

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202192531** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.12.21

(22) Дата подачи заявки
2020.06.19

(51) Int. Cl. **B01J 21/18** (2006.01)
B01J 23/52 (2006.01)
B01J 23/66 (2006.01)
B01J 27/02 (2006.01)
B01J 27/055 (2006.01)
B01J 31/16 (2006.01)
B01J 31/26 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C07C 17/02 (2006.01)
C07C 17/06 (2006.01)
C07C 17/08 (2006.01)

(54) ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

(31) **1908844.2**

(32) **2019.06.20**

(33) **GB**

(86) **PCT/GB2020/051484**

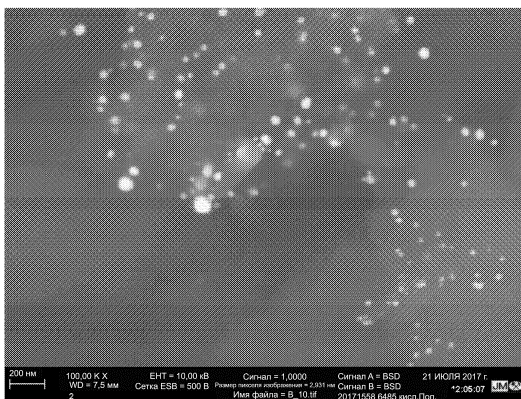
(87) **WO 2020/254817 2020.12.24**

(71) Заявитель:
**ДЖОНСОН МЭТТЕЙ ПАБЛИК
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)**

(72) Изобретатель:
Карти Николас, Джонстон Питер (GB)

(74) Представитель:
**Угрюмов В.М., Лыу Т.Н., Глухарёва
А.О., Гизатуллина Е.М., Гизатуллин
Ш.Ф., Строкова О.В., Христофоров
А.А., Костюшенкова М.Ю., Лебедев
В.В., Пармонова К.В. (RU)**

(57) Настоящее изобретение относится к усовершенствованиям известных золотосодержащих катализаторов. В частности, настоящее изобретение относится к повышению стабильности и/или ингибированию деактивации золотосодержащих катализаторов посредством добавления неорганического оксида, гидроксида, оксосоли или оксикислоты. Также описан способ получения указанного катализатора наиболее подходящим образом с использованием способа пропитки. Такие катализаторы используют для производства винилхлоридного мономера.



A1

202192531

202192531

A1

ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

Область применения изобретения

Настоящее изобретение относится к получению улучшенного золотосодержащего катализатора и способу его получения. В частности, но не исключительно, настоящее изобретение относится к повышению стабильности и/или ингибированию деактивации золотосодержащих катализаторов посредством добавления добавки, выбранной из неорганического оксида, гидроксида, оксосоли или оксикислоты, и к способам их получения, а также к их применению при производстве винилхлоридного мономера (VCM).

Предпосылки создания изобретения

Известные коммерческие способы производства винилхлоридного мономера (VCM) могут комбинировать этилен, хлороводород (HCl) и кислород в присутствии хлорида меди с образованием этилендихлорида, который разлагается при высокой температуре с образованием VCM и HCl. В альтернативном коммерческом способе этин (ацетилен) из карбида взаимодействует с HCl над катализатором на основе ртути. Этот способ является предпочтительным в тех случаях, когда существует доступ к дешевому этину с использованием карбида из богатых углем ресурсов. Используемый в этом способе катализатор ртути, обычно 8–10% хлорида ртути на активированном угле, является высокотоксичным. Такая токсичность создает проблемы, возникающие при обращении с катализатором во время его производства, а также во время загрузки катализатора и удаления катализатора после производственной кампании. Производственная кампания обычно имеет шестимесячную продолжительность. Деактивация ртутного катализатора и потеря HgCl_2 в результате сублимации или улетучивания из используемого реактора могут приводить к значительным проблемам. Способ с этином при использовании катализатора на основе ртути требует меньших капитальных затрат, чем способ с этиленом. Если нелетучим и менее токсичным катализатором удастся заменить катализатор ртути без необходимости значительных изменений установок в существующих конструкциях установок, это будет существенным преимуществом.

В WO2013/008004, идея которого полностью включена в настоящий документ путем ссылки, описан катализатор с повышенной токсичностью по сравнению с более ранними катализаторами VCM, которые можно использовать в катализируемом способе производства VCM из этина. Однако коммерческое потребление такого катализатора было затруднено из-за стоимости золота, необходимого для производства активного

катализатора. Использование относительно низких уровней содержания золота (во избежание высоких производственных затрат) пагубно отражается на стабильности катализатора, и каталитическая активность снижается. Более того, было обнаружено, что при производстве таких золотосодержащих катализаторов обычно образуются наночастицы золота, способные приводить, в свою очередь, к образованию углеродных нанотрубок во время использования катализатора, что впоследствии приводит к пылению этого катализатора, сопровождаемому потерей золота и деактивацией катализатора. Таким образом, существует потребность в получении золотосодержащих катализаторов с относительно более низкими уровнями содержания дорогостоящего золотого активного материала, но которые не демонстрируют нежелательного снижения стабильности, активности или селективности катализатора и предпочтительно в которых образование наночастиц золота снижено или пренебрежимо мало во избежание образования углеродных нанотрубок в процессе применения.

Предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения направлены на преодоление одного или более из вышеуказанных недостатков предшествующего уровня техники. В частности, предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения направлены на получение улучшенных золотосодержащих катализаторов посредством добавления неорганического оксида, гидроксида, оксоли или оксикислоты и в настоящем документе описаны способы производства такого улучшенного катализатора и его применение в химическом процессе производства винилхлоридного мономера (VCM) из ацетилена.

Изложение сущности изобретения

В соответствии с первым аспектом изобретения предложен катализатор, содержащий:

комплекс золота с серосодержащим лигандом; и
добавку, выбранную из группы, состоящей из: неорганического оксида, гидроксида, оксоли или оксикислоты;
на носителе.

В соответствии со вторым аспектом изобретения предложен способ производства указанного катализатора, в котором

- i) получают раствор золота,
- ii) получают раствор серосодержащего лиганда,
- iii) получают раствор добавки или ее предшественника,
- iv) раствор золота смешивают с раствором серосодержащего лиганда для получения раствора для пропитки с комплексом золота, и

v–i) носитель катализатора пропитывают раствором для пропитки с комплексом золота с последующей сушкой пропитанного носителя, а затем пропитывают раствором, полученным на стадии (iii), с последующей сушкой пропитанного носителя, или

v–ii) носитель катализатора пропитывают раствором, полученным на стадии (iii), после чего пропитанный носитель высушивают, затем пропитывают раствором для пропитки с комплексом золота, после чего пропитанный носитель высушивают.

В соответствии с третьим аспектом изобретения предложен альтернативный способ производства указанного катализатора, отличающийся тем, что

i) получают раствор для пропитки, содержащий комплекс золота и добавку или ее предшественник;

ii) носитель катализатора пропитывают раствором, полученным на стадии (i), для получения пропитанного носителя, после чего пропитанный носитель высушивают.

В соответствии с четвертым аспектом изобретения предложен способ гидрохлорирования алкина, включающий взаимодействие указанного алкина с HCl в присутствии катализатора в соответствии с первым аспектом изобретения.

Если не указано иное, все % относятся к процентному содержанию по массе от общей массы катализатора.

Подробное описание

Катализатор

В катализаторе по настоящему изобретению активные каталитические компоненты содержат золото (Au) в положительной степени окисления, предпочтительно в форме Au^{3+} и Au^{1+} , хотя некоторое количество присутствующего золота может находиться в форме металлического золота (Au^0). В некоторых вариантах осуществления изобретения катализаторы можно рассматривать как содержащие частицы золота, имеющие сердцевину, содержащую металлическое золото, и оболочку или поверхностный слой, содержащий формы золота с более высокой степенью окисления, включая Au^{3+} . Оболочка не обязательно должна быть сплошной, но предпочтительно, чтобы вся или по существу вся открытая поверхность частицы имела поверхностные формы золота с более высокой степенью окисления; например, если металлическое золото частично окружено носителем, «оболочка» может проходить только над открытой поверхностью частицы. Au^{3+} не обязательно должны быть единственными формами золота с более высокой степенью окисления, присутствующими в оболочке, и, например, Au^{1+} также могут присутствовать. Такие формы с более высокой степенью окисления могут быть стабилизированы галогенидом, например, в катализаторах предшествующего уровня техники. На предшествующем уровне техники широко распространено мнение, что

формы золота с более высокой степенью окисления представляют собой активные формы для катализирования реакции ацетилена с HCl . Предполагается, что в катализаторах настоящего изобретения золото стабилизируется в более высокой степени окисления за счет комплексообразования с серосодержащими лигандами. Сердцевина частиц, как правило, содержит металлическое золото (Au^0), но в сердцевине также могут присутствовать альтернативные формы золота.

Используемый в настоящем документе термин «добавка» означает неорганический оксид, гидроксид, оксосоли или оксикислоту. В настоящем документе термин «неорганический» означает не содержащий углерод. Используемый в настоящем документе термин «предшественник добавки» означает материал, который может быть преобразован в неорганический оксид, гидроксид, оксосоли или оксикислоту, как правило, после гидролиза и/или сушки. Предшественники добавки могут содержать или не содержать углерод.

Как будет дополнительно описано ниже, в способах настоящего изобретения катализатор получают посредством пропитки носителя катализатора добавкой или предшественником добавки. Без ограничений, накладываемых какой-либо теорией, считается, что добавка или предшественник добавки образует по меньшей мере частичный слой вокруг частиц золота. После гидролиза и/или сушки в результате образуется, как правило, слой неорганического оксида вокруг частиц комплекса золота, хотя этот слой может включать в себя один или более из неорганического оксида, гидроксида, оксосоли или оксикислоты в зависимости от способа получения. Считается, что наличие этого слоя предотвращает деактивацию частиц золота.

