

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202490923 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.09.06(22) Дата подачи заявки
2022.12.13(51) Int. Cl. *B01J 31/16* (2006.01)
B01J 23/52 (2006.01)
B01J 27/02 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C07C 17/08 (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)

(54) ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

(31) 21386079.4

(32) 2021.12.17

(33) EP

(86) PCT/GV2022/053185

(87) WO 2023/111537 2023.06.22

(71) Заявитель:

ДЖОНСОН МЭТТЕЙ ПАБЛИК
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)

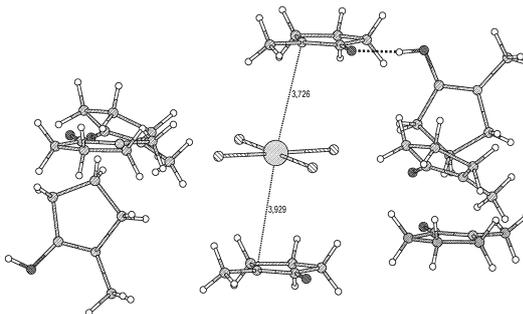
(72) Изобретатель:

Карти Николас, Даммер Николас
Франсуа, Хатчингс Грэм Джон,
Джонстон Питер, Лазариду Анна,
Паттиссон Сэмюэл Дэвид, Смит Луиз
Рианнон, Смит Йост (GB)

(74) Представитель:

Нагорных И.М. (RU)

(57) В описании раскрыт способ получения катализатора гидрохлорирования, включающий стадии: i) получения раствора для пропитки посредством объединения источника золота и лиганда в растворителе, причем растворитель содержит органический растворитель; ii) пропитки носителя раствором для пропитки, полученным на стадии (i); и iii) сушки продукта, полученного на стадии (ii), с получением катализатора. Также описаны катализаторы гидрохлорирования, содержащие комплекс золота и лиганда формулы (I), нанесенный на носитель. Эти катализаторы особенно подходят для конверсии ацетилена в мономер винилхлорида.



A1

202490923

202490923

A1

ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к золотосодержащим катализаторам, в частности, предназначенным для конверсии ацетилена в мономер винилхлорида (VCM).

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

В настоящее время гидрохлорирование ацетилена для получения VCM в качестве предшественника поливинилхлорида (ПВХ) осуществляют на крупномасштабном промышленном уровне, особенно в богатых углем регионах, таких как Китай, а также в регионах, богатых природным газом, где природный газ используют для получения ацетилена. Ежегодно посредством гидрохлорирования ацетилена производится более 20 миллионов тонн VCM, причем в подавляющем большинстве случаев используют катализаторы на основе хлорида ртути (HgCl_2), нанесенные на активированный уголь. Ртутный катализатор создает серьезные проблемы для окружающей среды из-за сублимации из слоя катализатора летучего соединения HgCl_2 , при этом на тонну произведенного VCM высвобождается до 0,6 кг ртути (Hg). В связи с влиянием этого процесса на окружающую среду недавно ратифицированная Минаматская конвенция требует, чтобы на всех новых заводах по производству VCM использовались безртутные катализаторы, а в ближайшем будущем все существующие промышленные предприятия должны перейти на безртутные варианты. Это возродило коммерческий интерес к использованию золота и других металлов в качестве катализатора данной реакции.

Из WO2010/055341 (Johnson Matthey PLC и Aker Process B.V.) известно, что Au-содержащие катализаторы, полученные влажной пропиткой смесью HAuCl_4 / царской водки, эффективны для конверсии ацетилена в VCM. Предполагается, что катализаторы включают частицы золота с металлической золотой сердцевиной и оболочкой из видов металла с более высокой степенью окисления, включая Au(I) и Au(III), которые считаются видами, активными для реакции гидрохлорирования.

В WO2013/008004 (Johnson Matthey PLC) описана разработка катализаторов на основе HAuCl_4 посредством включения серосодержащего лиганда, такого как тиосульфат. Считается, что серосодержащий лиганд

образует комплекс с атомами Au, тем самым стабилизируя Au(I) и Au(III), которые являются видами, активными в реакции гидрохлорирования.

Дальнейшая разработка вышеуказанных катализаторов описана в WO2020/254817 (Johnson Matthey PLC), где для повышения устойчивости катализатора к образованию углеродных нанотрубок в соединение включен неорганический оксид, гидроксид, оксосоль или оксикислота.

Катализаторы VCM, содержащие комплекс золота с тиосульфатным лигандом на углеродном носителе, были запущены в серийное производство компанией Johnson Matthey под брендом PRICAT™ MFC. Хотя эти катализаторы имели коммерческий успех, очень высокая начальная активность этих катализаторов в чрезвычайно экзотермической реакции гидрохлорирования ацетилена должна быть тщательно оптимизирована для конкретной системы. Если активность катализатора изначально слишком высока, то в слое катализатора могут образовываться участки местного перегрева, которые могут вызывать дезактивацию. Существует потребность в альтернативных катализаторах, которые имеют более стабильный профиль активности и которые менее склонны к первоначальному перегреву. Настоящее изобретение предлагает решение этой проблемы.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что катализаторы со стабильными профилями активности, которые менее склонны к первоначальному перегреву, могут быть получены посредством модификации способа получения, описанного в WO2013/008004 и WO2020/254817. Способы, приведенные в этих источниках, включают образование водного раствора для пропитки, содержащего комплекс золота с серосодержащим лигандом, который наносят на углеродный носитель. Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что начальная активность катализатора может быть снижена посредством замены водного растворителя раствора для пропитки органическим растворителем или смесью органического растворителя и водного растворителя. Без ограничений, накладываемых какой-либо теорией, считается, что эта замена изменяет смачивание между катализатором и раствором для пропитки, что изменяет дисперсию комплекса золота на носителе.

В первом аспекте настоящее изобретение относится к способу получения катализатора гидрохлорирования, включающему стадии:

i) получения раствора для пропитки посредством объединения источника золота и лиганда в растворителе, причем растворитель содержит органический растворитель;

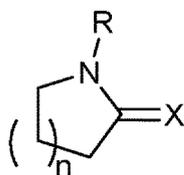
ii) пропитки носителя раствором для пропитки, полученным на стадии (i);
и

iii) сушки продукта, полученного на стадии (ii), с получением катализатора.

В WO2020/016555 (University College Cardiff Consultants Ltd) описан способ получения катализаторов гидрохлорирования посредством объединения золота, органического растворителя и материала носителя. В примерах данного описания катализаторы получают посредством пропитки раствором $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в органическом растворителе. Преимущество этого способа заключается в том, что лиганд не требуется. Способ согласно первому аспекту аналогичен способу, описанному в WO2020/016555, но требует, чтобы пропитку проводили с использованием раствора для пропитки, содержащего лиганд в дополнение к источнику золота.

Способ согласно первому аспекту может быть использован для получения комплексов, аналогичных описанным в WO2013/008004 и WO2020/254817, т. е. в которых лиганд содержит серу. Однако дополнительные преимущества с точки зрения стабильности могут быть достигнуты посредством замены серосодержащего лиганда на лиганды Формулы (I), как описано в настоящем документе.

Во втором аспекте изобретение относится к катализатору, содержащему комплекс золота и лиганда Формулы (I)



(Формула I) ,

где

X представляет собой O или S;

n равно 1 или 2;

R представляет собой H или C1–C10 углеводородную группу, необязательно включающую один или более гетероатомов, выбранных из галогена (F, Cl, Br, I), кислорода или азота; и

комплекс нанесен на носитель.

