



(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)



1-0041589

(51)^{2020.01} B01J 21/18; B01J 23/66; B01J 27/02; (13) B
B01J 27/055; C07C 17/08; B01J 31/26;
B01J 37/00; B01J 37/02; C07C 17/02;
C07C 17/06; B01J 23/52; B01J 31/16

(21) 1-2021-06516

(22) 19/06/2020

(86) PCT/GB2020/051484 19/06/2020

(87) WO 2020/254817 A1 24/12/2020

(30) 1908844.2 20/06/2019 GB

(45) 25/11/2024 440

(43) 26/09/2022 414

(73) Johnson Matthey Public Limited Company (GB)

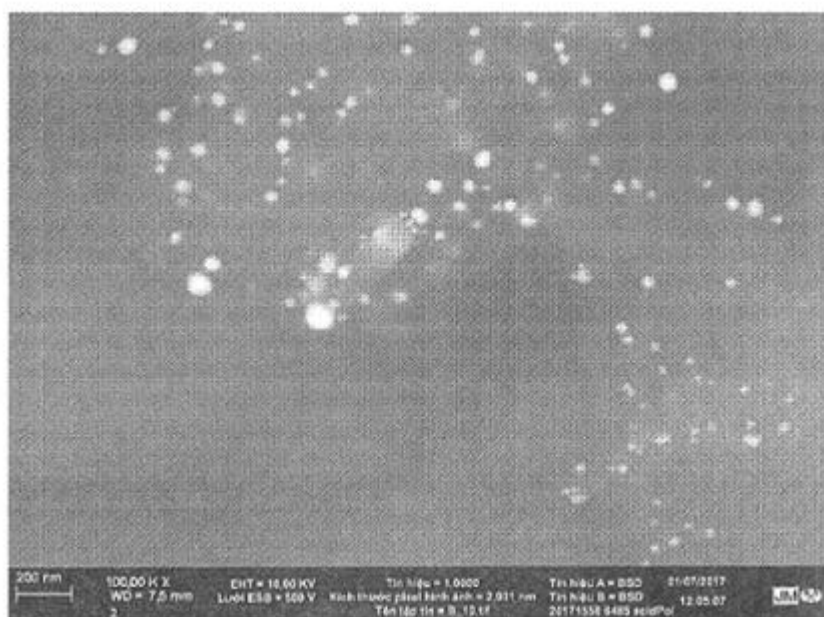
5th Floor, 25 Farringdon Street, London EC4A 4AB (GB)

(72) Nicholas CARTHEY (GB); Peter JOHNSTON (AT).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) VẬT LIỆU XÚC TÁC CHỨA VÀNG VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT VẬT
LIỆU XÚC TÁC NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến vật liệu xúc tác chứa phức chất của vàng với phối tử chứa lưu huỳnh được chọn từ nhóm bao gồm sulphat, sulphonat, thiosulphat, thioxyanat, thiourea, thiol hoặc thionyl clorua; và chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm oxit vô cơ, hydroxit vô cơ, muối oxi vô cơ hoặc axit oxo vô cơ; trên chất hỗ trợ; trong đó vật liệu xúc tác này chứa vàng ở hàm lượng nhỏ hơn 0,5% khối lượng trên cơ sở tổng khối lượng của vật liệu xúc tác này. Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu xúc tác này.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến vật liệu xúc tác chứa vàng được cải tiến và phương pháp sản xuất vật liệu xúc tác chứa vàng này. Cụ thể là, nhưng không giới hạn, sáng chế đề cập đến phương pháp cải thiện độ ổn định và/hoặc cải thiện mức độ ức chế quá trình khử hoạt tính của vật liệu xúc tác chứa vàng thông qua bước bổ sung chất phụ gia được chọn từ oxit vô cơ, hydroxit, muối oxo hoặc axit oxo, và phương pháp sản xuất vật liệu xúc tác chứa vàng này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Quy trình thương mại sản xuất monome vinyl clorua đã biết có thể kết hợp etylen, hydroclorua (HCl) và oxy có mặt đồng clorua để tạo ra etylen diclorua, chất này bị phân hủy ở nhiệt độ cao tạo ra monome vinyl clorua và HCl. Trong quy trình thương mại thay thế, etyne (axetylen) từ cacbua được cho phản ứng với HCl có mặt vật liệu xúc tác gốc thủy ngân. Quá trình này được ưu tiên khi có khả năng tiếp cận etyn giá rẻ thông qua cacbua từ các nguồn than dồi dào. Vật liệu xúc tác thủy ngân, thường là clorua thủy ngân 8-10% trên than hoạt tính, được sử dụng trong quá trình này rất độc hại. Độc tính này tạo ra các vấn đề phát sinh từ bước xử lý trong quá trình sản xuất vật liệu xúc tác cũng như trong quá trình nạp vật liệu xúc tác và loại bỏ vật liệu xúc tác sau chiến dịch sản xuất. Phương pháp sản xuất thường có thời hạn sáu tháng. Việc khử hoạt tính vật liệu xúc tác thủy ngân và mất HgCl_2 do sự thăng hoa hoặc bay hơi từ bình phản ứng đang được sử dụng có thể dẫn đến các vấn đề nghiêm trọng. Phương pháp sản xuất etyn sử dụng vật liệu xúc tác gốc thủy ngân cần đầu tư vốn thấp hơn phương pháp sản xuất etylen. Nếu vật liệu xúc tác không bay hơi và ít độc hại hơn có thể thay thế vật liệu xúc tác thủy ngân mà không cần thay đổi nhà máy đáng kể trong thiết kế nhà máy hiện có, thì đây sẽ là một lợi thế vượt trội.

WO2013/008004 đề cập đến vật liệu xúc tác có độc tính được cải thiện so với các vật liệu xúc tác monome vinyl clorua trước đó, có thể được sử dụng trong quá trình xúc tác để sản xuất monome vinyl clorua từ etyn. Tuy nhiên, việc tiêu thụ thương mại vật liệu xúc tác này bị cản trở do chi phí vàng cần thiết để sản xuất vật liệu xúc tác hoạt tính. Khi sử dụng hàm lượng vàng ở mức tương đối thấp (để tránh chi phí sản xuất cao), độ ổn định của

vật liệu xúc tác bị ảnh hưởng nhiều và hoạt tính của vật liệu xúc tác bị khử. Hơn nữa, khi sản xuất vật liệu xúc tác chứa vàng này, có thể nhận thấy rằng các hạt nano vàng thường hình thành, do đó có thể dẫn đến quá trình hình thành các ống nano cacbon trong quá trình sử dụng vật liệu xúc tác, sau đó gây ra tình trạng tạo bụi từ chất xúc làm mất vàng và khử hoạt tính vật liệu xúc tác. Vì vậy, tồn tại nhu cầu cung cấp vật liệu xúc tác chứa vàng có hàm lượng tương đối thấp hơn của vật liệu hoạt tính vàng đắt tiền, nhưng không thể hiện mức độ giảm độ ổn định, hoạt tính hoặc độ chọn lọc của vật liệu xúc tác không mong muốn, và tốt nhất nếu khi quá trình hình thành hạt nano vàng được giảm hoặc ngăn chặn để tránh quá trình hình thành ống nano cacbon đang được sử dụng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các phương án ưu tiên của sáng chế được đề xuất để khắc phục một hoặc nhiều nhược điểm nêu trên. Cụ thể, sáng chế đề cập đến vật liệu xúc tác chứa vàng được cải tiến thông qua bước bổ sung oxit vô cơ, hydroxit, muối oxo hoặc axit oxo, và phương pháp sản xuất vật liệu xúc tác được cải tiến này, và vật liệu xúc tác được cải tiến này được sử dụng trong quy trình hóa học để sản xuất monome vinyl clorua từ axetylen được mô tả trong sáng chế.

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề cập đến vật liệu xúc tác chứa phức chất của vàng với phối tử chứa lưu huỳnh được chọn từ nhóm bao gồm sulphat, sulphonat, thiosulphat, thioxyanat, thiourea, thiol hoặc thionyl clorua; và chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm oxit vô cơ, hydroxit vô cơ, muối oxi vô cơ hoặc axit oxo vô cơ; trên chất hỗ trợ; trong đó vật liệu xúc tác này chứa vàng ở hàm lượng nhỏ hơn 0,5% khối lượng trên cơ sở tổng khối lượng của vật liệu xúc tác này.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu xúc tác chứa phức chất của vàng với phối tử chứa lưu huỳnh; và chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm oxit vô cơ, hydroxit vô cơ, muối oxi vô cơ hoặc axit oxo vô cơ; trên chất hỗ trợ, trong đó phương pháp này bao gồm các bước sau i) điều chế dung dịch chứa vàng, ii) điều chế dung dịch chứa phối tử chứa lưu huỳnh, trong đó phối tử chứa lưu huỳnh is được chọn từ nhóm bao gồm sulphat, sulphonat, thiosulphat, thioxyanat, thiourea, thiol hoặc thionyl clorua, iii) điều chế dung dịch chứa chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm oxit vô cơ, hydroxit vô cơ, muối oxi vô cơ hoặc axit oxo vô cơ, hoặc tiền chất của nó, iv) trộn dung dịch chứa vàng với dung dịch chứa phối tử chứa lưu huỳnh để thu được

dung dịch ngâm tẩm phức chất vàng, và v-i) ngâm tẩm chất hỗ trợ xúc tác với dung dịch ngâm tẩm phức chất vàng, sau đó thực hiện bước làm khô chất hỗ trợ xúc tác đã được ngâm tẩm, sau đó ngâm tẩm với dung dịch thu được từ bước (iii), sau đó thực hiện bước làm khô chất hỗ trợ xúc tác đã được ngâm tẩm, hoặc v-ii) ngâm tẩm chất hỗ trợ xúc tác với dung dịch từ bước (iii), sau đó thực hiện bước làm khô chất hỗ trợ xúc tác đã được ngâm tẩm, sau đó ngâm tẩm với dung dịch ngâm tẩm phức chất vàng, sau đó thực hiện bước làm khô chất hỗ trợ xúc tác đã được ngâm tẩm.

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu xúc tác chứa phức chất của vàng với phối tử chứa lưu huỳnh; và chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm oxit vô cơ, hydroxit vô cơ, muối oxi vô cơ hoặc axit oxo vô cơ; trên chất hỗ trợ, trong đó phương pháp này bao gồm các bước sau i) điều chế dung dịch ngâm tẩm chứa phức chất của vàng với phối tử chứa lưu huỳnh được chọn từ nhóm bao gồm sulphat, sulphonat, thiosulphat, thioxyanat, thiourea, thiol hoặc thionyl clorua, và chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm oxit vô cơ, hydroxit vô cơ, muối oxi vô cơ hoặc axit oxo vô cơ, hoặc tiền chất của nó; ii) ngâm tẩm chất hỗ trợ xúc tác với dung dịch từ bước (i) để thu được chất hỗ trợ xúc tác đã được ngâm tẩm, sau đó thực hiện bước làm khô chất hỗ trợ xúc tác đã được ngâm tẩm.

Theo khía cạnh thứ tư, sáng chế đề cập đến quy trình hydroclo hóa alkyn bao gồm bước cho alkyn này phản ứng với hydroclorua trong sự có mặt của vật liệu xúc tác nêu trên.

Theo sáng chế, toàn bộ tỷ lệ phần trăm (%) là tỷ lệ phần trăm khối lượng trên cơ sở tổng khối lượng vật liệu xúc tác, trừ khi có quy định khác.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Giờ đây, sáng chế sẽ được mô tả kỹ hơn trong các ví dụ sau theo các hình đính kèm.

Fig.1 là ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét thể hiện bề mặt vật liệu xúc tác chứa vàng ở hàm lượng bằng 0,1% khối lượng mới không được xử lý.

Fig.2 là ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét thể hiện bề mặt vật liệu xúc tác chứa vàng ở hàm lượng bằng 0,1% khối lượng mới được xử lý bằng axit boric 1%.

Fig.3 là ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét thể hiện quá trình hình thành ống nano trên bề mặt vật liệu xúc tác chứa vàng ở hàm lượng bằng 0,1% khối lượng không được xử lý được sử dụng.

Fig.4 là ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét thể hiện vật liệu xúc tác chứa vàng ở hàm lượng bằng 0,1% khối lượng được xử lý bằng axit boric 1% được sử dụng mà không có quá trình hình thành ống nanocarbon.