Соответственно, катализатор содержит от 10 до 0,01% добавки, предпочтительно от 10 до 0,1% добавки, предпочтительно от 5 до 0,1%, более предпочтительно от 3 до 0,5%. Низкие уровни добавки являются предпочтительными во избежание отрицательного влияния уровня добавки на активность катализатора, однако для обеспечения повышения стабильности катализатора должно присутствовать достаточное количество добавки. Было обнаружено, что наилучший баланс по этим двум требованиям обеспечивает уровень от 5 до 0,1%, хотя разные количества добавки могут быть предпочтительными в зависимости от выбранной соли или кислоты и индивидуальных рабочих параметров любого способа, в котором используют катализатор. Добавка может включать в себя смесь одного или более из неорганического оксида, гидроксида, оксосоли или оксикислоты.

В настоящем документе оксосоли представляет собой соль, содержащую анион формулы $[\text{M}_x\text{O}_y]^{z-}$, где M представляет собой элемент, отличный от углерода или кислорода. Примеры включают метасиликат $[\text{SiO}_3]^{2-}$, ортосиликат $[\text{SiO}_4]^{4-}$, тетраборат

$[B_4O_7]^{2-}$ и фосфат $[PO_4]^{3-}$. Оксикислота представляет собой соответствующую протонированную форму, например $[PO_4]^{3-}$ и H_3PO_4 , которые в некоторых случаях могут деполимеризоваться, например $[B_4O_7]^{2-}$ и $B(OH)_3$. Предпочтительные элементы М включают в себя Zr, Ce, La, Y, Ti, Bi, Zn, Al, V, Cr, Mn, Mo, W, Re, B, N, Si, P, S, Ge, As, Se, Sn, Sb, Te, Cl, Br и I. Более предпочтительные элементы М включают в себя Zr, Ce, La, B, Si, P и S.

В предпочтительных вариантах осуществления добавка представляет собой:

(i) оксид или гидроксид металлического, металлоидного или неметаллического элемента; или

(ii) оксосоль или оксикислоту металлоидного или неметаллического элемента.

В настоящем документе металлоидный элемент выбран из B, Si, Ge, As, Sb и Te; предпочтительными металлоидами являются B и Si, в особенности Si. Предпочтительными неметаллами являются S и P, в особенности P.

В предпочтительном варианте осуществления добавка представляет собой оксид, гидроксид, оксосоль или оксикислоту бора, кремния, серы или фосфора, более предпочтительно бора, кремния или фосфора, более предпочтительно бора или кремния. Типичное содержание бора, кремния, серы или фосфора будет составлять 0,01–10% масс., например 0,1–10% масс., например 0,5–10% масс. или 0,5–5% масс. в расчете на общую массу катализатора. Содержание этих элементов можно измерять с помощью методик, известных специалистам в данной области, таких как методики с индуктивно-связанной плазмой (ICP), которые включают в себя масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) и оптико-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES).

В предпочтительном варианте осуществления добавка представляет собой оксид, гидроксид, оксосоль или оксикислоту кремния. Катализатор может включать в себя одну или несколько разновидностей кремния, например диоксид кремния, силикаты, метасиликаты и т.п. Типичное содержание кремния составляет 0,01–10% масс., например 0,1–10% масс., например 0,5–10% масс. или 0,5–5% масс. в расчете на общую массу катализатора. Содержание кремния можно измерять с помощью методик, известных специалистам в данной области, таких как методики с индуктивно-связанной плазмой (ICP), которые включают в себя ICP-MS, ICP-AES и ICP-OES.

Преимущественно добавка должна представлять собой стабильный, относительно трудно- или невозстанавливающий/окисляющий оксид, гидроксид, оксосоли или оксикислоты металлоидных или неметаллических элементов. В некоторых вариантах

осуществления добавка или предшественник добавки представляет собой соль щелочного, щелочноземельного или редкоземельного металла. Предпочтительные противоионы включают в себя аммоний или щелочные металлы, например силикат аммония, борат аммония, сульфат аммония, фосфат аммония, силикат натрия, борат натрия, сульфат натрия или фосфат натрия.

Особенно подходящими неорганическими оксикислотами являются борные кислоты, фосфорная кислота, кремниевые кислоты или серная кислота. Борная кислота (B(OH)_3) является особенно предпочтительной борсодержащей оксикислотой.

Более конкретно, было обнаружено, что особенно подходящими являются следующие добавки: пентагидрат метасиликата натрия, тетраборат натрия, борная кислота и ортофосфат тринатрия. В частности, добавка предпочтительно представляет собой соль силиката натрия и наиболее предпочтительно представляет собой пентагидрат метасиликата натрия.

В некоторых вариантах осуществления добавка может представлять собой продукт, полученный из предшественника добавки, который образует невосстанавливаемый неорганический оксид при превращении (как правило, посредством термического или химического разложения и подходящего гидролиза) после осаждения на носитель катализатора; предпочтительные неорганические оксиды, которые могут быть образованы таким образом, включают в себя SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , их субоксиды или их смеси. Предшественник добавки может быть неорганическим или органическим. Подходящие неорганические и органические предшественники будут понятны специалисту в данной области и включают в себя алкоксиды вышеупомянутых элементов, например тетраэтилортосиликат (TEOS), изопропоксид титана и т.п. Альтернативные предшественники включают в себя соли металлов, такие как хлориды металлов или нитраты металлов, которые превращают посредством гидролиза в соответствующие гидроксиды и оксиды.

Как правило, катализатор содержит менее 1% золота. Катализатор предпочтительно содержит менее 0,5% золота. Катализатор предпочтительно содержит менее 0,1% золота. Более предпочтительно катализатор содержит не более 0,075% золота, и наиболее предпочтительно катализатор содержит не более 0,05% золота. В некоторых применениях катализатор может содержать не более 0,025% золота без потери коммерчески приемлемой каталитической активности. При уровнях содержания золота менее 0,1% масс. катализатора катализаторы можно считать катализаторами с низким содержанием золота и атипичными. Использование более низких уровней содержания золота является привлекательным ввиду соответствующего снижения стоимости

производства катализатора, поскольку обычно золото будет наиболее дорогостоящим компонентом катализатора. Однако до сих пор возможность использовать эти относительно низкие уровни содержания золота (особенно при уровнях содержания не более 0,05%) ограничена из-за потери стабильности каталитического продукта, приводящей к неприемлемо низким уровням каталитической активности, что наблюдается как неприемлемо низкие уровни конверсии продукта. Включение добавки в катализатор позволило преодолеть недостатки, связанные с использованием относительно низких уровней содержания золота (не более 0,05%). Неожиданно было обнаружено, что добавление добавки в золотосодержащие катализаторы настоящего изобретения является преимущественным.

В дополнительном или альтернативном варианте осуществления даже в катализаторах с низким содержанием золота, имеющих относительно высокие уровни содержания золота (т.е. более 0,05%), наблюдаются улучшения свойств катализатора. Более конкретно, формирование нанотрубок было преимущественно ингибировано. Таким образом, добавление добавки в золотосодержащие катализаторы, имеющие относительно высокие уровни содержания золота (т.е. более 0,05%), дает удивительные преимущества. Образование нанотрубок приводит к деактивации катализатора, и в связи с этим было обнаружено, что добавление добавки ингибирует деактивацию золотосодержащих катализаторов. Процесс деактивации катализатора через образование нанотрубок происходит в основном за счет восстановления окисленного золота в катализаторе и роста частиц золота с образованием относительно больших (> 200 нм) наночастиц золота. При этом считается, что наночастицы также могут выступать в качестве ядер для образования углеродных нанотрубок. Образование нанотрубок проявляется в виде желтого легко превращающегося в порошок отложения на гранулах катализатора, что приводит к образованию пыли и потере золота, содержащегося в этом порошке, вызывая деактивацию катализатора.

Без ограничений, накладываемых какой-либо теорией, существует возможность того, что вокруг частиц золота образуется тонкая пленка из добавки или предшественника добавки, препятствующая спеканию и образованию ядер для нанотрубок. Предшественник добавки может подвергаться гидролизу или частичному гидролизу с образованием соответствующего невосстанавливаемого оксида или субоксида вокруг частиц золота; это может предотвращать миграцию и спекание частиц золота катализатора после/во время использования или выступать в качестве барьера между углеродным носителем и частицей металла.

Принимая во внимание вышеуказанные абзацы, специалисту в данной области

будет понятно, что преимущества включения добавки в золотосодержащий катализатор в соответствии с настоящим изобретением являются двойными: во-первых, улучшается стабильность катализаторов с низким содержанием золота (до 0,05%) и потеря активности пренебрежимо мала, и, во-вторых, ингибирование деактивации золотосодержащих катализаторов по существу достигается посредством ограничения образования нанотрубок на поверхности катализатора.

Для получения катализатора по настоящему изобретению можно использовать любой известный носитель катализатора. Можно использовать типичные носители на основе оксидов металлов, такие как оксид алюминия, диоксид кремния, цеолит, алюмосиликат, диоксид титана или диоксид циркония и их композиты.

Наиболее предпочтительно носитель катализатора изготавливают из углерода, включая углеродные носители, полученные из природных источников (торфа, древесины, графитового угля и т.п. или их комбинаций) или синтетических углеродов. Углерод предпочтительно представляет собой активированный уголь, активированный, например, паром, кислотой или иным образом химически активированный. Предпочтительные углеродные носители включают в себя активированный уголь с большой площадью поверхности, предпочтительно с площадью поверхности более 800 м²/г, например углеродный экструдат с площадью поверхности 1300 м²/г. Углеродные экструдаты доступны в продаже в виде сортов «высокой чистоты» или «сверхвысокой чистоты», и такие сорта, как правило, промывают кислотой для удаления примесей. В качестве носителя катализатора также можно использовать комбинацию оксида металла и углерода.

