отношении образования этанола. См. фиг.11 и 12, где селективность и активность соответствуют определенным выше, при этом, результаты для этанола изображены квадратами, результаты для этилацетата изображены кружками, результаты для ацетальдегида изображены ромбами, результаты для этана изображены треугольниками. Однако предполагают, что катализатор разлагается, так как селективность в отношении уксусной кислоты снижается примерно с 80% до 42% за девять часов реакционного времени. Кроме того, также наблюдаются значительные изменения производительности, и снижение селективности в отношении образования этанола сопровождается увеличением селективности в отношении образования этилацетата и ацетальдегида. Аналогичные результаты получены для 10% кобальта на диоксиде кремния.

Пример 15

Парообразную уксусную кислоту (0,09 г/мин НОАс) и водород (160 ст.см³/мин H₂; 60 ст.см³/мин N₂) при давлении 200 psig (1,4 МПа) пропускали над катализатором гидрогенизации настоящего изобретения, содержащим 3% масс. Pt и 1,8% масс. Sn на подложке, содержащей молекулярное сито ZSM-5 в водородной форме, при температуре 250°C; GHSV=6570 ч⁻¹; времени реакции 12 ч. Диэтиловый эфир получали при селективности 96% и производительности 2646 г/кг/ч, совместно с 4% этилацетата, при 78% уксусной кислоты, оставшейся непрореагировавшей.

Пример 16

Парообразную уксусную кислоту (0,09 г/мин НОАс) и водород (160 ст.см³/мин Н₂; 60 ст.см³/мин N₂) при давлении 200 psig (1,4 МПа) пропускали над катализатором гидрогенизации настоящего изобретения, содержащим 2% масс. Pt и 1% масс. Sn на подложке, содержащей графит с сильно развитой поверхностью, при температуре 275°C; GHSV=6570 ч⁻¹; времени реакции 12 ч. Селективность в отношении образования этилацетата составила 43%, селективность в отношении образования этанола составила 57%, производительность в отношении этилацетата составила 66 г/кг/ч, производительность в отношении этанола составила 88 г/кг/ч, конверсия уксусной кислоты - 12%.

Хотя настоящее изобретение описано подробно, специалистам в данной области будет очевидно, что возможны различные модификации, не отходящие от существа и объема настоящего изобретения. Принимая во внимание предшествующее описание, имеющие значение в данном контексте сведения и ссылочные материалы, рассмотренные выше в разделах «Уровень техники» и «Подробное описание изобретения» и полностью включенные в настоящее описание посредством ссылки, дальнейшее пояснение на примерах представляется ненужным. Кроме того, следует понимать, что аспекты настоящего изобретения и части различных вариантов его осуществления и различные отличительные признаки, перечисленные ниже и/или в прилагаемой формуле изобретения, могут быть объединены или заменены либо полностью, либо частично. Кроме того, специалистам в данной области будет очевидно, что предшествующее описание приведено только в качестве примера и не предусматривает ограничения изобретения.

Таким образом, согласно настоящему изобретению, предоставлены новые способы и катализаторы для получения гидрогенизированных продуктов на основе уксусной кислоты.

Вариант осуществления №1, например, представляет собой способ получения этанола путем восстановления уксусной кислоты, включающий пропускание газообразного потока, содержащего водород и уксусную кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к уксусной кислоте, по меньшей мере, около 4:1, при температуре примерно от 225°C до 300°C над катализатором гидрогенизации, содержащим платину и олово, диспергированные на кремнеземной подложке, где количество и степень окисления платины и олова, а также отношение платины к олову и кремнеземную подложку выбирают, составляют и регулируют так, чтобы: (i) по меньшей мере, 80% превращенной уксусной кислоты преобразовывалось в этанол; (ii) менее 4% уксусной кислоты преобразовывалось в соединения, другие, чем соединения, выбранные из группы, состоящей из этанола, ацетальдегида, этилацетата, этилена и их смесей; (iii) активность катализатора уменьшалась менее чем на 10%, в условиях воздействия парообразной смеси уксусной кислоты и водорода при молярном отношении 10:1 при давлении 2 атм, температуре 275°C и GHSV 2500 ч⁻¹ за период 168 часов.

Вариант осуществления №2 представляет собой способ варианта осуществления №1, в котором катализатор гидрогенизации состоит, по существу, из платины и олова, диспергированных на кремнеземной подложке, и кремнеземная подложка представляет собой модифицированную кремнеземную подложку, причем, модифицированная кремнеземная подложка содержит эффективное количество модификатора подложки, выбранного из группы, состоящей из: (i) оксидов щелочноземельных металлов, (ii)

оксидов щелочных металлов, (iii) метасиликатов щелочноземельных металлов, (iv) метасиликатов щелочных металлов, (v) оксида цинка, (vi) метасиликата цинка и (vii) предшественников любого из (i)-(vi), и смесей любых из (i)-(vii).

5 Вариант осуществления №3 представляет собой способ варианта осуществления №2, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов натрия, калия, магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

10 Вариант осуществления №4 представляет собой способ варианта осуществления №2, в котором (a) платина присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; и (b) олово присутствует в количестве, по меньшей мере, от 0,5 до 10%.

Вариант осуществления №5 представляет собой способ варианта осуществления №3, в котором молярное отношение платины к олову составляет от 4:5 до 5:4.

15 Вариант осуществления №6 представляет собой способ варианта осуществления №2, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из метасиликатов натрия, калия, магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

Вариант осуществления №7 представляет собой способ варианта осуществления №5, в котором (a) платина присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; и (b) олово присутствует в количестве, по меньшей мере, от 0,5 до 10%.

20 Вариант осуществления №8 представляет собой способ варианта осуществления №6, в котором молярное отношение платины к олову составляет от 4:5 до 5:4.

25 Вариант осуществления №9 представляет собой способ варианта осуществления №2, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

Вариант осуществления №10 представляет собой способ варианта осуществления №9, в котором (a) платина присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; и (b) олово присутствует в количестве, по меньшей мере, от 0,5 до 10%.

30 Вариант осуществления №11 представляет собой способ варианта осуществления №10, в котором молярное отношение платины к олову составляет от 4:5 до 5:4.

Вариант осуществления №12 представляет собой способ варианта осуществления №2, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из метасиликатов магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

35 Вариант осуществления №13 представляет собой способ варианта осуществления №12, в котором (a) платина присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; и (b) олово присутствует в количестве, по меньшей мере, от 0,5 до 10%.

Вариант осуществления №14 представляет собой способ варианта осуществления №12, в котором молярное отношение платины к олову составляет от 4:5 до 5:4.

40 Вариант осуществления №15 представляет собой способ варианта осуществления №2, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из метасиликата кальция, предшественников метасиликата кальция и смесей метасиликата кальция, и его предшественников.

45 Вариант осуществления №16 представляет собой способ варианта осуществления №15, в котором (a) платина присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; и (b) олово присутствует в количестве, по меньшей мере, от 0,5 до 10%.

Вариант осуществления №17 представляет собой способ варианта осуществления №16, в котором молярное отношение платины к олову составляет от 4:5 до 5:4.

Вариант осуществления №18 представляет собой способ варианта осуществления №2, в котором (а) платина присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; и (b) олово присутствует в количестве, по меньшей мере, от 0,5 до 10%.

5 Вариант осуществления №19 представляет собой способ варианта осуществления №16, в котором молярное отношение платины к олову составляет от 4:5 до 5:4.

Вариант осуществления №20 представляет собой способ варианта осуществления №18, в котором площадь поверхности подложки составляет, по меньшей мере, около $100 \text{ м}^2/\text{г}$.

10 Вариант осуществления №21 представляет собой способ варианта осуществления №20, в котором молярное отношение олова к металлу платиновой группы составляет примерно от 1:2 до примерно 2:1.

Вариант осуществления №22 представляет собой способ варианта осуществления №20, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 2:3 до примерно 3:2.

15 Вариант осуществления №23 представляет собой способ варианта осуществления №20, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 5:4 до примерно 4:5.

Вариант осуществления №24 представляет собой способ варианта осуществления №2, в котором площадь поверхности подложки составляет, по меньшей мере, около $150 \text{ м}^2/\text{г}$.

Вариант осуществления №25 представляет собой способ варианта осуществления №24, в котором (а) платина присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; и (b) олово присутствует в количестве, по меньшей мере, от 0,5 до 5%.

25 Вариант осуществления №26 представляет собой способ варианта осуществления №24, в котором подложка содержит, по меньшей мере, примерно от 1% до примерно 10% масс. силиката кальция.

Вариант осуществления №27 представляет собой способ варианта осуществления №24, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 1:2 до примерно 2:1.

30 Вариант осуществления №28 представляет собой способ варианта осуществления №24, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 2:3 до примерно 3:2.

Вариант осуществления №29 представляет собой способ варианта осуществления №24, в котором массовое отношение олова к платине составляет примерно от 5:4 до примерно 4:5.

Вариант осуществления №30 представляет собой способ варианта осуществления №2, в котором площадь поверхности подложки составляет, по меньшей мере, около $200 \text{ м}^2/\text{г}$.

40 Вариант осуществления №31 представляет собой способ варианта осуществления №30, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 2:3 до примерно 3:2.

Вариант осуществления №32 представляет собой способ варианта осуществления №30, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 5:4 до примерно 4:5.

45 Вариант осуществления №33 представляет собой способ варианта осуществления №30, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 9:10 до примерно 10:9.

Вариант осуществления №34 представляет собой способ варианта осуществления №33, в котором площадь поверхности модифицированной кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около $250 \text{ м}^2/\text{г}$.

Вариант осуществления №35 представляет собой способ варианта осуществления №2, осуществляемый при температуре примерно от 250°C до 300°C , в котором (а) площадь поверхности модифицированной кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около $250 \text{ м}^2/\text{г}$; (b) платина присутствует в катализаторе гидрогенизации в количестве, по меньшей мере, около 0,75% масс.; (с) молярное отношение олова к платине составляет примерно от 5:4 до примерно 4:5; и (d) модифицированная кремнеземная подложка содержит диоксид кремния со степенью чистоты, по меньшей мере, около 95%, модифицированный метасиликатом кальция в количестве, по меньшей мере, примерно от 2,5% до примерно 10% масс.

Вариант осуществления №36 представляет собой способ варианта осуществления №35, в котором количество присутствующей платины составляет, по меньшей мере, 1% масс.

Вариант осуществления №37 представляет собой способ варианта осуществления №2, осуществляемый при температуре примерно от 250°C до 300°C , в котором (а) площадь поверхности модифицированной кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около $100 \text{ м}^2/\text{г}$; (b) молярное отношение олова к платине составляет примерно от 2:3 до примерно 3:2; и (с) модифицированная кремнеземная подложка содержит диоксид кремния со степенью чистоты, по меньшей мере, около 95%, модифицированный метасиликатом кальция в количестве, по меньшей мере, примерно от 2,5% до примерно 10% масс.