Fig.5 là đồ thị thể hiện tỷ lệ biến đổi tương đối thành monome vinyl clorua thu được đối với vật liệu xúc tác chứa vàng ở hàm lượng bằng 0,1% khối lượng và 0,05% khối lượng không được xử lý so với vật liệu xúc tác chứa vàng ở hàm lượng bằng 0,05% khối lượng được xử lý bằng cách bổ sung natri silicat.

Fig.6 là đồ thị thể hiện mức độ biến đổi thành monome vinyl clorua được gia tăng đáng kể thu được bởi vật liệu xúc tác chứa vàng ở hàm lượng bằng 0,05% khối lượng có bổ sung muối silicat so với vật liệu xúc tác chứa vàng trong sự vắng mặt của muối silicat này.

Mô tả chi tiết sáng chế

Vật liệu xúc tác

Trong vật liệu xúc tác theo sáng chế, loại vật liệu xúc tác hoạt tính bao gồm vàng (Au) ở trạng thái oxy hóa dương, tốt nhất nếu Au^{3+} và Au^{1+} , mặc dù một số loại vàng có mặt có thể ở dạng vàng kim loại (Au^0). Theo một số phương án của sáng chế, vật liệu xúc tác có thể được xem là bao gồm các hạt vàng có lõi chứa vàng kim loại và lớp vỏ hoặc lớp bề mặt chứa các loại vàng ở trạng thái oxy hóa cao hơn bao gồm Au^{3+} . Vỏ không cần phải hoàn chỉnh, nhưng tốt nhất nếu toàn bộ hoặc về cơ bản toàn bộ bề mặt tiếp xúc của hạt có loại vàng ở trạng thái oxy hóa bề mặt cao hơn; ví dụ, nếu vàng kim loại được chất hỗ trợ bao quanh một phần, thì “vỏ” chỉ có thể kéo dài trên bề mặt hạt tiếp xúc. Ví dụ, Au^{3+} không nhất thiết phải là loại vàng có trạng thái oxy hóa cao hơn duy nhất có mặt trong vỏ, và Au^{1+} cũng có thể có mặt. Các loại có trạng thái oxy hóa cao hơn này có thể được ổn định bằng halogenua, ví dụ như trong các vật liệu xúc tác của sáng chế trước đây. Người ta đã đề xuất rộng rãi trong lĩnh vực kỹ thuật trước đây các loại vàng ở trạng thái oxy hóa cao hơn là các loại hoạt tính để thực hiện gây xúc tác phản ứng của axetylen với HCl. Người ta tin rằng trong vật liệu xúc tác theo sáng chế, vàng được ổn định ở trạng thái oxy hóa cao hơn bằng

cách tạo phức với phối tử chứa lưu huỳnh. Lõi của các hạt thường bao gồm vàng kim loại (Au^0) nhưng các loại vàng thay thế cũng có thể có mặt trong lõi.

Thuật ngữ “chất phụ gia” được sử dụng trong bản mô tả để chỉ oxit vô cơ, hydroxit, muối oxo hoặc axit oxo. Ở đây, “vô cơ” có nghĩa là không chứa cacbon. Như được sử dụng trong sáng chế, thuật ngữ “tiền chất của chất phụ gia” có nghĩa là vật liệu có thể được biến đổi thành oxit vô cơ, hydroxit, muối oxo hoặc axit oxo, thường sau quá trình thủy phân và/hoặc làm khô. Tiền chất của chất phụ gia có thể chứa hoặc không chứa cacbon.

Như được mô tả chi tiết hơn trong phần mô tả dưới đây, các phương pháp sản xuất vật liệu xúc tác theo sáng chế bằng cách ngâm tẩm chất hỗ trợ xúc tác bằng chất phụ gia hoặc tiền chất của chất phụ gia. Không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, người ta cho rằng chất phụ gia hoặc tiền chất của chất phụ gia tạo ra ít nhất lớp một phần xung quanh hạt vàng. Sau khi thủy phân và/hoặc làm khô, thường thu được lớp oxit vô cơ xung quanh các hạt của phức chất của vàng, mặc dù lớp này có thể bao gồm một hoặc nhiều oxit vô cơ, hydroxit, muối oxo hoặc axit oxo, tùy thuộc vào phương pháp điều chế. Người ta cho rằng sự có mặt của lớp này ngăn cản quá trình khử hoạt tính của hạt vàng.

Một cách phù hợp, vật liệu xúc tác chứa chất phụ gia ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 10% đến 0,01%, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 10% đến 0,1%, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 5% đến 0,1%, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 3% đến 0,5%. Hàm lượng của chất phụ gia thấp được ưu tiên để tránh hàm lượng của chất phụ gia có tác động bất lợi đến hoạt tính của vật liệu xúc tác, nhưng phải có đủ lượng chất phụ gia để đạt được sự gia tăng độ ổn định của vật liệu xúc tác, hàm lượng của chất phụ gia nằm trong khoảng từ 5% đến 0,1% được tìm thấy để đạt được sự cân bằng tốt nhất của hai yêu cầu này, mặc dù lượng chất phụ gia khác nhau có thể được ưu tiên tùy thuộc vào muối hoặc axit được chọn và các thông số hoạt động riêng lẻ của mọi quá trình bất kỳ mà vật liệu xúc tác được sử dụng trong đó. Chất phụ gia có thể bao gồm hỗn hợp của một hoặc nhiều oxit vô cơ, hydroxit, muối oxo hoặc axit oxo.

Như được sử dụng trong sáng chế, muối oxo là muối chứa anion có công thức $[\text{M}_x\text{O}_y]^{z-}$, trong đó M là nguyên tố không phải là cacbon hoặc oxy. Ví dụ về muối oxo bao gồm metasilicat $[\text{SiO}_3]^{2-}$, orthosilicat $[\text{SiO}_4]^{4-}$, teraborat $[\text{B}_4\text{O}_7]^{2-}$ và phosphat $[\text{PO}_4]^{3-}$. Axit oxo là dạng được proton hóa tương ứng, ví dụ $[\text{PO}_4]^{3-}$ và H_3PO_4 , mà trong một số trường hợp có thể khử polyme hóa, ví dụ: $[\text{B}_4\text{O}_7]^{2-}$ và $\text{B}(\text{OH})_3$. Các nguyên tố M được ưu tiên bao

gồm 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 và I. Các nguyên tố M được ưu tiên hơn bao gồm Zr, Ce, La, B, Si, P và S.

Theo phương án ưu tiên, chất phụ gia là (i) oxit hoặc hydroxit của nguyên tố kim loại, á kim hoặc phi kim; hoặc (ii) muối oxo hoặc axit oxo của nguyên tố á kim hoặc phi kim.

Theo sáng chế, nguyên tố á kim là một nguyên tố được chọn từ B, Si, Ge, As, Sb và Te; các á kim ưu tiên là B và Si, đặc biệt là Si. Các phi kim ưu tiên là S và P, đặc biệt là P.

Theo phương án ưu tiên, chất phụ gia là oxit, hydroxit, muối oxo hoặc axit oxo của bo, silic, lưu huỳnh hoặc phospho, tốt hơn nếu bo, silic hoặc phospho, tốt hơn nữa nếu bo hoặc silic. Hàm lượng điển hình của bo, silic, lưu huỳnh hoặc phospho sẽ nằm trong khoảng từ 0,01% đến 10% khối lượng, như nằm trong khoảng từ 0,1% đến 10% khối lượng, như nằm trong khoảng từ 0,5% đến 10% khối lượng hoặc 0,5% đến 5% khối lượng, trên cơ sở tổng khối lượng của vật liệu xúc tác này. Hàm lượng của các nguyên tố này có thể được đo bằng các phương pháp đã biết, như phương pháp sử dụng quang phổ phát xạ plasma cảm ứng (ICP), bao gồm ICP-MS, ICP-AES và ICP-OES.

Theo phương án được ưu tiên, chất phụ gia là oxit, hydroxit, muối oxo hoặc axit oxo của silic. Vật liệu xúc tác có thể chứa một hoặc nhiều loại silic, ví dụ: silic dioxit, silicat, metasilicat, v. V..Hàm lượng điển hình của silic sẽ nằm trong khoảng từ 0,01% đến 10% khối lượng, như nằm trong khoảng từ 0,1% đến 10% khối lượng, như nằm trong khoảng từ 0,5% đến 10% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 0,5% đến 5% khối lượng, trên cơ sở tổng khối lượng của vật liệu xúc tác này. Hàm lượng của silic có thể được đo bằng các phương pháp đã biết, như phương pháp sử dụng quang phổ phát xạ plasma cảm ứng (ICP), bao gồm ICP-MS, ICP-AES và ICP-OES.

Một cách có lợi, chất phụ gia phải ổn định, tương đối thấp hoặc không khử/oxy hóa oxit, hydroxit, muối oxo hoặc axit oxo của các nguyên tố kim loại hoặc phi kim. Theo một số phương án, chất phụ gia hoặc tiền chất của chất phụ gia là muối kiềm, muối có tính kiềm hoặc muối kim loại đất hiếm. Các ion trái dấu được ưu tiên bao gồm các kim loại amoni hoặc kim loại kiềm, ví dụ: amoni silicat, amoni borat, amoni sulfat, amoni phosphat, natri silicat, natri borat, natri sulphat hoặc natri phosphat.

Axit oxo vô cơ đặc biệt thích hợp là axit boric, axit phosphoric, axit silixic hoặc axit sulfuric. Axit boric (B(OH)_3) là axit oxo chứa bo đặc biệt được ưu tiên.

Cụ thể hơn, các chất phụ gia sau đây được thấy là đặc biệt hữu ích: natri metasilicat pentahydrat, natri tetraborat, axit boric và trinatri orthophosphat. Cụ thể, tốt hơn nếu chất phụ gia là muối natri silicat, và tốt nhất nếu natri metasilicat pentahydrat.

Theo một số phương án, chất phụ gia có thể là sản phẩm có nguồn gốc từ tiền chất của chất phụ gia tạo ra oxit vô cơ không khử được khi biến đổi (thường là bằng cách phân hủy nhiệt hoặc hóa học, và thủy phân một cách phù hợp) sau khi lắng đọng trên chất hỗ trợ xúc tác; có thể tạo ra các oxit vô cơ phù hợp theo cách này bao gồm SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , CeO_2 các các phân nhóm oxit phụ của chúng hoặc hỗn hợp của chúng. Tiền chất của chất phụ gia có thể là vô cơ hoặc hữu cơ. Các tiền chất vô cơ và hữu cơ phù hợp sẽ được người trình độ hiểu rằng và bao gồm các ancoxít của các nguyên tố nêu trên, ví dụ, tetraethylorthosilicat (TEOS), titan isopropoxit và các loại tương tự. Các tiền chất thay thế bao gồm các muối kim loại như clorua kim loại hoặc nitrat kim loại được chuyển hóa thông qua quá trình thủy phân thành các hydroxit và oxit tương ứng.

Thông thường, vật liệu xúc tác chứa vàng ở hàm lượng nhỏ hơn 1%. Tốt hơn nếu, vật liệu xúc tác chứa vàng ở hàm lượng nhỏ hơn 0,5%. Tốt hơn nếu vật liệu xúc tác chứa vàng ở hàm lượng nhỏ hơn 0,1%. Tốt hơn nếu vật liệu xúc tác chứa vàng ở hàm lượng không lớn hơn 0,075%, và tốt nhất nếu vật liệu xúc tác chứa vàng ở hàm lượng không lớn hơn 0,05%. Đối với một số trường hợp sử dụng, vật liệu xúc tác có thể chứa vàng ở hàm lượng không lớn hơn 0,025% mà không làm mất hoạt tính của vật liệu xúc tác được chấp nhận về mặt thương mại. Hàm lượng của vàng nhỏ hơn 0,1% khối lượng của vật liệu xúc tác có thể được xem là vật liệu xúc tác có hàm lượng vàng thấp và không điển hình. Việc sử dụng hàm lượng của vàng thấp hơn là điều lý tưởng do chi phí sản xuất vật liệu xúc tác giảm tương ứng vì thông thường vàng sẽ là thành phần đắt nhất của vật liệu xúc tác. Tuy nhiên, cho đến nay, khả năng sử dụng các hàm lượng của vàng tương đối thấp này (đặc biệt là ở các hàm lượng không lớn hơn 0,05%) được giới hạn do tình trạng mất tính ổn định của sản phẩm xúc tác dẫn đến mức hoạt tính của vật liệu xúc tác thấp không thể chấp nhận được, được quan sát dưới dạng mức độ biến đổi sản phẩm thấp không thể chấp nhận được. Việc kết hợp chất phụ gia trong vật liệu xúc tác giúp khắc phục những nhược điểm liên quan đến việc sử dụng hàm lượng vàng tương đối thấp (không quá 0,05%). Điều ngạc

nhiên là bước bổ sung chất phụ gia được nhận thấy là có lợi trong các vật liệu xúc tác chứa vàng theo sáng chế.