Носитель катализатора может иметь форму порошков, гранул или частиц, отформованных в различных формах («формованные элементы»). Предпочтительные формованные элементы включают в себя сферы, таблетки, цилиндры, многодольчатые цилиндры, кольца, минилиты и т.п. или массивный каталитический блок, такой как монолит. В альтернативном варианте осуществления катализатор в форме порошка может быть включен в состав покрытия и нанесен на стенку реактора или формованный субстрат, такой как монолит. Одна предпочтительная форма носителя катализатора содержит множество формованных элементов в виде цилиндров, сфер или дольчатых цилиндров, каждый из которых имеет диаметр 0,1–10 мм или, более предпочтительно, диаметр в диапазоне 1–3 мм. В случае формы поперечного сечения, имеющей неравномерный диаметр, такой как дольчатый цилиндр, диаметр представляет собой средний диаметр. Такие формы носителя катализатора доступны в продаже и могут быть изготовлены посредством экструзии, таблетирования или другими способами.

Сера может присутствовать в катализаторе в форме соединения серы, содержащего серу в восстановленном или окисленном состоянии или комбинации восстановленных и окисленных состояний, например, как в тиосульфат-ионе. Более конкретно, сера присутствует в серосодержащем соединении, которое представляет собой лиганд, способный образовывать комплекс с частицами золота, или которое образует комплекс с частицами золота. Более предпочтительно серосодержащий лиганд способен стабилизировать золото в положительной степени окисления. Подходящие серосодержащие лиганды представляют собой окисляющие лиганды, в частности лиганды, являющиеся донорами кислорода, содержащие серу в положительной степени окисления, или лиганды, являющиеся донорами серы. Предпочтительные серосодержащие соединения включают в себя сульфаты, сульфонаты, тиосульфаты, тиоцианаты, тиомочевины, тиолы и тионилхлорид. Предпочтительные тиомочевины включают в себя саму тиомочевину или замещенные тиомочевины. Предпочтительные тиолы включают в себя тиопропионовую кислоту и тиомаловую кислоту.

В предпочтительном варианте осуществления серосодержащее соединение представляет собой лиганд, способный образовывать комплекс с частицами золота через атом серы или образующий комплекс с соединениями золота через атом серы. В этом варианте осуществления лиганд включает в себя один или более атомов серы, по меньшей мере один из которых является донором серы. Предпочтительные лиганды, являющиеся донорами серы, включают в себя тиосульфаты, тиоцианаты, тиомочевины, тиолы и тионилхлорид. Предпочтительные тиомочевины включают в себя саму тиомочевину или замещенные тиомочевины. Предпочтительные тиолы включают в себя тиопропионовую кислоту и тиомаловую кислоту.

Количество серы в свежем катализаторе предпочтительно находится в диапазоне от около 0,005–15% масс., более предпочтительно от 0,03 до 7% масс. в сухом катализаторе, в частности до около 5% масс. В одном варианте осуществления изобретения, в котором комплекс золота представляет собой комплекс золото-тиосульфат, молярное соотношение S и Au в комплексе предпочтительно находится в диапазоне от около 3 : 1 до около 8 : 1. В таком варианте осуществления с содержанием предпочтительного количества золота количество серы в катализаторе может находиться в диапазоне 0,03–1,50% масс. Некоторое количество серы, происходящей из источников, отличных от S-содержащего комплекса, также может присутствовать в катализаторе, например включено в материал носителя.

Катализатор может дополнительно содержать металл, отличный от золота, или любой металл, образующий соединение носителя. Известные промоторы для применения

с золотыми катализаторами, используемыми для реакций гидрохлорирования, включают в себя соединения кобальта, меди или лантана, и такие металлы могут присутствовать в катализаторах по настоящему изобретению или в катализаторах, используемых в способе настоящего изобретения. Металлы группы 1 и группы 2 также можно преимущественно включать в состав катализаторов по настоящему изобретению. Таким образом, катализатор может содержать в дополнение к золоту металл или соединение металла, выбранного из группы, состоящей из кобальта, меди, лантана, церия, лития, натрия, калия, рубидия, цезия, магния, кальция, стронция и бария. Дополнительный металл может присутствовать в качестве промотора или может выполнять другую функцию в катализаторе или при его получении. Например, считается, что некоторые металлы, такие как кальций, ингибируют образование углеродных отложений на катализаторах и, следовательно, могут применяться для содействия поддержанию активности катализатора в течение некоторого периода времени. Таким образом, даже если присутствие металла не повышает активность катализатора в краткосрочной перспективе, его можно рассматривать как промотор, если он снижает склонность катализатора к деактивации во время его применения в реакции или оказывает другое благоприятное влияние на практическое применение катализатора.

Производство катализаторов

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения предложен способ производства катализатора в соответствии с первым аспектом изобретения, в котором

- i) получают раствор золота,
- ii) получают раствор серосодержащего лиганда,
- iii) получают раствор добавки или ее предшественника,
- iv) раствор золота смешивают с раствором серосодержащего лиганда для получения раствора для пропитки с комплексом золота, и

v-i) носитель катализатора пропитывают раствором для пропитки с комплексом золота с последующей сушкой пропитанного носителя, а затем пропитывают раствором, полученным на стадии (iii), с последующей сушкой пропитанного носителя, или

v-ii) носитель катализатора пропитывают раствором, полученным на стадии (iii), после чего высушивают, затем пропитывают раствором для пропитки с комплексом золота, после чего пропитанный носитель высушивают.

Как правило, предпочтительно соблюдать порядок пропитки, предусмотренный на стадии v-i).

В соответствии с третьим аспектом изобретения предложен альтернативный способ производства катализатора в соответствии с первым аспектом изобретения, в котором

i) получают раствор для пропитки, содержащий комплекс золота и добавку или ее предшественник;

ii) носитель катализатора пропитывают раствором, полученным на стадии (i), для получения пропитанного носителя, после чего пропитанный носитель высушивают.

Такой альтернативный способ является предпочтительным, поскольку требует только одной стадии пропитки и сушки, что обеспечивает более простой и менее дорогостоящий способ получения катализатора.

В предпочтительном варианте осуществления в соответствии с третьим аспектом изобретения

i) получают раствор золота,

ii) получают раствор серосодержащего лиганда,

iii) добавку или ее предшественник добавляют либо к раствору золота, либо к раствору серосодержащего лиганда перед стадией iv),

iv) раствор золота смешивают с раствором серосодержащего лиганда, причем раствор золота или серосодержащего лиганда также содержит добавку или ее предшественник, для получения раствора для пропитки,

v) носитель катализатора пропитывают раствором для пропитки, после чего пропитанный носитель высушивают.

Как предусмотрено способом в соответствии с третьим аспектом изобретения, добавку или предшественник добавки можно добавлять либо к раствору золота, либо к раствору серосодержащего лиганда. Добавку или предшественник добавки предпочтительно добавляют к раствору серосодержащего лиганда, если это может привести к выпадению золота из раствора при добавлении в золотосодержащий раствор, и в альтернативном варианте осуществления добавку или предшественник добавки добавляют в золотосодержащий раствор, если они могут вызывать неблагоприятные реакции с лигандом при введении в содержащий лиганд раствор.

В некоторых вариантах осуществления предпочтительно, чтобы pH раствора золота (до образования комплекса золота) не был ни слишком сильно кислым, ни слишком сильно щелочным. В сильноокислых средах некоторые серосодержащие лиганды нестабильны, что отрицательно сказывается на образовании комплекса золота и приводит к нежелательным примесям в растворе для пропитки. Например, известно, что тиосульфат образует тетрационат-ион ($[S_4O_6]^{2-}$) в кислой среде. В сильнощелочных средах раствор золота может образовывать коллоид, который также отрицательно влияет на образование комплекса золота. Предпочтительным диапазоном pH для раствора золота является pH 5–8, предпочтительно pH 5,5–7,5. В предпочтительном варианте осуществления раствор

золота получают посредством регулирования водного раствора HAuCl_4 с использованием основания, такого как NaOH или KOH .

В соответствии с дополнительным и альтернативным вариантом осуществления настоящего изобретения предложен способ производства указанного катализатора, в котором стадию пропитки носителя катализатора добавкой осуществляют посредством получения предшественника добавки и превращения предшественника в неорганический оксид, гидроксид, оксосоли или оксикислоту, в результате чего носитель катализатора пропитывается желательной добавкой, после чего при необходимости можно выполнять сушку. В этом случае носитель катализатора пропитается предшественником добавки, а затем предшественник будет преобразован в добавку предпочтительно посредством термического или химического разложения. Это приведет к тому, что носитель катализатора пропитается выбранной добавкой.

В способе в соответствии со вторым аспектом изобретения, включающем последовательные пропитки комплексом золота и вслед за ним предшественником добавки, на первой стадии пропитки иногда предпочтительно использовать сильно щелочной раствор комплекса золота, если предшественник добавки устойчив к гидролизу в нейтральных или умеренно щелочных средах. В данном варианте осуществления pH раствора для пропитки, содержащего комплекс золота, предпочтительно составляет 9 или выше, предпочтительно 10 или выше, более предпочтительно 11 или выше. Соответствующее значение pH можно получить посредством добавления основания, такого как NaOH или KOH , после образования комплекса золота. Без ограничений, накладываемых какой-либо теорией, считается, что щелочной раствор комплекса золота, применяемый для пропитки носителя катализатора, подщелачивает носитель и, таким образом, предварительно кондиционирует носитель для гидролиза предшественника добавки на последующей стадии пропитки. Это особенно предпочтительно, когда гидролиз предшественника необходим для образования соответствующего оксида, например в случае, когда неорганический предшественник представляет собой нитрат или хлорид металла.

Катализаторы можно получать с использованием различных способов получения катализаторов, известных по существу в данной области техники, например посредством пропитки, предпочтительно с использованием методов пропитки по влагоемкости или методов напыления/осаждения. В способах производства катализатора в соответствии с изобретением катализатор предпочтительно изготавливают посредством пропитки носителя раствором комплекса золота с серосодержащим лигандом для образования комплекса золота в комбинации с добавкой или предшественником добавки.

