



(19) **UA** (11) **56 239** (13) **C2**  
(51)МПК <sup>7</sup> **C 07C 67/055, 69/15**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 99126570, 15.05.1998  
(24) Дата начала действия патента: 15.05.2003  
(30) Приоритет: 03.06.1997 US 08/870,120  
(46) Дата публикации: 15.05.2003  
(86) Заявка РСТ:  
РСТ/US98/09984, 19980515

(72) Изобретатель:  
Николау Иоанн, US,  
Бруссард Джерри, US,  
Коллинг Филип М., US  
(73) Патентовладелец:  
СЕЛАНИЗ ИНТЕРНЕШНЛ КОРПОРЕЙШН, US

(54) СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ВИНИЛАЦЕТАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАЛЛАДИЙ-ЗОЛОТО-МЕДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

(57) Реферат:  
Способ производства винилацетата путем реакции этилена, кислорода и уксусной кислоты как реагентов, который включает в себя приведение в контакт этих реагентов и безгалогенного соединения меди с катализатором, на поверхности пор которого осаждены каталитически эффективные количества металлических палладия, золота и меди. В процессе изготовления винилацетата над катализатором пропускают поток щелочного металла. Новый способ дает повышенные

селективность к винилацетату и производительность его изготовления благодаря сниженной CO<sub>2</sub>-селективности на протяжении срока службы катализатора.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2003, N 5, 15.05.2003. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

У А 5 6 2 3 9 С 2

У А 5 6 2 3 9 С 2



(19) **UA** <sup>(11)</sup> **56 239** <sup>(13)</sup> **C2**  
 (51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 07C 67/055, 69/15**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF  
 UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL  
 PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 99126570, 15.05.1998  
 (24) Effective date for property rights: 15.05.2003  
 (30) Priority: 03.06.1997 US 08/870,120  
 (46) Publication date: 15.05.2003  
 (86) PCT application:  
 PCT/US98/09984, 19980515

(72) Inventor:  
 Nikolay Ioann, US,  
 Broussard Jerry, US,  
 Colling Philip M., US  
 (73) Proprietor:  
 CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION,  
 US

(54) **A PROCESS FOR PRODUCING VINYL ACETATE WITH USE OF THE PALLADIUM-GOLD-COPPER CATALYST**

(57) Abstract:

A process is disclosed for the production of vinyl acetate by reaction of ethylene, oxygen and acetic acid as reactants comprising contacting said reactants and a non-halogen containing copper compound with a catalyst comprising a porous support on the porous surfaces of which is deposited catalytically effective amounts of metallic palladium, gold and copper. During the process to prepare vinyl acetate, a stream of

alkali metal acetate is preferably passed over the catalyst. The process results in higher vinyl acetate selectivity and productivity due to lower CO<sub>2</sub> selectivity during the life of the catalyst.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2003, N 5, 15.05.2003. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

U A 5 6 2 3 9 C 2

U A 5 6 2 3 9 C 2



(19) **UA** <sup>(11)</sup> **56 239** <sup>(13)</sup> **C2**  
(51)МПК <sup>7</sup> **C 07C 67/055, 69/15**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:  
99126570, 15.05.1998

(24) Дата набуття чинності: 15.05.2003

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 03.06.1997 US 08/870,120

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.05.2003

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:  
РСТ/US98/09984, 19980515

(72) Винахідник(и):

Ніколау Іоан , US,  
Броуссард Джеррі , US,  
Коллінг Філіп М. , US

(73) Власник(и):

СЕЛАНІЗ ІНТЕРНЕСНЛ КОРПОРЕЙШН, US

(54) СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА ВІНІЛАЦЕТАТУ З ВИКОРИСТАННЯМ ПАЛАДІЙ-ЗОЛОТО-МІДНОГО КАТАЛІЗАТОРА

(57) Реферат:

Спосіб виробництва вінілацетату шляхом реакції етилену, кисню й оцтової кислоти як реагентів, який включає у себе приведення в контакт цих реагентів і безгалогенної сполуки міді з каталізатором, на поверхні пор якого осаджені каталітично ефективні кількості

металевих паладію, золота і міді. В процесі виготовлення вінілацетату над каталізатором пропускають потік лужного металу. Новий спосіб дає підвищені селективність до вінілацетату і продуктивність його вироблення завдяки зниженій CO<sub>2</sub>-селективності протягом терміну служби каталізатора.