Ngoài ra, hoặc theo cách khác, ngay cả trong các vật liệu xúc tác chứa hàm lượng vàng thấp có sự cải tiến mức hàm lượng vàng tương đối cao (nghĩa là hơn 0,05%) được quan sát thấy trong đặc tính của vật liệu xúc tác. Đặc biệt hơn, quá trình hình thành ống nano được ức chế một cách thuận lợi. Vì vậy, bước bổ sung chất phụ gia trong vật liệu xúc tác chứa vàng chứa hàm lượng vàng tương đối cao (nghĩa là hơn 0,05%) có những lợi ích đáng ngạc nhiên. Quá trình hình thành ống nano dẫn đến việc khử hoạt tính của vật liệu xúc tác, và vì vậy bước bổ sung chất phụ gia được thấy là ức chế quá trình khử hoạt tính của vật liệu xúc tác chứa vàng. Quá trình khử hoạt tính vật liệu xúc tác thông qua quá trình hình thành ống nano xảy ra phần lớn do tình trạng khử vàng bị oxy hóa trong vật liệu xúc tác, và sự phát triển của hạt vàng, tạo ra hạt nano vàng tương đối lớn (> 200 nm). Người ta cũng tin rằng các hạt nano cũng có thể hoạt động như hạt nhân để hình thành các ống nano cacbon. Quá trình hình thành ống nano biểu hiện dưới dạng sự lắng đọng bột màu vàng trên viên vật liệu xúc tác, dẫn đến sự tạo ra bụi và làm mất đi lượng vàng có trong bột này, dẫn đến tình trạng khử hoạt tính vật liệu xúc tác.

Không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, có thể có màng mỏng của chất phụ gia hoặc tiền chất của chất phụ gia được hình thành xung quanh các hạt vàng ức chế sự tổng hợp và cấu tạo hạt nhân ống nano. Tiền chất của chất phụ gia có thể trải qua quá trình thủy phân hoặc thủy phân một phần để tạo ra oxit không khử hoặc các phân nhóm oxit phụ tương ứng của nó xung quanh các hạt vàng; điều này có thể ngăn cản sự di chuyển và tổng hợp các hạt vàng của vật liệu xúc tác khi/trong quá trình sử dụng hoặc hoạt động như màng chắn giữa chất hỗ trợ cacbon và hạt kim loại.

Khi xem xét các đoạn đề cập ở trên, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ hiểu rằng các lợi ích của việc thêm chất phụ gia vào vật liệu xúc tác chứa vàng, theo sáng chế, là gấp đôi: một là, độ ổn định của vật liệu xúc tác chứa vàng thấp (lên đến 0,05%) được cải thiện, và việc mất hoạt tính được ngăn chặn, và hai là, nói chung đạt được sự ức chế khử hoạt tính của vật liệu xúc tác chứa vàng, bằng cách hạn chế quá trình hình thành các ống nano trên bề mặt vật liệu xúc tác.

Mọi chất hỗ trợ xúc tác bất kỳ đã biết đều có thể được sử dụng để tạo vật liệu xúc tác theo sáng chế. Các chất hỗ trợ oxit kim loại điển hình như alumina, oxit silic, zeolit, oxit silic nhôm, titania hoặc zirconia và vật liệu tổng hợp của chúng có thể được sử dụng.

Tốt nhất nếu, chất hỗ trợ xúc tác được tạo ra từ cacbon, bao gồm chất hỗ trợ cacbon có nguồn gốc từ các nguồn tự nhiên (than bùn, gỗ, than chì, v. V. hoặc tổ hợp của chúng) hoặc cacbon tổng hợp. Cacbon tốt hơn nếu than hoạt tính, được hoạt hóa ví dụ bằng hơi nước, axit, hoặc được hoạt hóa bằng cách khác. Chất hỗ trợ cacbon ưu tiên bao gồm than hoạt tính có diện tích bề mặt cao, tốt nhất nếu có diện tích bề mặt lớn hơn $800 \text{ m}^2/\text{g}$, như chất ép ra cacbon $1300 \text{ m}^2/\text{g}$. Chất ép ra cacbon có sẵn dưới dạng mức “độ tinh khiết cao” hoặc “độ tinh khiết siêu cao” trên thị trường và các loại này thường được rửa bằng axit để loại bỏ tạp chất. Cũng có thể sử dụng sự kết hợp của oxit kim loại và cacbon làm chất hỗ trợ xúc tác.

Chất hỗ trợ xúc tác có thể ở dạng bột, kết hạt hoặc hạt được hình thành với nhiều hình dạng khác nhau, (“đơn vị được tạo hình”). Các đơn vị được tạo hình ưu tiên bao gồm hình cầu, hình thanh, hình trụ, hình trụ nhiều thùy, vòng, hình vòng tròn, đá nguyên khối v. V.. hoặc đơn vị xúc tác lớn dưới dạng đá nguyên khối (monolith). Ngoài ra, vật liệu xúc tác ở dạng bột có thể được bao gồm trong chế phẩm lớp phủ và được phủ lên thành bình phản ứng hoặc chất nền có hình dạng như đá nguyên khối. Một dạng chất hỗ trợ xúc tác ưu tiên bao gồm nhiều đơn vị được tạo hình có dạng hình trụ, hình cầu hoặc hình trụ nhiều thùy, mỗi hình trụ có đường kính nằm trong khoảng từ 0,1mm đến 10mm, hoặc tốt hơn nếu đường kính nằm trong khoảng từ 1mm đến 3mm. Trong trường hợp hình dạng mặt cắt ngang có đường kính không đồng nhất, như hình trụ có thùy, đường kính đó là đường kính trung bình.

Hình dạng của chất hỗ trợ xúc tác này có có bán trên thị trường và có thể được tạo ra bằng cách ép đùn, tạo viên nén hoặc bằng các phương pháp khác.

Lưu huỳnh có thể có mặt trong vật liệu xúc tác ở dạng hợp chất lưu huỳnh chứa lưu huỳnh ở trạng thái khử hoặc oxy hóa hoặc kết hợp giữa trạng thái khử và oxy hóa, ví dụ như trong ion thiosulphat. Đặc biệt hơn, lưu huỳnh có mặt trong hợp chất chứa lưu huỳnh mà là phối tử có thể tạo phức với loại vàng, hoặc được tạo phức với loại vàng. Tốt hơn nữa, phối tử chứa lưu huỳnh có thể ổn định vàng ở trạng thái oxy hóa dương. Các phối tử chứa lưu huỳnh phù hợp là các phối tử 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. Các hợp chất chứa lưu huỳnh được ưu tiên bao gồm sulphat, sulphonat, thiosulphat, thioxyanat, thiourea, thiol và thionyl clorua.

Thiourea được ưu tiên bao gồm chính thiourea hoặc thiourea được thế. Các thiol ưu tiên bao gồm axit thiopropionic và axit thiomalic.

Theo phương án ưu tiên, hợp chất chứa lưu huỳnh là phối tử có thể tạo phức với loại vàng thông qua nguyên tử lưu huỳnh, hoặc được tạo phức với loại vàng thông qua nguyên tử lưu huỳnh. Theo phương án này, phối tử bao gồm một hoặc nhiều nguyên tử lưu huỳnh, ít nhất một trong số đó là lưu huỳnh cho. Các phối tử cho lưu huỳnh ưu tiên bao gồm thiosulphat, thioxyanat, thiourea, thiol và thionyl clorua. Thiourea được ưu tiên bao gồm thiourea chính nó hoặc thiourea thay thế. Các thiol ưu tiên bao gồm axit thiopropionic và axit thiomalic.

Lượng lưu huỳnh trong vật liệu xúc tác mới tốt nhất nên nằm trong khoảng từ 0,005% đến 15% khối lượng, tốt hơn nữa nếu từ 0,03 đến 7% khối lượng trong vật liệu xúc tác khô, đặc biệt có thể lên đến khoảng 5% khối lượng. Theo một phương án của sáng chế, trong đó phức chất của vàng là phức chất của vàng-thiosulphat, tỷ lệ mol của S trên Au trong phức này tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ khoảng 3:1 đến khoảng 8:1. Theo phương án chứa lượng vàng ưu tiên này, lượng lưu huỳnh trong vật liệu xúc tác có thể nằm trong khoảng từ 0,03 đến 1,50% khối lượng. Một số lưu huỳnh có nguồn gốc từ các nguồn gốc khác ngoài phức chứa S cũng có thể có mặt trong vật liệu xúc tác, ví dụ được kết hợp trong chất hỗ trợ xúc tác.

Ngoài ra, vật liệu xúc tác có thể chứa kim loại không phải là vàng hoặc mọi kim loại bất kỳ tạo ra hợp chất hỗ trợ. Chất trợ xúc tác đã biết để sử dụng với vật liệu xúc tác vàng được sử dụng cho phản ứng hydroclorua bao gồm các hợp chất của coban, đồng hoặc lantan và các kim loại này có thể có mặt trong vật liệu xúc tác theo sáng chế hoặc vật liệu xúc tác được sử dụng trong quá trình theo sáng chế. Cũng có thể kết hợp kim loại Nhóm 1 và Nhóm 2 một cách thuận lợi trong các vật liệu xúc tác theo sáng chế. Do đó, vật liệu xúc tác có thể chứa, ngoài vàng, kim loại hoặc hợp chất của kim loại được chọn từ nhóm bao gồm coban, đồng, lantan, xeri, liti, natri, kali, rubiđi, xêzi, magiê, canxi, stronti và bari. Kim loại bổ sung có thể có mặt như một chất tạo xúc tác hoặc có thể có một chức năng khác trong vật liệu xúc tác hoặc sự điều chế nó. Ví dụ, một số kim loại, như canxi, được cho là có

thể ức chế quá trình hình thành tình trạng tích tụ cacbon trên vật liệu xúc tác và do đó có thể được sử dụng để giúp duy trì hoạt động của vật liệu xúc tác trong một khoảng thời gian. Do đó, ngay cả khi sự có mặt của một kim loại không làm tăng hoạt tính của vật liệu xúc tác trong thời gian ngắn, nó có thể được xem là chất tăng xúc tác nếu nó làm giảm xu hướng khử hoạt tính của vật liệu xúc tác trong quá trình sử dụng trong phản ứng hoặc có tác dụng có lợi khác đối với việc sử dụng thực tế của vật liệu xúc tác.

Phương pháp sản xuất vật liệu xúc tác

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu xúc tác theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế, trong đó phương pháp này bao gồm các bước sau i) điều chế dung dịch chứa vàng, ii) điều chế dung dịch chứa phối tử chứa lưu huỳnh, iii) điều chế dung dịch chứa chất phụ gia hoặc tiền chất của nó, iv) trộn dung dịch chứa vàng với dung dịch chứa phối tử chứa lưu huỳnh để thu được dung dịch ngâm tẩm phức chất vàng, và v-i) ngâm tẩm chất hỗ trợ xúc tác với dung dịch ngâm tẩm phức chất vàng, sau đó thực hiện bước làm khô chất hỗ trợ xúc tác đã được ngâm tẩm, sau đó ngâm tẩm với dung dịch thu được từ bước (iii), sau đó thực hiện bước làm khô chất hỗ trợ xúc tác đã được ngâm tẩm, hoặc v-ii) ngâm tẩm chất hỗ trợ xúc tác với dung dịch từ bước (iii), sau đó thực hiện bước làm khô chất hỗ trợ xúc tác đã được ngâm tẩm, sau đó được ngâm tẩm trong dung dịch ngâm tẩm phức chất vàng, sau đó thực hiện bước làm khô chất hỗ trợ xúc tác đã được ngâm tẩm.

Thông thường, phương pháp này được ưu tiên thực hiện theo thứ tự của các bước ngâm tẩm được nêu trong bước v-i).

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu xúc tác thay thế theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế, trong đó phương pháp này bao gồm các bước sau i) điều chế dung dịch ngâm tẩm chứa phức chất của vàng và chất phụ gia hoặc tiền chất của nó; ii) ngâm tẩm chất hỗ trợ xúc tác với dung dịch từ bước (i) để tạo ra chất hỗ trợ được ngâm tẩm, sau đó thực hiện bước làm khô chất hỗ trợ xúc tác đã được ngâm tẩm.

Phương pháp thay thế này được ưu tiên hơn do phương pháp này chỉ cần một bước ngâm tẩm và làm khô, và phương pháp sản xuất vật liệu xúc tác này đơn giản hơn và ít tốn kém hơn.