Предпочтительные комплексы золота растворимы в легкодоступных растворителях, которые создают незначительные опасности для окружающей среды. Предпочтительным растворителем является органический растворитель, вода или их смесь. Растворитель предпочтительно представляет собой воду. Предпочтительные растворы для пропитки включают в себя водные растворы сульфатов золота, сульфонов, тиосульфатов, тиоцианатов, тиомочевины, тионилхлорида, тиопропионовой кислоты и тиомаловой кислоты.

В одном предпочтительном варианте осуществления способ настоящего изобретения включает пропитку углеродного носителя в виде частиц водным раствором, содержащим комплекс, включающий в себя соединение золота и соединение, содержащее тиосульфат-ион, с добавкой или предшественником добавки, с последующим отделением при необходимости избытка раствора и затем сушкой пропитанного материала.

Предпочтительно, чтобы пропитку проводили по влагоемкости или по протоколу «заполнения пор», в котором количество используемого раствора рассчитывают так, чтобы он только заполнил поры носителя. Соответственно, соединение золота и соединение, содержащее тиосульфат-ион, вместе образуют золото-тиосульфатный комплекс, а добавка оказывает стабилизирующее действие на образованный золотосодержащий комплекс. Как правило, при использовании метода пропитки по влагоемкости объем используемого для пропитки раствора составляет $100\% \pm$ до около 20% от измеренного (или рассчитанного) объема пор носителя. Носитель, как правило, смешивают с раствором для пропитки посредством вращения в барабане, либо раствор для пропитки можно добавлять, например по каплям или посредством распыления, к перемешиваемому слою носителя в течение определенного периода времени. В альтернативном варианте осуществления носитель катализатора можно пропитывать раствором для пропитки, содержащим комплекс золота и добавку или предшественник добавки, с использованием избыточного объема раствора для пропитки таким образом, чтобы золото и/или серосодержащее соединение осаждались на носителе катализатора за счет абсорбции или в ходе реакций ионного обмена. Специалист в области производства катализатора осведомлен о таких способах получения катализаторов посредством пропитки материалов носителя раствором соединений активных металлов.

Количество золота, серы и добавки или предшественника добавки в растворе для пропитки рассчитывают для обеспечения требуемого количества золота, серы и добавки в готовом катализаторе.

Раствор для пропитки, содержащий комплекс золота, может включать в себя дополнительное соединение металла, например включая соединение металла, выбранного

из группы, состоящей из кобальта, меди, лантана, церия, лития, натрия, калия, рубидия, цезия, магния, кальция, стронция и бария. В альтернативном варианте осуществления дополнительный металл при наличии можно добавлять к катализатору на отдельной стадии, например посредством пропитки золотосодержащей частицы катализатора раствором соединения дополнительного металла или посредством пропитки материала носителя таким раствором до добавления к катализатору раствора, содержащего комплекс золота.

В альтернативном, хотя и менее предпочтительном способе производства катализатор можно получать известными способами твердотельного технологического процесса, например посредством смешивания сухого носителя, золота, лиганда и компонентов добавки или предшественника добавки. В этом случае комплекс лиганд-золото можно предварительно формировать на начальной стадии. Измельчение в шаровой мельнице является особенно подходящим способом твердотельного технологического процесса, однако более равномерное нанесение активных компонентов на носитель катализатора можно обеспечивать с помощью способов пропитки носителя, описанных в настоящем документе.

Как указано выше, носитель катализатора предпочтительно представляет собой углерод, и его можно подвергать промывке кислотой, предпочтительно с использованием соляной кислоты, азотной кислоты, фосфорной кислоты или серной кислоты, которую предпочтительно можно проводить до пропитки раствором для пропитки, содержащим комплекс золота. Этого можно добиться, например, посредством диспергирования углерода в соляной кислоте, необязательно нагревания, возможно, до кипения, слива, промывки дистиллированной или деионизированной водой и сушки на воздухе. В качестве альтернативы использованию процедуры промывки кислотой при получении катализатора можно получить предварительно обработанный или промытый кислотой носитель от производителя углеродных носителей в качестве коммерческого материала, если желательно использовать промытую кислотой форму углеродного носителя.

Катализатору необязательно может потребоваться стадия активации перед использованием в химическом способе. В таких случаях может быть более правильным рассматривать высушенный пропитанный носитель катализатора в качестве предшественника катализатора, но для простоты в настоящем документе такие материалы рассматриваются как катализаторы, независимо от того, требуют они активации (или предварительной активации) для достижения полной каталитической активности или нет.

Применение катализатора

Предполагается, что катализаторы настоящего изобретения будут полезны в любом

химическом способе, для которого известно, что золотосодержащие катализаторы найдут практическое применение. В то же время предпочтительный химический способ настоящего изобретения предусматривает способ получения винилхлорида (также называемого винилхлоридным мономером или VCM) посредством гидрохлорирования ацетилена, включающий взаимодействие ацетилена с хлоридом водорода (HCl) в присутствии катализатора, содержащего комплекс золота с серосодержащим лигандом и добавкой на носителе. Катализатор предпочтительно представляет собой катализатор в соответствии с изобретением и/или полученный с использованием способа настоящего изобретения. Способ осуществляют при повышенной температуре, обычно от около 100°C до 250°C, более предпочтительно < 200°C. HCl и ацетилен предпочтительно предварительно смешивают, а также предпочтительно предварительно нагревают до температуры реакции. Обычно HCl присутствует в количестве, превышающем требуемое для стехиометрической реакции. Катализатор может присутствовать в реакторе в виде неподвижного слоя частиц катализатора, расположенных таким образом, что подаваемые газы проходят над слоем катализатора или через него. Можно использовать альтернативные конструкции реакторов, включая конструкции с псевдоожиженными слоями или другими подвижными слоями. В альтернативном варианте осуществления катализатор может быть получен в форме монолита или нанесен на стенку сосуда реактора. Слой катализатора может быть снабжен средством регулирования температуры во избежание перегрева вследствие экзотермической реакции или для повышения температуры при необходимости. Может оказаться предпочтительным обрабатывать катализатор HCl перед применением в способе. Эту обработку, как правило, выполняют посредством пропускания HCl через катализатор в течение по меньшей мере часа при температуре по меньшей мере 50°C, более конкретно > 100°C. Такая предварительная обработка может происходить в реакторе при работе с потоком HCl без ацетилена при подходящей температуре.

Следует понимать, что элементы, описанные применительно к одному аспекту изобретения, в равной степени применимы и к другому аспекту изобретения. Например, признаки, описанные в отношении катализатора по настоящему изобретению, могут быть в равной степени применимы к катализатору, полученному способом производства по настоящему изобретению, и наоборот.

Далее изобретение будет описано в следующих примерах со ссылкой на прилагаемые графические материалы, в которых:

на фиг. 1 представлено SEM-изображение свежей необработанной поверхности катализатора, содержащего 0,1% золота;

на фиг. 2 представлено SEM-изображение свежей обработанной 1%-й борной кислотой поверхности катализатора, содержащего 0,1% золота;

на фиг. 3 представлено SEM-изображение образования нанотрубок на использованной необработанной поверхности катализатора, содержащего 0,1% золота;

на фиг. 4 представлено SEM-изображение использованного обработанного 1%-й борной кислотой катализатора, содержащего 0,1% золота, без образования нанотрубок;

на фиг. 5 показаны относительные показатели конверсии в VCM, полученные для необработанных катализаторов с содержанием золота 0,1 и 0,05%, по сравнению с обработанным катализатором, содержащим 0,05% золота, с добавкой силиката натрия;

на фиг. 6 показано значительное увеличение конверсии в VCM, полученное с помощью катализатора, содержащего 0,05% золота, при добавлении силикатной соли, по сравнению с золотосодержащим катализатором в отсутствие такой силикатной соли.

Примеры

Пример 1 (сравнительный). Получение тиосульфатного катализатора с 0,1% Au в соответствии с предшествующим уровнем техники.

0,142 г раствора HAuCl_4 , содержащего 41% Au, разводили в 24 мл воды. Отдельно растворяли 0,186 г безводного тиосульфата натрия в 24 мл воды. Затем золотосодержащий раствор добавляли при перемешивании к раствору тиосульфата с получением бледно-желтого смешанного раствора готового комплекса золота. 4,8 мл этого раствора комплекса золота затем добавляли при перемешивании к 5,8 г коммерчески доступных гранул активированного угля. Углерод абсорбировал всю жидкость в течение примерно 5 минут. После оставления продукта для сушки на воздухе в течение около одного часа материал затем высушивали при 120°C в течение ночи с получением катализатора, содержащего приблизительно 0,1% Au. На фиг. 1 представлено SEM-изображение этого свежеприготовленного необработанного катализатора.

Пример 2. Испытание на образование углеродных нанотрубок.

5 г катализатора, полученного, как описано в примере 1, загружали в трубку из нержавеющей стали диаметром 2 см и сформированный слой на обоих концах защищали насадкой из кварцевой ваты. Затем трубку помещали в трубчатую печь. Смесь HCl и C_2H_2 (молярное соотношение 1,2 : 1) пропускали через катализатор со скоростью потока 240 мл/мин при температуре 220°C . Начальная конверсия в VCM составляла около 90%, падая до 65% через 48 часов. Через 48 часов катализатор продували азотом, охлаждали, а затем извлекали из печи. Оптическое исследование показало наличие углеродных нанотрубок на угольных гранулах. Степень образования нанотрубок оценивали следующим образом: 0 =

нанотрубки отсутствуют; 1 = нанотрубки присутствуют на некоторых частицах; 2 = нанотрубки присутствуют на многих частицах; 3 = нанотрубки присутствуют на большинстве частиц.

SEM-исследование показало, что покрытие состоит из массы углеродных нанотрубок, каждая из которых образована активным центром на частице золота, как показано на фиг. 3. Степень образования нанотрубок в данном примере составляла 3.

Пример 3. Получение катализатора в соответствии с настоящим изобретением.

