



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



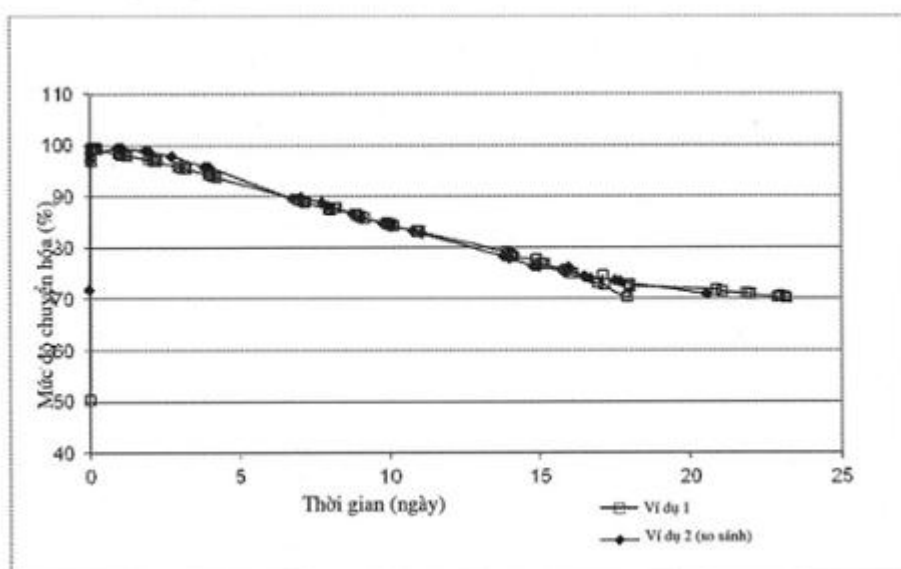
1-0032054

(51)⁷ **B01J 23/52; C07C 17/00; B01J 37/02; (13) B**
B01J 21/18; B01J 27/02

- (21) 1-2013-04137 (22) 10/07/2012
(86) PCT/GB2012/051623 10/07/2012 (87) WO2013/008004 17/01/2013
(30) 1111819.7 11/07/2011 GB; 61/510,739 22/07/2011 US
(45) 25/05/2022 410 (43) 25/08/2014 317A
(73) JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY (GB)
5th floor, 25 Farringdon Street, London EC4A 4AB, Great Britain
(72) BISHOP Peter Trenton (GB); CARTHEY Nicholas Andrew (GB); JOHNSTON
Peter (AT).
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) CHẤT XÚC TÁC CHỨA PHỨC CHẤT CỦA VÀNG CÙNG VỚI PHỐI TỬ CHỨA
LƯU HUỖNH VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CHẤT XÚC TÁC NÀY

(57) Sáng chế đề xuất chất xúc tác chứa vàng, hoặc một hợp chất của nó, và lưu huỳnh, hợp chất của lưu huỳnh, axit trichloroisoxyanuric hoặc đichloroisoxyanurat kim loại trên một chất mang, cùng với phương pháp sản xuất chất xúc tác để sử dụng nó trong quy trình để oxy hóa chất hóa học.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến việc cải thiện cho các quy trình có xúc tác, và các chất xúc tác được cải thiện cho các quy trình này. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến các quy trình và các chất xúc tác để sản xuất monome vinyl clorua ("VCM") từ axetylen.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Một trong số các quy trình đã biết để sản xuất VCM là kết hợp etylen, hydro clorua và oxy với sự có mặt của đồng clorua để tạo ra etylen điclorua, nó được phân hủy ở nhiệt độ cao để tạo ra VCM và HCl. Theo một quy trình khác, etyn (axetylen) từ cacbua được cho phản ứng với HCl trên chất xúc tác trên cơ sở thủy ngân. Quy trình này là được ưu tiên khi có được etyn rẻ tiền thông qua cacbua từ các nguồn than dôi dào. Chất xúc tác thủy ngân, thường là 8-10% thủy ngân clorua được mang trên than hoạt tính, được sử dụng trong quy trình này có tính độc cao. Độc tính như vậy dẫn tới các vấn đề phát sinh từ việc vận hành trong quá trình sản xuất chất xúc tác cũng như trong khi nạp chất xúc tác và lấy ra chất xúc tác sau một đợt sản xuất. Một đợt sản xuất nói chung là sáu tháng. Sự mất hoạt tính của chất xúc tác thủy ngân và sự tổn hao HgCl_2 do sự thăng hoa hoặc bốc hơi ra khỏi thiết bị phản ứng khi sử dụng có thể dẫn đến các vấn đề đáng kể. Quy trình etyn có sử dụng chất xúc tác trên cơ sở thủy ngân đòi hỏi nguồn vốn đầu tư thấp hơn so với quy trình etylen. Điều sẽ được xem là có lợi đáng kể nếu một chất xúc tác không có chất dễ bay hơi và ít độc hơn có thể thay thế cho chất xúc tác thủy ngân mà không cần phải thay đổi thiết bị đáng kể về thiết kế nhà máy hiện có.

Có nhiều nghiên cứu về mặt lý thuyết và các công bố về chất xúc tác trên cơ sở vàng trong phản ứng etyn-HCl, như là một chất xúc tác có hoạt tính nhất cho

phản ứng này. Sự mất hoạt tính của các chất xúc tác vàng vẫn xảy ra, mặc dù điều đã được chỉ ra là các mức chất cao ($> 1\%$ khối lượng) của vàng trên cacbon sẽ làm giảm sự mất hoạt tính. Các quan sát khác về sự mất hoạt tính của các chất xúc tác vàng đã thấy rằng sự mất hoạt tính xảy ra ở cả nhiệt độ cao lẫn ở nhiệt độ thấp, và sự mất hoạt tính ở nhiệt độ thấp dường như là do sự tạo cốc, có thể là sản phẩm của các phản ứng bề mặt của vinyl clorua và etyn.

JP 522136104 của Denki Kagaku Kogyo KK đề xuất việc sử dụng vàng halogenua kết hợp với platin halogenua hoặc paladi halogenua, trên chất mang cacbon làm chất xúc tác để sản xuất VCM. Việc điều chế chất xúc tác không được mô tả, và chưa từng có việc áp dụng thương mại quy trình hoặc chất xúc tác. Conte và các đồng tác giả, (Catalysis Letters, quyển 124, No. 3-4, 22/7/2008, các trang 165-167), mô tả việc tái sinh chất xúc tác vàng được mang trên cacbon khi được sử dụng trong quá trình hydroclo hóa axetylen. Chất xúc tác được điều chế bằng cách tẩm chớm ướt cacbon, bằng dung dịch của HAuCl_4 trong nước cường toan, sau đó làm khô. Quá trình tái sinh là đun sôi trong nước cường toan. Bongani Nkosi et al, (Journal Of Catalysis, Vol. 128, 1991, các trang 378-386) mô tả quá trình hydroclo hóa axetylen bằng cách sử dụng các chất xúc tác vàng được mang trên cacbon được tạo ra bằng cách tẩm chớm ướt cacbon đã được ép đùn bằng dung dịch của HAuCl_4 trong nước cường toan và tái sinh tại chỗ bằng HCl . Thompson (Gold Bulletin, quyển 31, no. 4, 1998, các trang 111-118,) đề cập đến quá trình hydroclo hóa etyn bằng cách sử dụng các chất xúc tác vàng được tạo ra bằng cách tẩm than hoạt tính bằng axit cloroauric đã hòa tan trong nước cường toan.