Theo phương án ưu tiên của khía thứ ba theo sáng chế, phương pháp theo sáng chế bao gồm các bước sau: i) điều chế dung dịch chứa vàng, ii) điều chế dung dịch chứa phối tử chứa lưu huỳnh, iii) bổ sung chất phụ gia hoặc tiền chất của nó vào dung dịch chứa vàng, hoặc dung dịch chứa phối tử chứa lưu huỳnh, trước bước iv), iv) trộn dung dịch chứa vàng với dung dịch chứa phối tử chứa lưu huỳnh, trong đó dung dịch chứa vàng hoặc dung dịch chứa phối tử chứa lưu huỳnh cũng chứa chất phụ gia hoặc tiền chất của nó, để tạo ra dung dịch ngâm tẩm, v) ngâm tẩm chất hỗ trợ xúc tác với dung dịch ngâm tẩm, sau đó làm khô chất hỗ trợ xúc tác đã được ngâm tẩm.

Phương pháp được đề xuất theo phương án thứ ba của sáng chế, chất phụ gia hoặc tiền chất của chất phụ gia có thể được bổ sung vào dung dịch chứa vàng hoặc dung dịch chứa phối tử chứa lưu huỳnh. Tốt hơn nếu tiền chất của chất phụ gia hoặc chất phụ gia được bổ sung vào dung dịch chứa phối tử chứa lưu huỳnh, nơi nó sẽ làm cho vàng kết tủa trong dung dịch nếu thêm vào dung dịch chứa vàng, và hoặc là, chất phụ gia hoặc tiền chất của chất phụ gia được bổ sung vào dung dịch chứa vàng nơi nó sẽ gây phản ứng bất lợi với phối tử nếu cho vào dung dịch chứa phối tử.

Theo một số phương án, được ưu tiên là độ pH của dung dịch chứa vàng (trước khi tạo phức chất của vàng) không có tính axit quá mạnh hoặc không có tính kiềm quá mạnh. Trong điều kiện có tính axit mạnh, một số phối tử chứa lưu huỳnh không ổn định, điều này gây bất lợi đối với việc tạo ra phức chất của vàng và tạo ra các tạp chất không mong muốn trong dung dịch ngâm tẩm. Ví dụ, thiosulphat được biết là tạo ra ion tetrathionat ($[S_4O_6]^{2-}$) trong điều kiện axit. Trong điều kiện kiềm mạnh, dung dịch chứa vàng có thể tạo ra keo, điều này lại gây bất lợi cho quá trình tạo phức chất của vàng.

Phạm vi pH ưu tiên cho dung dịch chứa vàng là pH 5-8, tốt hơn nếu pH 5,5-7,5. Theo phương án ưu tiên, dung dịch chứa vàng được điều chế bằng cách điều chỉnh dung dịch chứa nước $HAuCl_4$ sử dụng bazơ như NaOH hoặc KOH.

Theo phương án bổ sung và thay thế của sáng chế, phương pháp sản xuất vật liệu xúc tác này được đề xuất, trong đó bước ngâm tẩm chất hỗ trợ xúc tác với chất phụ gia được thực hiện bằng cách cung cấp tiền chất của chất phụ gia và biến đổi tiền chất này thành oxit vô cơ, hydroxit, muối oxo hoặc axit oxo để tạo ra chất hỗ trợ xúc tác được ngâm tẩm chất phụ gia mong muốn, sau đó có thể thực hiện bước làm khô nếu cần. Trong trường hợp này, chất hỗ trợ xúc tác sẽ được ngâm tẩm tiền chất của chất phụ gia và sau đó tiền chất này sẽ

được chuyển hóa tốt hơn bằng cách phân hủy nhiệt hoặc hóa học thành chất phụ gia. Quy trình này sẽ làm cho chất hỗ trợ xúc tác được ngâm tẩm chất phụ gia đã lựa chọn.

Trong phương pháp theo phương án thứ hai của sáng chế, liên quan bước ngâm tẩm liên tiếp phức hợp vàng, sau đó là tiền chất của chất phụ gia, đôi khi được ưu tiên sử dụng dung dịch kiềm mạnh của phức chất của vàng cho bước ngâm tẩm thứ nhất nếu tiền chất của chất phụ gia có thể chịu được thủy phân trong điều kiện trung tính hoặc kiềm nhẹ. Theo phương án này, pH của dung dịch ngâm tẩm chứa phức chất của vàng tốt hơn nếu pH từ 9 trở lên, tốt hơn nếu pH 10 trở lên, tốt hơn nếu pH 11 trở lên. Có thể đạt được pH phù hợp bằng cách thêm bazơ như NaOH hoặc KOH khi phức chất của vàng đã được hình thành. Không muốn bị ràng buộc bởi mọi lý thuyết bất kỳ, dung dịch kiềm của phức chất của vàng được sử dụng để ngâm tẩm chất hỗ trợ xúc tác được cho là bazơ hóa cho chất hỗ trợ và do đó tạo điều kiện tiên quyết cho chất hỗ trợ thủy phân tiền chất của chất phụ gia trong bước ngâm tẩm tiếp theo.

Điều này đặc biệt được ưu tiên khi yêu cầu thủy phân tiền chất để tạo ra oxit tương ứng, ví dụ: trong trường hợp mà tiền chất vô cơ là nitrat kim loại hoặc clorua.

Vật liệu xúc tác có thể được điều chế bằng cách sử dụng nhiều kỹ thuật sản xuất vật liệu xúc tác khác nhau thường được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật này, ví dụ như sự ngâm tẩm, tốt hơn nếu sử dụng phương pháp làm ướt mới bắt đầu hoặc bằng phương pháp lắng đọng-kết tủa. Theo các phương pháp sản xuất vật liệu xúc tác theo sáng chế, vật liệu xúc tác tốt hơn được điều chế bằng cách ngâm tẩm chất hỗ trợ với dung dịch chứa phức chất của vàng phối tử chứa lưu huỳnh, để tạo ra phức chất của vàng, kết hợp với chất phụ gia hoặc tiền chất của chất phụ gia. Các phức chất của vàng ưu tiên có thể hòa tan trong các dung môi sẵn có, ít gây nguy hiểm đối với môi trường.

Dung môi ưu tiên là dung môi hữu cơ, nước hoặc hỗn hợp của chúng. Dung môi tốt hơn nếu nước. Các dung dịch ưu tiên để ngâm tẩm bao gồm dung dịch nước chứa sulfat vàng, sulphonat, thiosulphat, thioxyanat, thiourea, thionyl clorua, axit thiopropionic và axit thiomalic.

Theo một phương án ưu tiên, phương pháp của sáng chế bao gồm bước ngâm tẩm chất hỗ trợ cacbon dạng hạt với dung dịch chứa nước chứa phức bao gồm hợp chất vàng và hợp chất chứa ion thiosulphat, với chất phụ gia hoặc tiền chất của chất phụ gia, sau đó, nếu cần, bằng cách tách dung dịch dư và sau đó làm khô vật liệu đã ngâm tẩm.

Bước ngâm tẩm được ưu tiên thực hiện theo quy trình làm ướt ngay từ đầu hoặc quy trình “lấp đầy lỗ rỗng”, trong đó lượng dung dịch được sử dụng được tính toán để vừa lấp đầy các lỗ rỗng của chất hỗ trợ. Một cách phù hợp, hợp chất của vàng và hợp chất chứa ion thiosulphat cùng nhau tạo ra phức chất của vàng-thiosulphat, và chất phụ gia có tác dụng ổn định đối với phức chứa vàng được tạo ra. Thông thường, sử dụng phương pháp ngâm tẩm ướt ngay từ đầu, thể tích dung dịch ngâm tẩm được sử dụng là $100\% \pm$ đến khoảng 20% thể tích lỗ đo được (hoặc đã tính toán) của chất hỗ trợ. Chất hỗ trợ thường được trộn với dung dịch ngâm tẩm bằng cách nhào trộn hoặc dung dịch ngâm tẩm có thể được bổ sung vào, ví dụ: từng giọt hoặc bằng cách phun, vào lớp chất hỗ trợ được khuấy trong một khoảng thời gian. Dưới dạng giải pháp thay thế, chất hỗ trợ xúc tác có thể được ngâm tẩm trong dung dịch ngâm tẩm chứa phức chất của vàng và chất phụ gia hoặc tiền chất của chất phụ gia bằng cách sử dụng một lượng dư dung dịch ngâm tẩm sao cho vàng và/hoặc hợp chất lưu huỳnh được lắng đọng trên chất hỗ trợ xúc tác bằng cách hấp phụ hoặc bằng phản ứng trao đổi ion. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sản xuất vật liệu xúc tác đã làm quen với phương pháp sản xuất vật liệu xúc tác này bằng cách ngâm tẩm vật liệu hỗ trợ trong dung dịch hợp chất kim loại hoạt tính.

Lượng vàng, lưu huỳnh và chất phụ gia hoặc tiền chất của chất phụ gia trong dung dịch ngâm tẩm được tính toán để cung cấp lượng vàng, lưu huỳnh và chất phụ gia cần thiết trong vật liệu xúc tác thành phẩm..

Dung dịch ngâm tẩm chứa phức chất của vàng có thể chứa hợp chất kim loại bổ sung, ví dụ bao gồm hợp chất của kim loại được chọn từ nhóm chứa coban, đồng, lantan, xeri, liti, natri, kali, rubiđi, xêzi, magiê, canxi, stronti và bari. Kim loại bổ sung, nếu có, ngoài ra có thể được bổ sung vào vật liệu xúc tác, ví dụ bằng cách ngâm tẩm hạt vật liệu xúc tác chứa vàng trong dung dịch chứa hợp chất của kim loại bổ sung, hoặc bằng cách ngâm tẩm vật liệu hỗ trợ vào dung dịch này trước khi dung dịch chứa phức chất của vàng được bổ sung vào vật liệu xúc tác.

Ngoài ra, mặc dù ít được ưu tiên hơn, quá trình sản xuất vật liệu xúc tác có thể được chuẩn bị bằng các quy trình trạng thái rắn đã biết, ví dụ, bằng cách trộn chất hỗ trợ khô, vàng, phối tử và các thành phần chất phụ gia hoặc tiền chất của chất phụ gia. Trong trường hợp này, phức chất của vàng -phối tử có thể được tạo ra trước ở bước ban đầu. Nghiền bi là phương pháp quy trình ở trạng thái rắn đặc biệt phù hợp, tuy nhiên, có thể đạt được ứng

dụng của các thành phần hoạt tính vào chất hỗ trợ xúc tác đồng nhất hơn thông qua các phương pháp ngâm tẩm chất hỗ trợ được bọc lộ trong sáng chế.

Như đã nêu trên, tốt hơn nếu chất hỗ trợ xúc tác là cacbon và quá trình này có thể phải rửa bằng axit, tốt hơn nếu sử dụng axit hydrocloric, axit nitric, axit photphoric hoặc axit sulfuric, tốt hơn nếu có thể thực hiện trước khi ngâm tẩm trong dung dịch ngâm tẩm chứa phức chất của vàng. Bước này có thể được thực hiện, ví dụ, bằng cách phân tán cacbon trong axit hydrocloric, tùy ý đun nóng, có thể đun sôi, để ráo, rửa bằng nước cất hoặc nước khử ion và sấy nhiệt. Để thay thế cho bước sử dụng quy trình rửa axit trong việc sản xuất vật liệu xúc tác, chất hỗ trợ đã được xử lý trước hoặc rửa bằng axit có thể nhận từ nhà sản xuất chất hỗ trợ cacbon dưới dạng vật liệu thương mại khi muốn sử dụng dạng chất hỗ trợ cacbon được rửa bằng axit.

Tùy ý, vật liệu xúc tác có thể cần bước hoạt hóa trước khi sử dụng trong quy trình hóa học. Trong những trường hợp này, có thể đúng hơn khi đề cập đến chất hỗ trợ xúc tác đã làm khô, ngâm tẩm dưới dạng tiền chất của vật liệu xúc tác, nhưng để đơn giản hơn, chúng tôi đề cập đến các vật liệu này trong tài liệu này dưới dạng như vật liệu xúc tác, cho dù chúng có cần hoạt hóa (hoặc hoạt hóa trước) hay không để đạt được hoạt tính xúc tác đầy đủ của chúng.