U A 5 6 2 3 9 C 2

U A 5 6 2 3 9 C 2

## Опис винаходу

Даний винахід стосується нового і поліпшеного способу виробництва вінілацетату шляхом реакції етилену, кисню й оцтової кислоти. Зокрема, винахід стосується використання мідної сполуки, що не містить галогенів, при виробництві вінілацетату.

Відомо, що вінілацетат отримують шляхом реакції етилену, кисню й оцтової кислоти при застосуванні каталізатора, який містить паладій, золото і мідь, осаджені на носії. Хоча технологічний процес із застосуванням такого каталізатора дозволяє виробляти вінілацетат на відносно високих рівнях продуктивності, все ж продуктивність процесу протягом терміну служби каталізатора бажано підняти ще вище.

Відомо про наступні технічні рішення, які стосуються заявленого винаходу.

Патент США №5332710, виданий 26 липня 1994р. на ім'я Ніколау та ін. (Nicolau et al.), розкриває спосіб одержання каталізатора, який може бути використаний для виробництва вінілацетату шляхом реакції етилену, кисню й оцтової кислоти, що включає у себе просочування пористої підложниці водорозчинними солями паладію і золота, фіксацію паладію і золота у формі нерозчинних сполук на підложниці шляхом занурення і перекидання просоченої підложниці в реакційному розчині для осадження таких сполук і наступне відновлення цих сполук до вільної металевої форми.

Патент США №5347046, виданий 13 вересня 1994р. на ім'я Уайта та ін. (White et al.), розкриває каталізатори для виробництва вінілацетату шляхом реакції етилену, кисню й оцтової кислоти, які містять метал групи паладію і/або його сполуку, золото і/або його сполуку і один з елементів серед міді, нікелю, кобальту, заліза, марганцю, свинцю, срібла або його сполуку, осаджені на матеріалі підложниці.

Сутність винаходу

Згідно з даним винаходом запропоновано спосіб виробництва вінілацетату шляхом реакції етилену, кисню й оцтової кислоти з низькою селективністю до двоокису вуглецю при використанні каталізатора, який містить пористу підложницю, на поверхні пір якої осаджені каталітичне ефективні кількості металевих паладію, золота і міді, де в реагенти, що постачаються до даного процесу, включена безгалогенна сполука, що містить мідь. У цьому способі кількість міді, що втрачається внаслідок випаровування каталізатора протягом терміну його служби, замінюється, що дає менший ріст селективності до двоокису вуглецю і, таким чином, менше зниження продуктивності виробництва вінілацетату порівняно з тими процесами, де реагенти, що постачаються, не містять сполуки міді.

Докладний опис винаходу

Створення даного винаходу пов'язане з тим спостереженням, що в процесі виробництва вінілацетату з використанням паладій-золото-мідного каталізатора на підложниці, вміст міді в каталізаторі має тенденцію до суттєвого зниження протягом терміну його служби, який може сягати двох і більше років, тобто до того часу, коли виникає необхідність каталізатор замінити або регенерувати. Така втрата міді очевидно зумовлена тим, що в умовах реакції мідь, що знаходиться на поверхні часток каталізатора або поблизу неї, реагує з одним і більше реагентами, утворюючи сполуку, що має тенденцію до сублімації. Проте в способі за даним винаходом значна кількість або вся мідь, яка початково осаджена на поверхню підложниці каталізатора і яка зазвичай втрачається протягом служби останнього, замінюється міддю в реагентах, що постачаються. Це зумовлює менше зниження кількості міді в каталізаторі внаслідок сублімації порівняно з тим випадком, коли в реагентах, що постачаються, міді не міститься. У зв'язку з цим, слід зауважити, що у той час, як селективність до двоокису вуглецю процесу виробництва вінілацетату з використанням паладій-золотого каталізатора на підложниці має тенденцію до зростання протягом терміну служби каталізатора, тобто від часу завантаження в реактор свіжого каталізатора до часу зупинення реактора для заміни або регенерації каталізатора, така селективність до двоокису вуглецю, зазвичай, є зниженою протягом будь-якого відтинку терміну служби каталізатора, коли каталізатор, в доповнення до паладію і золота, містить певну кількість міді, порівняно з тим випадком, коли мідь в ньому міститься в меншій кількості або відсутня зовсім. Таким чином, втрата меншої кількості міді протягом терміну служби каталізатора згідно з даним винаходом дає продуктивність виробництва вінілацетату, більш високу, ніж при використанні паладій-золото-мідного каталізатора, коли в реагентах, що постачаються, мідної сполуки не міститься.