Пока не до конца понятно, являются ли катализаторы, содержащие золото и лиганд Формулы I, координационными комплексами (например, формула $Au[\text{лиганд}]_{4-x}Cl_x$, где $x =$ от 1 до 4) или аддуктами (например, $[AuCl_3] \cdot \text{лиганд}$). Возможно, что данный параметр варьируется в зависимости от выбора лиганда. Используемый в настоящем документе термин «комплекс» охватывает обе возможности. Во избежание разночтений степень окисления Au в комплексе может составлять +1 или +3.

Известно, что в качестве катализаторов конверсии ацетилена в VCM могут быть использованы комплексы меди и азотсодержащих лигандов. В CN111774094A и CN111715253A (Университет Нанькай) описан способ получения катализатора на основе меди для получения винилхлорида. Данный способ включает стадию пропитки углеродного носителя раствором для пропитки, содержащим хлорид меди и различные добавки, которые могут представлять собой азотсодержащие лиганды. В CN110743624A (Технологический университет Чжэцзян) описан сравнительный пример, полученный посредством объединения раствора $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и N-метилпирролидона (NMP) с активированным углем с последующей сушкой и обработкой газообразным хлористым водородом. Насколько известно авторам настоящего изобретения, аналогичные комплексы золота и NMP не были описаны ранее.

В третьем аспекте настоящее изобретение относится к способу для каталитического гидрохлорирования субстрата, содержащего алкиновое звено, в котором реакцию проводят в присутствии катализатора согласно второму аспекту или катализатора, полученного или получаемого способом согласно первому аспекту.

Данный способ особенно подходит, когда ацетилен используется в качестве субстрата для получения VCM. Конверсию ацетилена в VCM предпочтительно осуществляют в газовой фазе.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

На Фиг. 1 показана активность катализаторов от E1 до E11 с течением времени.

На Фиг. 2 показана активность катализаторов E2-1.2, E2-2.0 и E2-4.0 с течением времени.

На Фиг. 3 показан ЯМР-спектр NMP и комплекса, образованного посредством объединения $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и NMP в молярном соотношении 1 : 4.

На Фиг. 4 показана активность катализатора E2-1.2 при различных температурах.

На Фиг. 5 показана активность катализаторов от E12 до E18 с течением времени.

На Фиг. 6 показана активность катализаторов E19 (сравнительный) и E20 с течением времени.

На Фиг. 7 показана активность катализаторов E21 и E22 с течением времени.

На Фиг. 8 показана монокристаллическая рентгеновская структура $[\text{HAuCl}_4](\text{NMP})_2$.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Если не указано иное, все обозначения «%» в настоящем документе относятся к процентному содержанию по массе от всего катализатора.

Получение катализатора

Согласно первому аспекту изобретения предложен способ получения катализатора гидрохлорирования, включающий стадии:

i) получения раствора для пропитки посредством объединения источника золота и лиганда в растворителе, причем растворитель содержит органический растворитель;

ii) пропитки носителя раствором для пропитки, полученным на стадии (i);

и

iii) сушки продукта, полученного на стадии (ii), с получением катализатора.

Считается, что на стадии (i) образуется комплекс золота и лиганда. Предпочтительно раствор для пропитки готовят посредством добавления лиганда к раствору, содержащему источник золота и растворитель. Однако также возможно добавление источника золота к раствору, содержащему

лиганд и растворитель. Также ожидается, что катализатор может быть получен посредством последовательной обработки носителя источником золота с последующим добавлением лиганда или наоборот.

Источником золота, как правило, является соль золота, которая способна образовывать комплекс с лигандом. Предпочтительным источником золота является HAuCl_4 либо в виде твердого вещества (например, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), либо в виде раствора (например, HAuCl_4 в HCl /воде)

Растворитель содержит органический растворитель. Считается, что наличие органического растворителя в растворе для пропитки изменяет смачивание между раствором для пропитки и носителем, что приводит к улучшению диспергирования золота по сравнению с использованием в качестве раствора для пропитки водного раствора комплекса золота.

В некоторых вариантах осуществления растворитель состоит из органического растворителя. Это может быть предпочтительным, если как источник золота, так и лиганд растворимы в органическом растворителе.

В некоторых вариантах осуществления растворитель содержит смесь органического растворителя и водного растворителя. Это может быть необходимо, если один из источника золота или лиганда плохо растворим в органическом растворителе. Например, если источник золота растворим в органическом растворителе, но лиганд плохо растворим в органическом растворителе, лиганд может быть растворен в водном растворителе, а затем добавлен к раствору золота в органическом растворителе.

Подходящие органические растворители описаны в WO2020/016555, содержание которого включено в настоящий документ посредством ссылки.

В некоторых вариантах осуществления изобретения предпочтительно, чтобы органический растворитель имел параметр полярности $E_T(30) \leq 62$, например ≤ 60 , ≤ 55 или ≤ 50 . Величину параметра полярности $E_T(30)$ измеряют способом, описанным в C. Reichardt, *Agnew. Chem. Int. Ed.*, 1979, 18, страницы 98–110. Если растворитель содержит смесь органических растворителей или представляет собой смесь органического (-их) растворителя (-ей) и воды, параметр полярности $E_T(30)$ относится к растворителю в целом.

В некоторых вариантах осуществления предпочтительно, чтобы органический растворитель имел температуру кипения ≤ 120 °C при 1 атм, например ≤ 100 °C или ≤ 90 °C.

Органический растворитель предпочтительно выбран из группы, состоящей из спирта, кетона, сложного эфира, простого эфира, сульфоксида, нитрила, амида или их смеси.

Предпочтительные спиртовые растворители представляют собой метанол, этанол, пропанол и бутанол.

Предпочтительные кетоновые растворители представляют собой ацетон, бутанон и циклогексанон. Ацетон представляет собой особенно предпочтительный растворитель.

Предпочтительный сложноэфирный растворитель представляет собой этилацетат.

Предпочтительные эфирные растворители представляют собой диэтиловый эфир и тетрагидрофуран.

Предпочтительный сульфоксидный растворитель представляет собой диметилсульфоксид.

Предпочтительный амидный растворитель представляет собой диметилформамид.

В некоторых вариантах осуществления лиганд представляет собой серосодержащий лиганд. Подходящие лиганды описаны в WO2013/008004, содержание которого включено в настоящий документ посредством ссылки. Если лиганд является серосодержащим, предпочтительно, чтобы лиганд был выбран из сульфоната, тиосульфата, тиоцианата, тиомочевины или тиола. Предпочтительные лиганды включают тиосульфат, тиоцианат, тиопропионовую кислоту и меркаптоянтарную кислоту. Тиосульфат представляет собой особенно предпочтительный лиганд.

В альтернативных вариантах осуществления лиганд представляет собой лиганд Формулы (I), как определено ниже, при описании катализатора.

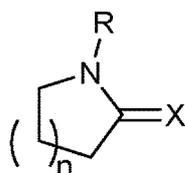
Молярные эквиваленты добавленного лиганда Формулы (I) по отношению к золоту предпочтительно составляют от 1 : 1 до 1 : 4, например от 1 : 1 до 1 : 2. Включение более 4 эквивалентов лиганда, по-видимому, не ухудшает эффективность катализатора, но является нежелательным по причине высокой стоимости. Использование 1,2 молярного эквивалента лиганда по существу является достаточным для формирования полноценного комплекса золота.