Вариант осуществления №38 представляет собой способ варианта осуществления №37, в котором количество присутствующей платины составляет, по меньшей мере, 0,75% масс.

Вариант осуществления №39 представляет собой способ варианта осуществления №38, в котором катализатор занимает объем реактора, и газообразный поток, содержащий водород и уксусную кислоту в паровой фазе, пропускают через указанный объем реактора с объемной скоростью, по меньшей мере, около 1000 ч^{-1} .

Вариант осуществления №40 представляет собой способ варианта осуществления №38, в котором катализатор занимает объем реактора, и газообразный поток, содержащий водород и уксусную кислоту в паровой фазе, пропускают через указанный объем реактора с объемной скоростью, по меньшей мере, около 2500 ч^{-1} .

Вариант осуществления №41 представляет собой способ варианта осуществления №40, в котором количество и степень окисления платины и олова, а также отношение платины к олову и модифицированную кремнеземную подложку регулируют так, чтобы: (i) по меньшей мере, 90% превращенной уксусной кислоты преобразовывалось в этанол; (ii) менее 2% уксусной кислоты преобразовывалось в соединения, другие, чем соединения, выбранные из группы, состоящей из этанола, ацетальдегида, этилацетата, этилена и их смесей; (iii) активность катализатора уменьшалась менее чем на 10%, в условиях воздействия парообразной смеси уксусной кислоты и водорода при молярном отношении 10:1 при давлении 2 атм, температуре 275°C и GHSV 2500 ч^{-1} за период 336 часов.

Вариант осуществления №42 представляет собой способ варианта осуществления №38, в котором катализатор занимает объем реактора, и газообразный поток, содержащий водород и уксусную кислоту в паровой фазе, пропускают через указанный

объем реактора с объемной скоростью, по меньшей мере, около 5000 ч^{-1} .

Вариант осуществления №43 представляет собой способ варианта осуществления №42, в котором количество и степень окисления платины и олова, а также отношение платины к олову и модифицированную кремнеземную подложку регулируют так, чтобы:

- (i) по меньшей мере, 90% превращенной уксусной кислоты преобразовывалось в этанол;
- (ii) менее 2% уксусной кислоты преобразовывалось в алканы; (iii) активность катализатора уменьшалась менее чем на 10%, в условиях воздействия парообразной смеси уксусной кислоты и водорода при молярном отношении 10:1 при давлении 2 атм, температуре 275°C и GHSV 2500 ч^{-1} за период 168 часов.

Вариант осуществления №44 представляет собой способ варианта осуществления №43, осуществляемый при температуре примерно от 250°C до 300°C , в котором (a) площадь поверхности модифицированной кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около $200 \text{ м}^2/\text{г}$; (b) молярное отношение олова к платине составляет примерно от 5:4 до примерно 4:5; (c) модифицированная кремнеземная подложка содержит диоксид кремния со степенью чистоты, по меньшей мере, около 95%, модификатор содержит силикат кальция в количестве, по меньшей мере, примерно от 2,5% до примерно 10% масс.

Вариант осуществления №45 представляет собой способ получения этанола путем восстановления уксусной кислоты, включающий пропускание газообразного потока, содержащего водород и уксусную кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к уксусной кислоте, по меньшей мере, около 4:1, при температуре примерно от 225°C до 300°C над катализатором гидрогенизации, содержащим платину и олово, диспергированные на оксидной подложке, где количество и степень окисления платины и олова, а также отношение платины к олову и оксидную подложку выбирают, составляют и регулируют так, чтобы: (i) по меньшей мере, 80% превращенной уксусной кислоты преобразовывалось в этанол; (ii) менее 4% уксусной кислоты преобразовывалось в соединения, другие, чем соединения, выбранные из группы, состоящей из этанола, ацетальдегида, этилацетата, этилена и их смесей; (iii) активность катализатора уменьшалась менее чем на 10%, в условиях воздействия парообразной смеси уксусной кислоты и водорода при молярном отношении 10:1 при давлении 2 атм, температуре 275°C и GHSV 2500 ч^{-1} за период 500 часов.

Вариант осуществления №46 представляет собой способ варианта осуществления №45, в котором катализатор гидрогенизации состоит, по существу, из платины и олова, диспергированных на оксидной подложке, и оксидная подложка представляет собой модифицированную оксидную подложку, причем указанная модифицированная оксидная подложка содержит эффективное количество модификатора подложки, выбранного из группы, состоящей из: (i) оксидов щелочноземельных металлов, (ii) оксидов щелочных металлов, (iii) метасиликатов щелочноземельных металлов, (iv) метасиликатов щелочных металлов, (v) оксида цинка, (vi) метасиликата цинка и (vii) предшественников любого из (i)-(vi), и смесей любых из (i)-(vii).

Вариант осуществления №47 представляет собой способ варианта осуществления №46, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов натрия, калия, магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

Вариант осуществления №48 представляет собой способ варианта осуществления №47, в котором (a) платина присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; и (b) олово присутствует в количестве, по меньшей мере, от 0,5 до 10%.

Вариант осуществления №49 представляет собой способ варианта осуществления №47, в котором молярное отношение платины к олову составляет от 4:5 до 5:4.

Вариант осуществления №50 представляет собой способ варианта осуществления №46, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из метасиликатов натрия, калия, магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

Вариант осуществления №51 представляет собой способ варианта осуществления №50, в котором (а) платина присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; и (б) олово присутствует в количестве, по меньшей мере, от 0,5 до 10%.

Вариант осуществления №52 представляет собой способ варианта осуществления №51, в котором молярное отношение платины к олову составляет от 4:5 до 5:4.

Вариант осуществления №53 представляет собой способ варианта осуществления №46, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

Вариант осуществления №54 представляет собой способ варианта осуществления №53, в котором (а) платина присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; и (б) олово присутствует в количестве, по меньшей мере, от 0,5 до 10%.

Вариант осуществления №55 представляет собой способ варианта осуществления №54, в котором молярное отношение платины к олову составляет от 4:5 до 5:4.

Вариант осуществления №56 представляет собой способ варианта осуществления №46, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из метасиликатов магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

Вариант осуществления №57 представляет собой способ варианта осуществления №56, в котором (а) платина присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; и (б) олово присутствует в количестве, по меньшей мере, от 0,5 до 10%.

Вариант осуществления №58 представляет собой способ варианта осуществления №57, в котором молярное отношение платины к олову составляет от 4:5 до 5:4.

Вариант осуществления №59 представляет собой способ варианта осуществления №46, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из метасиликата кальция, предшественников метасиликата кальция и смесей метасиликата кальция, и его предшественников.

Вариант осуществления №60 представляет собой способ варианта осуществления №59, в котором (а) платина присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; и (б) олово присутствует в количестве, по меньшей мере, от 0,5 до 10%.

Вариант осуществления №61 представляет собой способ варианта осуществления №60, в котором молярное отношение платины к олову составляет от 4:5 до 5:4.

Вариант осуществления №62 представляет собой способ варианта осуществления №46, в котором (а) платина присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; и (б) олово присутствует в количестве, по меньшей мере, от 0,5 до 10%.

Вариант осуществления №63 представляет собой способ варианта осуществления №62, в котором молярное отношение платины к олову составляет от 4:5 до 5:4.

Вариант осуществления №64 представляет собой способ варианта осуществления №62, в котором площадь поверхности подложки составляет, по меньшей мере, около $100 \text{ м}^2/\text{г}$.

Вариант осуществления №65 представляет собой способ варианта осуществления №64, в котором молярное отношение олова к металлу платиновой группы составляет

примерно от 1:2 до примерно 2:1.

Вариант осуществления №66 представляет собой способ варианта осуществления №64, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 2:3 до примерно 3:2.

5 Вариант осуществления №67 представляет собой способ варианта осуществления №64, в котором массовое отношение олова к платине составляет примерно от 5:4 до примерно 4:5.

Вариант осуществления №68 представляет собой способ варианта осуществления №46, в котором площадь поверхности подложки составляет, по меньшей мере, около
10 $150 \text{ м}^2/\text{г}$.

Вариант осуществления №69 представляет собой способ варианта осуществления №68, в котором (а) платина присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; и (b) олово присутствует в количестве, по меньшей мере, от 0,5 до 5%.

15 Вариант осуществления №70 представляет собой способ варианта осуществления №68, в котором подложка содержит, по меньшей мере, примерно от 1% до примерно 10% масс. силиката кальция.

Вариант осуществления №71 представляет собой способ варианта осуществления №68, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 1:2 до примерно 2:1.

20 Вариант осуществления №72 представляет собой способ варианта осуществления №68, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 2:3 до примерно 3:2.

Вариант осуществления №73 представляет собой способ варианта осуществления №68, в котором массовое отношение олова к платине составляет примерно от 5:4 до
25 примерно 4:5.

Вариант осуществления №74 представляет собой способ варианта осуществления №46, в котором площадь поверхности подложки составляет, по меньшей мере, около
 $200 \text{ м}^2/\text{г}$.

30 Вариант осуществления №75 представляет собой способ варианта осуществления №74, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 2:3 до примерно 3:2.

Вариант осуществления №76 представляет собой способ варианта осуществления №74, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 5:4 до
35 примерно 4:5.

Вариант осуществления №77 представляет собой способ варианта осуществления №74, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 9:10 до примерно 10:9.

Вариант осуществления №78 представляет собой способ получения этанола путем
40 восстановления уксусной кислоты, включающий пропускание газообразного потока, содержащего водород и уксусную кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к уксусной кислоте, по меньшей мере, около 4:1, при температуре примерно от 225°C до 300°C над катализатором гидрогенизации, состоящим, по существу, из платины и олова, диспергированных на модифицированной стабилизированной
45 кремнеземной подложке, причем, модифицированная стабилизированная кремнеземная подложка содержит диоксид кремния со степенью чистоты, по меньшей мере, около 95% масс., модифицированный стабилизатором-модификатором, выбранным из группы, состоящей из: (i) оксидов щелочноземельных металлов, (ii) оксидов щелочных металлов, (iii) метасиликатов щелочноземельных металлов, (iv) метасиликатов щелочных металлов,

(v) оксида цинка, (vi) метасиликата цинка и (vii) предшественников любого из (i)-(vi), и смесей любых из (i)-(vii), где количество и степень окисления платины и олова, отношение платины к олову и отношение стабилизатора-модификатора к диоксиду кремния в модифицированной стабилизированной кремнеземной подложке, а также
 5 степень чистоты диоксида кремния в модифицированной стабилизированной кремнеземной подложке, регулируют так, чтобы, по меньшей мере, 80% превращенной уксусной кислоты преобразовывалось в этанол, и менее 4% уксусной кислоты преобразовывалось в соединения, другие, чем соединения, выбранные из группы, состоящей из этанола, ацетальдегида, этилацетата, этилена и их смесей.