Підложниця каталізатора складається із часток, які можуть мати будь-яку правильну або неправильну форму, наприклад, форму сфер, таблеток, циліндрів, кілець, зірочок та ін. з розмірами діаметра, довжини або ширини у межах приблизно від 1 до 10мм, краще, якщо від 3 до 9мм. Кращими з них є сфери діаметром приблизно від 4 до 8мм. Матеріалом підложниці може бути будь-яка підходяща пориста субстанція, наприклад, кремнезем, глинозем, кремнезем-глинозем, двоокис титану, двоокис цирконію, силікати, алюмосилікати, титанати, шпінель, карбід кремнію, вуглець і под.

Матеріал підложниці може мати питому поверхню в межах, наприклад, приблизно від 10 до 350м<sup>2</sup>/г, краще, якщо приблизно від 100 до 200м<sup>2</sup>/г, середній розмір пір у межах, наприклад, приблизно від 50 до 2000Å і питомий об'єм пір у межах приблизно від 0,1мл/г, краще, якщо від 0,4 до 1,2мл/г.

При виготовленні каталізатора, який використовується в способі за даним винаходом, матеріал підложниці піддають обробці для осадження каталітичних кількостей паладію, золота і міді на пористу поверхню часток підложниці. Для цього можуть застосовуватися всілякі способи. Всі вони вдаються до одночасного або роздільного просочування підложниці одним і більше водними розчинами водорозчинних сполук міді, паладію і/або золота. У якості водорозчинних сполук паладію при цьому можуть використовуватися хлорид паладію (II), хлорид натрій-паладію (II), хлорид калій-паладію (II), нітрат паладію (II) або сульфат паладію (II), в якості

водорозчинної сполуки золота - натрієва або калійна сіль хлориду золота (III) або тетрахлорзолото (III) кислоти, а в якості водорозчинної сполуки міді - тригідрат або гексагідрат нітрату міді, хлорид міді (безводний або дигідрат), моногідрат ацетату міді, сульфат міді (безводний або пентагідрат), бромід міді або формат міді (безводний або тетрагідрат). Кращими солями для просочування, завдяки їхній добрій розчинності у воді, є сіль лужного металу тетрахлорзолото (II) кислоти, хлорид натрій-паладію (II) і тригідрат нітрату міді або хлорид міді.

Як було зазначено вище, для просочування підложниці паладієм, золотом або міддю можна застосовувати будь-який спосіб, відомий фахівцям у даній галузі. Краще, якщо просочування виконують за способом "початкового змочування", згідно з яким кількість розчину водорозчинної сполуки металу, що використовується для просочування, становить приблизно 95 - 100% від поглинальної спроможності матеріалу підложниці. Концентрація розчину або розчинів є такою, щоб кількість елементних паладію, золота і міді в розчині або розчинах, абсорбованих на підложниці, дорівнювала потрібній, наперед визначеній кількості. Якщо здійснюється більш ніж одне таке просочування, то кожне просочування може містити водорозчинну сполуку в кількості, еквівалентній всій або частині кількості одного чи групи з трьох каталітичне активних металів, потрібних у кінцевому каталізаторі, настільки, наскільки кількості таких металів в усіх абсорбованих просочувальних розчинах дорівнюють кінцевим потрібним кількостям. Зокрема, може бути потрібним просочувати підложницю більш ніж одним розчином водорозчинної сполуки золота, як це докладніше описано нижче. Просочування є такими, щоб забезпечити, наприклад, приблизно 1 - 10г елементного паладію, наприклад, приблизно 0,5 - 10г елементного золота і, наприклад, приблизно 0,3 - 5,0г, краще - приблизно 0,5 - 3,0г елементної міді на літр кінцевого каталізатора, причому кількість золота повинна становити приблизно від 10 до 125% (мас.) від маси паладію.