На стадии (ii) носитель пропитывают раствором для пропитки, полученным на стадии (i). Методики пропитки хорошо известны специалистам в данной области.

На стадии (iii) катализатор сушат для удаления органического растворителя. Методики сушки хорошо известны специалистам в данной области. Типичная процедура включает нагрев катализатора при температуре ≥ 100 °C в течение 12 часов или более. Для удаления органического растворителя можно использовать поток газа. Следует понимать, что температура и продолжительность сушки будут отличаться в зависимости от масштаба выполняемой процедуры приготовления.

Катализатор

Настоящее изобретение также относится к катализаторам, содержащим комплекс золота и лиганда Формулы (I)



(Формула I)

где

X представляет собой O или S;

n равно 1 или 2;

R представляет собой H или C1–C10 углеводородную группу, необязательно включающую один или более гетероатомов, выбранных из галогена (F, Cl, Br, I), кислорода или азота; и

комплекс нанесен на носитель.

Предпочтительно X представляет собой O. Лиганды, в которых X представляет собой S, как правило, имеют более низкую активность по сравнению с теми лигандами, где X представляет собой O.

В одном варианте осуществления R представляет собой C1–C10 углеводородную группу, включающую один или более гетероатомов, выбранных из галогена (F, Cl, Br, I), кислорода (например, OH) или азота (например, NH₂), например C1–C6 углеводородную группу. Например, C1–C6 углеводородную группу или C1–C3 углеводородную группу, включающую в каждом случае один или более гетероатомов, выбранных из галогена (F, Cl, Br,

l), кислорода (например, OH) или азота (например, NH₂). Наличие гетероатомов в группе R может быть полезным для улучшения растворимости лиганда в растворителе с высокой полярностью.

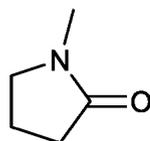
В одном варианте осуществления R представляет собой C1–C10 углеводородную группу, состоящую только из атомов C и H, например C1–C6 углеводородную группу. Например, C1–C6 углеводородная группа или C1–C3 углеводородная группа. Отсутствие гетероатомов в группе R может быть полезным для улучшения растворимости лиганда в растворителе с низкой полярностью.

Предпочтительно R представляет собой H или Me, предпочтительно R представляет собой Me. Лиганды, в которых R представляет собой H, как правило, имеют более низкую активность по сравнению с теми лигандами, где R представляет собой Me.

Предпочтительно n равно 1.

Предпочтительные лиганды представляют собой N-метил-2-пирролидон (NMP) и N-метил-2-пиперидон. Эти лиганды демонстрируют эквивалентную или лучшую конверсию ацетилена, чем сравнительный катализатор, содержащий комплекс золото-тиосульфат. NMP представляет собой особенно предпочтительный лиганд.

Во избежание разночтений NMP имеет следующую структуру:



Роль лиганда заключается в стабилизации Au в степени окисления Au(I) или Au(III). Способ настоящего изобретения позволяет получать катализаторы с высокой дисперсией Au и высокой долей видов Au(I) и Au(III), которые, как считается, являются видами, активными для гидрохлорирования.

Загрузка Au представляет собой компромисс между стоимостью Au и активностью катализатора. Типичное содержание Au для катализатора, как правило, составляет от 0,01 до 5 масс.% в расчете на массу катализатора в целом. Как правило, загрузка Au составляет от 0,01 до 2 масс.%, например от 0,05 до 1,5 масс.%, например от 0,2 до 1,5 масс.%.

В некоторых вариантах осуществления в дополнение к Au катализатор может включать один или более промоторных металлов. Присутствие промоторного металла может улучшать активность катализатора и/или способствовать поддержанию активности катализатора с течением времени. Подходящие промоторы включают металлы группы 1 и группы 2, а также кобальт, медь, лантан и церий.

Для получения катализатора по настоящему изобретению можно использовать любой известный носитель катализатора. Можно использовать типичные носители на основе оксидов металлов, такие как оксид алюминия, диоксид кремния, цеолит, алюмосиликат, диоксид титана или диоксид циркония и их композиты. Предпочтительно, чтобы носитель представлял собой углеродный носитель. Углерод может быть получен из природных источников (например, торфа, древесины, угля, графита) или может представлять собой синтетический углерод. Углерод предпочтительно представляет собой активированный уголь, активированный, например, паром, кислотой или иным образом химически активированный.

Носитель может быть в форме порошка, гранул или частиц, имеющих заданную формы. Примеры частиц заданной формы включают сферы, таблетки, цилиндры, многоступенчатые цилиндры (например, трехступенчатые), кольца, минилиты и т. д. или массивный каталитический блок, такой как монолит. В альтернативном варианте осуществления катализатор в форме порошка может быть включен в состав покрытия и нанесен на стенку реактора или формованный субстрат, такой как монолит. Одна предпочтительная форма носителя катализатора содержит множество формованных элементов в виде цилиндров, сфер или дольчатых цилиндров, каждый из которых имеет диаметр 0,1–10 мм или, более предпочтительно, диаметр в диапазоне 1–3 мм. В случае формы поперечного сечения, имеющей неравномерный диаметр, такой как дольчатый цилиндр, диаметр представляет собой средний диаметр. Цилиндры и трехступенчатые цилиндры представляют собой особенно предпочтительные формы носителя.

Применение катализатора

Предполагается, что катализаторы настоящего изобретения будут полезны в любом химическом способе, для которого известно, что золотосодержащие катализаторы найдут практическое применение. Данные

катализаторы особенно подходят для гидрохлорирования соединений, содержащих алкиновую функциональную группу, особенно для конверсии ацетилена в VCM.

Конверсию ацетилена в VCM как правило, осуществляют при повышенной температуре, обычно между около 100 °C и 250 °C. Температура реакции представляет собой баланс между конверсией и экономичностью работы реактора при более высоких температурах. Кроме того, при температурах значительно выше 200 °C коксование может достичь значительного уровня. Неожиданно было обнаружено, что катализаторы, содержащие лиганд Формулы (I), активны при более низких температурах, чем существующие катализаторы на основе Au.

HCl и ацетилен предпочтительно предварительно смешивают, а также предпочтительно предварительно нагревают до температуры реакции. Обычно HCl присутствует в количестве, превышающем требуемое для стехиометрической реакции. Катализатор может присутствовать в реакторе в виде неподвижного слоя частиц катализатора, расположенных таким образом, что подаваемые газы проходят над слоем катализатора или через него. Можно использовать альтернативные конструкции реакторов, включая конструкции с псевдооживленными слоями или другими подвижными слоями. В альтернативном варианте осуществления катализатор может быть получен в форме монолита или нанесен на стенку сосуда реактора. Слой катализатора может быть снабжен средствами регулирования температуры во избежание перегрева вследствие экзотермической реакции или для повышения температуры при необходимости. Может оказаться предпочтительным обрабатывать катализатор HCl перед применением в способе. Эту обработку, как правило, выполняют посредством пропускания HCl через катализатор в течение по меньшей мере часа при температуре по меньшей мере 50 °C, более конкретно > 100 °C. Такая предварительная обработка может происходить в реакторе при работе с потоком HCl без ацетилена при подходящей температуре.

Изобретение включает следующие варианты осуществления.