10 Вариант осуществления №79 представляет собой способ варианта осуществления №78, в котором (а) платина присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; и (b) олово присутствует в количестве, по меньшей мере, от 0,5 до 10%.

Вариант осуществления №80 представляет собой способ варианта осуществления №79, в котором площадь поверхности модифицированной стабилизированной

15 кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около 100 м²/г.

Вариант осуществления №81 представляет собой способ варианта осуществления №80, в котором молярное отношение олова к металлу платиновой группы составляет примерно от 1:2 до примерно 2:1.

20 Вариант осуществления №82 представляет собой способ варианта осуществления №80, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 2:3 до примерно 3:2.

Вариант осуществления №83 представляет собой способ варианта осуществления №79, в котором массовое отношение олова к платине составляет примерно от 5:4 до примерно 4:5.

25 Вариант осуществления №84 представляет собой способ варианта осуществления №78, в котором площадь поверхности модифицированной стабилизированной кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около 150 м²/г.

30 Вариант осуществления №85 представляет собой способ варианта осуществления №84, в котором (а) платина присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; и (b) олово присутствует в количестве, по меньшей мере, от 0,5 до 5%.

Вариант осуществления №86 представляет собой способ варианта осуществления №84, в котором модифицированная стабилизированная кремнеземная подложка содержит, по меньшей мере, примерно от 1% до примерно 10% масс. силиката кальция.

35 Вариант осуществления №87 представляет собой способ варианта осуществления №84, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 1:2 до примерно 2:1.

Вариант осуществления №88 представляет собой способ варианта осуществления №84, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 2:3 до примерно 3:2.

40 Вариант осуществления №89 представляет собой способ варианта осуществления №84, в котором массовое отношение олова к платине составляет примерно от 5:4 до примерно 4:5.

Вариант осуществления №90 представляет собой способ варианта осуществления №87, в котором площадь поверхности модифицированной стабилизированной
 45 кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около 200 м²/г.

Вариант осуществления №91 представляет собой способ варианта осуществления №90, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 9:10 до

примерно 10:9.

Вариант осуществления №92 представляет собой способ варианта осуществления №90, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 2:3 до примерно 3:2.

5 Вариант осуществления №93 представляет собой способ варианта осуществления №90, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 5:4 до примерно 4:5.

Вариант осуществления №94 представляет собой способ варианта осуществления №90, в котором площадь поверхности модифицированной стабилизированной кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около 250 м²/г.

Вариант осуществления №95 представляет собой способ варианта осуществления №78, осуществляемый при температуре примерно от 250°C до 300°C, в котором (а) площадь поверхности модифицированной стабилизированной кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около 250 м²/г; (b) платина присутствует в катализаторе гидрогенизации в количестве, по меньшей мере, около 0,75% масс.; (c) молярное отношение олова к платине составляет примерно от 5:4 до примерно 4:5; и (d) модифицированная стабилизированная кремнеземная подложка содержит, по меньшей мере, примерно от 2,5% до примерно 10% масс. силиката кальция.

20 Вариант осуществления №96 представляет собой способ варианта осуществления №95, в котором количество присутствующей платины составляет, по меньшей мере, 1% масс.

Вариант осуществления №97 представляет собой способ варианта осуществления №78, осуществляемый при температуре примерно от 250°C до 300°C, в котором (а) площадь поверхности модифицированной стабилизированной кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около 100 м²/г; (b) молярное отношение олова к платине составляет примерно от 2:3 до примерно 3:2; и (c) модифицированная стабилизированная кремнеземная подложка содержит, по меньшей мере, примерно от 2,5% до примерно 10% масс. силиката кальция.

30 Вариант осуществления №98 представляет собой способ варианта осуществления №97, в котором количество присутствующей платины составляет, по меньшей мере, 0,75% масс.

Вариант осуществления №99 представляет собой способ варианта осуществления №98, в котором катализатор занимает объем реактора, и газообразный поток, содержащий водород и уксусную кислоту в паровой фазе, пропускают через указанный объем реактора с объемной скоростью, по меньшей мере, около 1000 ч⁻¹.

Вариант осуществления №100 представляет собой способ варианта осуществления №98, в котором катализатор занимает объем реактора, и газообразный поток, содержащий водород и уксусную кислоту в паровой фазе, пропускают через указанный объем реактора с объемной скоростью, по меньшей мере, около 2500 ч⁻¹.

Вариант осуществления №101 представляет собой способ варианта осуществления №100, в котором количество и степень окисления платины и олова, а также отношение платины к олову и состав модифицированной стабилизированной кремнеземной подложки регулируют так, чтобы, по меньшей мере, 90% превращенной уксусной кислоты преобразовывалось в этанол, и менее 2% уксусной кислоты преобразовывалось в соединения, другие, чем соединения, выбранные из группы, состоящей из этанола, ацетальдегида, этилацетата, этилена и их смесей.

Вариант осуществления №102 представляет собой способ варианта осуществления

№98, в котором катализатор занимает объем реактора, и газообразный поток, содержащий водород и уксусную кислоту в паровой фазе, пропускают через указанный объем реактора с объемной скоростью, по меньшей мере, около 5000 ч^{-1} .

Вариант осуществления №103 представляет собой способ варианта осуществления №79, в котором количество и степень окисления платины и олова, а также отношение платины к олову и состав модифицированной стабилизированной кремнеземной подложки регулируют так, чтобы, по меньшей мере, 90% превращенной уксусной кислоты преобразовывалось в этанол, и менее 2% уксусной кислоты преобразовывалось в алканы.

Вариант осуществления №104 представляет собой способ варианта осуществления №79, осуществляемый при температуре примерно от 250°C до 300°C , в котором (а) количество и степень окисления платины и олова, а также отношение платины к олову и кислотность модифицированной стабилизированной кремнеземной подложки регулируют так, чтобы, по меньшей мере, 90% превращенной уксусной кислоты преобразовывалось в этанол, и менее 1% уксусной кислоты преобразовывалось в алканы; (b) площадь поверхности модифицированной стабилизированной кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около $200 \text{ м}^2/\text{г}$; (с) молярное отношение олова к платине составляет примерно от 5:4 до примерно 4:5; (d) модифицированная стабилизированная кремнеземная подложка содержит, по меньшей мере, примерно от 2,5% до примерно 10% масс. силиката кальция.

Вариант осуществления №105 представляет собой способ получения этанола путем восстановления уксусной кислоты, включающий пропускание газообразного потока, содержащего водород и уксусную кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к уксусной кислоте, по меньшей мере, около 4:1, при температуре примерно от 225°C до 300°C над катализатором гидрогенизации, состоящим, по существу, из: Fe, Co, Cu, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Sn, Re, Os, Ti, Zn, Cr, Mo и W, а также их смесей в количестве примерно от 0,1% до примерно 10% масс.; и необязательного промотора, диспергированных на соответствующей подложке, где количество и степень окисления каталитически активного металла(металлов) и составы подложки и необязательного промотора регулируют так, чтобы: (i) по меньшей мере, 80% превращенной уксусной кислоты преобразовывалось в этанол; (ii) менее 4% уксусной кислоты преобразовывалось в соединения, другие, чем соединения, выбранные из группы, состоящей из этанола, ацетальдегида, этилацетата, этилена, диэтилового эфира и их смесей; (iii) активность катализатора уменьшалась менее чем на 10%, в условиях воздействия парообразной смеси уксусной кислоты и водорода при молярном отношении 10:1 при давлении 2 атм, температуре 275°C и GHSV 2500 ч^{-1} за период 500 часов.

Вариант осуществления №106 представляет собой способ варианта осуществления №105, в котором подложка представляет собой оксидную подложку, модифицированную модификатором, выбранным из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов натрия, калия, магния, кальция, скандия, иттрия и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

Вариант осуществления №107 представляет собой способ варианта осуществления №105, в котором подложка представляет собой углеродную подложку, и каталитически активные металлы включают платину и олово.

Вариант осуществления №108 представляет собой способ варианта осуществления №107, в котором углеродная подложка модифицирована восстанавливаемым оксидом металла.

Вариант осуществления №109 представляет собой способ получения этанола путем восстановления уксусной кислоты, включающий пропускание газообразного потока, содержащего водород и уксусную кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к уксусной кислоте, по меньшей мере, около 4:1, при температуре примерно от 225°C до 300°C над катализатором гидрогенизации, состоящим, по существу, из металлических компонентов, диспергированных на оксидной подложке, при этом, указанный катализатор гидрогенизации имеет состав:



где отношение v:y составляет от 3:2 до 2:3; отношение w:x составляет от 1:3 до 1:5, r и z и относительное расположение присутствующих атомов алюминия и кальция регулируют так, что центры кислот Брэнстеда, присутствующие на поверхности, уравновешены силикатом кальция; p и q выбраны так, что r:q составляет от 1:20 до 1:200, при r, выбранном так, что удовлетворяются требования по валентности, v и w выбраны так, что

$$0,005 \leq \frac{(3,25v + 1,75w)}{q} \leq 0,05.$$

Вариант осуществления №110 представляет собой способ варианта осуществления №109, в котором площадь поверхности катализатора гидрогенизации составляет, по меньшей мере, около 100 м²/г, и в котором z и p регулируют так, что p ≥ z.

Вариант осуществления №111 представляет собой способ варианта осуществления №110, в котором p, принимая во внимание любое незначительное количество имеющихся примесей, выбирают так, чтобы на поверхности подложки, по существу, отсутствовали свободные центры кислот Брэнстеда.

Вариант осуществления №112 представляет собой способ гидрогенизации уксусной кислоты, включающий пропускание газообразного потока, содержащего водород и уксусную кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к уксусной кислоте, по меньшей мере, около 4:1, при температуре примерно от 225°C до 300°C над катализатором гидрогенизации, состоящим, по существу, из: каталитически активного металла, выбранного из группы, состоящей из: Fe, Co, Cu, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Sn, Re, Os, Ti, Zn, Cr, Mo и W, а также их смесей в количестве примерно от 0,1% до примерно 10% масс.; и необязательного промотора, диспергированных на соответствующей подложке, где количество и степень окисления каталитически активного металла (металлов) и составы подложки и необязательного промотора, а также условия реакции, регулируют так, чтобы менее 4% уксусной кислоты преобразовывалось в соединения, другие, чем соединения, выбранные из группы, состоящей из этанола, ацетальдегида, этилацетата, этилена, диэтилового эфира и их смесей; и активность катализатора уменьшалась менее чем на 10%, в условиях воздействия парообразной смеси уксусной кислоты и водорода при молярном отношении 10:1 при давлении 2 атм, температуре 275°C и GHSV 2500 ч⁻¹ за период 500 часов, с дополнительными условиями: (i) подложка представляет собой оксидную подложку, модифицированную модификатором, выбранным из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов натрия, калия, магния, кальция, скандия, иттрия и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений; (ii) подложка представляет собой углеродную подложку, и каталитически активные металлы включают платину и олово или (iii) подложка представляет собой углеродную подложку, модифицированную восстанавливаемым оксидом металла.