Vẫn cần có nhu cầu về quy trình có xúc tác để sản xuất VCM từ etyn có thể sử dụng được trong các nhà máy mới hoặc hiện có sử dụng chất xúc tác không bị mất hoạt tính hoặc ít nhất là có tuổi thọ không tồi hơn, và được mong muốn nếu có tuổi thọ hiệu quả dài hơn, so với chất xúc tác thủy ngân, và việc sử dụng chất xúc tác này ít hoặc không có độc tính. WO2010/055341 đề xuất chất xúc tác gồm các hạt nano bằng vàng được mang trên chất mang cacbon có hoạt tính cho phản ứng của etyn với hydro clorua để tạo ra vinyl clorua. Chất xúc tác được tạo ra bằng

cách tẩm chất mang cacbon đã được ép đùn bằng dung dịch của HAuCl_4 trong nước cường toan, nó là hỗn hợp cô đặc của các axit clohydric và axit nitric. Việc sử dụng nước cường toan tạo thêm tính phức tạp cho quy trình sản xuất do nó độc hại và còn có tính oxy hóa cao, khiến cho thiết bị sản xuất phải được bảo vệ để không bị hư hại bởi axit. Ngoài ra, việc loại bỏ axit dư dẫn đến tự tạo ra các hơi HCl và NO_x mà chúng phải được xử lý để tránh gây ô nhiễm môi trường và đảm bảo môi trường làm việc an toàn. Các tác giả sáng chế đã tìm ra một chất xúc tác được cải thiện và phương pháp để sản xuất nó không sử dụng nước cường toan làm dung dịch quy trình và nhờ vậy tránh được một số vấn đề gắn liền với việc tạo ra các chất xúc tác theo các giải pháp kỹ thuật đã biết.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất chất xúc tác chứa vàng trên một chất mang, bao gồm các bước tẩm chất mang này bằng dung dịch của vàng hoặc một hợp chất của nó và phối tử chứa lưu huỳnh để tạo ra phức chất vàng và sau đó làm khô chất mang đã tẩm này.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất chất xúc tác chứa phức chất của vàng cùng với phối tử chứa lưu huỳnh trên một chất mang.

Theo một phương án khác, chất xúc tác theo sáng chế chứa vàng, hoặc một hợp chất của nó, và axit trichloroisoxyanuric hoặc đichloroisoxyanurat kim loại trên một chất mang. Phương pháp sản xuất chất xúc tác này bao gồm các bước tẩm chất mang này bằng dung dịch của vàng hoặc một hợp chất của nó và dung dịch của ít nhất một axit trichloroisoxyanuric hoặc đichloroisoxyanurat kim loại và sau đó làm khô chất mang đã tẩm này.

Sáng chế cũng đề xuất quy trình hóa học bao gồm phản ứng của ít nhất một chất hóa học với sự có mặt của chất xúc tác chứa vàng hoặc hợp chất của vàng và

- a) lưu huỳnh,
 - b) hợp chất của lưu huỳnh, hoặc
 - c) axit trichloroisoxyanuric hoặc đichloroisoxyanurat kim loại trên một chất mang.
- Các quy trình được ưu tiên bao gồm các quy trình để oxy hóa chất hóa học, và quy

trình để hydroclo hóa alkyn bao gồm phản ứng của alkyn này với HCl với sự có mặt của chất xúc tác. Tốt hơn là chất xúc tác chứa phức chất của vàng cùng với phối tử chứa lưu huỳnh.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sáng chế tiếp theo sẽ được mô tả tiếp trong các ví dụ ở dưới có viện dẫn tới các hình vẽ kèm theo:

Fig.1: Đồ thị sự chuyển hóa theo thời gian cho các chất xúc tác ở các Ví dụ 1 và 2.

Fig.2: Đồ thị sự chuyển hóa theo thời gian cho các chất xúc tác ở các Ví dụ 1 và 4.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong chất xúc tác của sáng chế, các loại xúc tác có hoạt tính bao gồm vàng ở trạng thái oxy hóa dương, như Au^{3+} và Au^{1+} , mặc dù một số vàng có thể có mặt ở dạng vàng kim loại (Au^0). Theo một số phương án của sáng chế, các chất xúc tác có thể được xem là gồm các hạt vàng có lõi chứa vàng kim loại và vỏ hoặc lớp bề mặt chứa các loại vàng có trạng thái oxy hóa cao hơn bao gồm Au^{3+} . Vỏ này không nhất thiết phải hoàn toàn, nhưng tốt hơn là toàn bộ hoặc gần như toàn bộ bề mặt lộ ra của hạt có các loại vàng có trạng thái oxy hóa cao ở bề mặt; ví dụ, nếu vàng kim loại được bao quanh một phần bởi chất mang, thì "vỏ" có thể mở rộng chỉ trên bề mặt hạt được lộ ra. Au^{3+} không phải là loại vàng có trạng thái oxy hóa cao duy nhất cần có mặt trong vỏ, và Au^{1+} cũng có thể có mặt chẳng hạn. Các loại có trạng thái oxy hóa cao như vậy có thể được thiết lập bởi halogenua, ví dụ như trong các chất xúc tác theo các giải pháp kỹ thuật đã biết. Điều phổ biến đã được đề xuất trong lĩnh vực kỹ thuật này là các loại vàng có trạng thái oxy hóa cao là các loại có hoạt tính để xúc tác cho phản ứng của axetylen với HCl. Trong các chất xúc tác theo sáng chế, vàng được thiết lập ở trạng thái oxy hóa cao bởi việc tạo phức với các phối tử chứa lưu huỳnh hoặc các loại tạo clo có khả năng oxy hóa cao. Điều này ngăn ngừa sự khử nhanh chóng phức chất vàng thành vàng kim loại

xốp bởi cacbon của chất mang, tác động này dẫn đến sự phân tán vàng kém và hoạt tính xúc tác kém. Lõi của các hạt thường chứa vàng kim loại (Au^0) nhưng các loại vàng khác cũng có thể có mặt trong lõi này. Dù không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết bất kỳ, song điều được tin chắc là vàng kim loại trong lõi và Au^{3+} và/hoặc các loại có trạng thái oxy hóa cao khác trong vỏ đóng vai trò như một cặp oxy hóa-khử, hoặc lõi vàng kim loại có tác động như một chỗ thoát điện tử trong (các) phản ứng hydroclo hóa.