1. Способ получения катализатора гидрохлорирования, включающий стадии:

i) получения раствора для пропитки посредством объединения источника золота и лиганда в растворителе, причем растворитель содержит органический растворитель;

ii) пропитки носителя раствором для пропитки, полученным на стадии (i);

iii) сушки продукта, полученного на стадии (ii), с получением катализатора.

2. Способ по варианту осуществления 1, в котором растворитель состоит из органического растворителя.

3. Способ по варианту осуществления 1, в котором растворитель состоит из смеси органического растворителя и водного растворителя.

4. Способ по любому из вариантов осуществления 1–3, в котором носитель представляет собой углеродный носитель.

5. Способ по любому из вариантов осуществления 1–4, в котором органический растворитель выбран из группы, состоящей из спирта, кетона, сложного эфира, простого эфира, сульфоксида, нитрила, амида или их смеси.

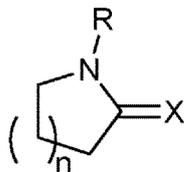
6. Способ по любому из вариантов осуществления 1–5, в котором органический растворитель содержит или состоит из ацетона.

7. Способ по любому из вариантов осуществления 1–6, в котором лиганд представляет собой серосодержащий лиганд.

8. Способ по варианту осуществления 7, в котором серосодержащий лиганд выбран из группы, состоящей из сульфоната, тиосульфата, тиоцианата, тиомочевины или тиола.

9. Способ по варианту осуществления 7, в котором серосодержащий лиганд представляет собой тиосульфат.

10. Способ по любому из вариантов осуществления 1–6, в котором лиганд представляет собой лиганд Формулы (I)



(Формула I)

где

X представляет собой O или S;

n равно 1 или 2;

R представляет собой H или C1–C10 углеводородную группу, необязательно включающую один или более гетероатомов, выбранных из галогена (F, Cl, Br, I), кислорода или азота.

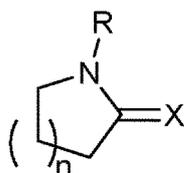
11. Способ по варианту осуществления 10, в котором X представляет собой O.

12. Способ по варианту осуществления 10 или варианту осуществления 11, в котором R представляет собой Me.

13. Способ по варианту осуществления 10, в котором лиганд представляет собой N-метил-2-пирролидон.

14. Способ по любому из вариантов осуществления 10–13, в котором молярное соотношение Au : лиганд на стадии (i) составляет от 1 : 1 до 1 : 2.

15. Катализатор гидрохлорирования, содержащий комплекс золота и лиганда Формулы (I)



(Формула I)

где

X представляет собой O или S;

n равно 1 или 2;

R представляет собой H или C1–C10 углеводородную группу, необязательно включающую один или более гетероатомов, выбранных из галогена (F, Cl, Br, I), кислорода или азота; и

комплекс нанесен на носитель.

16. Катализатор по варианту осуществления 15, в котором X представляет собой O.

17. Катализатор по варианту осуществления 15 или по варианту осуществления 16, в котором R представляет собой H.

18. Катализатор по варианту осуществления 15 или по варианту осуществления 16, в котором R представляет собой Me.

19. Катализатор по варианту осуществления 15, в котором лиганд представляет собой N-метил-2-пирролидон.

20. Катализатор по любому из вариантов осуществления 15–19, в котором молярное соотношение Au : лиганд составляет от 1 : 1 до 1 : 4.

21. Катализатор по любому из вариантов осуществления 15–20, в котором содержание Au в катализаторе составляет от 0,01 до 5 масс.%.

22. Катализатор по любому из вариантов осуществления 15–21, в котором носитель находится в форме порошка, гранул или частиц заданной формы.

23. Катализатор по любому из вариантов осуществления 15–22, в котором носитель представляет собой углеродный носитель.

24. Способ для каталитического гидрохлорирования субстрата, содержащего алкиновое звено, в котором реакцию проводят в присутствии катализатора по любому из вариантов осуществления 15–23 или катализатора, получаемого способом по любому из вариантов осуществления 1–14.

25. Способ по варианту осуществления 24, в котором субстрат представляет собой ацетилен.

ПРИМЕРЫ

Общая процедура испытания катализатора

Образец катализатора (~ 90 мг) загружали в стекловату внутри трубы реактора. Сырьевой поток получали посредством объединения 24,00 мл/мин C_2H_2 (5% ацетилена в аргоне), 30,00 мл/мин HCl (5% HCl в аргоне) и 4,10 мл/мин аргона. Температуру сырьевого потока устанавливали на 180 °C, если не указано иное. Конверсию ацетилена определяли с помощью газовой хроматографии.

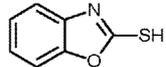
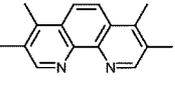
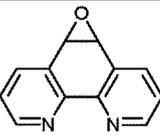
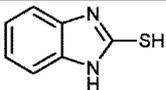
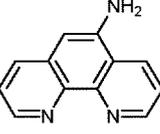
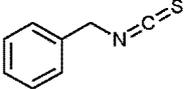
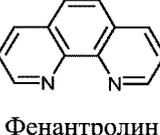
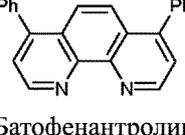
Пример 1. Получение сравнительного катализатора без лиганда (E1)

Катализатор E1 получали посредством пропитки. Активированный уголь (NORIT ROX 0,8) сначала измельчали и просеивали (сетка 150 меш) с получением порошка с размером частиц < 150 мкм. Предшественник золота, $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ (твердое вещество, производства Alfa Aesar, 20 мг, содержание основного вещества 49%) растворяли в сухом ацетоне (2,7 мл) и оставляли перемешиваться в течение 10 мин. Раствор добавляли по каплям к измельченному сухому порошку активированного угля (0,99 г) при перемешивании. Раствор оставляли перемешиваться в течение 1 ч при комнатной температуре и в конце сушили в атмосфере азота при 45 °C в течение 16 ч.

Примеры 2–11. Роль лиганда

Примеры 2–11, приведенные в таблице 1, получали тем же способом, что и описанный для примера 1, модифицированного так, как описано далее. Лиганд взвешивали в виале. К лиганду добавляли раствор $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне и полученный раствор использовали для пропитки углеродного порошка, как описано в примере 1. Соотношение Au : лиганд (моль : моль) составляло 1 : 1,2, 1 : 2 или 1 : 4. Конечная загрузка Au составляла 1 масс. %.

Таблица 1

Катализатор	Лиганд	Лиганд : Au (моль : моль)	Катализатор	Лиганд	Лиганд : Au (моль : моль)
E1	нет	нет данных	E7	 2-меркаптобензоксазол	1,2
E2-1.2 E2-2.0 E2-4.0	 N-метилпирролидон	1,2 (E2-1.2) 2,0 (E2-2.0) 4,0 (E2-4.0)	E8	 3,4,7,8-тетрамтилфенантролин	1,2
E3	 эпоксифенантролин	1,2	E9	 2-меркаптобензимидазол	1,2
E4	 Фенантролинамин	1,2	E10	 бензилизотиоцианат	1,2
E5	 Фенантролин	1,2	E11	 Батофенантролин	1,2

E6	 N,N,N,N-Тетраметилтиомочевина	1,2			
----	--	-----	--	--	--

Эти катализаторы были испытаны на их эффективность по конверсии ацетилена в соответствии с общей процедурой. Результаты представлены на Фиг. 1. За исключением E1 (без лиганда), E2-1.2 (NMP) и E10 (бензилизотиоцианат) все катализаторы деактивировались в ходе испытания.