Після кожного просочування підложниці водним розчином водорозчинної солі каталітичне активного металу цей метал "фіксують", тобто осаджують у формі нерозчинної у воді сполуки, такої, як гідроксид, шляхом реакції з відповідною лужною сполукою, наприклад, гідроксидом, силікатом, боратом, карбонатом або бікарбонатом лужного металу у водному розчині. Кращими лужними сполуками, що фіксують, є гідроксиди натрію і калію. Лужний метал у лужній сполуці повинен знаходитися в кількості, наприклад, приблизно від 1 до 2, краще, якщо від 1,1 до 1,6 молей на моль аніону, наявного в водорозчинній солі. Фіксація металу може здійснюватися за допомогою способу попереднього змочування, при якому просочену підложницю висушують, наприклад, при температурі 150°C протягом 1 години, приводять у контакт з розчином лужного матеріалу у кількості, що відповідає приблизно 95 - 100% об'єму пір підложниці, і витримують у стаціонарному стані протягом приблизно від 0,5 години до 16 годин; може бути застосований також роторно-імерсійний спосіб (або спосіб роторного занурення), при якому просочену підложницю без просушування занурюють у розчин лужного матеріалу і обертають і/або перекидають протягом принаймні початкового періоду осадження так, щоб на поверхні часток підложниці або поблизу неї утворився тонкий шар осадженої сполуки нерозчинної у воді. Обертання і перекидання можуть здійснюватися, наприклад, зі швидкістю 1 - 10об/хв протягом приблизно 0,5 - 4 годин. Розглянутий роторно-імерсійний спосіб описаний в патенті США №5332710, наведений тут у якості посилання.

Після цього фіксовані, тобто осаджені сполуки паладію, золота і міді можуть бути відновлені, наприклад, у паровій фазі етиленом, наприклад, в 5%-й суміші з азотом при 150°C протягом 5 годин після першої промивки каталізатора, який містить фіксовані сполуки металів, до повного його звільнення від аніонів, таких, як галід, і просушування, наприклад, при 150°C протягом 1 години. Таке відновлення може бути здійснене також до промивки і просушування в рідинній фазі при кімнатній температурі водним розчином гідрату гідразину, в якому надлишок гідразину, що вище його кількості, яка потребується для відновлення всіх сполук металів на підложниці, складає, наприклад, приблизно від 8:1 до 15:1, з наступними промивкою і просушуванням. Для відновлення фіксованих сполук металів на підложниці можуть бути також застосовані інші відновлювальні агенти та засоби, відомі у даній галузі. Внаслідок відновлення фіксованої сполуки металу, головним чином, утворюється чистий метал, але наявними можуть бути також деяка мала кількість оксиду металу. В тих випадках, коли проводиться більше одного етапу просочування і фіксації, відновлення можна проводити після кожного етапу фіксації або після того, як всі металеві елементи будуть фіксовані на підложниці.

В якості прикладу вищезгаданого загального процесу для фіксації каталітичне активних металевих елементів на підложниці і відновлення нерозчинних у воді сполук металів до бажаної вільної металевої форми може бути застосований спосіб "роздільної фіксації". Згідно з цим способом, в якому використовуються розглянуті вище специфічні процеси, підложницю спочатку просочують водним розчином водорозчинних сполук паладію і міді шляхом попереднього змочування, і потім паладій і мідь фіксують обробкою лужним фіксаційним розчином, використовуючи відомі способи, такі, як попереднє змочування або роторне занурення, кращим з яких є роторне занурення. Далі каталізатор просушують і роздільно просочують розчином розчинної сполуки золота з бажаною кількістю елементного золота для каталізатора, і золото фіксують в лужному фіксаційному розчині шляхом попереднього змочування або роторного занурення, і краще, якщо шляхом попереднього змочування. Якщо золото фіксують шляхом попереднього змочування, то така фіксація може бути поєднана з етапом просочування, шляхом використання одного водного розчину розчинної сполуки золота і лужної сполуки, що фіксує, у кількості з надлишком, необхідним для перетворення всього золота в розчині на фіксовану нерозчинну сполуку золота, наприклад, гідроксид золота. Якщо в якості відновлювального агента застосовується вуглеводень, наприклад, етилен або водень у паровій фазі, то каталізатор з фіксованими сполуками металів промивають до тих пір, поки в ньому не залишиться жодних аніонів, просушують і відновлюють етиленом чи іншим вуглеводнем, як описано вище. Якщо в якості відновлювального агента в рідинній фазі використовується гідразин, то каталізатор з фіксованими сполуками металів оброблюють водним розчином надлишкового гідрату