Вариант осуществления №113 представляет собой способ гидрогенизации уксусной

кислоты, включающий пропускание газообразного потока, содержащего водород и уксусную кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к уксусной кислоте, по меньшей мере, около 2:1, при температуре примерно от 125°C до 350°C над катализатором гидрогенизации, содержащим: металл платиновой группы, выбранный из группы, состоящей из платины, палладия, рения и их смесей, на кремнеземной подложке, выбранной из группы, состоящей из диоксида кремния, метасиликата кальция и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция; и промотор выбран из группы, состоящей из олова и рения, и их смесей, при этом, кремнеземная подложка необязательно промотирована промотором, выбранным из группы, состоящей из (а) промотора, выбранного из группы, состоящей из щелочных металлов, щелочноземельных металлов и цинка, в количестве 1-5% от массы катализатора; (b) окислительно-восстановительного промотора, выбранного из группы, состоящей из WO₃, MoO₃, Fe₂O₃ и Cr₂O₃, в количестве 1-50% от массы катализатора; и (с) модификатора кислотности, выбранного из группы, состоящей из TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅ и Al₂O₃, в количестве 1-50% от массы катализатора.

Вариант осуществления №114 представляет собой способ варианта осуществления №113, в котором указанная алкановая кислота представляет собой уксусную кислоту, и в котором (а) по меньшей мере, один из платины и палладия присутствует в количестве от 0,25% до 5% от массы катализатора; (b) общее количество присутствующих платины и палладия составляет, по меньшей мере, 0,5% от массы катализатора; (с) общее количество присутствующих рения и олова составляет, по меньшей мере, от 0,5 до 10% масс.

Вариант осуществления №115 представляет собой способ варианта осуществления №114, в котором площадь поверхности кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около 150 м²/г.

Вариант осуществления №116 представляет собой способ варианта осуществления №115, в котором (а) количество и степень окисления металлов платиновой группы, промоторов рения и олова, а также (b) молярное отношение металла платиновой группы к общему молярному количеству присутствующих рения и олова; и (с) количество центров кислот Брэнстеда на поверхности кремнеземной подложки регулируют так, чтобы, по меньшей мере, 80% превращенной уксусной кислоты преобразовывалось в соединение, выбранное из группы, состоящей из этанола и этилацетата, при этом, менее 4% уксусной кислоты преобразовывалось в соединения, другие, чем соединения, выбранные из группы, состоящей из этанола, ацетальдегида, этилацетата, этилена и их смесей.

Вариант осуществления №117 представляет собой способ варианта осуществления №115, в котором (а) по меньшей мере, один из платины и палладия присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; (b) общее количество присутствующих платины и палладия составляет, по меньшей мере, от 0,75% до 5% от массы катализатора; (с) общее количество присутствующих рения и олова составляет, по меньшей мере, 1,0% от массы катализатора.

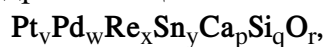
Вариант осуществления №118 представляет собой способ варианта осуществления №117, в котором (а) количество и степень окисления (i) металлов платиновой группы, (ii) промоторов рения и олова, а также (iii) молярное отношение металла платиновой группы к промоторам рению и олову; и (iv) кислотность кремнеземной подложки регулируют так, чтобы, по меньшей мере, 80% превращенной уксусной кислоты преобразовывалось в этанол, и менее 4% уксусной кислоты преобразовывалось в

соединения, другие, чем соединения, выбранные из группы, состоящей из этанола, ацетальдегида, этилацетата, этилена и их смесей.

Вариант осуществления №119 представляет собой способ варианта осуществления №118, в котором общая масса присутствующих рения и олова составляет примерно от 1 до 10% от массы катализатора.

Вариант осуществления №120 представляет собой способ варианта осуществления №119, в котором молярное отношение металла платиновой группы к общему молярному количеству рения и олова составляет примерно от 1:2 до примерно 2:1.

Вариант осуществления №121 представляет собой способ гидрогенизации уксусной кислоты, включающий пропускание газообразного потока, содержащего водород и уксусную кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к уксусной кислоте, по меньшей мере, около 4:1, при температуре примерно от 225°C до 300°C над катализатором гидрогенизации, состоящим, по существу, из металлических компонентов, диспергированных на оксидной подложке, при этом, указанный катализатор гидрогенизации имеет состав:



где отношение v:y составляет от 3:2 до 2:3; отношение w:x составляет от 1:3 до 1:5, r и q выбирают так, что r:q составляет от 1:20 до 1:200, при r, выбранном так, что удовлетворяются требования по валентности, v и w выбраны так, что

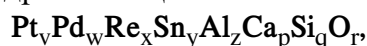
$$0,005 \leq \frac{(3,25v + 1,75w)}{q} \leq 0,05.$$

Вариант осуществления №122 представляет собой способ варианта осуществления №121, в котором условия способа и величины v, w, x, y, r, q и g выбраны так, чтобы, по меньшей мере, 90% превращенной уксусной кислоты преобразовывалось в соединения, выбранные из группы, состоящей из этанола и этилацетата, тогда как менее 4% уксусной кислоты преобразовывалось в алканы.

Вариант осуществления №123 представляет собой способ варианта осуществления №122, в котором условия способа и величины v, w, x, y, r, q и g выбраны так, что, по меньшей мере, 90% превращенной уксусной кислоты преобразуется в этанол, и менее 2% уксусной кислоты преобразуется в алканы.

Вариант осуществления №124 представляет собой способ варианта осуществления №122, в котором r, принимая во внимание любое незначительное количество имеющихся примесей, выбирают так, что поверхность подложки является, по существу, основной.

Вариант осуществления №125 представляет собой способ гидрогенизации уксусной кислоты, включающий пропускание газообразного потока, содержащего водород и уксусную кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к уксусной кислоте, по меньшей мере, около 4:1, при температуре примерно от 225°C до 300°C над катализатором гидрогенизации, состоящим, по существу, из металлических компонентов, диспергированных на оксидной подложке, при этом, указанный катализатор гидрогенизации имеет состав:



где отношение v:y составляет от 3:2 до 2:3; отношение w:x составляет от 1:3 до 1:5, r и z и относительное расположение присутствующих атомов алюминия и кальция регулируют так, что центры кислот Брэнстеда, присутствующие на поверхности, уравновешены силикатом кальция; r и q выбирают так, что r:q составляет от 1:20 до 1:200, при r, выбранном так, что удовлетворяются требования по валентности, v и w выбраны так, что

$$0,005 \leq \frac{(3,25v + 1,75w)}{q} \leq 0,05.$$

Вариант осуществления №126 представляет собой способ варианта осуществления №125, в котором площадь поверхности катализатора гидрогенизации составляет, по меньшей мере, около 100 м²/г, и в котором z и p регулируют так, что p ≥ z.

Вариант осуществления №127 представляет собой способ варианта осуществления №125, в котором p, принимая во внимание любое незначительное количество имеющихся примесей, выбирают так, чтобы на поверхности подложки, по существу, отсутствовали свободные центры кислот Брэнстеда.

Вариант осуществления №128 представляет собой способ гидрогенизации алкановых кислот, включающий пропускание газообразного потока, содержащего водород и алкановую кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к алкановой кислоте, по меньшей мере, около 5:1, при температуре примерно от 125°C до 350°C,

GHSV, по меньшей мере, около 1000 ч⁻¹, давлении, по меньшей мере, 2 атм над катализатором гидрогенизации, при этом, указанный катализатор гидрогенизации содержит (а) металл платиновой группы, выбранный из группы, состоящей из платины, палладия и их смесей, на кремнеземной подложке, выбранной из группы, состоящей из диоксида кремния, метасиликата кальция и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция; и (b) металлический промотор, выбранный из группы, состоящей из олова и рения и их смесей, (с) кремнеземную подложку, необязательно промотированную вторым промотором, выбранным из группы, состоящей из (i) донорного промотора, выбранного из группы, состоящей из щелочных металлов, щелочноземельных элементов и цинка, в количестве 1-5% от массы катализатора; (ii) окислительно-восстановительного промотора, выбранного из группы, состоящей из WO₃, MoO₃, Fe₂O₃ и Cr₂O₃, в количестве 1-50% от массы катализатора; (iii) модификатора кислотности, выбранного из группы, состоящей из TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅ и Al₂O₃, в количестве 1-50% от массы катализатора; и (iv) комбинаций i, ii и iii.

Вариант осуществления №129 представляет собой способ варианта осуществления №128, в котором указанная алкановая кислота представляет собой уксусную кислоту, и где (а) платина, если присутствует, присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; (b) палладий, если присутствует, присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора; и (с) металлический промотор, если присутствует, присутствует в количестве, по меньшей мере, от 0,5% до 10%.

Вариант осуществления №130 представляет собой способ варианта осуществления №129, в котором площадь поверхности кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около 150 м²/г.

Вариант осуществления №131 представляет собой способ варианта осуществления №130, в котором (а) платина присутствует в количестве от 1% до 5% от массы катализатора; (b) палладий, если присутствует, присутствует в количестве от 0,25% до 5% от массы катализатора; и (с) общее количество платины и палладия составляет, по меньшей мере, 1,25% от массы катализатора.

Вариант осуществления №132 представляет собой способ варианта осуществления №131, в котором олово присутствует в количестве 1-3% от массы катализатора.

Вариант осуществления №133 представляет собой способ варианта осуществления №132, в котором молярное отношение олова к металлу платиновой группы составляет примерно от 1:2 до примерно 2:1.

Вариант осуществления №134 представляет собой способ варианта осуществления №132, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 5:4 до примерно 4:5.

Вариант осуществления №135 представляет собой способ варианта осуществления №132, в котором кремнеземная подложка, по существу, свободна от центров кислот Брэнстеда, неуравновешенных метасиликатом кальция, и ее площадь поверхности составляет, по меньшей мере, около $200 \text{ м}^2/\text{г}$.

Вариант осуществления №136 представляет собой способ варианта осуществления №132, в котором массовое отношение олова к металлу платиновой группы составляет примерно от 2:3 до примерно 3:2.

Вариант осуществления №137 представляет собой способ варианта осуществления №128, в котором молярное отношение олова к платине составляет примерно от 2:3 до примерно 3:2.