Роль эквивалентов лиганда

Сравнение ролей эквивалентов лиганда для E2-1.2, E2-2.0 и E2-4.0 показано на Фиг. 2. Эффективность была схожей, но в целом E2-4.0 > E2-2.0 > E2-1.2.

Наложение ^1H ЯМР-спектра NMP в ацетоне- d_6 и E2-4.0, полученного в ацетоне- d_6 , показано на Фиг. 3. Все связанные с NMP пики смещены в спектре комплекса, что позволяет предположить, что NMP скоординирован.

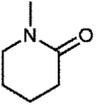
Роль температуры

Активность примера E2-1.2 испытывали при температурах 30, 65, 120, 180, 200 и 220 °С. Результаты представлены на Фиг. 4. Активность увеличивается с повышением температуры. Хотя уровень конверсии ацетилена был самым высоким при 220 °С, количество конвертированного ацетилена не соответствовало количеству произведенного VCM. Считается, что это несоответствие связано с образованием кокса при высоких температурах.

Примеры 12–18. Альтернативные лиганды

Катализаторы, представленные в таблице 2, получали в соответствии с той же процедурой, что и в примерах 2–11, с использованием 1,2 эквивалента лиганда. Конечная загрузка Au составляла 1 масс.%.

Таблица 2

Катализатор	Лиганд	Катализатор	Лиганд
E12	 <u>N-метил-2-пиперидон</u>	E16	 <u>1-винил-2-пирролидион</u>
E13	 <u>2-пирролидион</u>	E17	 <u>метилциклопентан</u>
E14	 <u>1-метилпирролидин-2-тион</u>	E18	 <u>циклопентанон</u>
E15	 <u>1-метилпирролидин</u>		

Эти катализаторы были испытаны на их эффективность по конверсии ацетилена в соответствии с общей процедурой. Результаты представлены на Фиг. 5. Катализатор E2-1.2, содержащий лиганд NMP, показал самую высокую активность из всех катализаторов, и его активность была относительно стабильной с течением времени. Катализатор E12, содержащий N-метил-2-пиперидоновый лиганд, также показал хорошую активность, которая была относительно стабильной, но немного менее высокой, чем у E1, содержащего тиосульфатные лиганды.

Другие катализаторы были менее активными и в случае с E13, содержащим 2-пирролидион, и E15, содержащим 1-метилпирролидин, показали постепенную деактивацию с самого начала.

Примеры 19 и 20. Роль растворителя

Катализаторы, содержащие 1% Au, в каждом случае в виде комплекса с тиосульфатным лигандом, получали посредством следующей процедуры.

Активированный уголь (NORIT ROX 0.8) измельчали до порошка и просеивали до < 180 мкм. Тиосульфат аммония (0,975 г) и CaCl_2 (0,175 г) растворяли в 17 мл деминерализованной воды. Раствор HAuCl_4 (Johnson Matthey, 0,25 г Au, содержание основного вещества 41,76%) разбавляли 17 мл деминерализованной воды и добавляли этот раствор к раствору, содержащему тиосульфат аммония. Углеродный порошок (24,75 г сухой массы) пропитывали золотосодержащим раствором методикой пропитки по влагоемкости. Пропитанной массе давали отстояться в течение 1 ч, а затем сушили на воздухе при $105\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 16 ч с получением катализатора E19.

Активированный уголь (NORIT ROX 0.8) измельчают до порошка и просеивают до < 180 мкм). Тиосульфат аммония (0,975 г) растворяли в 15 мл деминерализованной воды. Раствор HAuCl_4 (Johnson Matthey, 0,25 г Au, содержание основного вещества 41,76%) разбавляли в 25 мл ацетона и добавляли этот раствор к раствору, содержащему тиосульфат аммония. Углеродный порошок (24,75 г сухой массы) пропитывали золотосодержащим раствором методикой пропитки по влагоемкости. Пропитанной массе давали отстояться в течение 12 ч при комнатной температуре в проточном воздухе, а затем сушили на воздухе при $105\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 16 ч с получением катализатора E20.

Испытание катализатора проводили с использованием фриттованной трубы реактора. На фритту помещали 150 мг SiC , а затем 300 мг катализатора. Образец катализатора (~ 300 мг) загружали в стекловату внутри трубы реактора. Сырьевой поток получали посредством объединения (5,83 мл/мин ацетилена (5% ацетилена в аргоне)) и 6,03 мл/мин HCl (5% HCl в аргоне). Температуру сырьевого потока устанавливали на $180\text{ }^\circ\text{C}$, если не указано иное. Конверсию ацетилена определяли с помощью газовой хроматографии. Результаты представлены на Фиг. 6.

Катализатор, полученный с использованием водного раствора для пропитки с 1% Au (E19), первоначально показал $\sim 70\%$ конверсии, и его эффективность стабилизировалась при $\sim 45\%$ конверсии. Стабильное значение составляло $\sim 65\%$ от начальной активности.

Напротив, катализатор, полученный с использованием раствора для пропитки ацетон/вода (E20), первоначально показал $\sim 50\%$ конверсии, и его эффективность стабилизировалась при $\sim 45\%$ конверсии. Стабильное

значение составляло ~90% от начальной активности. Этот катализатор показал гораздо более стабильный профиль активности без высокой начальной активности. Ожидается, что это будет давать преимущества для предотвращения появления участков местного перегрева при первоначальной активации катализатора.

Примеры 21 и 22. Альтернативный серосодержащий лиганд

Катализатор, содержащий 1% Au (E21), получали согласно процедуре, используемой для получения E20, за исключением того, что водный раствор тиосульфата аммония заменяли раствором тиоцианата натрия (0,530 г), растворенного в 25 мл ацетона. Раствор раствора HAuCl_4 разбавляли 15 мл, а не 25 мл ацетона. Растворы смешивали вместе и немедленно использовали для пропитки углеродного порошка.

Катализатор, содержащий 0,5% Au (E22), получали согласно процедуре, используемой для получения E21, за исключением того, что использовали 0,125 г Au в виде раствора HAuCl_4 вместо 0,25 г Au в виде раствора HAuCl_4 .

Водный раствор тиосульфата аммония заменяли раствором тиоцианата натрия (0,530 г), растворенного в 25 мл ацетона. Раствор раствора HAuCl_4 разбавляли 15 мл, а не 25 мл ацетона. Растворы смешивали вместе и немедленно использовали для пропитки углеродного порошка.

Результаты представлены на Фиг. 7. В каждом случае катализатор показал стабильный профиль активности без начального пика активности катализатора. Ожидается, что это позволит избежать образования участков местного перегрева во время первоначальной активации катализатора.

Получение $[\text{HAuCl}_4](\text{NMP})_2$

Ацетон (15 мл) добавляли к 2,50 г раствора HAuCl_4 (40,02% Au), содержащего 1,00 г Au. К этому раствору добавляли раствор, содержащий 4 молярных эквивалента N-метилпирролидина (2,01 г) в 15 мл ацетона. Полученный раствор перемешивали и оставляли реагировать в течение 30 мин. После этого раствор выпаривали в условиях вакуума с получением маслянистого остатка. После промывки аликвотами циклогексана получали твердый продукт, который рекристаллизовывали из смеси 1-пропанол/циклогексан с получением высокого выхода тонких ярко-желтых игл. Монокристаллы иглообразной формы, подходящие для

рентгеноструктурного анализа, получали посредством медленной кристаллизации из смеси 1-пропанол/циклогексан.