гідразину до промивки і просушування для відновлення металевих сполук до чистих металів, а потім каталізатор промивають і просушують, як описано вище.

Каталізатор можна виготовити також за "модифікованим роторно-імерсійним" способом, згідно з яким у першому просоченні лише частину золота просочують паладієм та міддю, метали фіксують шляхом реакції з лужною фіксаційною сполукою за роторно-імерсійним способом, фіксовані сполуки металів відновлюють до чистих металів, наприклад, етиленом або гідратом гідразину, а промивку і просушування здійснюють до відновлення етиленом або після відновлення гідратином. Після цього каталізатор просочують залишком золота у формі розчину водорозчинної сполуки золота і знову відновлюють, наприклад, етиленом або гідратином після або до промивки і просушування, як описано вище.

У кращому варіанті каталізатор, який може бути застосований у способі за даним винаходом, містить пористу підложницю, на поверхні пір якої знаходиться осаждена металева мідь в зоні, оточеній осадами каталітично ефективних кількостей металевих паладію і золота, жодний з яких практично не змішується з міддю. Цей каталізатор може бути виготовлений за допомогою різноманітних способів просочування, фіксації і відновлення, як описано вище. Використання такого каталізатора, в якому зона міді оточена паладієм і золотом, і мідь, таким чином, у меншій мірі наражається на вплив навколишніх умов в реакторі, сприяє зменшенню втрат міді, а отже і зменшенню падіння продуктивності виробництва вінілацетату протягом терміну служби каталізатора.

Після того, як каталізатор, що містить паладій, золото і мідь у вільній металевій формі осаждены на матеріал підложниці, виготовлено за будь-яким з вищезгаданих способів, його бажано далі піддати просочуванню розчином ацетату лужного металу, краще, якщо ацетату калію або натрію, і найкраще - ацетату калію. Далі каталізатор просушують так, щоб у завершеному стані він містив, наприклад, приблизно 10 - 70г, краще, якщо 20 - 60г ацетату лужного металу на літр кінцевого каталізатора.

При виробництві вінілацетату у спосіб за даним винаходом над каталізатором пропускають потік газу, який містить етилен, кисень або повітря, оцтову кислоту, безгалогенну сполуку міді і бажано ацетат лужного металу. Безгалогенна сполука міді повинна бути у певній мірі розчинною у воді або оцтовій кислоті, наприклад, принаймні 0,3г/л при 20°C; нею може бути, наприклад, дигідрат ацетату міді, тригідрат або гексагідрат нітрату міді, сульфат міді (безводний або пентагідрат) або формат міді (безводний або пентагідрат) і под., кращим серед яких є дигідрат ацетату міді. Склад потоку газу може варіюватись в широких межах з урахуванням його вибухонебезпечності. Наприклад, молярне співвідношення етилену і кисню може становити приблизно від 80:20 до 98:2, молярне співвідношення оцтової кислоти і етилену може становити приблизно від 100:1 до 1:100, вміст сполуки міді може бути таким, щоб забезпечити приблизно від 10ppb ( $\times 10^{-9}$  частин) до 50ppm ( $\times 10^{-6}$  частин), краще, якщо приблизно від 20ppb до 10ppm елементної міді відносно кількості оцтової кислоти в потоці, що постачається, а вміст ацетату лужного металу, якщо останній використовується, може складати приблизно 2 - 200ppm відносно кількості оцтової кислоти, що використовується. Сполука міді і ацетат лужного металу можуть додаватися у потік, що постачається, шляхом уприскування в нього розчину обох сполук у воді або оцтовій кислоті, або водних розчинів кожної сполуки окремо з кількостями розчинів і рівнями концентрацій в них сполук, достатніми для забезпечення потрібних рівнів доданих міді й ацетату лужного металу для повного або часткового покриття втрат цих компонентів протягом процесу виробництва вінілацетату. В доповнення до вищезазначених активних компонентів потоку, що постачається, такий потік може також містити інертні гази, такі, як азот, двоокис вуглецю і/або насичені вуглеводні. Температури реакції є підвищеними і знаходяться в діапазоні приблизно 150 - 220°C. Тиск процесу може бути у певній мірі знижений, нормальний або підвищений і у кращому варіанті досягати приблизно 20 надлишкових атмосфер (20,3бар).