Lượng vàng trong chất xúc tác tùy thuộc vào quy trình được mong muốn để sử dụng nó. Thông thường, chất xúc tác chứa vàng với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10%, tính theo tổng khối lượng chất xúc tác, đặc biệt là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 5%, ví dụ <1%, như nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,8%. Để sử dụng trong quá trình hydroclo hóa axetylen, chất xúc tác chứa vàng với lượng nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1%, đặc biệt là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,6% là được đề xuất. Trong một số ứng dụng, các chất xúc tác chứa vàng với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 1%, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,6%, có thể là rất hữu ích.

Điều ngạc nhiên là sự có mặt của lưu huỳnh đã được chứng tỏ là có lợi trong chất xúc tác theo sáng chế. Lưu huỳnh đã biết là một chất gây độc xúc tác trong nhiều phản ứng và sự kết hợp có chủ ý của nó vào một chất xúc tác kim loại quý sẽ thường là không được tính đến.

Chất mang xúc tác đã biết bất kỳ có thể được sử dụng để tạo ra chất xúc tác theo sáng chế. Các chất mang oxit kim loại tiêu biểu như oxit nhôm, oxit silic, zeolit, oxit silic-oxit nhôm, oxit titan hoặc oxit ziriconi và các composit của chúng có thể được sử dụng. Các chất mang xúc tác được làm từ cacbon cũng thích hợp để sử dụng theo sáng chế, bao gồm cacbon từ các nguồn tự nhiên (than bùn, gỗ, than graphiti, v.v. hoặc sự kết hợp của chúng) hoặc cacbon tổng hợp. Tốt hơn, nếu cacbon là than hoạt tính, được hoạt hóa, ví dụ, bởi hơi nước, axit, hoặc được hoạt hóa hóa học.

Các chất mang cacbon được ưu tiên bao gồm than hoạt tính có diện tích bề mặt cao, tốt hơn là có diện tích bề mặt lớn hơn $800\text{m}^2/\text{g}$, như sản phẩm ép đùn

cacbon có diện tích bề mặt $1300\text{m}^2/\text{g}$. Các sản phẩm ép đùn cacbon là các thương phẩm có sẵn ở các dạng "độ tinh khiết cao" hoặc "độ tinh khiết cực cao" và các loại như vậy thường được rửa bằng axit để loại bỏ các tạp chất. Hỗn hợp của oxit kim loại và cacbon cũng có thể được dùng làm chất mang xúc tác. Chất mang xúc tác có thể được đưa ra ở dạng bột, hạt hoặc các hạt được tạo thành với các hình dạng khác nhau, ("các đơn vị đã tạo hình") như các hình cầu, viên nén, hình trụ, hình trụ đa vấu, vòng, phiến v.v. hoặc một đơn vị chất xúc tác lớn như một tảng. Theo cách khác, chất xúc tác dưới dạng bột có thể được bao gồm trong chế phẩm được bao và được phủ lên trên thành thiết bị phản ứng hoặc để đã tạo hình như một phiến. Một dạng được ưu tiên của chất mang xúc tác bao gồm nhiều đơn vị đã tạo hình ở dạng các hình trụ, hình cầu hoặc hình trụ có mẫu có đường kính nằm trong khoảng từ 1 đến 10mm, hoặc, tốt hơn nữa là đường kính nằm trong khoảng từ 3 đến 5mm. Trong trường hợp hình dạng mặt cắt có đường kính không đều, như hình trụ có mẫu, thì đường kính này là đường kính trung bình. Các hình dạng của chất mang xúc tác như vậy là có bán sẵn và có thể được tạo ra bằng cách ép đùn, dập viên hoặc bằng các phương pháp khác.

Lưu huỳnh có thể có mặt trong chất xúc tác ở dạng lưu huỳnh nguyên tố hoặc, tốt hơn nữa là, dưới dạng hợp chất lưu huỳnh chứa lưu huỳnh ở trạng thái đã khử hoặc đã oxy hóa hoặc tổ hợp của các trạng thái đã khử và đã oxy hóa, ví dụ, như trong ion thiosulphat. Lưu huỳnh có thể có mặt dưới dạng hợp chất lưu huỳnh không phải là một phối tử được tạo phức với vàng. Tuy nhiên, tốt hơn là, lưu huỳnh ở dạng hợp chất chứa lưu huỳnh là một phối tử có khả năng tạo ra phức chất với các loại vàng hoặc được tạo phức với các loại vàng. Tốt hơn nữa là, phối tử chứa lưu huỳnh này có khả năng thiết lập cho vàng ở trạng thái oxy hóa dương. Các phối tử chứa lưu huỳnh thích hợp là các phối tử có khả năng oxy hóa, đặc biệt là các phối tử cho oxy, chứa lưu huỳnh ở trạng thái oxy hóa dương, hoặc các phối tử cho lưu huỳnh. Dù không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, song điều được tin chắc là các phối tử như vậy là có hiệu quả để thiết lập các loại Au^{3+} và hoặc Au^+ , nhờ vậy cải thiện cho các chất xúc tác. Các hợp chất chứa lưu huỳnh được ưu tiên

bao gồm các sulphat, các sulphonat, các thiosulphat, các thioxyanat, thioure, thionyl clorua, axit thiopropionic và axit thiomalic.

Tốt hơn, nếu lượng lưu huỳnh trong chất xúc tác mới nằm trong khoảng từ khoảng từ 0,005 đến 15% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,03 đến 7% khối lượng trong chất xúc tác khô, đặc biệt là lên tới khoảng 5% khối lượng. Theo một phương án của sáng chế, trong đó phức chất vàng là phức chất vàng-thiosulphat, tốt hơn nếu tỷ lệ mol giữa S và Au trong phức chất này nằm trong khoảng từ 3:1 đến 8:1. Theo một phương án chứa lượng vàng được ưu tiên như vậy, lượng lưu huỳnh trong chất xúc tác có thể nằm trong khoảng từ 0,03 đến 1,50% khối lượng. Một phần lưu huỳnh có nguồn gốc từ các nguồn khác với phức chất chứa S cũng có thể có mặt trong chất xúc tác, ví dụ, được kết hợp trong chất liệu mang. Lượng lưu huỳnh có mặt trong chất xúc tác có thể giảm trong quá trình sử dụng trong quy trình. Ví dụ, trong quy trình để hydroclo hóa các alkyn, điều được đòi hỏi là khi chất xúc tác phản ứng với HCl, hoặc là trong bước hoạt hóa sơ bộ hoặc trong phản ứng với alkyn, clorua tạo ra phức chất hỗn hợp của vàng với các loại lưu huỳnh. Lưu huỳnh dường như mất dần theo thời gian trong quy trình, có khả năng là do sự tạo thành của các hợp chất lưu huỳnh-oxy. Có khả năng là chất xúc tác vàng có thể được tái sinh ít nhất một phần, sau khi sử dụng trong quy trình bằng cách xử lý bằng hợp chất chứa lưu huỳnh. Các phương pháp tái sinh khác sử dụng halogenua như HCl hoặc alkyl halogenua như metyl iotua là đã biết và có thể là hữu ích trong quy trình sử dụng các chất xúc tác theo sáng chế.