Вариант осуществления №138 представляет собой способ гидрогенизации уксусной кислоты, включающий пропускание газообразного потока, содержащего водород и уксусную кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к уксусной кислоте, по меньшей мере, около 4:1, при температуре примерно от 225°C до 300°C над катализатором гидрогенизации, состоящим, по существу, из: каталитически активного металла, выбранного из группы, состоящей из: Fe, Co, Cu, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Sn, Re, Os, Ti, Zn, Cr, Mo и W, а также их смесей в количестве примерно от 0,1% до примерно 10% масс.; и необязательного промотора, диспергированных на соответствующей подложке, где количество и степень окисления каталитически активного металла (металлов) и составы подложки и необязательного промотора, а также условия реакции, регулируют так, чтобы менее 4% уксусной кислоты преобразовывалось в соединения, другие, чем соединения, выбранные из группы, состоящей из этанола, ацетальдегида, этилацетата, этилена, диэтилового эфира и их смесей; и активность катализатора уменьшалась менее чем на 10%, в условиях воздействия парообразной смеси уксусной кислоты и водорода при молярном отношении 10:1 при давлении 2 атм, температуре 275°C и GHSV 2500 ч^{-1} за период 500 часов.

Вариант осуществления №139 представляет собой способ варианта осуществления №138, в котором подложку выбирают из: подложек, представляющих собой молекулярные сита, модифицированные кремнеземные подложки, модифицированные модификатором, выбранным из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов натрия, калия, магния, кальция, скандия, иттрия и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений, и углеродные подложки.

Вариант осуществления №140 представляет собой способ варианта осуществления №139, в котором каталитически активные металлы включают платину и олово, и селективность в отношении диэтилового эфира составляет более 80%.

Вариант осуществления №141 представляет собой способ варианта осуществления №107, в котором подложка представляет собой цеолитную подложку, и селективность в отношении диэтилового эфира составляет более 90%.

Вариант осуществления №142 представляет собой способ получения этанола и этилацетата путем восстановления уксусной кислоты, включающий пропускание газообразного потока, содержащего водород и уксусную кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к уксусной кислоте, по меньшей мере, около 4:1, при температуре примерно от 225°C до 300°C над катализатором гидрогенизации, содержащим: (а) металл платиновой группы, выбранный из группы, состоящей из платины и смесей платины и палладия, на кремнеземной подложке, выбранной из

группы, состоящей из диоксида кремния и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция в количестве до примерно 7,5%, где количество присутствующего металла платиновой группы составляет, по меньшей мере, около 2,0%, количество присутствующей платины составляет, по меньшей мере, около 1,5%; и (b) металлический промотор, выбранный из группы, состоящей из олова и рения, в количестве примерно от 1% до 2% от массы катализатора, при этом молярное отношение платины к металлическому промотору составляет примерно от 3:1 до 1:2; (c) кремнеземную подложку, необязательно промотированную вторым промотором, выбранным из группы, состоящей из (i) донорного промотора, выбранного из группы, состоящей из щелочных металлов, щелочноземельных элементов и цинка, в количестве 1-5% от массы катализатора; (ii) окислительно-восстановительного промотора, выбранного из группы, состоящей из WO_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 и Cr_2O_3 , в количестве 1-50% от массы катализатора; (iii) модификатора кислотности, выбранного из группы, состоящей из TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и Al_2O_3 , в количестве 1-50% от массы катализатора; и (iv) комбинаций i, ii и iii.

Вариант осуществления №143 представляет собой способ варианта осуществления №142, в котором молярное отношение металлического промотора к металлу платиновой группы составляет примерно от 2:3 до примерно 3:2.

Вариант осуществления №144 представляет собой способ варианта осуществления №142, в котором молярное отношение металлического промотора к металлу платиновой группы составляет примерно от 5:4 до примерно 4:5.

Вариант осуществления №145 представляет собой способ варианта осуществления №142, в котором площадь поверхности кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около $200 \text{ м}^2/\text{г}$, и количества метасиликата кальция достаточно для того, чтобы превратить поверхность кремнеземной подложки в, по существу, свободную от кислотности по Брэнстеду.

Вариант осуществления №146 представляет собой способ варианта осуществления №145, в котором молярное отношение металлического промотора к металлу платиновой группы составляет примерно от 2:3 до примерно 3:2.

Вариант осуществления №147 представляет собой способ варианта осуществления №146, в котором площадь поверхности кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около $200 \text{ м}^2/\text{г}$, и число молей центров кислот Брэнстеда, присутствующих на ее поверхности, не превышает числа молей центров кислот Брэнстеда, присутствующих на поверхности диоксида кремния Saint-Gobain NorPro SS61138.

Вариант осуществления №148 представляет собой способ варианта осуществления №142, в котором площадь поверхности кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около $250 \text{ м}^2/\text{г}$, и число молей центров кислот Брэнстеда, присутствующих на ее поверхности, не превышает половины числа молей центров кислот Брэнстеда, присутствующих на поверхности диоксида кремния Saint-Gobain NorPro HSA SS61138.

Вариант осуществления №149 представляет собой способ варианта осуществления №142, осуществляемый при температуре примерно от 250°C до 300°C , в котором (a) катализатор гидрогенизации содержит палладий на кремнеземной подложке, выбранной из группы, состоящей из диоксида кремния и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция в количестве до примерно 7,5%, где количество присутствующего палладия составляет, по меньшей мере, около 1,5%; (b) металлическим промотором является рений в количестве примерно от 1% до 10% от массы катализатора, при этом, молярное отношение рения к палладию составляет примерно от 3:1 до примерно 5:1.

Вариант осуществления №150 представляет собой способ восстановления уксусной

кислоты варианта осуществления №142, в котором катализатор гидрогенизации состоит, по существу, из платины на кремнеземной подложке, состоящей, по существу, из диоксида кремния, промотированного силикатом кальция в количестве примерно от 3% до примерно 7,5%, где количество присутствующей платины составляет, по меньшей мере, около 1,0%, и промотора-олова в количестве примерно от 1% до 5% от массы катализатора, при этом, молярное отношение платины к олову составляет примерно от 9:10 до 10:9.

Вариант осуществления №151 представляет собой способ восстановления уксусной кислоты варианта осуществления №142, в котором количество присутствующего металла платиновой группы составляет, по меньшей мере, около 2,0%, количество присутствующей платины составляет, по меньшей мере, около 1,5%, и промотор-олово присутствует в количестве примерно от 1% до 5% от массы катализатора, при этом, молярное отношение платины к олову составляет примерно от 9:10 до 10:9.

Вариант осуществления №152 представляет собой способ варианта осуществления №151, проводимый при температуре примерно от 250°C до 300°C, в котором указанный катализатор гидрогенизации содержит: от 2,5 до 3,5 масс. процентов платины, от 2% масс. до 5% масс. олова, диспергированных на диоксиде кремния с сильно развитой поверхностью, площадь поверхности которого составляет, по меньшей мере, 200 м² на грамм, при этом, указанный диоксид кремния с сильно развитой поверхностью промотирован метасиликатом кальция в количестве примерно от 4% до 7,5%.

Вариант осуществления №153 представляет собой способ производства потока, содержащего этанол и, по меньшей мере, около 40% этилацетата, путем восстановления уксусной кислоты, включающий пропускание газообразного потока, содержащего водород и уксусную кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к уксусной кислоте, по меньшей мере, около 4:1, при температуре примерно от 225°C до 300°C над катализатором гидрогенизации, состоящим, по существу, из металлических компонентов, диспергированных на оксидной подложке, при этом, указанный катализатор гидрогенизации имеет состав:



где отношение v:y составляет от 3:2 до 2:3; отношение w:x составляет от 1:3 до 1:5, и где r и z и p, q и n выбраны так, что

$$0,005 \leq \frac{2p}{q + 1,33n + 1,77z} \leq 0,2,$$

при r, выбранном так, что удовлетворяются требования по валентности, и v и w, выбранных так, что

$$0,005 \leq \frac{(3,25v + 1,75w)}{q + 1,33n + 1,77z} \leq 0,05.$$

Вариант осуществления №154 представляет собой способ варианта осуществления №153, в котором площадь поверхности катализатора гидрогенизации составляет, по меньшей мере, около 100 м²/г.

Вариант осуществления №155 представляет собой способ гидрогенизации уксусной кислоты, включающий пропускание газообразного потока, содержащего водород и уксусную кислоту в паровой фазе, при молярном отношении водорода к уксусной кислоте, по меньшей мере, около 4:1, при температуре примерно от 225°C до 300°C над катализатором гидрогенизации, состоящим, по существу, из: каталитически активного металла, выбранного из группы, состоящей из: Fe, Co, Cu, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Sn, Re, Os, Ti, Zn, Cr, Mo и W, а также их смесей в количестве примерно от 0,1% до примерно

10% масс.; и необязательного промотора, диспергированных на соответствующей подложке, где количество и степень окисления каталитически активного металла (металлов) и составы подложки и необязательного промотора, а также условия реакции регулируют так, что: (i) более 50% превращенной уксусной кислоты преобразуется в этилацетат; (ii) менее 4% уксусной кислоты преобразуется в соединения, другие, чем соединения, выбранные из группы, состоящей из этанола, ацетальдегида, этилацетата, этилена, диэтилового эфира и их смесей; (iii) активность катализатора уменьшается менее чем на 10%, в условиях воздействия парообразной смеси уксусной кислоты и водорода при молярном отношении 10:1 при давлении 2 атм, температуре 275°C и GHSV 2500 ч⁻¹ за период 500 часов.

Вариант осуществления №156 представляет собой катализатор в виде частиц для гидрогенизации алкановых кислот в соответствующий алифатический спирт, содержащий: (а) металл платиновой группы, выбранный из группы, состоящей из платины, палладия и их смесей, на кремнеземной подложке, выбранной из группы, состоящей из диоксида кремния и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция в количестве примерно от 3,0 до примерно 7,5%, при этом, площадь поверхности кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около 150 м²/г; и (b) промотор-олово в количестве примерно от 1% до 3% от массы катализатора, при этом, молярное отношение платины к олову составляет примерно от 4:3 до 3:4; (с) состав и структура кремнеземной подложки выбраны так, что на ее поверхности, по существу, отсутствуют центры кислот Брэнстеда, не уравновешенные метасиликатом кальция.

Вариант осуществления №157 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №156, в котором общая масса присутствующих металлов платиновой группы составляет от 2 до 4%, количество присутствующей платины составляет, по меньшей мере, 2%, массовое отношение платины к олову составляет от 4:5 до 5:4, количество присутствующего силиката кальция составляет от 3 до 7,5%.

Вариант осуществления №158 представляет собой катализатор гидрогенизации, состоящий, по существу, из: кремнеземной подложки, на которой диспергирован металл платиновой группы, выбранный из группы, состоящей из платины, палладия и их смесей, с промотором, выбранным из группы, состоящей из олова, кобальта и рения, при этом, площадь поверхности кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около 175 м²/г, и кремнеземная подложка выбрана из группы, состоящей из диоксида кремния, метасиликата кальция и диоксида кремния, промотированного метасиликатом кальция, где метасиликат кальция диспергирован на его поверхности, и на поверхности кремнеземной подложки, по существу, нет центров кислот Брэнстеда, являющихся результатом наличия оксида алюминия, неуравновешенного кальцием.