Элементный анализ, вычисленный для $\text{AuC}_{10}\text{Cl}_4\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2$, требует, чтобы Cl = 26,4%; C = 22,3%; H = 3,6%; N = 5,2%; обнаружено Cl = 26,4%; C = 22,3%; H = 3,5%; N = 5,2%.

Определение монокристаллической структуры посредством рентгенодифракционного анализа при 296 К с использованием излучения с длиной волны 0,71073 Å показало, что материал обладает следующими свойствами: моноклинность, пространственная группа $P2_1/n$, $a = 14,2719$ (8) Å, $b = 7,6086$ (5) Å, $c = 16,5447$ (15) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98,485$ (7)°, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 4$, размеры кристаллов 0,380 x 0,140 x 0,090 мм³. Всего было собрано 4383 независимых изображения.

Изображение определенной структуры, показывающее координацию NMP вокруг центра AuCl_4 , показано на Фиг. 8. Расстояния N–Au составляли 3,726 Å и 3,929 Å.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения катализатора гидрохлорирования, включающий стадии:

i) получения раствора для пропитки посредством объединения источника золота и лиганда в растворителе, причем растворитель содержит органический растворитель;

ii) пропитки носителя раствором для пропитки, полученным на стадии (i);
и

iii) сушки продукта, полученного на стадии (ii), с получением катализатора.

2. Способ по п. 1, в котором растворитель состоит из органического растворителя.

3. Способ по п. 1, в котором растворитель состоит из смеси органического растворителя и водного растворителя.

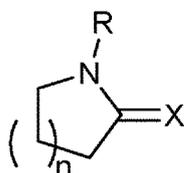
4. Способ по любому из пп. 1–3, в котором органический растворитель выбран из группы, состоящей из спирта, кетона, сложного эфира, простого эфира, сульфоксида, нитрила, амида или их смеси.

5. Способ по любому из пп. 1–4, в котором органический растворитель содержит или состоит из ацетона.

6. Способ по любому из пп. 1–5, в котором лиганд представляет собой серосодержащий лиганд.

7. Способ по п. 6, в котором серосодержащий лиганд представляет собой тиосульфат.

8. Способ по любому из пп. 1–5, в котором лиганд представляет собой лиганд Формулы I:



(Формула I)

где

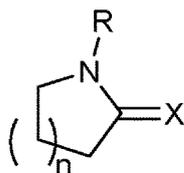
X представляет собой O или S;

n равно 1 или 2; и

R представляет собой H или C1–C10 углеводородную группу, необязательно включающую один или более гетероатомов, выбранных из галогена (F, Cl, Br, I), кислорода или азота.

9. Способ по п. 8, в котором лиганд представляет собой N-метил-2-пирролидон.

10. Катализатор гидрохлорирования, содержащий комплекс золота и лиганда Формулы (I)



(Формула I) ,

где

X представляет собой O или S;

n равно 1 или 2;

R представляет собой H или C1–C10 углеводородную группу, необязательно включающую один или более гетероатомов, выбранных из галогена (F, Cl, Br, I), кислорода или азота; и

комплекс нанесен на носитель.

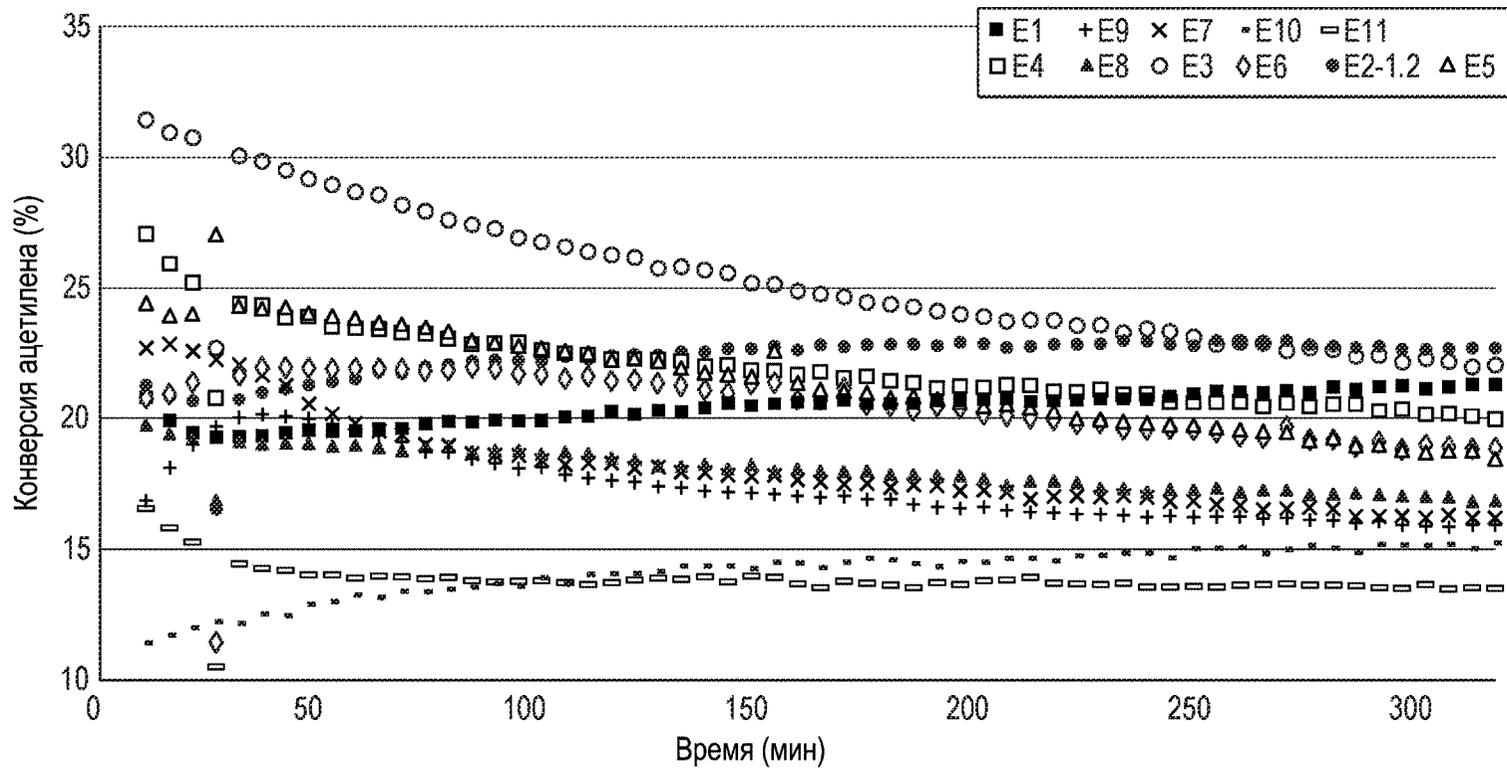
11. Катализатор по п. 10, в котором лиганд представляет собой N-метил-2-пирролидон.

12. Катализатор по п. 10 или п. 11, в котором носитель находится в форме порошка, гранул или частиц заданной формы.