Chất xúc tác có thể còn chứa kim loại khác với vàng hoặc kim loại bất kỳ tạo ra hợp chất mang. Các chất trợ xúc tác đã biết để sử dụng cùng với các chất xúc tác vàng thường được dùng cho các phản ứng hydroclo hóa bao gồm các hợp chất của coban, đồng hoặc lantan và các kim loại như vậy có thể có mặt trong các chất xúc tác theo sáng chế hoặc các chất xúc tác được sử dụng trong quy trình theo sáng chế. Điều cũng đã thấy là có thể có lợi nếu các kim loại Nhóm 1 và Nhóm 2 được kết hợp vào trong các chất xúc tác theo sáng chế. Do đó, ngoài vàng chất xúc tác có thể chứa kim loại hoặc hợp chất của kim loại được chọn từ nhóm gồm coban, đồng, lantan, xeri, lithi, natri, kali, rubiđi, xesi, magie, canxi, stronti và bai.

Kim loại bổ sung có thể có mặt ở dạng chất trợ xúc tác hoặc có thể có một chức năng khác trong chất xúc tác hoặc quá trình điều chế nó. Ví dụ, một số kim loại, như canxi, được tin là để ức chế sự tạo thành của các lắng kết cacbon trên các chất xúc tác và do đó có thể được sử dụng để giúp cho việc duy trì hoạt tính của chất xúc tác trong một khoảng thời gian. Do đó, ngay cả khi sự có mặt của một kim loại không làm tăng chút nào hoạt tính của chất xúc tác thì nó vẫn có thể được xem như một chất trợ xúc tác nếu nó làm giảm xu hướng bị mất hoạt tính của chất xúc tác trong quá trình sử dụng nó trong phản ứng hoặc có một tác dụng có lợi khác tới việc sử dụng thực tế của chất xúc tác.

Các chất xúc tác có thể được điều chế bằng cách sử dụng nhiều kỹ thuật điều chế chất xúc tác khác nhau nói chung đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, ví dụ, tẩm, tốt hơn là sử dụng các phương pháp chớm ướt, kết lắng, kết tủa và sự kết hợp của chúng. Theo một phương pháp sản xuất, tốt hơn nếu chất xúc tác theo sáng chế được tạo ra bằng cách tẩm chất mang bằng dung dịch của phức chất của vàng cùng với phối tử chứa lưu huỳnh. Do đó, các phức chất được ưu tiên là tan được trong các dung môi để kiểm soát gây hại cho môi trường. Dung môi được ưu tiên là nước. Các dung dịch được ưu tiên để tẩm bao gồm các dung dịch nước của các vàng sulphat, sulphonat, thiosulphat, thioxyanat, thioure, thionyl clorua, axit thiopropionic và axit thiomalic. Theo một phương án được ưu tiên, phương pháp theo sáng chế bao gồm bước tẩm chất mang cacbon dạng hạt bằng dung dịch nước chứa hợp chất của vàng và hợp chất chứa ion thiosulphat, tiếp đó, nếu cần, tách dung dịch dư và sau đó làm khô vật liệu đã được tẩm này. Sẽ tốt hơn, nếu quá trình tẩm được tiến hành theo cách thức chớm ướt hoặc "trám đầy lỗ rỗng", trong đó lượng dung dịch được sử dụng được tính toán để chỉ lấp đầy các lỗ rỗng của chất mang. Điều được tin chắc là hợp chất vàng cùng với hợp chất chứa ion thiosulphat tạo ra phức chất vàng-thiosulphat. Thông thường, bằng cách sử dụng phương pháp tẩm chớm ướt, thể tích của dung dịch được sử dụng chiếm tới 100% $\pm$ khoảng 20% thể tích lỗ rỗng đo được (hoặc tính toán được) của chất mang. Chất mang thường được trộn với dung dịch bằng cách đảo trộn hoặc dung dịch có thể được bổ sung, ví dụ nhỏ từng giọt hoặc bằng cách phun, vào tầng chất mang có

khuấy trong một khoảng thời gian. Theo một phương án khác, chất mang xúc tác có thể được tẩm bằng dung dịch chứa hợp chất vàng và/hoặc hợp chất chứa lưu huỳnh hoặc tricloisoxyanurat bằng cách sử dụng một thể tích dư của dung dịch để sao cho vàng, hợp chất lưu huỳnh và/hoặc tricloisoxyanurat được lắng kết trên chất mang xúc tác bởi sự hấp thu hoặc bởi các phản ứng trao đổi ion. Theo một phương án khác, các phương pháp kết lắng-kết tủa có thể được sử dụng. Chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật sản xuất chất xúc tác đã quen với các phương pháp điều chế các chất xúc tác bằng cách tẩm chất mang bằng dung dịch của các hợp chất kim loại có hoạt tính.

Hàm lượng của vàng và các hợp chất lưu huỳnh trong dung dịch tẩm được tính toán để tạo ra hàm lượng cần thiết của vàng và lưu huỳnh trong chất xúc tác thành phẩm. Vàng thường có mặt trong chất xúc tác dưới dạng một lớp. Thông thường, trong hạt chất xúc tác 3mm, vàng có mặt trong lớp với độ dày lên tới khoảng 300micromét, mở rộng hướng vào trong từ bề mặt của chất mang xúc tác. Tuy nhiên, vàng có thể được phân bố đồng đều trong khắp hạt chất xúc tác.

Chất xúc tác có thể được tạo ra bằng cách bổ sung hợp chất chứa lưu huỳnh và hợp chất chứa vàng một cách riêng biệt vào chất mang xúc tác. Ví dụ, chất mang có thể được xử lý bằng hợp chất chứa lưu huỳnh, tùy ý được làm khô hoặc được gia nhiệt và sau đó được xử lý bằng hợp chất vàng, ví dụ, bằng cách tẩm, sao cho phức chất vàng có trạng thái oxy hóa cao có thể được tạo thành tại chỗ khi bổ sung hợp chất vàng. Theo một phương án khác, vật liệu chứa chất mang xúc tác và hợp chất vàng được mang trên nó có thể được xử lý bằng hợp chất chứa lưu huỳnh. Theo một phương án khác, chất mang xúc tác chứa chất liệu chứa lưu huỳnh có thể được sử dụng để tạo ra chất xúc tác. Các phương pháp xử lý bằng hợp chất chứa lưu huỳnh, đặc biệt là các sulphua, ví dụ, hydro sulphua, để lắng kết lưu huỳnh trên chất xúc tác có thể được sử dụng.

Dung dịch tẩm chứa hợp chất vàng có thể chứa hợp chất kim loại bổ sung, ví dụ, bao gồm hợp chất của kim loại được chọn từ nhóm gồm coban, đồng, lantan, xeri, lithi, natri, kali, rubidi, xesi, magie, canxi, stronti và bari. Kim loại bổ sung, nếu có mặt, theo một phương án khác có thể được bổ sung vào chất xúc tác

trong một bước tách biệt, ví dụ, bằng cách tắm hạt chất xúc tác chứa vàng bằng dung dịch của hợp chất của kim loại bổ sung, hoặc bằng cách tắm vật liệu chất mang bằng dung dịch trước khi hợp chất vàng được bổ sung vào chất xúc tác.