Вариант осуществления №159 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №158, в котором общая масса присутствующих металлов платиновой группы составляет от 0,5 до 2%, количество присутствующего палладия составляет, по меньшей мере, 0,5%, промотором является рений, массовое отношение рения к палладию составляет от 10:1 до 2:1, количество присутствующего метасиликата кальция составляет от 3 до 90%.

Вариант осуществления №160 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №159, в котором общая масса присутствующих металлов платиновой группы составляет от 0,5 до 2%, количество присутствующей платины составляет, по меньшей мере, 0,5%, промотором является кобальт, массовое отношение кобальта к платине составляет от 20:1 до 3:1, количество силиката кальция составляет

от 3 до 90%.

Вариант осуществления №161 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №158, в котором общая масса присутствующих металлов платиновой группы составляет от 0,5 до 2%, количество присутствующего палладия составляет, по меньшей мере, 0,5%, промотором является кобальт, массовое отношение кобальта к палладию составляет от 20:1 до 3:1, количество силиката кальция составляет от 3 до 90%.

Вариант осуществления №162 представляет собой катализатор гидрогенизации, содержащий: от 2,5 до 3,5 масс. процентов платины, от 3% масс. до 5% масс. олова, диспергированных на пирогенном диоксиде кремния с сильно развитой поверхностью, площадь поверхности которого составляет, по меньшей мере, 200 м² на грамм, при этом, указанный диоксид кремния с сильно развитой поверхностью промотирован метасиликатом кальция в количестве примерно от 4% до 6%, молярное отношение платины к олову составляет от 4:5 до 5:4.

Вариант осуществления №163 представляет собой катализатор гидрогенизации, содержащий: от 0,5 до 2,5 масс. процентов палладия, от 2% масс. до 7% масс. рения, при массовом отношении рения к палладию, по меньшей мере, 1,5:1,0, где указанные рений и палладий диспергированы на кремнеземной подложке, указанная кремнеземная подложка содержит, по меньшей мере, 80% метасиликата кальция.

Вариант осуществления №164 представляет собой катализатор в виде частиц для гидрогенизации алкановых кислот в соответствующий алифатический спирт, содержащий: (а) металл платиновой группы, выбранный из группы, состоящей из платины, палладия и их смесей, на кремнеземной подложке, выбранной из группы, состоящей из модифицированной стабилизированной кремнеземной подложки, при этом, указанная кремнеземная подложка модифицирована и стабилизирована стабилизатором-модификатором, выбранным из группы, состоящей из (i) оксидов щелочноземельных металлов, (ii) оксидов щелочных металлов, (iii) метасиликатов щелочноземельных металлов, (iv) метасиликатов щелочных металлов, (v) оксида цинка, (vi) метасиликата цинка и (vii) предшественников любых из соединений (i)-(vi), и смесей любых из (i)-(vii), площадь поверхности модифицированной стабилизированной кремнеземной подложки составляет, по меньшей мере, около 150 м²/г; и (b) промотора-олово в количестве примерно от 1% до 3% от массы катализатора, при молярном отношении платины к олову, составляющим примерно от 4:3 до 3:4.

Вариант осуществления №165 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №164, в котором общая масса присутствующих металлов платиновой группы составляет от 2 до 4%, количество присутствующей платины составляет, по меньшей мере, 2%, массовое отношение платины к олову составляет от 4:5 до 5:4, количество присутствующего стабилизатора-модификатора составляет от 3 до 7,5%.

Вариант осуществления №166 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №165, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов натрия, калия, магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

Вариант осуществления №167 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №165, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов натрия, калия, магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

Вариант осуществления №168 представляет собой катализатор гидрогенизации

варианта осуществления №165, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

5 Вариант осуществления №169 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №165, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

10 Вариант осуществления №170 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №165, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из метасиликата кальция, предшественников метасиликата кальция и смесей метасиликата кальция и его предшественников.

15 Вариант осуществления №171 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №164, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов натрия, калия, магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

Вариант осуществления №172 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №164, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов натрия, калия, магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

20 Вариант осуществления №173 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №164, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

25 Вариант осуществления №174 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №164, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

30 Вариант осуществления №175 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №164, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из метасиликата кальция, предшественников метасиликата кальция и смесей метасиликата кальция и его предшественников.

Вариант осуществления №176 представляет собой катализатор в виде частиц, состоящий, по существу, из: модифицированной стабилизированной кремнеземной подложки с диспергированным на ней металлом платиновой группы, выбранным из 35 группы, состоящей из платины, палладия и их смесей, с промотором, выбранным из группы, состоящей из олова, кобальта и рения, при этом, кремнеземная подложка, содержит диоксид кремния, характеризующийся степенью чистоты, по меньшей мере, 95%, площадью поверхности, по меньшей мере, около $175 \text{ м}^2/\text{г}$, модифицированный и стабилизированный стабилизатором-модификатором, выбранным из группы, состоящей 40 из (i) оксидов щелочноземельных металлов, (ii) оксидов щелочных металлов, (iii) метасиликатов щелочноземельных металлов, (iv) метасиликатов щелочных металлов, (v) оксида цинка, (vi) метасиликата цинка и (vii) предшественников любых из соединений (i)-(vi), и смесей любых из (i)-(vii), при этом, на поверхности кремнеземной подложки, по существу, отсутствуют центры кислот Брэнстеда, являющиеся результатом наличия 45 оксида алюминия, неуравновешенного стабилизатором-модификатором.

Вариант осуществления №177 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №176, в котором общая масса присутствующих металлов платиновой группы составляет от 0,5 до 2%, количество присутствующего палладия

составляет, по меньшей мере, 0,5%, промотором является рений, массовое отношение рения к палладию составляет от 10:1 до 2:1, количество присутствующего модификатора подложки составляет от 3 до 90%.

5 Вариант осуществления №178 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №177, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов натрия, калия, магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

10 Вариант осуществления №179 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №177, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов натрия, калия, магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

15 Вариант осуществления №180 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №177, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

Вариант осуществления №181 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №177, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

20 Вариант осуществления №182 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №177, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из метасиликата кальция, предшественников метасиликата кальция и смесей метасиликата кальция и его предшественников.

25 Вариант осуществления №183 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №176, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов натрия, калия, магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

30 Вариант осуществления №184 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №176, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов натрия, калия, магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

35 Вариант осуществления №185 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №176, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

Вариант осуществления №186 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №176, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

40 Вариант осуществления №187 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №176, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из метасиликата кальция, предшественников метасиликата кальция и смесей метасиликата кальция и его предшественников.

45 Вариант осуществления №188 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №176, в котором общая масса присутствующих металлов платиновой группы составляет от 0,5 до 2%, количество присутствующей платины составляет, по меньшей мере, 0,5%, промотором является кобальт, массовое отношение кобальта к платине составляет от 20:1 до 3:1, количество модификатора подложки

составляет от 3 до 90%.

Вариант осуществления №189 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №188, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов натрия, калия, магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

Вариант осуществления №190 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №188, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов натрия, калия, магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

Вариант осуществления №191 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №188, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

Вариант осуществления №192 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №188, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

Вариант осуществления №193 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №188, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из метасиликата кальция, предшественников метасиликата кальция и смесей метасиликата кальция и его предшественников.

Вариант осуществления №194 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №176, в котором общая масса присутствующих металлов платиновой группы составляет от 0,5 до 2%, количество присутствующего палладия составляет, по меньшей мере, 0,5%, промотором является кобальт, массовое отношение кобальта к палладию составляет от 20:1 до 3:1, количество присутствующего модификатора подложки составляет от 3 до 90%.

Вариант осуществления №195 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №194, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов натрия, калия, магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

Вариант осуществления №196 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №194, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов натрия, калия, магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

Вариант осуществления №197 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №194, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

Вариант осуществления №198 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №194, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из оксидов и метасиликатов магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

Вариант осуществления №199 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №194, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из метасиликата кальция, предшественников метасиликата кальция и смесей метасиликата кальция и его предшественников.

Вариант осуществления №200 представляет собой катализатор гидрогенизации,

содержащий: от 2,5 до 3,5 масс. процентов платины, от 3% масс. до 5% масс. олова, диспергированных на пирогенном диоксиде кремния с сильно развитой поверхностью, площадь поверхности которого составляет, по меньшей мере, 200 м² на грамм, при этом, указанный диоксид кремния с сильно развитой поверхностью промотирован метасиликатом кальция в количестве примерно от 4% до 6%, молярное отношение платины к олову составляет от 4:5 до 5:4.

Вариант осуществления №201 представляет собой катализатор гидрогенизации, содержащий: от 0,5 до 2,5 масс. процентов палладия, от 2% масс. до 7% масс. рения, при этом, массовое отношение рения к палладию составляет, по меньшей мере, 1,5:1,0, указанные рений и палладий диспергированы на кремнеземной подложке, при этом, указанная кремнеземная подложка содержит, по меньшей мере, 80% метасиликата кальция.

Вариант осуществления №202 представляет собой катализатор гидрогенизации, включающий каталитически активные металлы, выбранные из группы, состоящей из: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Os, Ti, Zn, Cr, Mo и W в количестве примерно от 0,1% до примерно 10% масс., на стабилизированной модифицированной оксидной подложке, включающей основные нелетучие стабилизаторы-модификаторы в форме оксидов и метасиликатов щелочноземельных металлов, щелочных металлов, цинка, скандия, иттрия, предшественников указанных оксидов и метасиликатов, а также их смесей в количествах, достаточных для нейтрализации кислотных центров, присутствующих на их поверхности, придавая стойкость к изменению формы (главным образом, вследствие, помимо прочего, спекания, роста зерен, миграции границ зерен, миграции дефектов и дислокаций, пластической деформации и/или других тепловых изменений микроструктуры) при температурах, применяемых при гидрогенизации уксусной кислоты; или и того, и другого.

Вариант осуществления №203 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №202, в котором количество и локализация основного модификатора-стабилизатора достаточны для уменьшения числа кислотных центров, присутствующих на квадратном метре поверхности оксидной подложки, ниже числа кислотных центров, присутствующих на квадратном метре поверхности пирогенного диоксида кремния, имеющего степень чистоты, по меньшей мере, около 99,7% масс.

Вариант осуществления №204 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №202, в котором количество и локализация основного модификатора-стабилизатора достаточны для уменьшения числа кислотных центров, присутствующих на квадратном метре поверхности оксидной подложки, ниже числа кислотных центров, присутствующих на квадратном метре поверхности диоксида кремния Saint-Gobain NorPro HSA SS61138, имеющего степень чистоты, по меньшей мере, около 99,7% масс.