Катализатор получали, как описано в примере 1, за исключением того, что в растворе HAuCl_4 растворяли 0,58 г добавки в форме пентагидрата метасиликата натрия. После этого процедура была такой же, как и в примере 1.

Пример 4. Получение катализатора в соответствии с настоящим изобретением.

Катализатор получали, как описано в примере 1, за исключением того, что в растворе HAuCl_4 растворяли 0,58 г добавки в форме тетрабората натрия. После этого процедура была такой же, как и в примере 1.

Пример 5. Получение катализатора в соответствии с настоящим изобретением.

Катализатор получали, как описано в примере 1, за исключением того, что в растворе HAuCl_4 растворяли 0,58 г борной кислоты. После этого процедура была такой же, как и в примере 1. На фиг. 2 представлено SEM-изображение этого свежего катализатора, обработанного борной кислотой.

Пример 6. Получение катализатора в соответствии с изобретением.

Катализатор получали, как описано в примере 1, за исключением того, что в растворе HAuCl_4 растворяли 0,58 г ортофосфата тринатрия. После этого процедура была такой же, как и в примере 1.

Пример 7. Испытание катализаторов в соответствии с изобретением на образование нанотрубок.

Катализаторы, полученные, как описано в примерах 3–6, испытывали на образование нанотрубок в соответствии со способом, представленным в примере 2, в течение периодов времени в диапазоне от двух до пяти дней. Во всех случаях образование углеродных нанотрубок либо полностью предотвращено (степень образования нанотрубок = 0), либо присутствует только на нескольких микроскопических областях гранул (степень образования нанотрубок = 1). На фиг. 4 представлено SEM-изображение обработанного борной кислотой катализатора из примера 5 после испытания в соответствии со способом из примера 2; в данном случае можно видеть увеличение размера частиц золота, но отсутствие заметного роста наночастиц. Степень образования нанотрубок в данном примере составляла 0.

Пример 8 (сравнительный). Получение катализатора с 0,05% Au в соответствии с предшествующим уровнем техники.

Катализатор получали, как описано в примере 1, за исключением того, что для получения разбавленного раствора HAuCl_4 использовали 0,071 г раствора HAuCl_4 , содержащего 41% Au; и 0,093 г тиосульфата натрия использовали с получением раствора тиосульфата натрия. Полученный катализатор содержал приблизительно 0,05% Au.

Пример 9. Получение катализатора с 0,05% Au в соответствии с настоящим изобретением.

Катализатор получали, как описано в примере 8, за исключением того, что в растворе HAuCl_4 растворяли 0,58 г пентагидрата метасиликата натрия. После этого процедура была такой же, как и в примере 8.

Пример 10. Испытание катализатора с 0,05% Au в соответствии с настоящим изобретением на повышенную активность.

Катализатор, содержащий 0,05% Au, с силикатной добавкой в соответствии с примером 9 подвергали испытанию на конверсию, описанному в примере 2. Показатели конверсии показаны на фиг. 6, на которой можно видеть, что с помощью катализатора, содержащего силикат, было достигнуто значительное увеличение конверсии в VCM по сравнению с катализатором, в котором силикат отсутствует. В случае материала, полученного в примере 9, образование нанотрубок отсутствовало через шесть дней, как показано на фиг. 5.

На фиг. 5 представлен показатель превращения в VCM при 220°C в соответствии с примером 2, но в течение более длительного периода времени (до 6 дней в противоположность 48 часам) для двух необработанных катализаторов, один из которых содержит 0,1% Au, а другой — 0,05% Au, по сравнению с катализатором с 0,05% Au при обработке добавлением силиката натрия, как описано выше. На фиг. 5 можно четко видеть, что добавление силиката натрия позволяет для катализатора с более низким содержанием золота 0,05% Au достичь селективности, сравнимой с селективностью катализатора с более высоким содержанием золота 0,1% Au (но необработанного).

Улучшение конверсии, продемонстрированное в примере 10 для силикатсодержащего катализатора с 0,05% Au, по-видимому, не происходит для катализатора с 0,1% Au, хотя образование нанотрубок преимущественно ингибировано. Таким образом, настоящее изобретение особенно подходит и желательно для катализаторов, содержащих менее 0,1% золота.

Примеры 11–17

Раствор HAuCl_4 , содержащий 0,100 г Au, разбавляли указанным количеством

деминерализованной воды (DI). Отдельно готовили растворы серосодержащего лиганда и добавки с указанным количеством деминерализованной воды (DI). Растворы смешивали в указанном порядке для получения золотосодержащего раствора для пропитки. Затем этот раствор добавляли при перемешивании к 100 г (сухой вес) коммерчески доступных гранул активированного угля с использованием метода пропитки по влагоемкости. Пропитанный материал оставляли в состоянии покоя на приблизительно 30 минут, в течение которых весь добавленный раствор адсорбировался. Затем материал сушили при 105°C в течение ночи с получением катализатора, содержащего приблизительно 0,1% Au.

В случае примера 17 корректировку pH проводили следующим образом. Раствор HAuCl_4 , содержащий 0,100 г Au, разбавляли 30 мл деминерализованной воды. Приблизительно 5%-й раствор KOH получали растворением 5 г NaOH в 100 мл деминерализованной воды. К золотосодержащему раствору по каплям добавляли приблизительно 1 мл раствора KOH с получением раствора, имеющего pH приблизительно 6,8. Отдельно 0,336 г тиосульфата аммония растворяли в 30 мл деминерализованной воды. Затем золотосодержащий раствор добавляли при перемешивании к раствору тиосульфата аммония с получением смешанного раствора готового комплекса золота. Далее полученный раствор использовали в методе пропитки по влагоемкости согласно описанной выше процедуре.

Анализ методом РФЭС примеров 11–16 показал наличие SiO_2 в материале, образованном после сушки при 105°C в течение ночи.

Катализаторы испытывали на образование углеродных нанотрубок в соответствии с процедурой, описанной в примере 2.

Таблица 1

Пример	Раствор HAuCl_4 [HAuCl_4]	Раствор лиганда [лиганд]	Раствор добавки [Добавка]	Порядок добавления для получения раствора для пропитки	Регулирование pH	Степень образования нанотрубок
11	0,100 г HAuCl_4 в 12 мл DI	0,373 г тиосульфата натрия в 24 мл DI	1,162 г пентагидрата метасиликата натрия в 24 мл DI	$[\text{HAuCl}_4]$ к [лиганду], затем добавить [добавку]	-Нет	0
12	0,100 г HAuCl_4 в 12 мл DI	0,372 г тиосульфата натрия в 24 мл DI	1,161 г пентагидрата метасиликата натрия в 24 мл DI	$[\text{HAuCl}_4]$ к [добавке], затем добавить [лиганд]	-Нет	0
13 (сравнительный)	0,100 г HAuCl_4 в 30 мл DI	-	1,160 г пентагидрата метасиликата натрия в 30 мл DI	$[\text{HAuCl}_4]$ к [добавке]	Нет	3
14	0,100 г HAuCl_4 в 12 мл DI	0,200 г тиоцианата натрия в 24 мл DI	1,162 г пентагидрата метасиликата натрия в 24 мл DI	$[\text{HAuCl}_4]$ к [лиганду], затем добавить [добавку]	Нет	-
15	0,100 г HAuCl_4 в 12 мл DI	0,200 г тиоцианата натрия в 24 мл DI	1,162 г пентагидрата метасиликата натрия в 24 мл DI	$[\text{HAuCl}_4]$ к [добавке], затем добавить [лиганд]	Нет	3
16	0,100 г HAuCl_4 в 12 мл DI	0,180 г тиомочевины в 24 мл DI	0,350 г кремниевой кислоты в 24 мл DI	$[\text{HAuCl}_4]$ к [лиганду], затем добавить [добавку]	Нет	1
17 (сравнительный)	0,100 г HAuCl_4 в 30 мл DI	0,336 г тиосульфата аммония в 30 мл DI	-	$[\text{HAuCl}_4]$ к [лиганду]	$[\text{HAuCl}_4]$ скорректирован до pH 6,8 с использованием 1 М КОН	-

Предшественники Zr, Ce и La

Пример 18 (сравнительный)

Раствор HAuCl_4 , содержащий 0,100 г Au, разбавляли 12 мл деминерализованной воды. Приблизительно 1 М раствора NaOH получали растворением 4 г NaOH в 100 мл деминерализованной воды. 1,60 г полученного 1 М раствора NaOH добавляли по каплям к золотосодержащему раствору с получением раствора, имеющего pH приблизительно 6,5. Отдельно 0,336 г тиосульфата натрия растворяли в 12 мл деминерализованной воды. Затем золотосодержащий раствор добавляли при перемешивании к раствору тиосульфата натрия с получением смешанного раствора готового комплекса золота, имеющего pH приблизительно 11,2. К золотосодержащему раствору добавляли дополнительные 12 мл ранее полученного 1 М раствора NaOH и 22 мл деминерализованной воды с получением раствора готового комплекса золота, имеющего pH приблизительно 12,3. Далее полученный золотосодержащий раствор добавляли при перемешивании к 100 г (сухой вес) коммерчески доступных гранул активированного угля с использованием метода пропитки по влагоемкости. Пропитанный материал оставляли в состоянии покоя на приблизительно 30 минут, в течение которых весь добавленный раствор адсорбировался. Затем материал сушили при 105°C в течение ночи с получением катализатора Au/C, содержащего приблизительно 0,1% Au. Данный катализатор испытывали, как описано в примере 2. Степень образования углеродных нанотрубок составляла 1.

Пример 19

Катализатор с 0,1% Au/C получали, как описано в примере 18. Отдельно 1,467 г дигидрата оксинитрата циркония $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ растворяли в 30 мл деминерализованной воды и этот раствор добавляли к 50 г высушенных золотосодержащих угольных гранул с использованием метода пропитки по влагоемкости. После оставления материала в состоянии покоя в течение приблизительно 30 минут материал высушивали при 105°C в течение ночи с получением катализатора, содержащего приблизительно 0,1% Au и 1% Zr.