Khi chất mang cacbon được sử dụng, việc rửa bằng axit, tốt hơn là sử dụng axit clohydric, axit nitric, axit phosphoric hoặc axit sulphuric, có thể được tiến hành trước khi tắm bằng hợp chất vàng. Việc này có thể được thực hiện, ví dụ, bằng cách phân tán cacbon trong axit clohydric, tùy ý gia nhiệt, có thể là đun sôi, rút nước, rửa bằng nước cất hoặc nước đã khử ion và làm khô trong không khí. Theo một phương án khác, bằng cách áp dụng phương pháp rửa bằng axit trong quá trình điều chế chất xúc tác, chất mang đã xử lý sơ bộ hoặc đã được rửa bằng axit có thể được tạo ra từ nhà sản xuất các chất mang cacbon dưới dạng vật liệu thương mại khi nó được mong muốn để dạng chất mang cacbon đã rửa bằng axit.

Chất xúc tác có thể đòi hỏi bước hoạt hóa trước khi sử dụng trong một quy trình hoá học. Trong các trường hợp như vậy, có thể là chính xác hơn nếu xem như chất mang xúc tác đã được tắm, được làm khô là một tiền chất xúc tác, nhưng, để đơn giản, trong Bản mô tả này các vật liệu như vậy sẽ được gọi là các chất xúc tác, cho dù có hoặc không việc chúng đòi hỏi sự hoạt hóa (hoặc hoạt hóa sơ bộ) để đạt được hoạt tính xúc tác đầy đủ của chúng.

Quy trình hoá học được ưu tiên theo sáng chế bao gồm quy trình sản xuất vinyl clorua bằng cách hydroclo hóa axetylen, bao gồm bước phản ứng của axetylen với HCl với sự có mặt của chất xúc tác chứa vàng và lưu huỳnh trên một chất mang. Tốt hơn là, chất xúc tác là chất xúc tác theo sáng chế và/hoặc được tạo ra bằng cách sử dụng phương pháp theo sáng chế. Quy trình này được tiến hành ở nhiệt độ cao, thường là nằm trong khoảng từ 150°C đến 250°C, tốt hơn nữa là <200°C. Tốt hơn, nếu HCl và axetylen được trộn trước và cũng tốt hơn nếu được gia nhiệt sơ bộ tới nhiệt độ phản ứng. Thông thường, HCl có mặt với lượng dư so với lượng cần thiết cho phản ứng theo hệ số tỷ lệ. Chất xúc tác có thể có mặt trong thiết bị phản ứng dưới dạng lớp cố định của các hạt chất xúc tác được sắp xếp sao cho các khí cấp chuyển trên hoặc qua tầng chất xúc tác. Sự bố trí thiết bị phản ứng theo một phương án khác có thể được áp dụng, bao gồm các tầng sôi

hoặc các bố trí tầng dịch chuyển khác. Theo một phương án khác, chất xúc tác có thể được cung cấp dưới dạng phiến hoặc phủ trên thành của bình phản ứng. Tầng chất xúc tác có thể được bố trí cùng với phương tiện để điều hòa nhiệt độ để tránh sự quá nhiệt do phản ứng tỏa nhiệt hoặc sự gia tăng nhiệt độ, nếu cần. Được ưu tiên nếu xử lý chất xúc tác bằng HCl trước khi sử dụng trong quy trình. Việc xử lý này thường được tiến hành bằng cách cho chảy dòng HCl trên chất xúc tác trong khoảng thời gian ít nhất một giờ ở nhiệt độ ít nhất là 50°C, đặc biệt là > 100°C. Việc xử lý sơ bộ này có thể được tiến hành trong thiết bị phản ứng bởi việc vận hành với dòng HCl mà không có axetylen, ở nhiệt độ thích hợp.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: điều chế chất xúc tác theo sáng chế

Một lượng thỏa đáng của sản phẩm ép đùn cacbon được hoạt hóa bằng hơi nước loại 3mm được nghiền, và sau đó được sàng rây, để tạo ra 52g các hạt có các đường kính nằm trong khoảng từ 0,7mm đến 1,4mm. Chất liệu này được ngâm trong dung dịch của HCl, được tạo ra bởi việc pha loãng 60mL HCl 36% bằng 240mL nước mềm, trong 20 phút và sau đó rửa hai lần bằng 300mL nước mềm mỗi lần rửa. Sau đó, vật liệu này được làm khô ở 105°C.

Amoni thiosulphat (0,460g) được hòa tan trong 42mL nước. Dung dịch của HAuCl_4 chứa 0,143g Au được bổ sung chậm vào dung dịch này cùng với khuấy để tạo ra dung dịch màu nâu vàng sẫm. 47,3g cacbon đã rửa bằng axit và sàng rây sau đó được tẩm bằng dung dịch vàng thiosulphat được mô tả ở trên bằng cách áp dụng kỹ thuật chớm ướt. Sau khi để yên trong 30 phút, vật liệu được làm khô qua đêm ở 120°C. Chất xúc tác thu được chứa 0,34% Au, tính theo khối lượng. Việc phân tích các mẫu để xác định nồng độ của các kim loại được tiến hành bằng phép ICP-OES (quang phổ phát xạ quang plasma ngẫu hợp cảm ứng) sau khi phân hủy các mẫu bằng vi sóng.

Ví dụ 2: (So sánh) Điều chế chất xúc tác theo giải pháp kỹ thuật đã biết

Dung dịch nước cường toan được điều chế bằng cách trộn 5,8mL HNO_3 (69%) với 19,3mL HCl (36%) và 3,9mL nước mềm. Dung dịch của HAuCl_4 chứa 0,336g Au được bổ sung vào dung dịch nước cường toan này. 35g sản phẩm ép đùn cacbon đã nghiền và sàng rây, (sàng khoảng cỡ hạt 0,7 - 1,4 mm) được tẩm bằng dung dịch vàng-nước cường toan bằng cách áp dụng kỹ thuật chớm ướt. Sau khi để yên trong khoảng 16 giờ, vật liệu được làm khô ở 140°C trong 7 giờ. Chất xúc tác thu được chứa 0,75% Au, tính theo khối lượng.

Ví dụ 3: Thử nghiệm về hoạt tính theo thời gian trong quá trình hydroclo hóa axetylen.

12,0g chất xúc tác như được mô tả ở Ví dụ 1 (hoặc Ví dụ 2) được nhồi vào ống thép không rỉ có đường kính 7mm, đã được cuộn để tạo ra hình dạng xoắn ốc, cho chiều dài tầng xúc tác 1 mét. Ban đầu, mẫu được làm khô ở 120°C trong dòng khí nitơ. Thiết bị phản ứng sau đó được đun nóng lên 180°C , và dòng các khí phản ứng hỗn hợp được bắt đầu (85mL/phút axetylen, 102mL/phút hydro clorua). Vào lúc đầu, đạt được mức độ chuyển hóa gần như 100%, nó giảm dần xuống khoảng 70% trong quá trình 24 ngày. Các kết quả (được thể hiện trong Fig.1) cho thấy rằng hoạt tính của chất xúc tác 0,3% Au thiosulphat ở Ví dụ 1 là tương đương với chất xúc tác được tạo ra ở Ví dụ 2 từ dung dịch nước cường toan, có hàm lượng vàng cao hơn nhiều (0,75%).