Sử dụng vật liệu xúc tác

Người ta dự đoán rằng các vật liệu xúc tác theo sáng chế sẽ hữu ích trong mọi quy trình hóa học bất kỳ mà vật liệu xúc tác chứa vàng được biết là có thể tìm thấy tính hữu dụng. Tuy nhiên, quy trình hóa học được ưu tiên theo sáng chế bao gồm quy trình sản xuất vinyl clorua (còn được gọi là monome vinyl clorua hoặc VCM) bằng cách hydroclo hóa axetylen, bao gồm phản ứng axetylen với hydroclorua (HCl) trong sự có mặt của vật liệu xúc tác chứa phức chất của vàng có phối tử chứa lưu huỳnh và chất phụ gia trên chất hỗ trợ. Tốt hơn nếu vật liệu xúc tác là vật liệu xúc tác theo sáng chế và/hoặc được sản xuất bằng phương pháp theo sáng chế. Quá trình được thực hiện ở nhiệt độ cao, thường từ khoảng 100 °C đến 250 °C, tốt hơn nếu <200 °C. Tốt hơn nếu HCl và axetylen được trộn trước, và cũng tốt hơn được đun nóng trước đến nhiệt độ phản ứng. Thông thường HCl có mặt vượt quá lượng cần thiết cho phản ứng hóa học lượng pháp. Vật liệu xúc tác có thể có mặt trong bình phản ứng dưới dạng lớp hạt vật liệu xúc tác cố định được sắp xếp sao cho khí cấp đi qua hoặc thông qua lớp vật liệu xúc tác. Có thể sử dụng các cách bố trí bình phản ứng thay

thể, bao gồm cả sự bố trí lớp hóa lỏng hoặc bố trí lớp chuyển động khác. Ngoài ra, vật liệu xúc tác có thể được cung cấp ở dạng nguyên khối hoặc được phủ trên thành của bình phản ứng. Lớp xúc tác có thể được cung cấp phương tiện để điều chỉnh nhiệt độ, tránh tình trạng quá nhiệt do phản ứng tỏa nhiệt hoặc tăng nhiệt độ, nếu cần. Có thể ưu tiên xử lý vật liệu xúc tác bằng HCl trước khi sử dụng trong quy trình. Quá trình xử lý này thường được thực hiện bằng cách cho HCl chảy qua vật liệu xúc tác trong thời gian ít nhất một giờ ở nhiệt độ ít nhất là 50 °C, đặc biệt hơn là > 100 °C. Quá trình tiền xử lý này có thể diễn ra trong bình phản ứng bằng cách vận hành với dòng HCl không có axetylen, ở nhiệt độ phù hợp.

Có thể hiểu rằng rằng các đặc điểm được mô tả liên quan đến một phương án của sáng chế có thể được áp dụng như nhau theo một phương án khác của sáng chế.

Ví dụ, các đặc điểm được mô tả liên quan đến vật liệu xúc tác theo sáng chế, có thể áp dụng tương tự đối với vật liệu xúc tác được sản xuất bằng phương pháp sản xuất theo sáng chế và ngược lại.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1 (so sánh). Sản xuất vật liệu xúc tác chứa Au ở hàm lượng bằng 0,1% và thiosulphat theo tình trạng kỹ thuật đã biết.

0,142g dung dịch HAuCl_4 chứa Au ở hàm lượng bằng 41% được pha loãng trong 24mL nước. Hòa tan riêng 0,186g natri thiosulphat khan trong 24mL nước. Sau đó, dung dịch chứa vàng được bổ sung vào dung dịch thiosulphat kết hợp khuấy, để thu được dung dịch hỗn hợp màu vàng nhạt chứa phức chất của vàng được điều chế. Sau đó, 4,8mL dung dịch phức chất của vàng này được bổ sung vào 5,8g cacbon hoạt tính dạng viên có bán trên thị trường, kết hợp khuấy. Cacbon hấp phụ toàn bộ chất lỏng trong khoảng 5 phút. Sau khi làm khô sản phẩm bằng cách để yên trong không khí trong khoảng một giờ, sau đó vật liệu được làm khô qua đêm ở nhiệt độ 120°C để thu được vật liệu xúc tác chứa Au ở hàm lượng bằng khoảng 0,1%. Fig.1 là ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét thể hiện vật liệu xúc tác không được xử lý mới điều chế này.

Ví dụ 2. Thử nghiệm quá trình hình thành ống nano cacbon.

5g vật liệu xúc tác được sản xuất như trong ví dụ 1, được cho vào ống thép không gỉ có đường kính 2 cm, và lớp đã tạo ra được hỗ trợ ở hai đầu bằng gắn kín bông sợi silica. Sau đó ống được đặt trong lò gia nhiệt ống. Cho hỗn hợp HCl và C_2H_2 (tỉ lệ mol 1,2: 1) đi qua

vật liệu xúc tác với tốc độ lưu lượng 240mL/phút, ở nhiệt độ 220°C. Sự biến đổi ban đầu sang VCM là khoảng 90%, giảm xuống 65% sau 48 giờ. Sau 48 giờ, vật liệu xúc tác được rửa sạch bằng nitơ, làm nguội, và sau đó đưa ra khỏi lò. Kiểm tra quang cho thấy sự có mặt của các ống nano cacbon trên các cacbon hoạt tính dạng viên. Mức độ hình thành ống nano được đánh giá như sau: 0 = không có ống nano; 1 = ống nano có mặt trên một số hạt; 2 = ống nano có trên nhiều hạt; 3 = ống nano có mặt trên hầu hết các hạt.

Kết quả quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét cho thấy lớp phủ bao gồm khối lượng các ống nano cacbon, mỗi ống được cấu tạo hạt nhân bởi hạt vàng như minh họa ở Fig.3. Mức độ hình thành ống nano trong ví dụ này bằng 3.

Ví dụ 3. Sản xuất vật liệu xúc tác theo sáng chế.

Vật liệu xúc tác được sản xuất như trong ví dụ 1, chỉ khác là 0,58g chất phụ gia ở dạng natri metasilicat pentahydrat được hòa tan trong dung dịch HAuCl_4 . Sau đó, quy trình thực hiện tương tự như quy trình được mô tả ví dụ 1.

Ví dụ 4. Sản xuất vật liệu xúc tác theo sáng chế.

Vật liệu xúc tác được sản xuất như trong ví dụ 1, chỉ khác là 0,58g chất phụ gia ở dạng natri metasilicat pentahydrat được hòa tan trong dung dịch HAuCl_4 . Sau đó, quy trình thực hiện tương tự như quy trình được mô tả ví dụ 1.

Ví dụ 5. Sản xuất vật liệu xúc tác theo sáng chế.

Vật liệu xúc tác được sản xuất như trong ví dụ 1, chỉ khác là 0,58g axit boric được hòa tan trong dung dịch HAuCl_4 . Sau đó, quy trình thực hiện tương tự như quy trình được mô tả ví dụ 1. Fig.2 là ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét thể hiện vật liệu xúc tác được xử lý bằng axit boric mới này.

Ví dụ 6. Sản xuất vật liệu xúc tác theo sáng chế.

Vật liệu xúc tác được sản xuất như trong ví dụ 1, chỉ khác là 0,58g trinatri orthophosphat được hòa tan trong dung dịch HAuCl_4 . Sau đó, quy trình thực hiện tương tự như quy trình được mô tả ví dụ 1.

Ví dụ 7. Thử nghiệm vật liệu xúc tác theo sáng chế đối với quá trình hình thành ống nano.

Các vật liệu xúc tác được sản xuất như trong ví dụ 3-6 được thử nghiệm về quá trình hình thành ống nano, theo phương pháp nêu trong ví dụ 2, trong khoảng thời gian từ hai đến năm ngày. Trong mọi trường hợp, quá trình hình thành ống nano cacbon hoặc đã bị ngăn chặn hoàn toàn (mức độ hình thành ống nano = 0) hoặc chỉ có mặt trên một vài khu vực cực nhỏ của viên (mức độ hình thành ống nano = 1). Fig.4 là ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét thể hiện vật liệu xúc tác được xử lý bằng axit boric theo ví dụ 5, sau khi thử nghiệm theo phương pháp của ví dụ 2; trong tài liệu này có thể thấy rằng có sự gia tăng về kích thước hạt vàng, nhưng không có sự phát triển rõ rệt của ống nano. Mức độ hình thành ống nano trong ví dụ này bằng 0.

Ví dụ 8 (so sánh). Sản xuất vật liệu xúc tác chứa Au ở hàm lượng bằng 0,05% theo tình trạng kỹ thuật đã biết.

Vật liệu xúc tác được sản xuất như trong ví dụ 1, chỉ khác là 0,071g dung dịch HAuCl_4 chứa Au ở hàm lượng bằng 41% được sử dụng để điều chế dung dịch HAuCl_4 loãng; và 0,093g natri thiosulphat được sử dụng để điều chế dung dịch thiosulphat. Vật liệu xúc tác thu được chứa Au ở hàm lượng bằng khoảng 0,05%.

Ví dụ 9. Sản xuất vật liệu xúc tác chứa Au ở hàm lượng bằng 0,05% theo sáng chế.

Vật liệu xúc tác được sản xuất như trong ví dụ 8, chỉ khác là 0,58g natri metasilicat pentahydrat được hòa tan trong dung dịch HAuCl_4 . Sau đó, quy trình thực hiện tương tự như quy trình được mô tả ví dụ 8.

Ví dụ 10. Thử nghiệm vật liệu xúc tác chứa Au ở hàm lượng bằng 0,05% theo sáng chế để tăng hoạt tính.

Vật liệu xúc tác chứa Au ở hàm lượng bằng 0,05% với chất phụ gia silicat, theo ví dụ 9, đã được thử nghiệm biến đổi được mô tả trong ví dụ 2. Tỷ lệ biến đổi được thể hiện trên Fig.6, nơi có thể thấy rằng sự gia tăng đáng kể trong biến đổi thành monome vinyl clorua là thu được bởi vật liệu xúc tác chứa silicat, so với vật liệu xúc tác không có silicat. Đối với vật liệu được điều chế trong ví dụ 9, không có quá trình hình thành ống nano sau sáu ngày, như có thể thấy trong Fig.5.

Fig.5 là đồ thị thể hiện tốc độ chuyển hóa thành monome vinyl clorua ở 220 °C theo ví dụ 2, nhưng trong một khoảng thời gian dài hơn (lên đến 6 ngày, trái ngược với 48 giờ)

đối với hai vật liệu xúc tác không được xử lý, một chất chứa 0,1% Au và chất còn lại là 0,05% Au, so với 0,05% Au khi xử lý bằng bổ sung natri silicat, như mô tả ở trên.

Trên Fig.5, có thể thấy rõ rằng bước bổ sung natri silicat cho phép vật liệu xúc tác chứa 0,05% Au thấp hơn đạt được độ chọn lọc tương đương với vật liệu xúc tác chứa 0,1% Au cao hơn (nhưng không được xử lý).

Sự cải thiện về biến đổi được chứng minh trong ví dụ 10 đối với xúc tác chứa 0,05% Au và silicat rõ ràng không xảy ra đối với vật liệu xúc tác 0,1% Au, mặc dù quá trình hình thành ống nano bị ức chế có lợi.

Do đó, sáng chế đặc biệt phù hợp và mong muốn trong các vật liệu xúc tác có vàng ở hàm lượng nhỏ hơn 0,1%.

Ví dụ 11-17

Dung dịch HAuCl_4 chứa 0,100g Au được pha loãng với lượng nước khử khoáng (DI) được điều chế. Dung dịch chứa phối tử chứa lưu huỳnh và chất phụ gia được điều chế riêng với lượng nước khử khoáng (DI) được điều chế. Các dung dịch được kết hợp theo thứ tự đã chỉ báo để tạo ra dung dịch ngâm tẩm chứa vàng. Dung dịch này sau đó được bổ sung vào cacbon hoạt tính dạng viên 100g (khối lượng khô) có bán trên thị trường, thông qua kỹ thuật làm ướt ban đầu, trộn đều. Vật liệu đã ngâm tẩm được để trong khoảng 30 phút, trong đó toàn bộ dung dịch đã thêm vào được hấp phụ. Sau đó vật liệu được làm khô qua đêm ở nhiệt độ 105°C để thu được vật liệu xúc tác chứa Au ở hàm lượng bằng khoảng 0,1%.