Пример 20

Катализатор с 0,1% Au/C получали, как описано в примере 18. Отдельно 1,550 г гексагидрата нитрата церия $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ растворяли в 30 мл деминерализованной воды и этот раствор добавляли к 50 г высушенных золотосодержащих угольных гранул с использованием метода пропитки по влагоемкости. После оставления материала в состоянии покоя в течение приблизительно 30 минут материал высушивали при 105°C в течение ночи с получением катализатора, содержащего приблизительно 0,1% Au и 1% Ce. Данный катализатор испытывали, как описано в примере 2. Степень образования

углеродных нанотрубок составляла 1.

Пример 21

Катализатор с 0,1% Au/C получали, как описано в примере 18. Отдельно 1,335 г гептагидрата хлорида лантана $[\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ растворяли в 30 мл деминерализованной воды и этот раствор добавляли к 50 г высушенных золотосодержащих угольных гранул с использованием метода пропитки по влагоемкости. После оставления материала в состоянии покоя в течение приблизительно 30 минут материал высушивали при 105°C в течение ночи с получением катализатора, содержащего приблизительно 0,1% Au и 1% La.

Специалистам в данной области будет понятно, что приведенные выше варианты осуществления описаны только в качестве примера, а не в каком-либо ограничивающем смысле, и что возможны различные изменения и модификации без отступления от объема изобретения, определенного в прилагаемой формуле изобретения.

Изобретение также включает в себя следующие варианты осуществления:

1. Катализатор, содержащий комплекс золота с серосодержащим лигандом и неорганической солью или кислотой на носителе.
2. Катализатор в соответствии с вариантом осуществления 1, содержащий от 10 до 0,1% неорганической соли или кислоты по массе в расчете на общую массу катализатора.
3. Катализатор в соответствии с вариантом осуществления 1, содержащий от 5 до 0,1% неорганической соли или кислоты по массе в расчете на общую массу катализатора.
4. Катализатор в соответствии с вариантом осуществления 1, содержащий от 3 до 0,5% неорганической соли или кислоты по массе в расчете на общую массу катализатора.
5. Катализатор в соответствии с любым из предшествующих вариантов осуществления, в котором неорганическая кислота или соль представляет собой неорганическую кислоту, выбранную из борной кислоты, фосфорной кислоты или серной кислоты.
6. Катализатор в соответствии с любым одним из вариантов осуществления 1–4, в котором неорганическая кислота или соль представляет собой неорганическую соль, выбранную из аммония, силиката, бората или фосфатной соли.
7. Катализатор в соответствии с вариантом осуществления 6, в котором неорганическая соль представляет собой силикат натрия, борат натрия или натрий-фосфатную соль.
8. Катализатор в соответствии с вариантом осуществления 7, в котором неорганическая соль выбрана из пентагидрата метасиликата натрия, тетрабората натрия, борной кислоты и ортофосфата тринатрия.
9. Катализатор в соответствии с вариантом осуществления 6, в котором

неорганическая соль представляет собой аммониевую соль.

10. Катализатор в соответствии с любым из предшествующих вариантов осуществления, содержащий менее 1,0% масс. золота в расчете на общую массу катализатора.

11. Катализатор в соответствии с любым из предшествующих вариантов осуществления, содержащий не более 0,1% золота по массе в расчете на общую массу катализатора.

12. Катализатор в соответствии с любым из предшествующих вариантов осуществления, содержащий не более 0,05% золота по массе в расчете на общую массу катализатора.

13. Катализатор в соответствии с любым из предшествующих вариантов осуществления, в котором указанный носитель содержит углерод.

14. Катализатор в соответствии с любым из предшествующих вариантов осуществления, в котором указанный носитель представлен в форме порошка, гранулята или формованного элемента.

15. Катализатор в соответствии с любым из предшествующих вариантов осуществления, в котором по меньшей мере часть золота имеет положительную степень окисления.

16. Катализатор в соответствии с любым из предшествующих вариантов осуществления, в котором указанный серосодержащий лиганд представляет собой окисляющий лиганд, содержащий серу с положительной степенью окисления.

17. Катализатор в соответствии с вариантом осуществления 16, в котором указанный серосодержащий лиганд выбран из группы, состоящей из сульфоната, тиосульфата, тиоцианата, тиомочевины, тионилхлорида, тиопропионовой кислоты и тиомаловой кислоты.

18. Катализатор в соответствии с любым из предшествующих вариантов осуществления, содержащий серу в диапазоне от около 0,005 до 15% масс. в расчете на общую массу катализатора.

19. Катализатор в соответствии с любым из предшествующих вариантов осуществления, дополнительно содержащий металл или соединение металла, выбранного из группы, состоящей из кобальта, меди, лантана, церия, лития, натрия, калия, рубидия, цезия, магния, кальция, стронция и бария.

20. Способ производства катализатора в соответствии с любым одним из вариантов осуществления 1–19, в котором

i) получают раствор золота,

- ii) получают раствор серосодержащего лиганда,
- iii) получают раствор неорганической соли или кислоты,
- iv) раствор золота смешивают с раствором серосодержащего лиганда для получения раствора для пропитки с комплексом золота,
- v) носитель катализатора пропитывают раствором для пропитки с комплексом золота, после чего пропитанный носитель высушивают,
- vi) носитель катализатора пропитывают неорганической солью или кислотой, после чего пропитанный носитель высушивают.

21. Способ производства катализатора в соответствии с любым одним из вариантов осуществления 1–19, отличающийся тем, что

- i) получают раствор золота,
- ii) получают раствор серосодержащего лиганда,
- iii) неорганическую соль или кислоту добавляют либо к раствору золота, либо к раствору серосодержащего лиганда перед стадией iv),

Iv) раствор золота смешивают с серосодержащим раствором лиганда, причем раствор либо золота, либо серосодержащего лиганда также содержит неорганическую соль или кислоту, с получением раствора для пропитки, содержащего комплекс золота и неорганическую соль или кислоту,

v) носитель катализатора пропитывают раствором для пропитки, содержащим комплекс золота и неорганическую соль или кислоту, после чего пропитанный носитель высушивают.

22. Способ в соответствии с вариантом осуществления 20 или 21, в котором неорганическую соль или кислоту получают из преобразованного предшественника.

23. Способ в соответствии с вариантом осуществления 22, в котором предшественник преобразуют посредством термического или химического разложения.

24. Способ в соответствии с любым одним из вариантов осуществления 20–23, дополнительно включающий стадию активации.

25. Химический способ, включающий взаимодействие по меньшей мере одного химического субстрата в присутствии катализатора в соответствии с любым одним из вариантов осуществления 1–19 или реализуемый способом в соответствии с вариантом осуществления 20 или 21.

26. Химический способ в соответствии с вариантом осуществления 23, включающий окисление указанного химического субстрата.

27. Способ гидрохлорирования алкина, включающий взаимодействие указанного алкина с хлоридом водорода в присутствии катализатора в соответствии с любым одним

из вариантов осуществления 1–19.

28. Способ гидрохлорирования алкина в соответствии с вариантом осуществления 25, включающий стадию обработки указанного катализатора хлоридом водорода в отсутствие ацетилена.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор, содержащий:

комплекс золота с серосодержащим лигандом; и

добавку, выбранную из группы, состоящей из: неорганического оксида, гидроксида, оксосоли или оксикислоты;

на носителе.

2. Катализатор по п. 1, в котором добавка представляет собой:

(i) оксид или гидроксид металлического, металлоидного или неметаллического элемента; или

(ii) оксосоль или оксикислоту металлоидного или неметаллического элемента.

3. Катализатор по п. 1 или п. 2, в котором добавка представляет собой оксид, гидроксид, оксосоль или оксикислоту элемента, выбранного из группы, состоящей из: бора, кремния, серы или фосфора.

4. Катализатор по любому одному из пп. 1–3, в котором добавка представляет собой оксид, гидроксид, оксосоль или оксикислоту бора, кремния или фосфора, а содержание бора, кремния, серы или фосфора в катализаторе составляет 0,01–10% масс.

5. Катализатор по любому одному из пп. 1–4, содержащий от 10 до 0,1% указанной добавки по массе в расчете на общую массу катализатора.

6. Катализатор по любому одному из пп. 1–5, в котором добавка выбрана из группы, состоящей из: борной кислоты, кремниевой кислоты, фосфорной кислоты или серной кислоты.

7. Катализатор по любому одному из пп. 1–6, в котором добавка выбрана из группы, состоящей из: пентагидрата метасиликата натрия, тетрабората натрия, борной кислоты и ортофосфата тринатрия.

8. Катализатор по любому одному из пп. 1–7, содержащий не более 0,1% золота по массе в расчете на общую массу катализатора.

9. Катализатор по любому одному из пп. 1–8, содержащий не более 0,05% золота по массе в расчете на общую массу катализатора.

10. Катализатор по любому одному из пп. 1–9, в котором указанный носитель содержит углерод.

11. Катализатор по любому одному из пп. 1–10, в котором указанный серосодержащий лиганд выбран из группы, состоящей из сульфата, сульфоната, тиосульфата, тиоцианата, тиомочевины, тиола или тионилхлорида.

12. Способ производства катализатора по любому одному из пп. 1–11, в котором

i) получают раствор золота,
ii) получают раствор серосодержащего лиганда,
iii) получают раствор добавки или ее предшественника,
iv) раствор золота смешивают с раствором серосодержащего лиганда для получения раствора для пропитки с комплексом золота, и

v-i) носитель катализатора пропитывают раствором для пропитки с комплексом золота с последующей сушкой пропитанного носителя, а затем пропитывают раствором, полученным на стадии (iii), с последующей сушкой пропитанного носителя, или

v-ii) носитель катализатора пропитывают раствором, полученным на стадии (iii), после чего высушивают, затем пропитывают раствором для пропитки с комплексом золота, после чего пропитанный носитель высушивают.