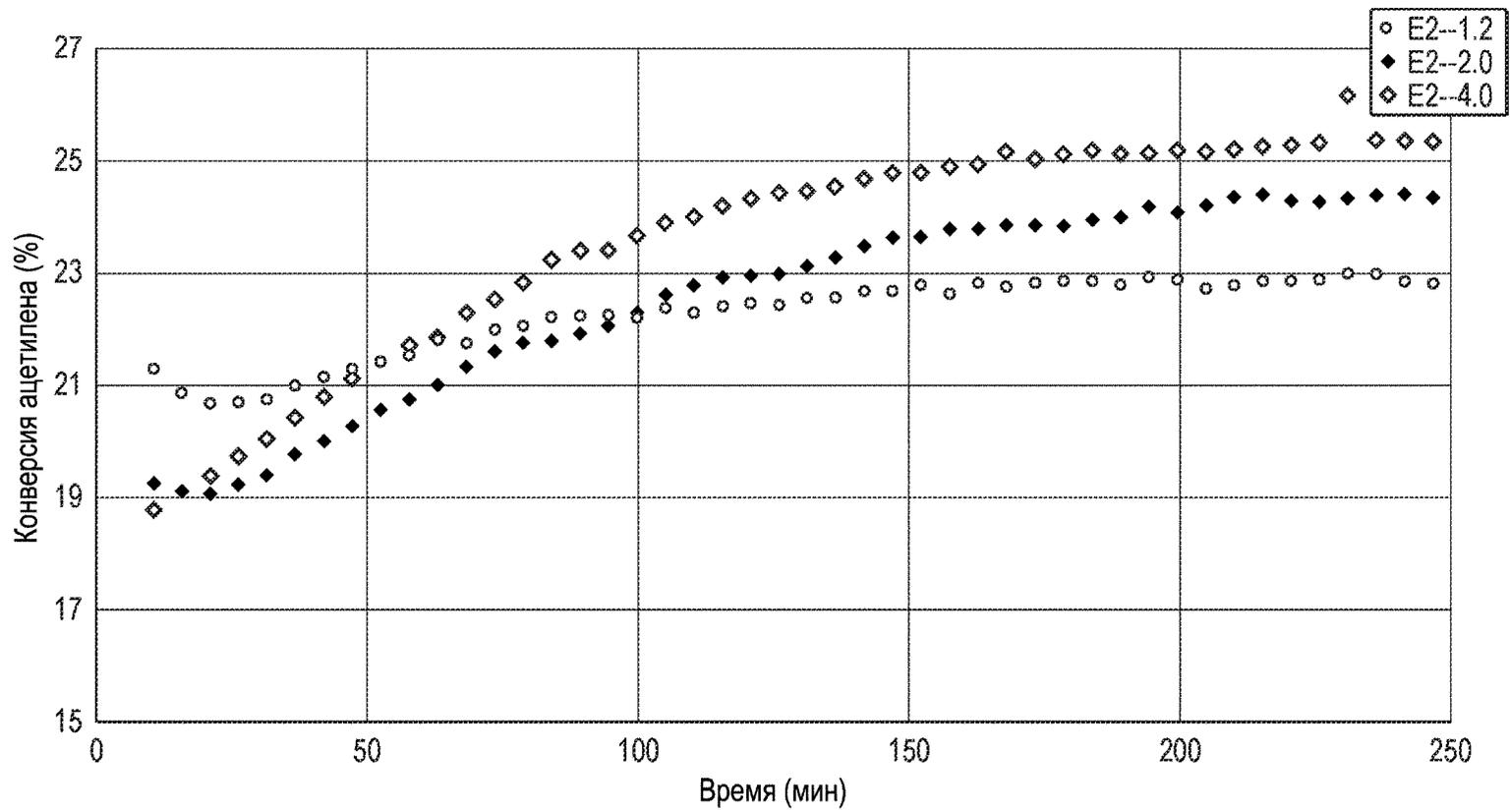
13. Катализатор по любому из пп. 10–12, в котором носитель представляет собой углеродный носитель.

14. Способ для каталитического гидрохлорирования субстрата, содержащего алкиновое звено, в котором реакцию проводят в присутствии катализатора по любому из пп. 10–13 или катализатора, получаемого способом по любому из пп. 1–9.

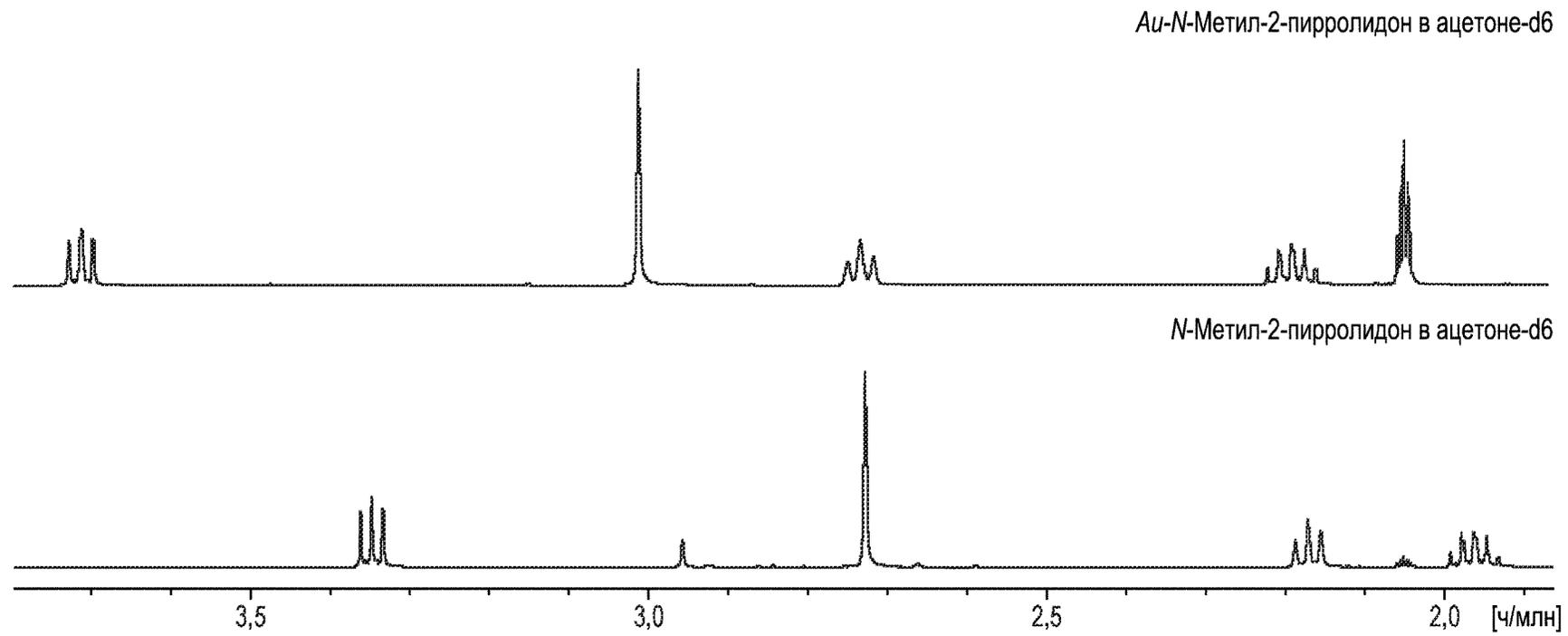
15. Способ по п. 14, в котором субстрат представляет собой ацетилен.