Ví dụ 4: Hoạt tính của chất xúc tác đã clo hóa trước

12,0g của chất xúc tác được tạo ra như được mô tả ở Ví dụ 1 được nhồi vào ống thép không rỉ có đường kính 7mm thiết bị phản ứng, như được mô tả ở Ví dụ 3. Ban đầu, mẫu được làm khô ở 120°C trong dòng khí nitơ. Thiết bị phản ứng sau đó được đun nóng lên 180°C , và dòng hydro clorua (102mL/phút) được cho đi qua thiết bị phản ứng trong 4 giờ để hoạt hóa chất xúc tác. Axetylen sau đó được đưa vào để tạo ra dòng khí hỗn hợp gồm 85mL/phút axetylen, 102mL/phút hydro clorua. Các kết quả (Fig.2) cho thấy rằng sự hoạt hóa trước bằng HCl tạo ra sự gia

tăng đáng kể về mức độ chuyển hóa so với mẫu không được hoạt hóa trong quá trình chạy.

Ví dụ 5: điều chế chất xúc tác theo sáng chế

5,8g sản phẩm ép đùn cacbon loại 3mm được hoạt hóa bằng hơi nước được ngâm trong 100mL HCl 2M trong 30 phút. Cacbon sau đó được rửa bằng 2 x 50mL của nước đã khử ion và được làm khô ở 120°C.

Amoni thiosulphat (0,186g) được hòa tan trong 4,8mL nước. Dung dịch của HAuCl_4 chứa 0,06g vàng được bổ sung chậm vào dung dịch này cùng với khuấy để tạo ra dung dịch màu nâu vàng sẫm. Cacbon đã rửa bằng axit sau đó được tẩm bằng dung dịch này bằng cách áp dụng kỹ thuật chớm ướt. Sản phẩm được làm khô qua đêm ở 120°C. Chất xúc tác thu được chứa 1,0%Au, tính theo khối lượng.

Việc phân tích các hạt chất xúc tác thu được bằng vi phân tích dò điện tử (EPMA) đã cho thấy rằng các hạt có lớp vàng bao quanh chu vi của chúng với độ dày khoảng 200micromét.

Ví dụ 6: (So sánh) Điều chế chất xúc tác theo giải pháp kỹ thuật đã biết.

58 g sản phẩm ép đùn cacbon được tẩm bằng dung dịch nước cường toan của vàng clorua được điều chế bằng cách trộn 9,5mL HNO_3 (69%) với 32mL HCl (36%) và 6,5mL nước mềm và dung dịch của HAuCl_4 chứa 0,58g Au. Sau khi để yên trong khoảng 16 giờ, vật liệu được làm khô ở 140°C trong 7 giờ. Việc kiểm tra các hạt chất xúc tác thu được bằng EPMA đã cho thấy rằng các hạt có lớp vàng bao quanh chu vi của chúng với độ dày khoảng 200micromét.

Ví dụ 7: (So sánh) Điều chế chất xúc tác từ dung dịch nước vàng clorua

Dung dịch vàng được điều chế bằng cách trộn 0,14g dung dịch nước HAuCl_4 chứa 41% Au với 4,8mL nước. 6g sản phẩm ép đùn cacbon loại 3mm được tẩm bằng dung dịch này tới chớm ướt. Sau khi để yên, vật liệu được làm khô qua đêm ở 105°C. Các hạt này chứa 1% vàng, theo khối lượng. EPMA đã cho thấy

lớp vàng có độ dày 10micromét. Kết quả này chỉ ra rằng các ion vàng (III) bị khử thành vàng kim loại khi chúng tiếp xúc với cacbon của chất mang, nó là vật liệu có tính khử. Do đó, vàng phân tán kém và chủ yếu là ở trạng thái kém hơn so với các chất xúc tác theo sáng chế.

Ví dụ 8: Thử nghiệm hoạt tính ở 24 giờ

1,5g chất xúc tác được nhồi vào thiết bị phản ứng bằng thủy tinh có đường kính 4mm, cho độ sâu tầng là 30cm. Ban đầu, mẫu được làm khô ở 110°C trong dòng khí nitơ. Thiết bị phản ứng sau đó được duy trì ở 110°C, và dòng các khí phản ứng hỗn hợp được bắt đầu, được pha loãng bằng nitơ (50mL/phút axetylen, 60mL/phút hydro clorua, 120mL/phút nitơ). Các điều kiện này được chọn để tạo ra mức độ chuyển hóa tối đa cho các chất xúc tác là khoảng 50% theo thứ tự mà các chất xúc tác khác nhau có thể được so sánh.

Các chất xúc tác thường có hành vi chuyển hóa ổn định trong vòng 24 giờ, sau đó giảm dần và dễ dự đoán. Giá trị mức độ chuyển hóa sau 24 giờ, được sử dụng như một số đo về hoạt tính tương đối của chất xúc tác, được thể hiện trong Bảng 1.

Các ví dụ 9 - 16

Các chất xúc tác được điều chế bằng cách tẩm chất mang cacbon bằng dung dịch của hợp chất vàng/tác nhân tạo phức, bằng cách áp dụng phương pháp chớm ướt như được mô tả chung ở các Ví dụ 5 - 7. Hàm lượng vàng trong dung dịch này được tính toán để tạo ra chất xúc tác thành phẩm chứa 1% vàng tính theo khối lượng. Hợp chất vàng, tác nhân tạo phức và dung môi được sử dụng được đưa ra trong Bảng 1. Ví dụ 9 được thực hiện mà không sử dụng hợp chất vàng bất kỳ, tức là trống để so sánh. Các chất xúc tác được thử nghiệm bằng cách áp dụng phương pháp được mô tả ở Ví dụ 8 và các kết quả, dưới dạng % mức độ chuyển hóa sau 24 giờ, được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1

Chất xúc tác	Hợp chất tiền chất vàng	Dung môi	% mức độ chuyển hóa ở 24 giờ
Ví dụ 5	$\text{HAuCl}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	nước	23
Ví dụ 6 (So sánh)	HAuCl_4 + nước cường toan	nước cường toan	22
Ví dụ 7 (So sánh)	HAuCl_4	nước	5
Ví dụ 9 (So sánh)	none	nước cường toan	3
Ví dụ 10	$\text{HAuCl}_4 + (\text{Na})_2\text{S}_2\text{O}_3$	nước	27
Ví dụ 11	$\text{HAuCl}_4 + \text{CaS}_2\text{O}_3$	nước	23
Ví dụ 12	HAuCl_4 + axit tricloisoxyanuric	metanol	22
Ví dụ 13	HAuCl_4 + natri đicloisoxyanurat	nước	20
Ví dụ 14	HAuCl_4 + kali đicloisoxyanurat	nước	13
Ví dụ 15	natri vàng thiosulphat	nước	13
Ví dụ 16	HAuCl_4 + axit thiomalic	nước	10