Trong trường hợp chứa ví dụ 17, bước điều chỉnh độ pH được thực hiện như sau. Dung dịch HAuCl_4 chứa 0,100g Au được pha loãng với 30mL nước khử khoáng. Dung dịch KOH (khoảng 5%) được điều chế bằng cách hòa tan 5g NaOH trong 100mL nước khử khoáng. Khoảng 1 ml dung dịch KOH được bổ sung từng giọt vào dung dịch chứa vàng để tạo ra dung dịch có pH = 6,8 ca. Hòa tan riêng 0,336g amoni thiosulphat trong 30mL nước khử khoáng. Sau đó, dung dịch chứa vàng được bổ sung vào dung dịch amoni thiosulphat và khuấy đều, để tạo ra dung dịch hỗn hợp của phức chất của vàng được điều chế. Dung dịch thu được sau đó được sử dụng trong kỹ thuật làm ướt ban đầu theo quy trình trên.

Phân tích XPS của các ví dụ 11-16 cho thấy sự có mặt của SiO_2 trong vật liệu được tạo ra sau khi làm khô qua đêm ở nhiệt độ 105°C .

Các vật liệu xúc tác được thử nghiệm quá trình hình thành ống nano cacbon theo quy trình trong ví dụ 2.

Bảng 1

Ví dụ	Dung dịch H _{AuCl} ₄ [H _{AuCl} ₄]	Dung dịch phối tử [phối tử]	Dung dịch chất phụ gia [chất phụ gia]	Thứ tự bổ sung vào để tạo ra dung dịch ngâm tấm	Điều chỉnh độ pH	Mức độ hình thành ống nano
11	0,100g H _{AuCl} ₄ trong 12mL DI	0,373g natri thiosulphat trong 24mL DI	1,162g natri metasilicat pentahydrat trong 24mL DI	[H _{AuCl} ₄] cho [phối tử] sau đó bổ sung [chất phụ gia]	-Không	0
12	0,100g H _{AuCl} ₄ trong 12mL DI	0,372g natri thiosulphat trong 24mL DI	1,161g natri metasilicat pentahydrat trong 24mL DI	[H _{AuCl} ₄] cho [chất phụ gia] sau đó bổ sung [phối tử]	-Không	0
13 (so sánh)	0,100g H _{AuCl} ₄ trong 30mL DI	-	1,160g natri metasilicat pentahydrat trong 30mL DI	[H _{AuCl} ₄] cho [chất phụ gia]	Không	3
14	0,100g H _{AuCl} ₄ trong 12mL DI	0,200g natri thioxyanat trong 24mL DI	1,162g natri metasilicat pentahydrat trong 24mL DI	[H _{AuCl} ₄] cho [phối tử] sau đó bổ sung [chất phụ gia]	Không	-
15	0,100g H _{AuCl} ₄ trong 12mL DI	0,200g natri thioxyanat trong 24mL DI	1,162g natri metasilicat pentahydrat trong 24mL DI	[H _{AuCl} ₄] cho [chất phụ gia] sau đó bổ sung [phối tử]	Không	3
16	0,100g H _{AuCl} ₄ trong 12mL DI	0,180g thiourea trong 24mL DI	0,350g axit silixic trong 24mL DI	[H _{AuCl} ₄] cho [phối tử] sau đó bổ sung [chất phụ gia]	Không	1
17 (so sánh)	0,100g H _{AuCl} ₄ trong 30mL DI	0,336g amoni thiosulphat trong 30mL DI	-	[H _{AuCl} ₄] cho [phối tử]	[H _{AuCl} ₄] điều chỉnh đến pH 6,8 bằng cách sử dụng KOH 1M	-

Tiền chất Zr, Ce và La

Ví dụ 18 (so sánh)

Dung dịch H_{AuCl}₄ chứa 0,100g Au được pha loãng với 12mL nước khử khoáng. Dung dịch NaOH (khoảng 1M) được điều chế bằng cách hòa tan 4g NaOH trong 100mL nước khử khoáng. 1,60g dung dịch NaOH 1M được điều chế được bổ sung từng giọt vào dung dịch chứa vàng để tạo ra dung dịch có độ pH khoảng 6,5. Hòa tan riêng 0,336g natri thiosulphat trong 12mL nước khử khoáng. Sau đó, dung dịch chứa vàng được bổ sung vào dung dịch natri thiosulphat và khuấy đều, để tạo ra dung dịch hỗn hợp của phức chất của vàng được điều chế có độ pH khoảng 11,2. Bổ sung 12mL dung dịch NaOH 1M được điều chế trước đó và 22mL nước khử khoáng vào dung dịch chứa vàng để tạo ra dung dịch phức

chất của vàng được điều chế, có độ pH khoảng 12,3. Dung dịch chứa vàng thu được sau đó được bổ sung vào cacbon hoạt tính dạng viên 100g (khối lượng khô) có bán trên thị trường, thông qua kỹ thuật làm ướt ban đầu, trộn đều. Vật liệu đã ngâm tẩm được để trong khoảng 30 phút, trong đó toàn bộ dung dịch đã thêm vào được hấp phụ. Sau đó vật liệu được làm khô qua đêm ở nhiệt độ 105°C để thu được vật liệu xúc tác chứa Au ở hàm lượng bằng khoảng 0,1%. Vật liệu xúc tác này đã được thử nghiệm như trong ví dụ 2. Mức độ hình thành ống nano cacbon là 1.

Ví dụ 19

Vật liệu xúc tác 0,1% Au/C đã được điều chế như trong ví dụ 18. 1,467g zirconyl oxynitrat dihydrat $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ được hòa tan riêng trong 30mL nước khử khoáng và dung dịch này được bổ sung vào 50g vàng khô chứa cacbon hoạt tính dạng viên thông qua kỹ thuật ngâm tẩm ướt ban đầu. Sau khi để vật liệu trong khoảng 30 phút, vật liệu được làm khô qua đêm ở nhiệt độ 105°C, để thu được vật liệu xúc tác chứa 0,1% Au và 1% Zr ca.

Ví dụ 20

Vật liệu xúc tác 0,1% Au/C đã được điều chế như trong ví dụ 18. 1,550g xeri nitrat hexahydrat $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ được hòa tan riêng trong 30mL nước khử khoáng và dung dịch này được bổ sung vào 50g vàng khô chứa cacbon hoạt tính dạng viên thông qua kỹ thuật ngâm tẩm ướt ban đầu. Sau khi để vật liệu trong khoảng 30 phút, vật liệu được làm khô qua đêm ở nhiệt độ 105°C, để thu được vật liệu xúc tác chứa 0,1% Au và 1% Zr ca. Vật liệu xúc tác này đã được thử nghiệm như trong ví dụ 2. Mức độ hình thành ống nano cacbon là 1.

Ví dụ 21

Vật liệu xúc tác 0,1% Au/C đã được điều chế như trong ví dụ 18. 1,335g lantan clorua heptahydrat $[\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ được hòa tan riêng trong 30mL nước khử khoáng và dung dịch này được bổ sung vào 50g vàng khô chứa cacbon hoạt tính dạng viên thông qua kỹ thuật ngâm tẩm ướt ban đầu. Sau khi để vật liệu trong khoảng 30 phút, vật liệu được làm khô qua đêm ở nhiệt độ 105°C, để thu được vật liệu xúc tác chứa khoảng 0,1% Au và 1% La.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ hiểu rằng rằng các phương án ở trên chỉ nhằm mục đích minh họa chứa không giới hạn phạm vi của sáng chế, và có thể thực

hiện thay đổi và cải biến khác nhau mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế như xác định bởi yêu cầu bảo hộ kèm theo.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Vật liệu xúc tác chứa phức chất của vàng với phối tử chứa lưu huỳnh được chọn từ nhóm bao gồm sulphat, sulphonat, thiosulphat, thioxyanat, thiourea, thiol hoặc thionyl clorua; và chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm oxit vô cơ, hydroxit vô cơ, muối oxo vô cơ hoặc axit oxo vô cơ; trên chất hỗ trợ; trong đó vật liệu xúc tác này chứa vàng ở hàm lượng nhỏ hơn 0,5% khối lượng trên cơ sở tổng khối lượng của vật liệu xúc tác này.
2. Vật liệu xúc tác theo điểm 1, trong đó chất phụ gia là (i) oxit hoặc hydroxit của nguyên tố kim loại, á kim hoặc phi kim; hoặc (ii) muối oxo hoặc axit oxo của nguyên tố á kim hoặc phi kim.
3. Vật liệu xúc tác theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chất phụ gia là oxit, hydroxit, muối oxo hoặc axit oxo của nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm bo, silic, lưu huỳnh hoặc phospho.
4. Vật liệu xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó chất phụ gia là oxit, hydroxit, muối oxo hoặc axit oxo của bo, silic hoặc phospho và vật liệu xúc tác này có hàm lượng bo, silic, lưu huỳnh hoặc phospho nằm trong khoảng từ 0,01% đến 10% khối lượng.
5. Vật liệu xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó vật liệu xúc tác này chứa chất phụ gia ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 10% đến 0,1% khối lượng trên cơ sở tổng khối lượng của vật liệu xúc tác này.
6. Vật liệu xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm axit boric, axit silicic, axit phosphoric hoặc axit sulphuric.
7. Vật liệu xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm natri metasilicat pentahydrat, natri tetraborat, axit boric, và trinatri orthophosphat.
8. Vật liệu xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó vật liệu xúc tác này chứa vàng ở hàm lượng không lớn hơn 0,1% khối lượng trên cơ sở tổng khối lượng của vật liệu xúc tác này.
9. Vật liệu xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó vật liệu xúc tác này chứa vàng ở hàm lượng không lớn hơn 0,05% khối lượng trên cơ sở tổng khối lượng của vật liệu xúc tác này.
10. Vật liệu xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó chất hỗ trợ chứa cacbon.

11. Phương pháp sản xuất vật liệu xúc tác chứa phức chất của vàng với phối tử chứa lưu huỳnh; và chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm oxit vô cơ, hydroxit vô cơ, muối oxo vô cơ hoặc axit oxo vô cơ; trên chất hỗ trợ, trong đó phương pháp này bao gồm các bước sau i) điều chế dung dịch chứa vàng, ii) điều chế dung dịch chứa phối tử chứa lưu huỳnh, trong đó phối tử chứa lưu huỳnh được chọn từ nhóm bao gồm sulphat, sulphonat, thiosulphat, thioxyanat, thiourea, thiol hoặc thionyl clorua, iii) điều chế dung dịch chứa chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm oxit vô cơ, hydroxit vô cơ, muối oxo vô cơ hoặc axit oxo vô cơ, hoặc tiền chất của nó, iv) trộn dung dịch chứa vàng với dung dịch chứa phối tử chứa lưu huỳnh để thu được dung dịch ngâm tẩm phức chất vàng, và v-i) ngâm tẩm chất hỗ trợ xúc tác với dung dịch ngâm tẩm phức chất vàng, sau đó thực hiện bước làm khô chất hỗ trợ xúc tác đã được ngâm tẩm, sau đó ngâm tẩm với dung dịch thu được từ bước (iii), sau đó thực hiện bước làm khô chất hỗ trợ xúc tác đã được ngâm tẩm, hoặc v-ii) ngâm tẩm chất hỗ trợ xúc tác với dung dịch từ bước (iii), sau đó thực hiện bước làm khô chất hỗ trợ xúc tác đã được ngâm tẩm, sau đó ngâm tẩm với dung dịch ngâm tẩm phức chất vàng, sau đó thực hiện bước làm khô chất hỗ trợ xúc tác đã được ngâm tẩm.

12. Phương pháp sản xuất vật liệu xúc tác chứa phức chất của vàng với phối tử chứa lưu huỳnh; và chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm oxit vô cơ, hydroxit vô cơ, muối oxo vô cơ hoặc axit oxo vô cơ; trên chất hỗ trợ, trong đó phương pháp này bao gồm các bước sau i) điều chế dung dịch ngâm tẩm chứa phức chất của vàng với phối tử chứa lưu huỳnh được chọn từ nhóm bao gồm sulphat, sulphonat, thiosulphat, thioxyanat, thiourea, thiol hoặc thionyl clorua, và chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm oxit vô cơ, hydroxit vô cơ, muối oxo vô cơ hoặc axit oxo vô cơ, hoặc tiền chất của nó; ii) ngâm tẩm chất hỗ trợ xúc tác với dung dịch từ bước (i) để thu được chất hỗ trợ xúc tác đã được ngâm tẩm, sau đó thực hiện bước làm khô chất hỗ trợ xúc tác đã được ngâm tẩm.

13. Phương pháp theo điểm 11 hoặc 12, trong đó chất phụ gia là (i) oxit hoặc hydroxit của nguyên tố kim loại, á kim hoặc phi kim; hoặc (ii) muối oxo hoặc axit oxo của nguyên tố á kim hoặc phi kim.