13. Способ производства катализатора по любому одному из пп. 1–11, в котором

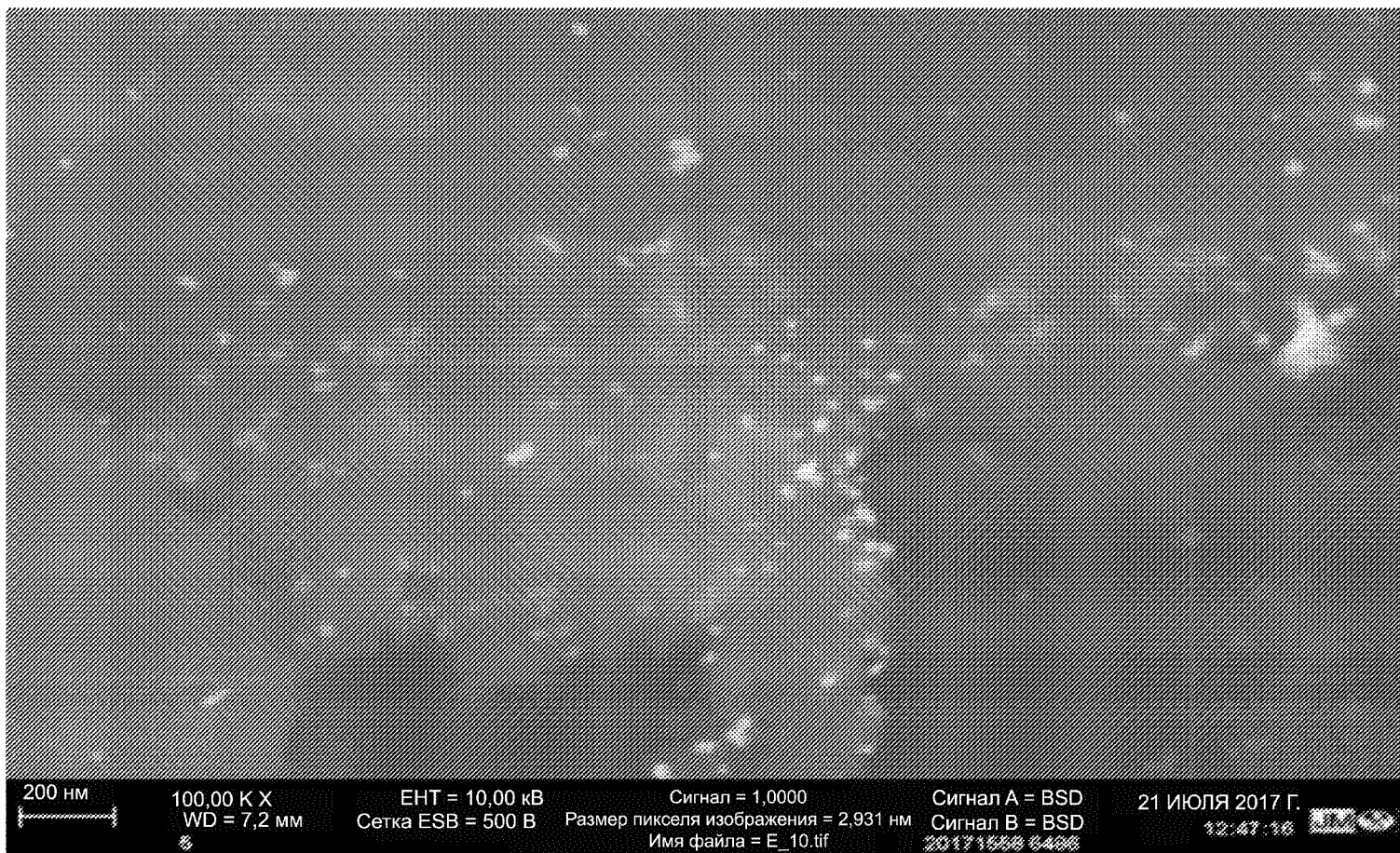
i) получают раствор для пропитки, содержащий комплекс золота и добавку или ее предшественник;

ii) носитель катализатора пропитывают раствором, полученным на стадии (i), для получения пропитанного носителя, после чего пропитанный носитель высушивают.

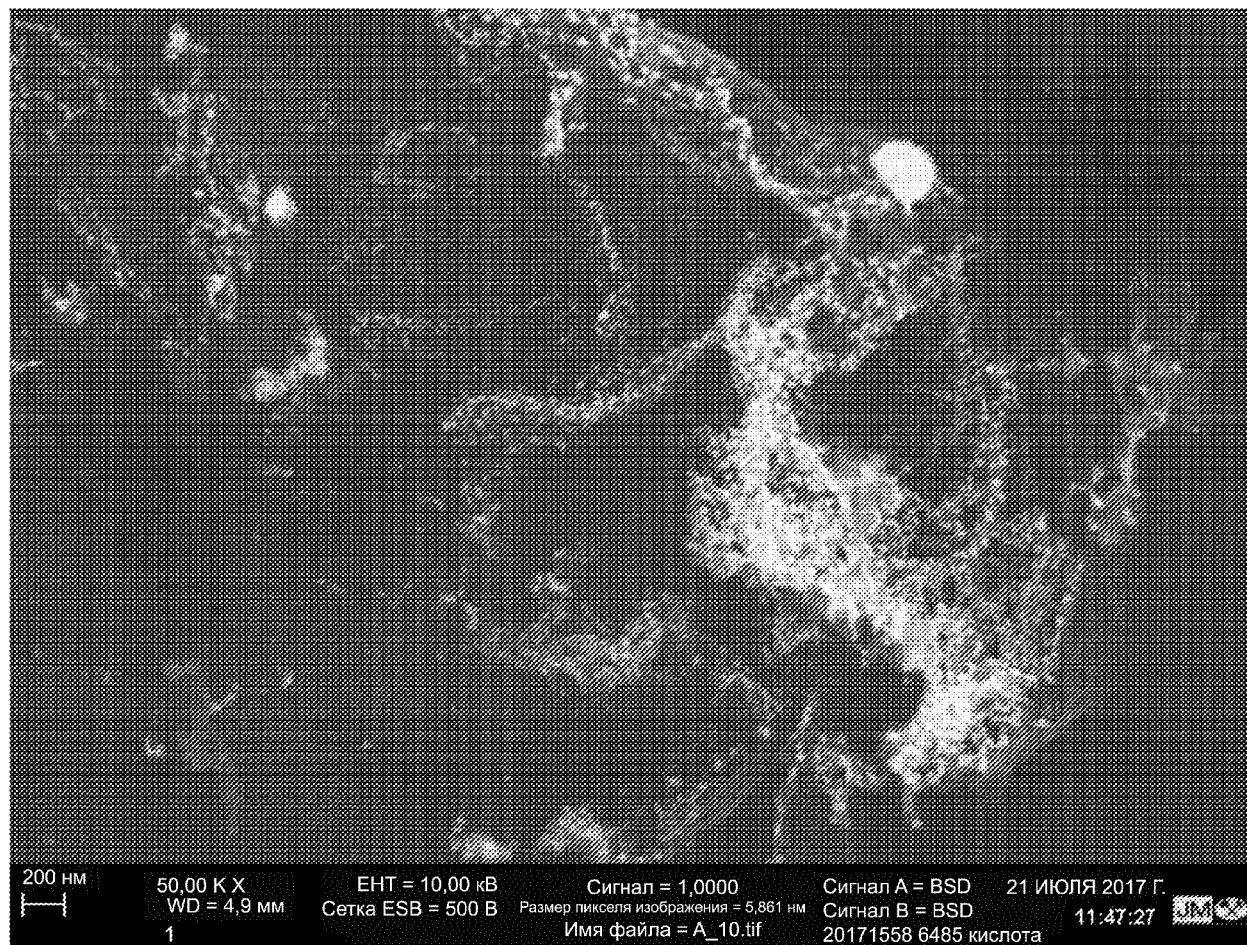
14. Способ по п. 12 или п. 13, в котором предшественник добавки преобразуют в неорганический оксид, гидроксид, оксосоли или оксикислоту посредством термического или химического разложения.

15. Способ гидрохлорирования алкина, включающий взаимодействие указанного алкина с хлоридом водорода в присутствии катализатора по любому одному из пп. 1–11.