Ví dụ 17: Điều chế chất xúc tác theo sáng chế

Sản phẩm ép đùn có đường kính 3mm (2065g) được ngâm trong axit clohydric, được điều chế bằng cách pha loãng 0,75l HCl 36% bằng 2,90l nước mềm, trong 1,5 giờ và sau đó được rửa bằng nước mềm và được làm khô ở 110°C qua đêm. Dung dịch của HAuCl_4 chứa 11,00g Au được pha loãng trong 270mL nước mềm. 35,66g amoni thiosulphat được hòa tan trong 1,0 l nước mềm. Dung dịch vàng thiosulphat được điều chế bằng cách bổ sung dung dịch HAuCl_4 vào dung dịch amoni thiosulphat cùng với khuấy. 1810g cùng sản phẩm ép đùn cacbon sau đó được tắm bằng dung dịch vàng thiosulphat bằng cách áp dụng kỹ thuật chớm ướt. Sau khi để yên vật liệu được làm khô qua đêm ở 125°C. Chất xúc tác thu được chứa 0,66% Au theo khối lượng.

Ví dụ 18: Điều chế chất xúc tác theo sáng chế

Sản phẩm ép đùn có đường kính 3mm (7100g) được ngâm trong axit clohydric, đã được điều chế bằng cách pha loãng 2,575 l HCl 36% bằng 10,000 l

nước mềm, trong 1 giờ và sau đó được rửa bằng nước mềm và được làm khô ở 125°C qua đêm.

Dung dịch của HAuCl_4 chứa 21,10g Au được pha loãng trong 1,35l nước mềm. 68,46g amoni thiosulphat được hòa tan trong 3,5l nước mềm. Dung dịch vàng thiosulphat được điều chế bằng cách bổ sung dung dịch HAuCl_4 vào dung dịch amoni thiosulphat cùng với khuấy và được pha loãng tới thể tích dung dịch cuối là 4875mL. Sau đó, 6950g sản phẩm ép đùn cacbon được tắm bằng dung dịch vàng thiosulphat bằng cách áp dụng kỹ thuật chớm ướt. Sau khi để yên, vật liệu này được làm khô qua đêm ở 125°C. Chất xúc tác thu được chứa 0,37% Au tính theo khối lượng.

Ví dụ 19

Các chất xúc tác theo sáng chế được thử nghiệm bằng các sử dụng phương pháp được mô tả ở Ví dụ 8 và các kết quả, thể hiện theo % mức độ chuyển hóa sau 24 giờ, được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2

Chất xúc tác	% Au trong chất xúc tác	% mức độ chuyển hóa sau 24 giờ
Ví dụ 5	1,00	23
Ví dụ 17	0,66	26
Ví dụ 18	0,37	15

Ví dụ 20

Dung dịch của HAuCl_4 chứa 2,71g Au được pha loãng trong 470mL nước mềm và được bổ sung vào dung dịch của 8,78g amoni thiosulphat đã hòa tan trong 470mL nước mềm. Sau đó, dung dịch này được pha loãng tới thể tích cuối là 950mL. Sản phẩm ép đùn cacbon (cacbon được hoạt hóa bằng hơi nước được rửa bằng axit, đường kính 3mm) được sử dụng ở dạng như vốn có từ các nhà cung cấp thương mại. 1888g sản phẩm ép đùn cacbon được tắm bằng dung dịch tắm chứa vàng bằng cách áp dụng kỹ thuật chớm ướt. Sau khi để yên, vật liệu được làm khô

qua đêm ở 120°C. Việc phân tích ICP-OES vật liệu được tạo ra đã cho thấy hàm lượng %Au=0,130% khối lượng.

Chất xúc tác được thử nghiệm như được mô tả ở Ví dụ 8 và mức độ chuyển hóa sau 24 giờ được chỉ ra là 11,6%.

Ví dụ 21: Điều chế và thử nghiệm chất xúc tác chứa Co

Một mẫu khác của chất xúc tác được điều chế về cơ bản là như được mô tả ở Ví dụ 18, và được thử nghiệm theo quy trình được mô tả ở Ví dụ 8. Sau 24 giờ, mức độ chuyển hóa 19% được xác định. 5,8g chất xúc tác như vậy mới được tẩm bằng 4,8mL dung dịch nước của phức chất coban $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$, nồng độ Co là theo tỷ lệ mol 3:1 Co:Au. Sau khi làm khô qua đêm ở 125°C, chất xúc tác có pha Co thu được được thử nghiệm như được mô tả ở Ví dụ 8. Sau 24 giờ, mức độ chuyển hóa khoảng 33% được xác định, thể hiện sự tăng cường đáng kể so với chất xúc tác ban đầu.

Ví dụ 22

Dung dịch của HAuCl_4 chứa 0,972g Au được pha loãng trong 100mL nước mềm và được bổ sung vào dung dịch chứa amoni thiosulphat (3,0g) trong 100mL nước mềm. Dung dịch thu được được pha loãng tiếp bằng nước mềm tới thể tích cuối là 375mL. Sản phẩm ép đùn cacbon thương phẩm có đường kính 4mm (cacbon được hoạt hóa bằng hơi nước, đã rửa bằng axit) được sử dụng ở dạng như vốn có của nó. 635g sản phẩm ép đùn cacbon được tẩm bằng dung dịch tẩm chứa vàng bằng cách áp dụng kỹ thuật chớm ướt. Sau khi để yên, vật liệu được làm khô qua đêm ở 105°C.

Việc phân tích ICP-OES vật liệu được tạo ra đã cho thấy hàm lượng Au = 0,130% khối lượng.

Ví dụ 23: Điều chế chất xúc tác chứa Ca

0,174g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ được hoà tan/tạo huyền phù đặc trong 50mL nước mềm và được bổ sung vào dung dịch của HAuCl_4 chứa 0,927g Au trong 50mL nước

mềm để tạo ra dung dịch của $\text{Ca}(\text{AuCl}_4)_2$. Amoni thiosulphat (3,0g) được hòa tan trong 50mL nước mềm và được bổ sung vào dung dịch của $\text{Ca}(\text{AuCl}_4)_2$. Dung dịch tẩm thu được được pha loãng tới thể tích cuối là 375mL. 635g sản phẩm ép đùn cacbon thương phẩm có đường kính 4mm (axit rửa, cacbon được hoạt hóa bằng hơi nước) được tẩm bằng dung dịch tẩm chứa vàng bằng cách áp dụng kỹ thuật chớm ướt. Sau khi để yên, vật liệu được làm khô qua đêm ở 105°C . Việc phân tích ICP-OES vật liệu đã làm khô cho thấy $\text{Au} = 0,125\%$, $\text{Ca} = 0,04\%$ khối lượng.