14. Phương pháp theo điểm 11 hoặc 12, trong đó chất phụ gia là oxit, hydroxit, muối oxo hoặc axit oxo của nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm bo, silic, lưu huỳnh hoặc phospho.

15. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 11 đến 14, trong đó chất phụ gia là oxit, hydroxit, muối oxo hoặc axit oxo của bo, silic hoặc phospho và vật liệu xúc tác này có hàm lượng bo, silic hoặc phospho nằm trong khoảng từ 0,01% đến 10% khối lượng.

16. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 11 đến 15, trong đó vật liệu xúc tác này chứa chất phụ gia ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 10% đến 0,1% khối lượng trên cơ sở tổng khối lượng của vật liệu xúc tác này.

17. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 11 đến 16, trong đó chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm axit boric, axit silicic, axit phosphoric hoặc axit sulphuric.

18. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 11 đến 16, trong đó chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm natri metasilicat pentahydrat, natri tetraborat, axit boric, và trinatri orthophosphat.

19. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 11 đến 18, trong đó vật liệu xúc tác này chứa vàng ở hàm lượng không lớn hơn 0,1% khối lượng trên cơ sở tổng khối lượng của vật liệu xúc tác này.

20. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 11 đến 19, trong đó vật liệu xúc tác này chứa vàng ở hàm lượng không lớn hơn 0,05% khối lượng trên cơ sở tổng khối lượng của vật liệu xúc tác này.

21. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 11 đến 20, trong đó chất hỗ trợ chứa cacbon.

22. Phương pháp theo điểm 11 hoặc 12, trong đó tiền chất của chất phụ gia được sử dụng và biến đổi thành oxit vô cơ, hydroxit, muối oxo hoặc axit oxo thông qua phản ứng phân hủy nhiệt hoặc phản ứng phân hủy hóa học.

23. Quy trình hydroclo hóa alkyn bao gồm bước cho alkyn này phản ứng với hydroclorua trong sự có mặt của vật liệu xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10.

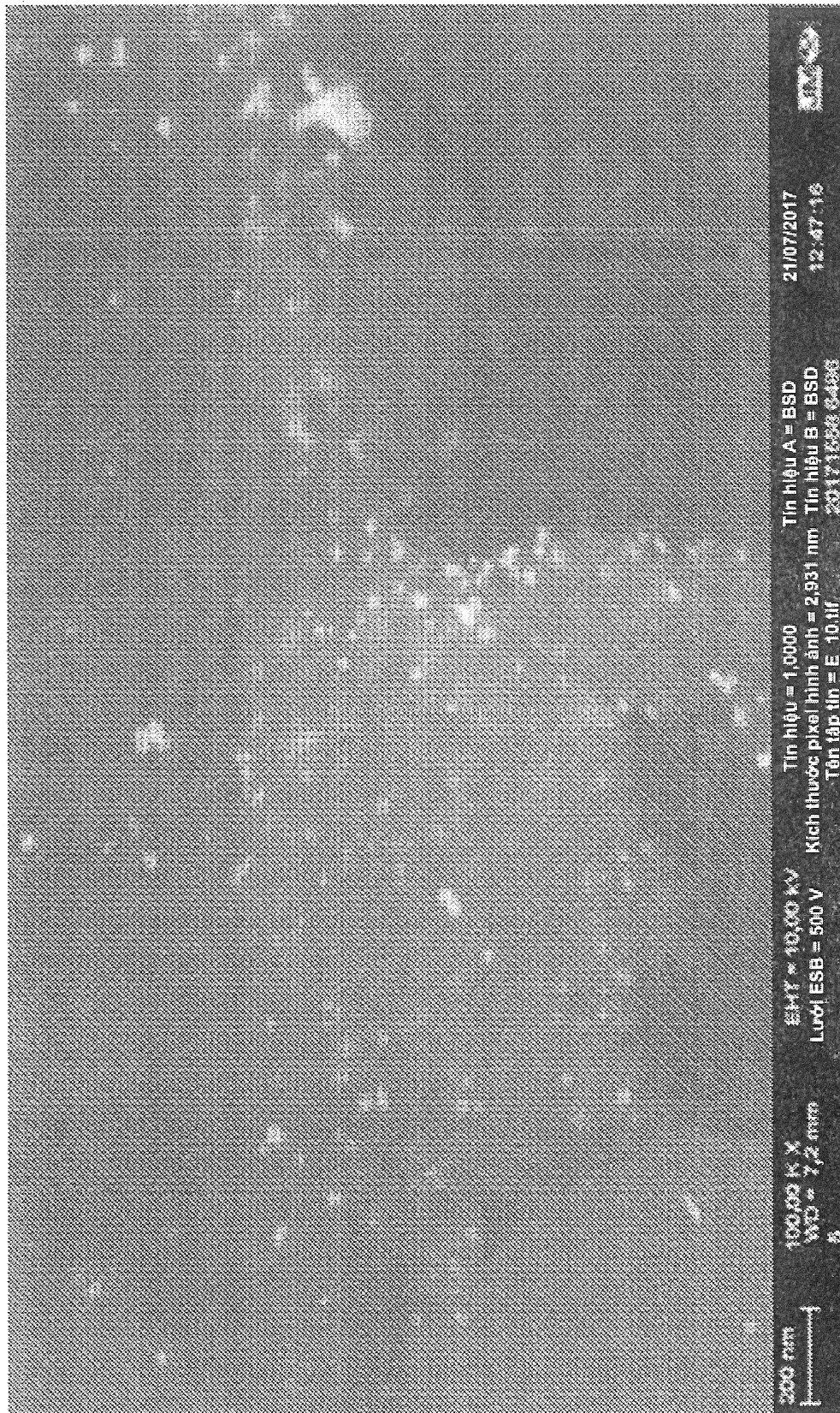
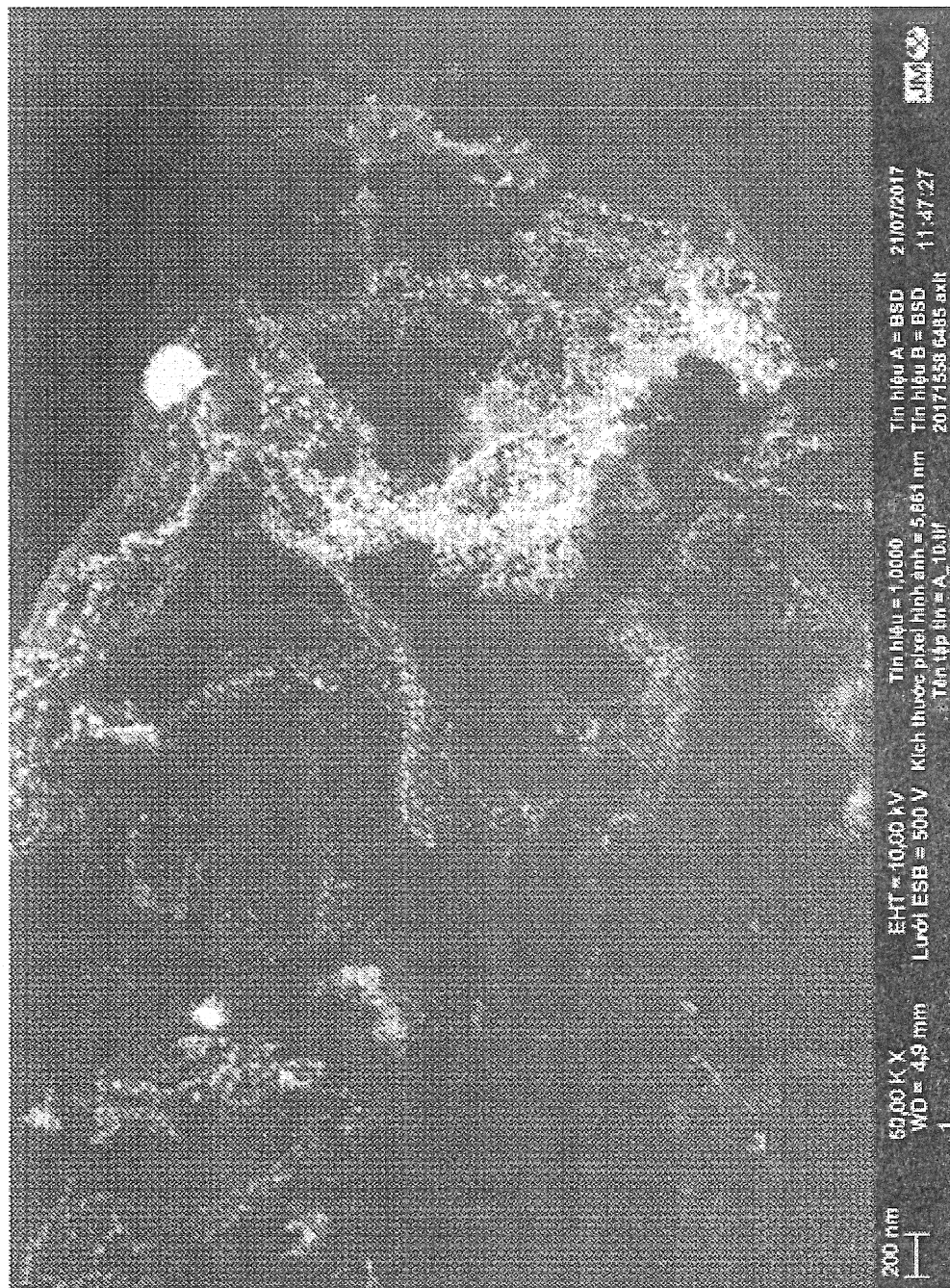