Вариант осуществления №205 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №202, в котором количество и локализация основного модификатора-стабилизатора достаточны для уменьшения числа кислотных центров, присутствующих на квадратном метре поверхности оксидной подложки, ниже половины числа кислотных центров, присутствующих на квадратном метре поверхности пирогенного диоксида кремния, имеющего степень чистоты, по меньшей мере, около 99,7% масс.

Вариант осуществления №206 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №202, в котором количество и локализация основного модификатора-стабилизатора достаточны для уменьшения числа кислотных центров,

присутствующих на квадратном метре поверхности оксидной подложки, ниже половины числа кислотных центров, присутствующих на квадратном метре поверхности диоксида кремния Saint-Gobain NorPro HSA SS61138, имеющего степень чистоты, по меньшей мере, около 99,7% масс.

5 Вариант осуществления №207 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №202, в котором количество и локализация основного модификатора-стабилизатора достаточны для уменьшения числа кислотных центров, присутствующих на квадратном метре поверхности оксидной подложки, ниже двадцати
10 пяти процентов числа кислотных центров, присутствующих на квадратном метре поверхности пирогенного диоксида кремния, имеющего степень чистоты, по меньшей мере, около 99,7% масс.

Вариант осуществления №208 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №202, в котором количество и локализация основного модификатора-стабилизатора достаточны для уменьшения числа кислотных центров,
15 присутствующих на квадратном метре поверхности оксидной подложки, ниже двадцати пяти процентов числа кислотных центров, присутствующих на квадратном метре поверхности диоксида кремния Saint-Gobain NorPro HSA SS61138, имеющего степень чистоты, по меньшей мере, около 99,7% масс.

Вариант осуществления №209 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №202, в котором количество и локализация основного модификатора-стабилизатора достаточны для уменьшения числа кислотных центров, присутствующих на квадратном метре поверхности оксидной подложки, ниже десяти
20 процентов числа кислотных центров, присутствующих на квадратном метре поверхности пирогенного диоксида кремния, имеющего степень чистоты, по меньшей мере, около
25 99,7% масс.

Вариант осуществления №210 представляет собой катализатор гидрогенизации варианта осуществления №202, в котором количество и локализация основного модификатора-стабилизатора достаточны для уменьшения числа кислотных центров, присутствующих на квадратном метре поверхности оксидной подложки, ниже десяти
30 процентов числа кислотных центров, присутствующих на квадратном метре поверхности диоксида кремния Saint-Gobain NorPro HSA SS61138, имеющего степень чистоты, по меньшей мере, около 99,7% масс.

В приведенном выше описании различных вариантов осуществления изобретения варианты осуществления, в которых имеется ссылка на другие варианты осуществления, могут быть надлежащим образом объединены с другими вариантами осуществления, как будет очевидно специалисту в данной области.
35

Формула изобретения

1. Способ получения этанола путем восстановления уксусной кислоты, включающий
40 пропускание газообразного потока, содержащего водород и уксусную кислоту в паровой фазе при молярном отношении водорода к уксусной кислоте, по меньшей мере, около 4:1, при температуре примерно от 225°C до 300°C над катализатором гидрогенизации, содержащим платину и олово, диспергированные на модифицированной подложке, при этом указанная модифицированная подложка включает материал подложки и
45 эффективное количество модификатора подложки, выбранного из группы, состоящей из метасиликатов щелочноземельных металлов, их предшественников и их смесей.

2. Способ по п.1, в котором молярное отношение платины к олову составляет от 1:2 до 2:1, предпочтительно от 2:3 до 3:2.

3. Способ по пп. 1 и 2, в котором материал подложки представляет собой кремнеземную подложку.

4. Способ по пп. 1 и 2, в котором материал подложки выбран из группы, состоящей из: диоксида кремния, оксида железа, оксида алюминия, оксида титана, оксида циркония, оксида магния, углерода, графита и их смесей.

5. Способ по п.1, в котором модификатор подложки выбран из группы, состоящей из метасиликатов магния, кальция и цинка, а также их предшественников и смесей любых из перечисленных соединений.

6. Способ по п.1, в котором:

(а) платина присутствует в количестве от 0,5% до 5% от массы катализатора и

(б) олово присутствует в количестве от 0,5 до 10%.

7. Способ по п.1, в котором площадь поверхности модифицированной подложки составляет по меньшей мере $100 \text{ м}^2/\text{г}$, предпочтительно по меньшей мере $200 \text{ м}^2/\text{г}$, наиболее предпочтительно по меньшей мере $250 \text{ м}^2/\text{г}$.

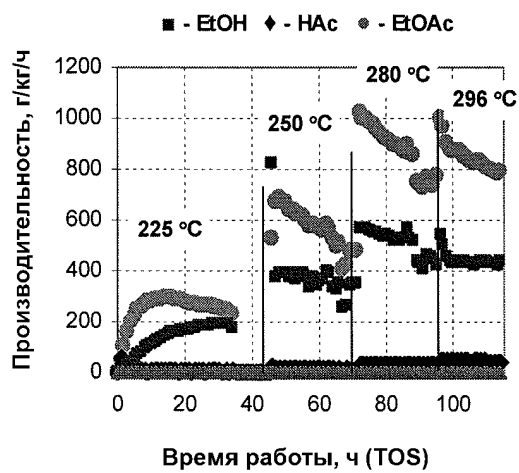
8. Способ по п.1, в котором модифицированная подложка содержит от 1 до 10 мас.% модификатора подложки.

9. Способ по п.1, в котором количество платины составляет по меньшей мере 0,75 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 1 мас.%.

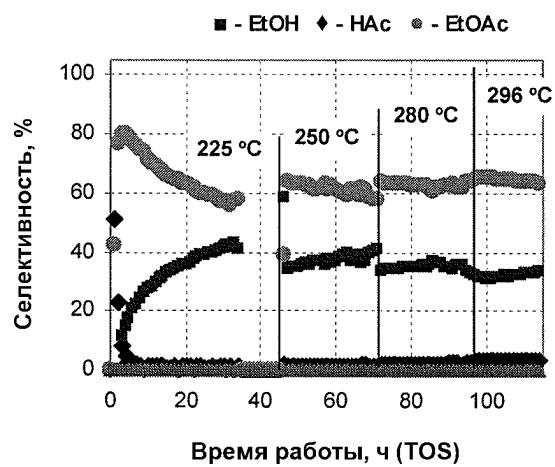
10. Способ по п.1, в котором способ осуществляют при температуре от 250°C до 300°C , и модифицированная подложка содержит от 2,5 до 10 мас.% метасиликата кальция.

11. Способ по п.1, в котором катализатор занимает объем реактора, и газообразный поток, содержащий водород и уксусную кислоту в паровой фазе, пропускают через указанный объем реактора с объемной скоростью по меньшей мере 1000 ч^{-1} , предпочтительно по меньшей мере 2500 ч^{-1} , наиболее предпочтительно по меньшей мере 5000 ч^{-1} .

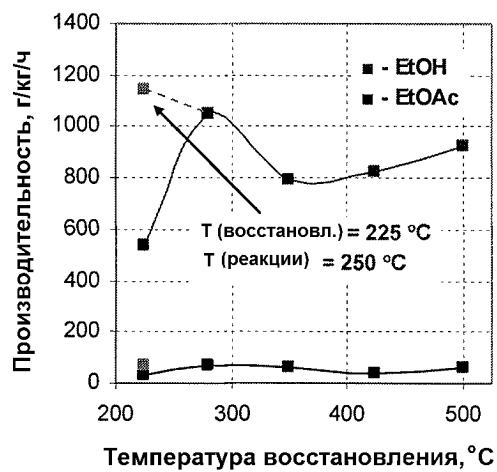
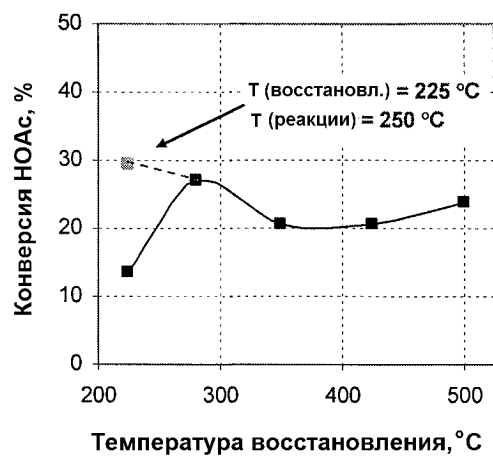
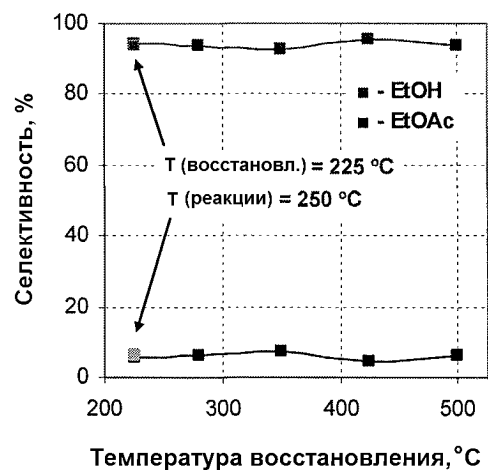
12. Способ по п.1, в котором (i) по меньшей мере 80%, предпочтительно по меньшей мере 90% превращенной уксусной кислоты преобразуется в этанол; (ii) менее 4%, предпочтительно менее 2% уксусной кислоты преобразуется в соединения, другие, чем соединения, выбранные из группы, состоящей из этанола, ацетальдегида, этилацетата, этилена и их смесей; и (iii) активность катализатора уменьшается менее чем на 10% в условиях воздействия парообразной смеси уксусной кислоты и водорода при молярном отношении 10:1, при давлении 2 атм, температуре 275°C за период 336 ч или 500 ч.