Наявність міді в каталізаторі у загальному випадку дає підвищену вихідну селективність вінілацетату і продуктивність процесу його вироблення завдяки більш низькій  $\text{CO}_2$ -селективності, ніж з каталізатором, обмеженим до еквівалентних кількостей паладію і золота в якості каталітично активних металів. Проте падіння селективності до вінілацетату і продуктивності процесу внаслідок зростання  $\text{CO}_2$ -селективності через втрату міді в результаті її випаровування під час реакції утворення вінілацетату протягом терміну служби каталізатора має тенденцію до більш високих рівнів, ніж у тому випадку, коли швидкість втрати міді суттєво знижується.

При здійсненні описаного вище способу, за винятком того, що до потоку, що постачається, додається 0,5ppm дигідрату ацетату міді відносно маси оцтової кислоти, вихідна продуктивність вироблення вінілацетату є порівнянною з продуктивністю, яка отримується, коли потік, що постачається, не містить сполуки міді, оскільки початковий склад каталізатора є таким самим. Проте, оскільки процес продовжується набагато вище його стартового рівня, втрата міді є меншою, коли потік, що постачається, містить ацетат міді, оскільки осадження ацетату міді із потоку, що постачається, на частки каталізатора працює на покриття втрат міді внаслідок її випаровування.

Зрозуміло, що хоч у даному описі розглянуто додання мідь-металевого потоку, що постачається, в комбінації з Pd/Au/Cu-каталізатором, працювати з відповідною комбінацією метал-каталізатор будуть також інші потоки, що подаються. Наприклад, поповнювати втрати міді, зумовлені її випаровуванням, буде потік ацетату міді; подібним чином поповнювати калій або кадмій, втрачені в каталізаторі Pd/Au/K або Pd/Au/Cd будуть потоки з ацетатом калію або кадмію відповідно.

## Формула винаходу

1. Спосіб виробництва вінілацетату шляхом реакції етилену, кисню й оцтової кислоти як реагентів,

який відрізняється тим, що включає в себе приведення в контакт цих реагентів і безгалогенної сполуки міді з катализатором, який містить пористу підкладку, на поверхні пор якої осаджені каталітично ефективні кількості металевих паладію, золота і міді.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що згадана сполука міді є розчинною сіллю, яку уприскують у формі водного розчину до потоку, що постачається і містить згадані реагенти.

3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що згаданою сполукою міді є дигідрат ацетату міді.

4. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що згадану сполуку міді додають у кількості, потрібній для забезпечення приблизно від 10 ppb до 50 ppm елементної міді відносно маси оцтової кислоти.

5. Спосіб за п. 4, який відрізняється тим, що згадана кількість сполуки міді забезпечує приблизно від 20 ppb до 10 ppm елементної міді.

6. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що пориста підкладка виконана із кремнезему.

7. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що згаданий катализатор містить приблизно від 0,3 до 5,0 грамів міді на літр катализатора.

8. Спосіб за п. 7, який відрізняється тим, що згадана кількість міді складає приблизно від 0,5 до 3,0 грамів на літр катализатора.