Fig.1

**Fig.2**

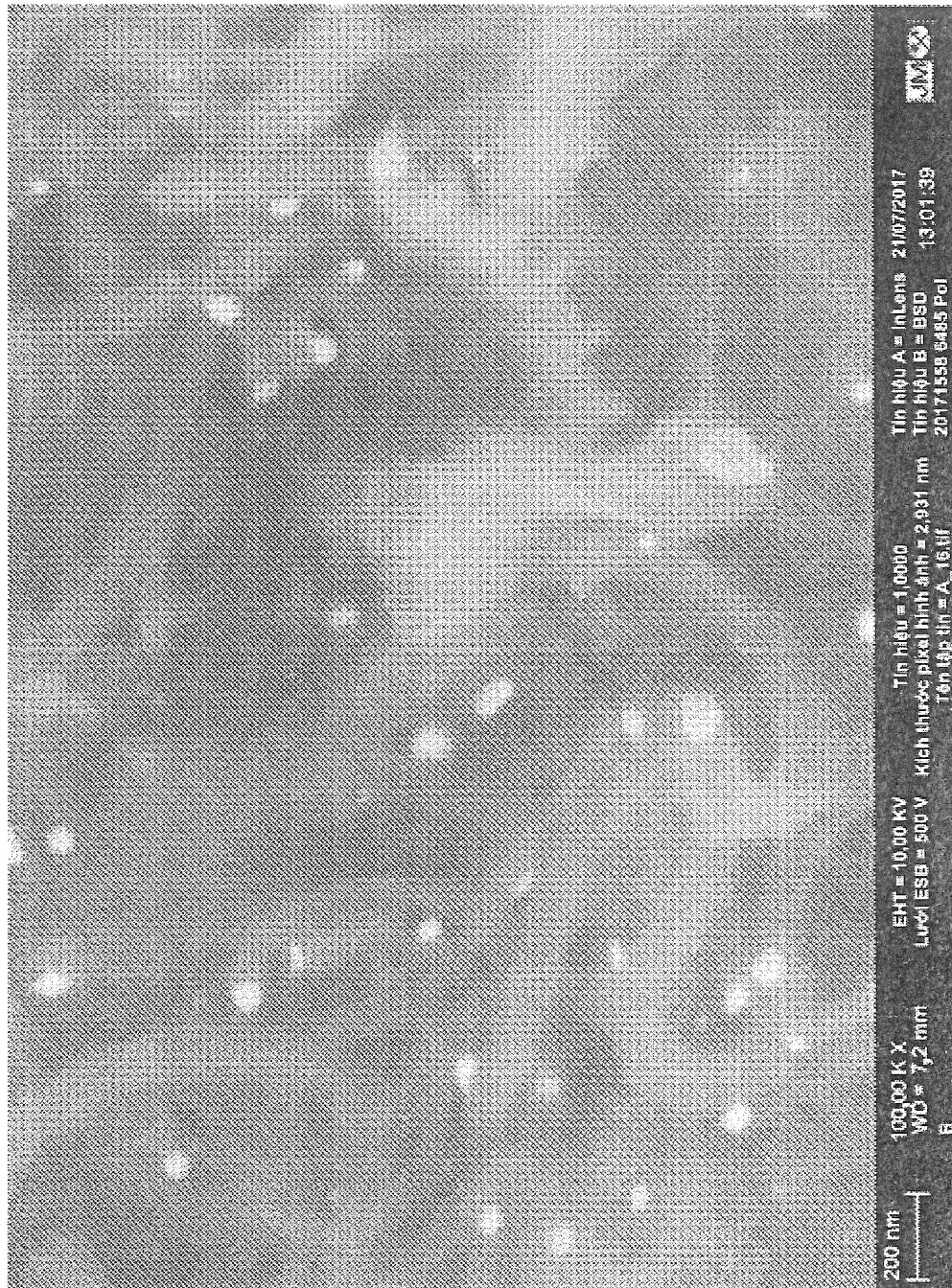
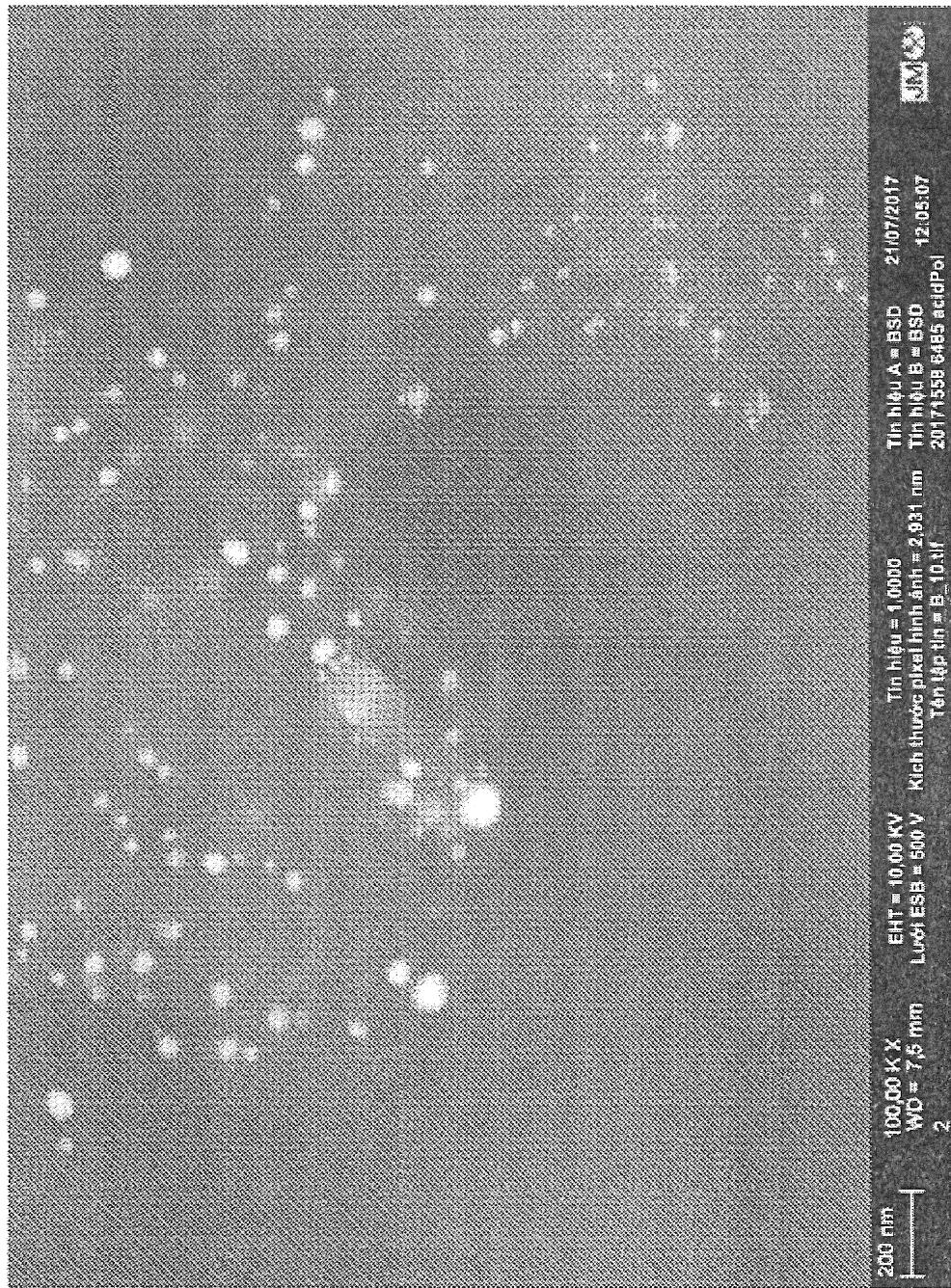


Fig.3

**Fig.4**

Thử nghiệm vật liệu xúc tác ở nhiệt độ 220°C

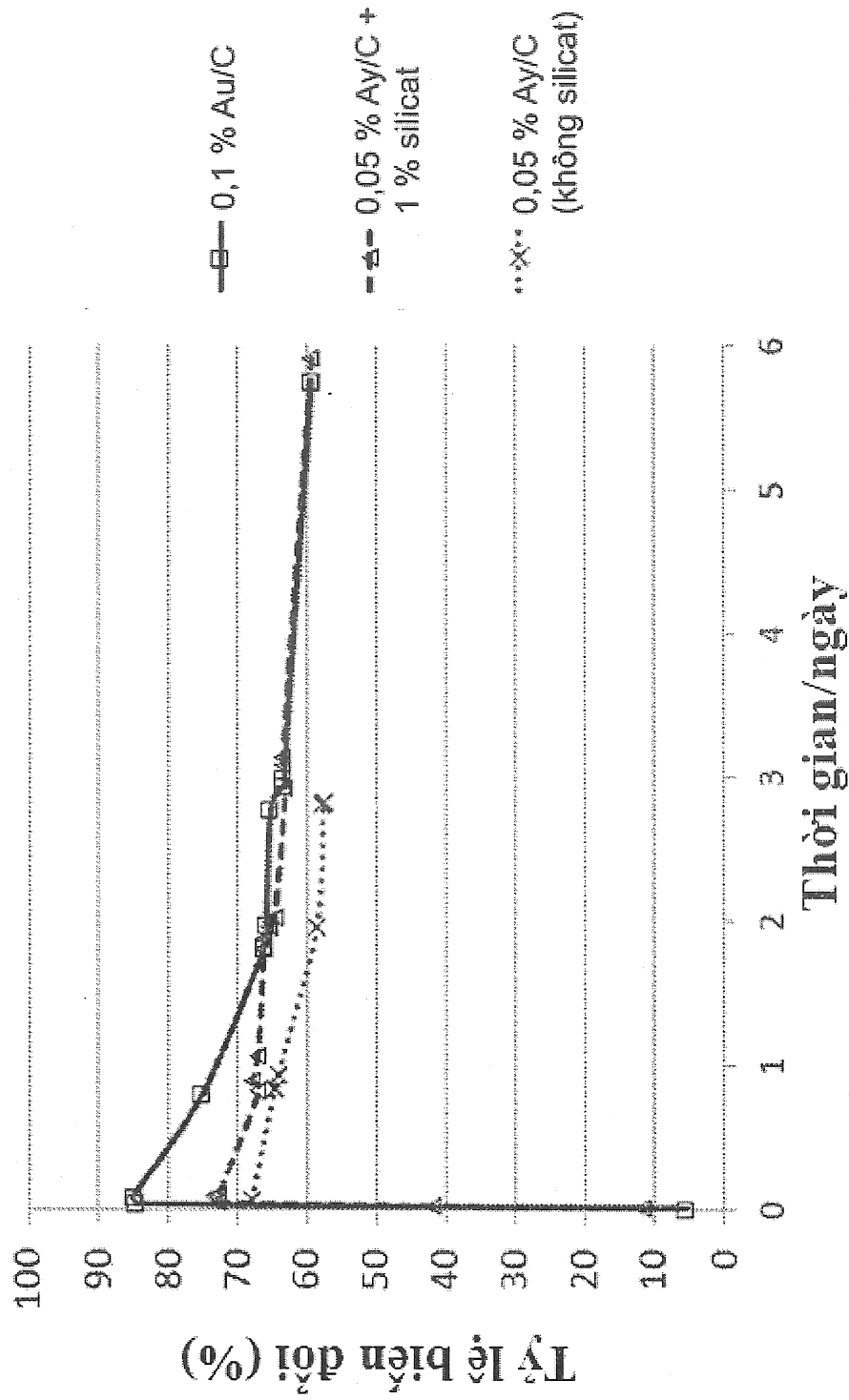


Fig.5

Thử nghiệm vật liệu xúc tác ở nhiệt độ 220°C

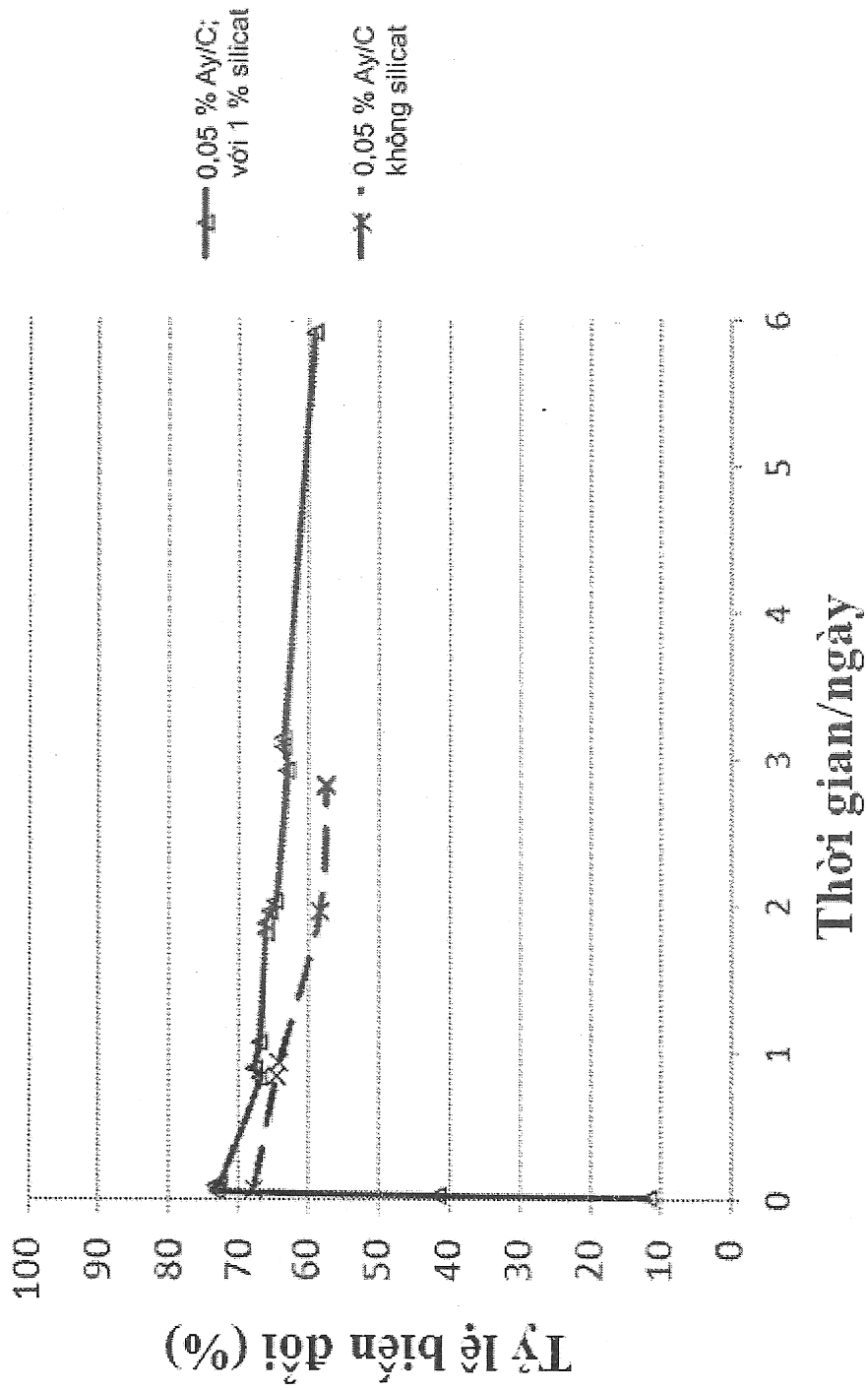


Fig.6