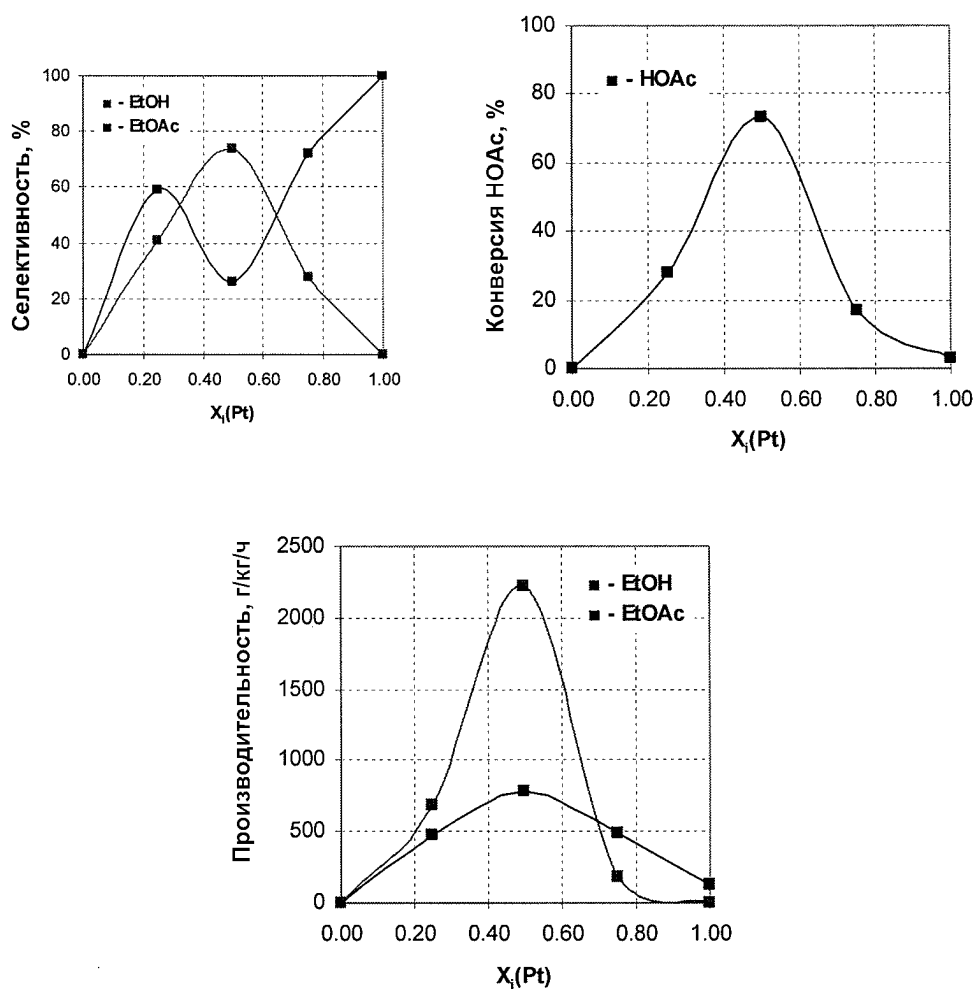
ФИГ.1



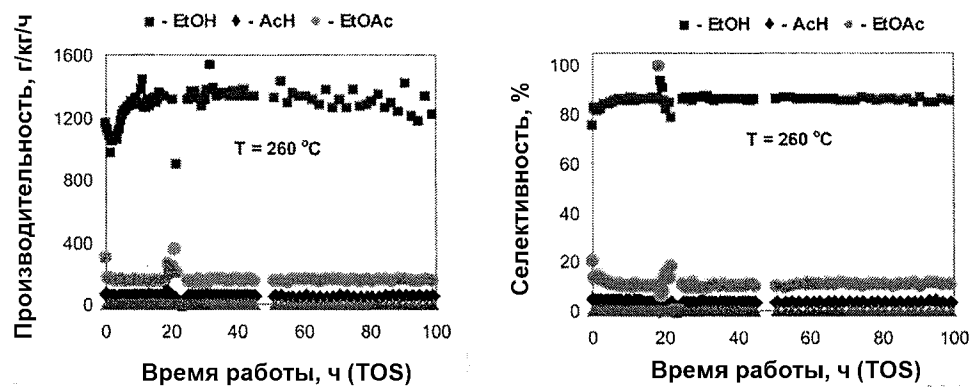
ФИГ.2



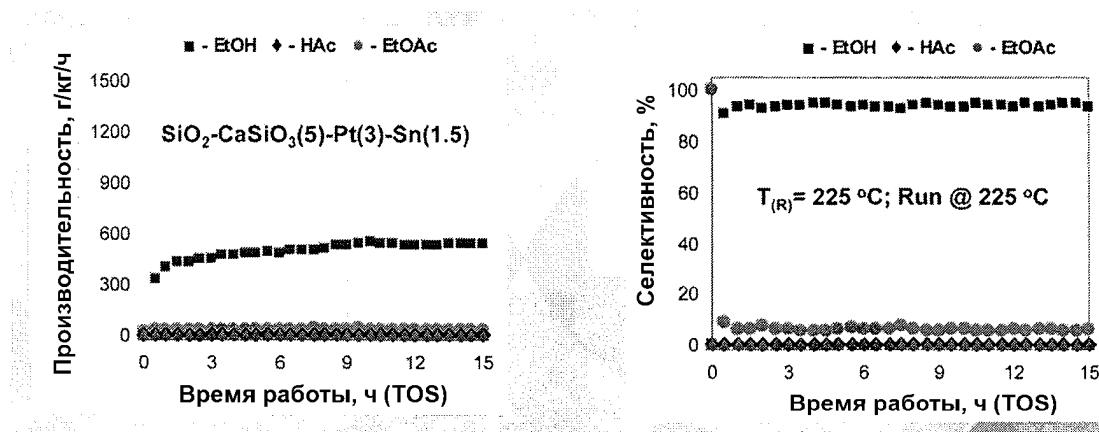
ФИГ.3А-С



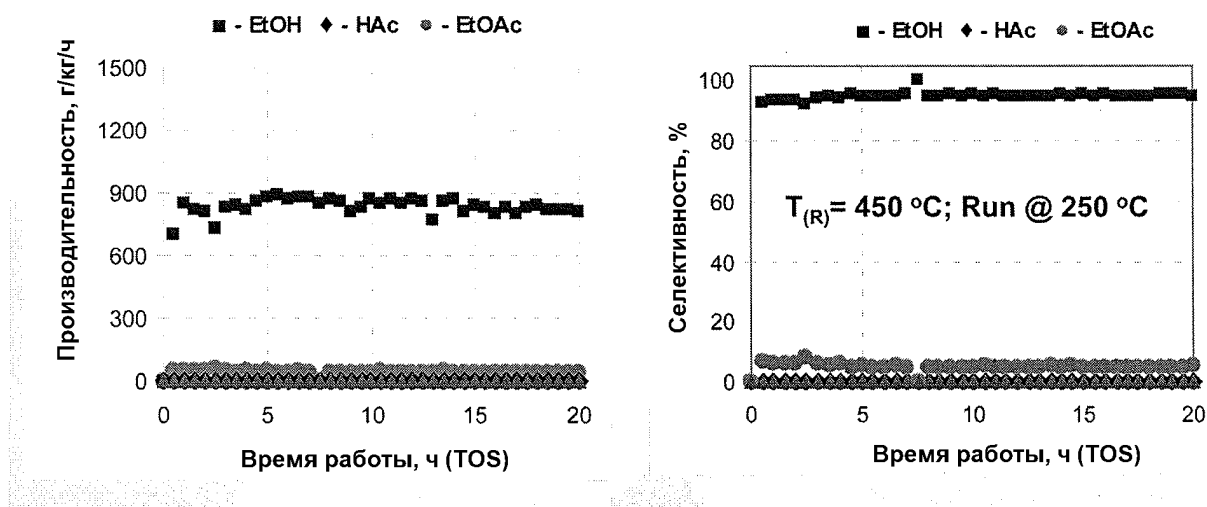
ФИГ.4А-4С



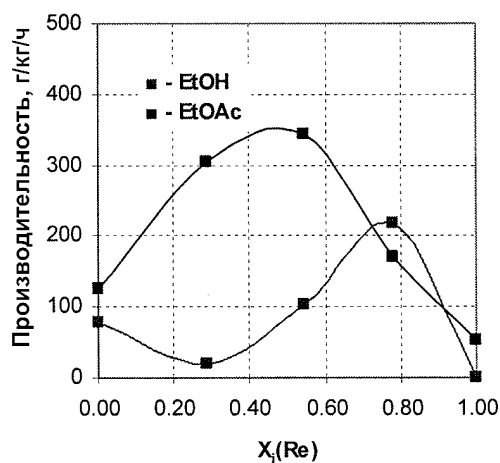
ФИГ.5А-В



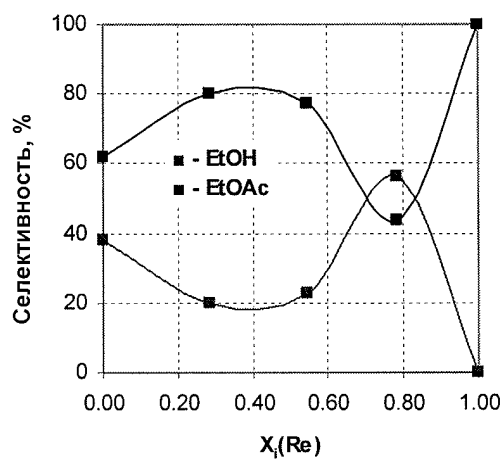
ФИГ.6А-В



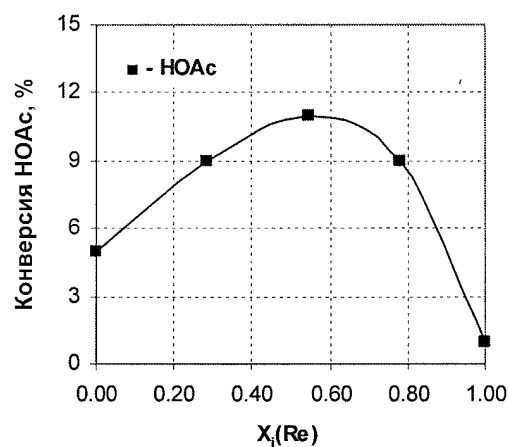
ФИГ.7А-В



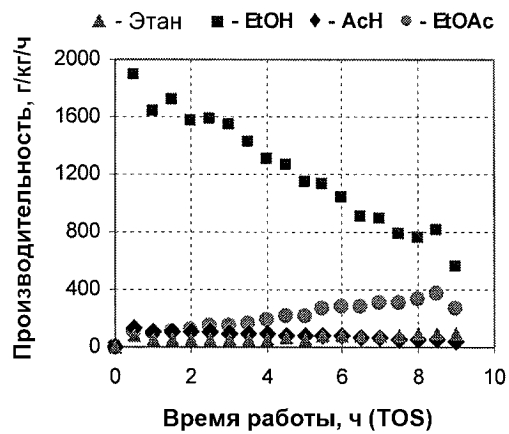
ФИГ.8



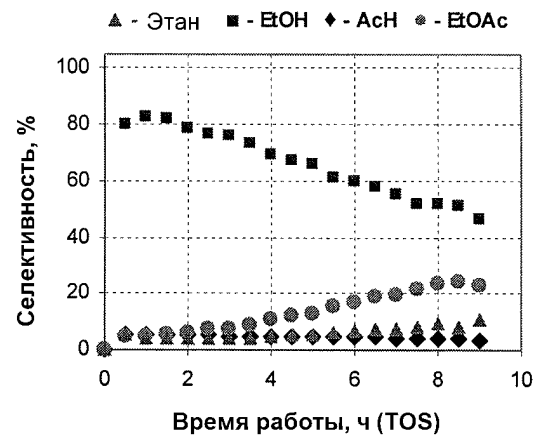
ФИГ.9



ФИГ.10



ФИГ.11



ФИГ.12