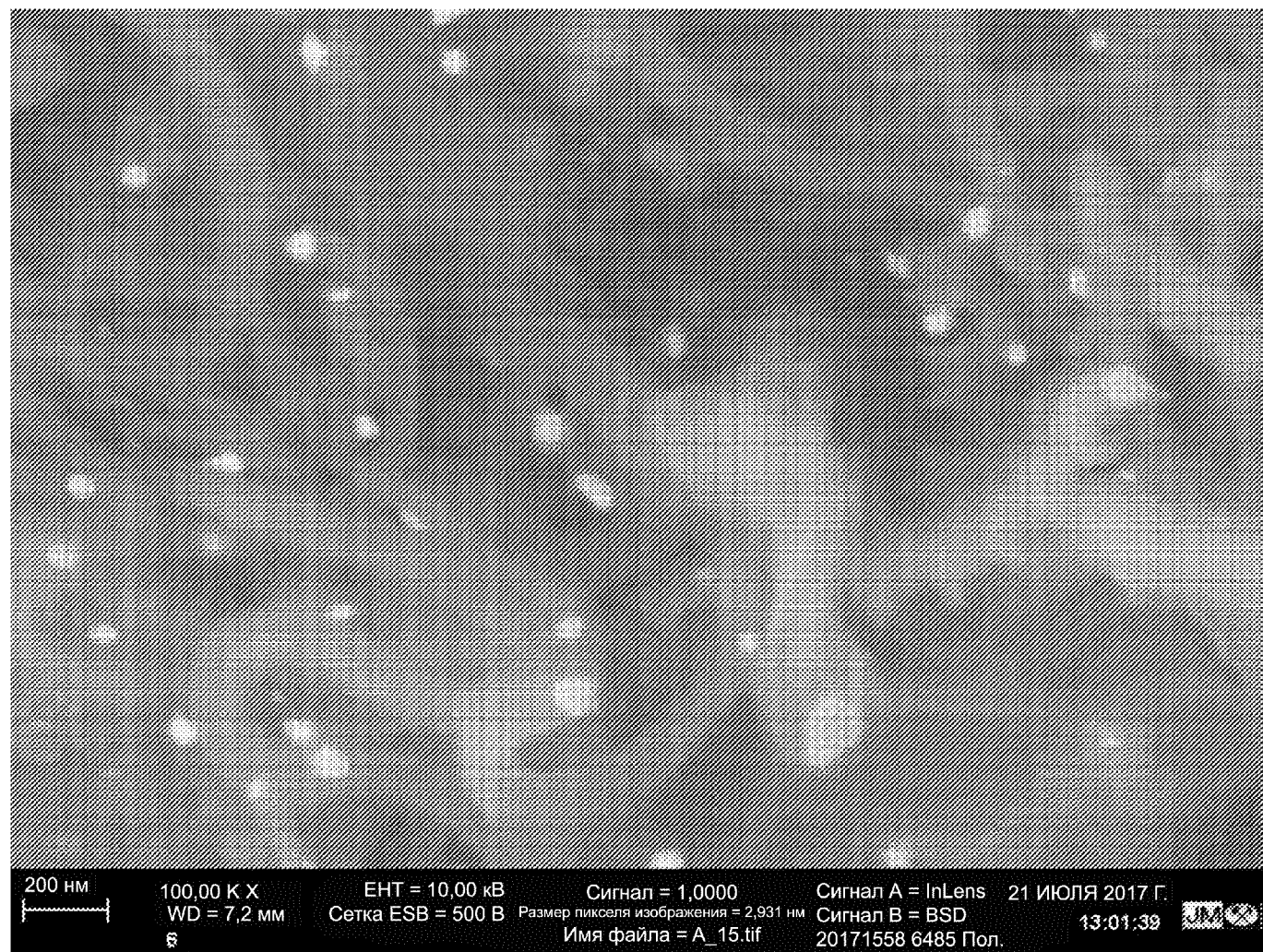
Фиг. 1



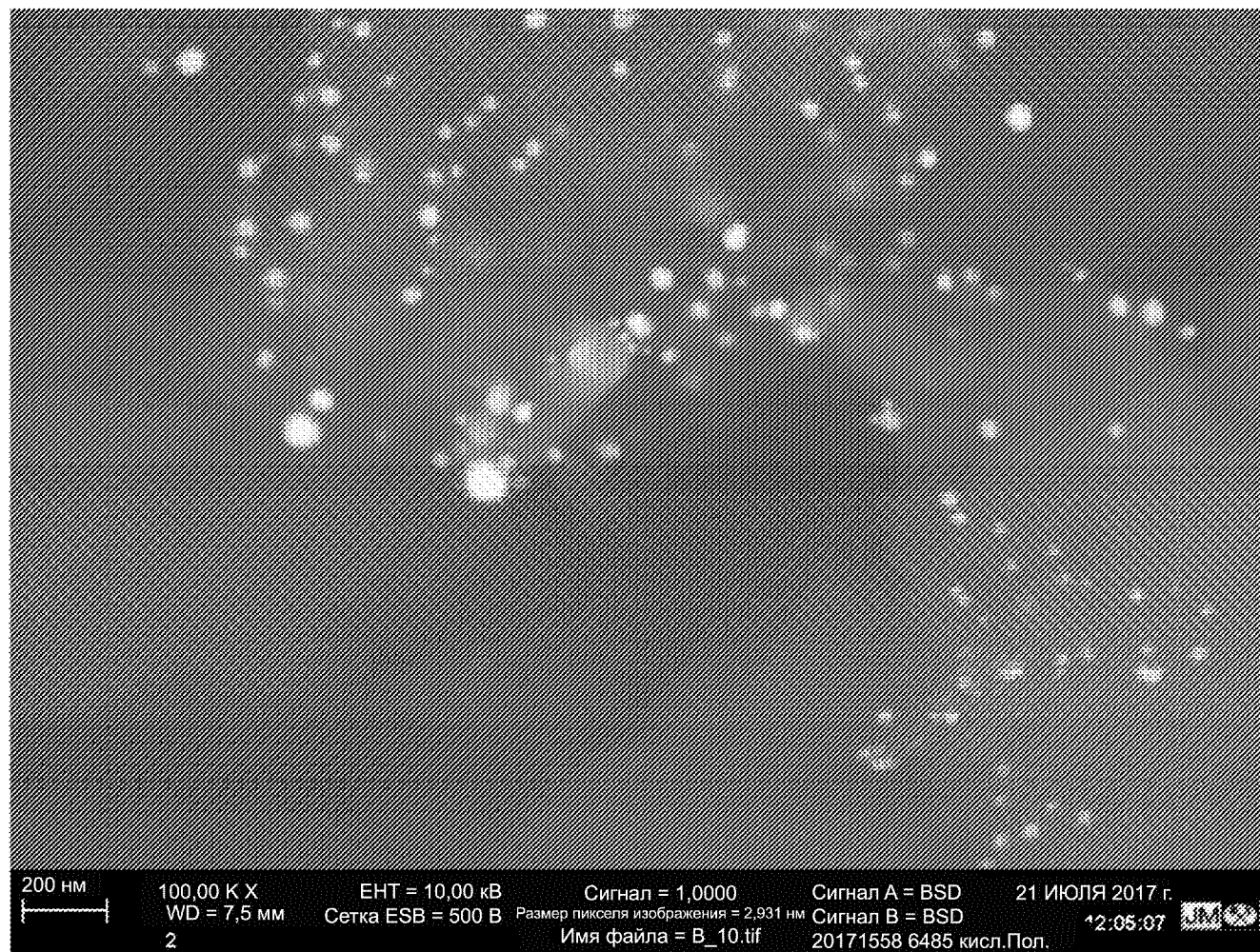
Фиг. 2



Фиг. 3

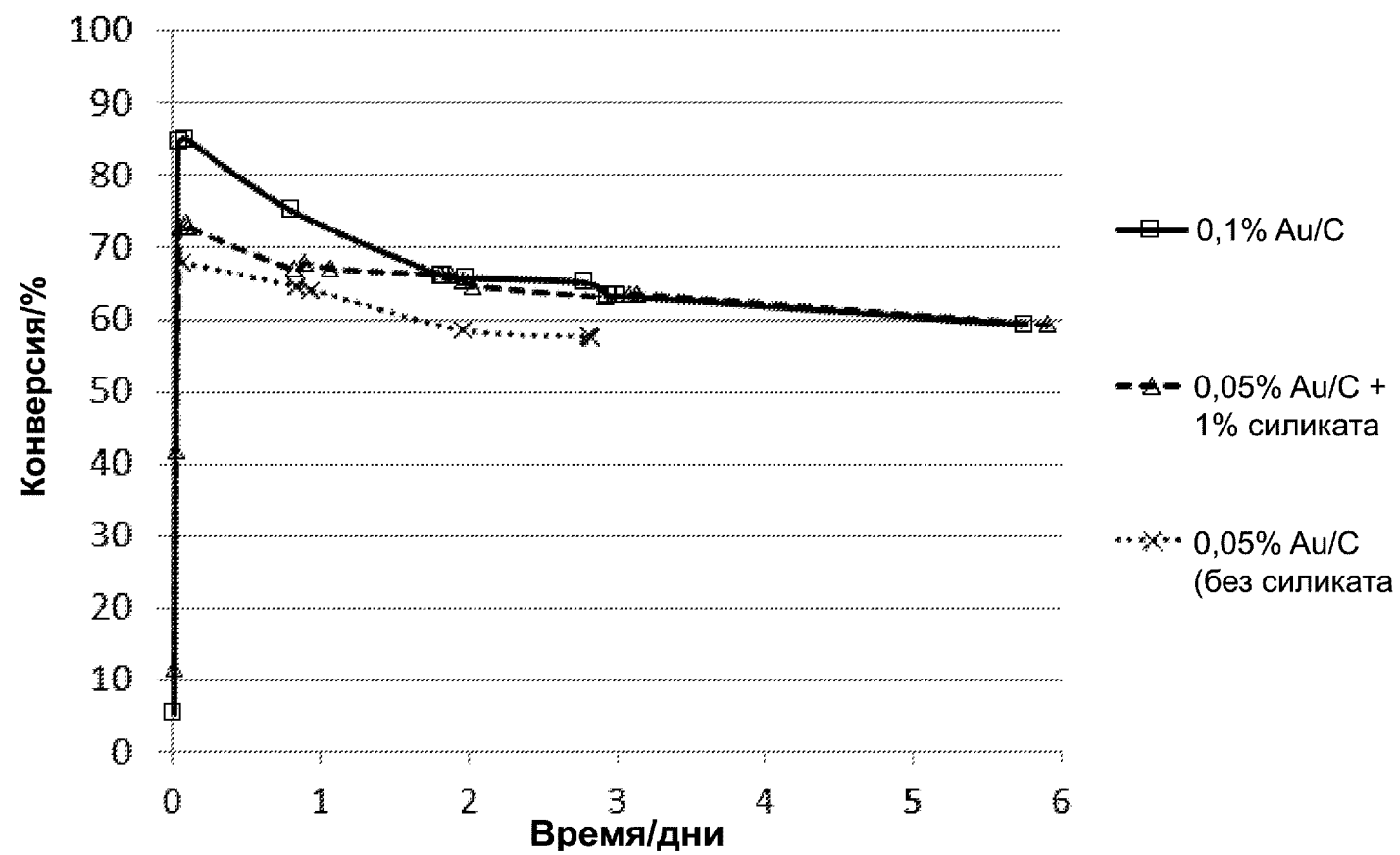


Фиг. 4



Фиг. 5

Испытание катализатора при 220 °С



Фиг. 6

Испытание катализатора при 220 °С