Ví dụ 24: Một phương án điều chế chất xúc tác chứa Ca khác

Dung dịch của HAuCl_4 chứa 0,927g Au trong 100ml nước mềm được bổ sung vào dung dịch chứa amoni thiosulphat (3,0g) và CaCl_2 (0,5g) trong 100mL nước mềm. Dung dịch thu được được pha loãng tiếp bằng nước mềm tới thể tích cuối là 375mL. 635g sản phẩm ép đùn cacbon có đường kính 4mm (cacbon được hoạt hóa bằng hơi nước, đã rửa bằng axit) được tẩm bằng dung dịch tẩm chứa vàng bằng cách áp dụng kỹ thuật chớm ướt. Sau khi để yên, vật liệu được làm khô qua đêm ở 105°C . Việc phân tích ICP-OES vật liệu được tạo ra đã cho thấy $\text{Au} = 0,130\%$, $\text{Ca} = 0,05\%$ khối lượng.

Ví dụ 25: Thử nghiệm chất xúc tác

Các chất xúc tác được điều chế như được mô tả ở Các ví dụ 22 - 24 được thử nghiệm bằng cách áp dụng phương pháp sau đây. 4,36g chất xúc tác, ở dạng các sản phẩm ép đùn 4mm, được nhồi vào thiết bị phản ứng bằng thủy tinh có đường kính 40mm, cho độ sâu tầng là 20cm. Ban đầu, mẫu được làm khô ở 120°C trong dòng khí nitơ. Thiết bị phản ứng sau đó được duy trì ở 120°C , dòng nitơ được dừng lại, và dòng các khí phản ứng hỗn hợp được bắt đầu (28,5mL/phút axetylen, 34,2mL/phút hydro clorua). Lưu lượng khí phản ứng sau đó được tăng lên từng bậc trong khoảng thời gian 45 phút, mỗi lần tới đa ftháp of 1 14mL/phút axetylen, 125mL/phút hydro clorua, nó được duy trì trong suốt khoảng thời gian thử nghiệm. Trong khi nhiệt độ bên ngoài được duy trì ở 120°C , nhiệt độ

tầng bên trong được giám sát để đảm bảo nhiệt độ không vượt quá 180°C khi lưu lượng khí được tăng lên. Các điều kiện này được chọn để giảm đến mức tối thiểu sự mất hoạt tính do nhiệt bị gây ra bởi phản ứng tỏa nhiệt của axetylen với hydro clorua.

Các chất xúc tác thường có hành vi chuyển hóa ổn định trong vòng 24 giờ, sau đó dần dần và có thể đoán trước được. Giá trị mức độ chuyển hóa sau 24 giờ, được sử dụng như một số đo hoạt tính tương đối của chất xúc tác, được thể hiện trong Bảng 3.

Bảng 3

Chất xúc tác	% Au trong chất xúc tác	Kim loại khác có mặt (% khối lượng)	% mức độ chuyển hóa ở 24 giờ
Ví dụ 22	0,130	none	55
Ví dụ 23	0,125	Ca (0,04)	49
Ví dụ 24	0,130	Ca (0,05)	49

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất xúc tác chứa phức chất của vàng cùng với phối tử chứa lưu huỳnh; trong đó phối tử chứa lưu huỳnh là phối tử có tính oxy hóa chứa lưu huỳnh ở trạng thái oxy hóa dương; trong đó phối tử chứa lưu huỳnh có nguồn gốc từ hợp chất được chọn từ nhóm gồm sulphonat, thiosulphat, thioxyanat, thioure, thionyl clorua, axit thiopropionic và axit thiomalic; trên một chất mang.
2. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó ít nhất một phần của vàng là ở trạng thái oxy hóa dương.
3. Chất xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất xúc tác này còn chứa kim loại hoặc hợp chất của kim loại được chọn từ nhóm bao gồm coban, đồng, lantan, xeri, lithi, natri, kali, rubiđi, xesi, magie, canxi, stronti và bai.
4. Chất xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất xúc tác này chứa vàng với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác.
5. Phương pháp sản xuất chất xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, chất mang xúc tác được tẩm bằng dung dịch của vàng hoặc một hợp chất của nó và dung dịch của phối tử chứa lưu huỳnh để tạo ra phức chất vàng, sau đó làm khô chất mang đã được tẩm này.
6. Quy trình hóa học bao gồm phản ứng của ít nhất một chất hóa học với sự có mặt của chất xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4.

7. Quy trình theo điểm 6, trong đó quy trình này bao gồm việc oxy hóa chất hóa học.

8. Quy trình theo điểm 6, trong đó quy trình này bao gồm việc hydroclo hóa alkyn là phản ứng của alkyn này với HCl với sự có mặt của chất xúc tác nêu trên.

Fig.1

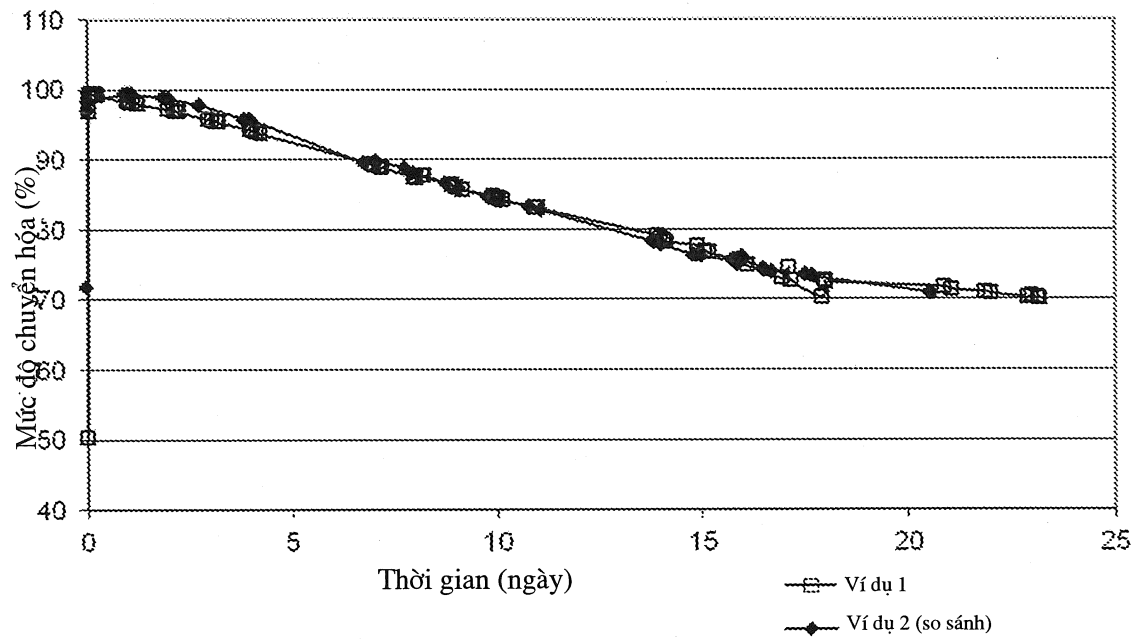


Fig.2