9. Спосіб за п. 7, який відрізняється тим, що згаданий катализатор містить приблизно від 1 до 10 грамів паладію і від 0,5 до 10 грамів золота на літр катализатора, причому кількість золота становить приблизно від 10 до 125%мас. відносно маси паладію.

10. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що згаданий катализатор також містить осад ацетату лужного металу.

11. Спосіб за п. 10, який відрізняється тим, що згаданим ацетатом лужного металу є ацетат калію, наявний в катализаторі у кількості приблизно від 10 до 70 грамів на літр катализатора.

12. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що згаданий катализатор виготовляють шляхом просочування пористої підкладки водним розчином водорозчинних солей паладію і міді, фіксації згаданих паладію і міді у формі нерозчинних у воді сполук шляхом реакції з відповідною лужною сполукою, наступним просочуванням катализатора розчином водорозчинної солі золота, причому кількості елементних паладію, міді і золота в просочувальних розчинах дорівнюють наперед визначеним кількостям металевих паладію, міді і золота, потрібним в катализаторі, фіксації на катализаторі золота в розчині, наявному при останньому просочуванні, шляхом реакції розчиненої водорозчинної солі у такому розчині з відповідною лужною сполукою для осадження нерозчинної у воді сполуки золота, і відновлення до вільної металевої форми нерозчинних у воді сполук паладію, золота і міді, наявних в катализаторі.

13. Спосіб за п. 12, який відрізняється тим, що після відновлення паладію, міді і золота на катализаторі останній просочують розчином ацетату лужного металу.

14. Спосіб за п. 12, який відрізняється тим, що при виготовленні катализатора згаданою водорозчинною сіллю міді є тригідрат нітрату міді або дигідрат хлориду міді, згаданою водорозчинною сіллю паладію є хлорид паладію (II), хлорид натрій-паладію (II), хлорид калій-паладію (II), нітрат паладію (II) або сульфат паладію (II), згаданою водорозчинною сіллю золота є сіль лужного металу хлориду золота (III) або тетрахлорзолото (III) кислота, а згаданою лужною сполукою для фіксації згаданих паладію, міді і золота є гідроксид натрію.

15. Спосіб за п. 10, який відрізняється тим, що згаданим ацетатом лужного металу є ацетат калію.

16. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що катализатор виготовляють шляхом просочування підкладки розчином певної кількості водорозчинних солей паладію і міді, що містять усю кількість елементних паладію і міді, потрібних на кінцевому катализаторі, і певну кількість водорозчинної солі золота, що містить лише частину елементного золота, потрібного на кінцевому катализаторі, фіксації паладію, міді і золота в останньому розчині у формі нерозчинних у воді сполук шляхом обертання і/або перекидання просоченої підкладки, зануреної у розчин відповідної лужної сполуки, відновлення фіксованих паладію, міді і золота до їх вільної металевої форми, просочування катализатора розчином певної кількості водорозчинної солі золота так, щоб загальна кількість елементного золота в катализаторі дорівнювала потрібній його кількості в кінцевому катализаторі, причому згаданий останній розчин також містить певну кількість відповідної лужної сполуки, достатньої для фіксації доданого золота у формі нерозчинної у воді сполуки, відновлення фіксованого доданого золота до вільної металевої форми.

17. Спосіб за п. 16, який відрізняється тим, що після відновлення повністю паладію, міді і золота на катализаторі катализатор просочують розчином ацетату лужного металу.

18. Спосіб за п. 16, який відрізняється тим, що при виготовленні згаданого катализатора згаданою водорозчинною сіллю міді є тригідрат нітрату міді або дигідрат хлориду міді, згаданою водорозчинною сіллю паладію є хлорид паладію (II), хлорид натрій-паладію (II), хлорид калій-паладію (II), нітрат паладію (II) або сульфат паладію (II), згаданою водорозчинною сіллю золота є сіль лужного металу хлориду золота (III) або тетрахлорзолото (III) кислота, а згаданою лужною сполукою для фіксації згаданих паладію, міді і золота є гідроксид натрію.

19. Спосіб за п. 17, який відрізняється тим, що згаданим ацетатом лужного металу є ацетат калію.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2003, N 5, 15.05.2003. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.