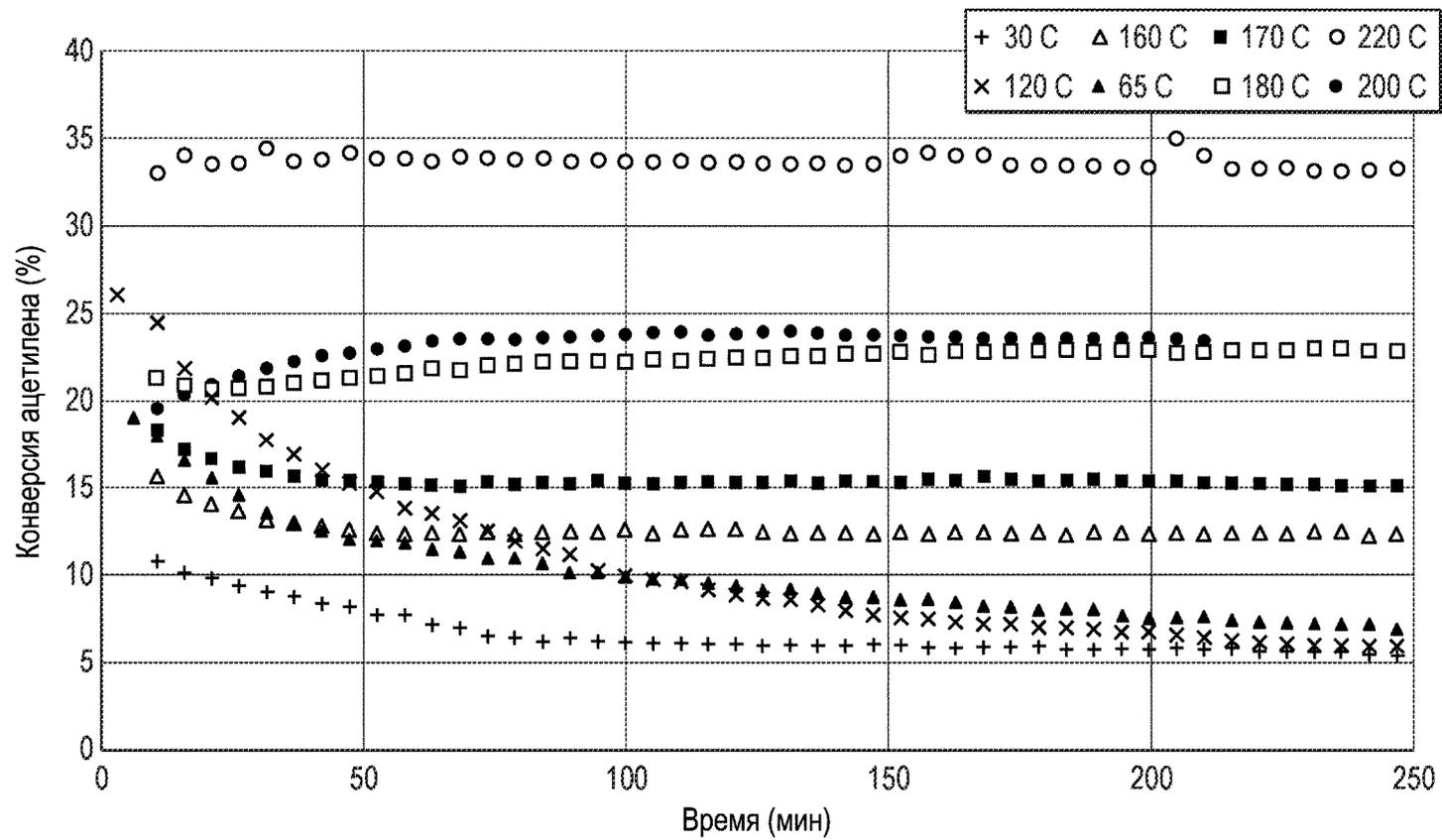
ФИГ. 1



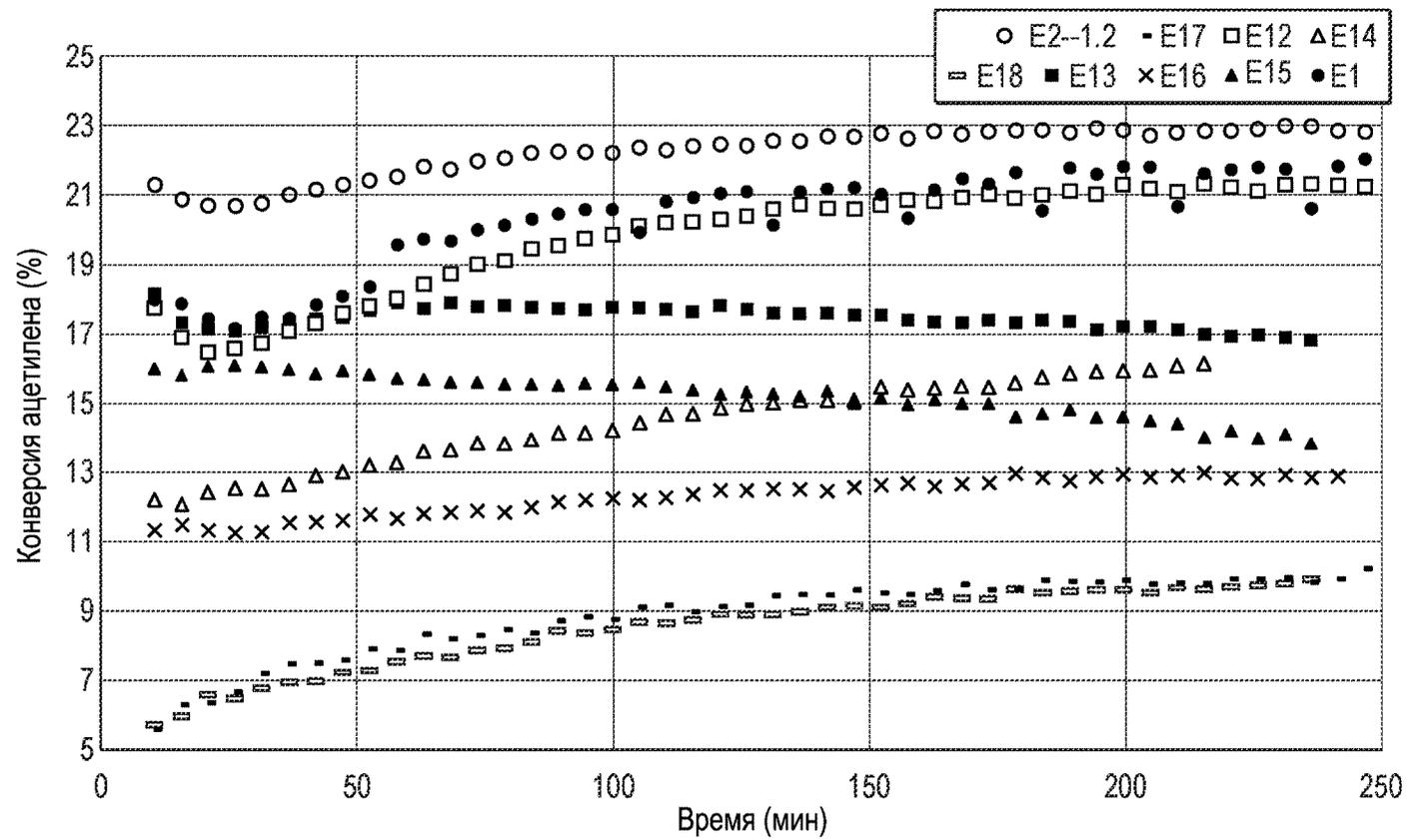
ФИГ. 2



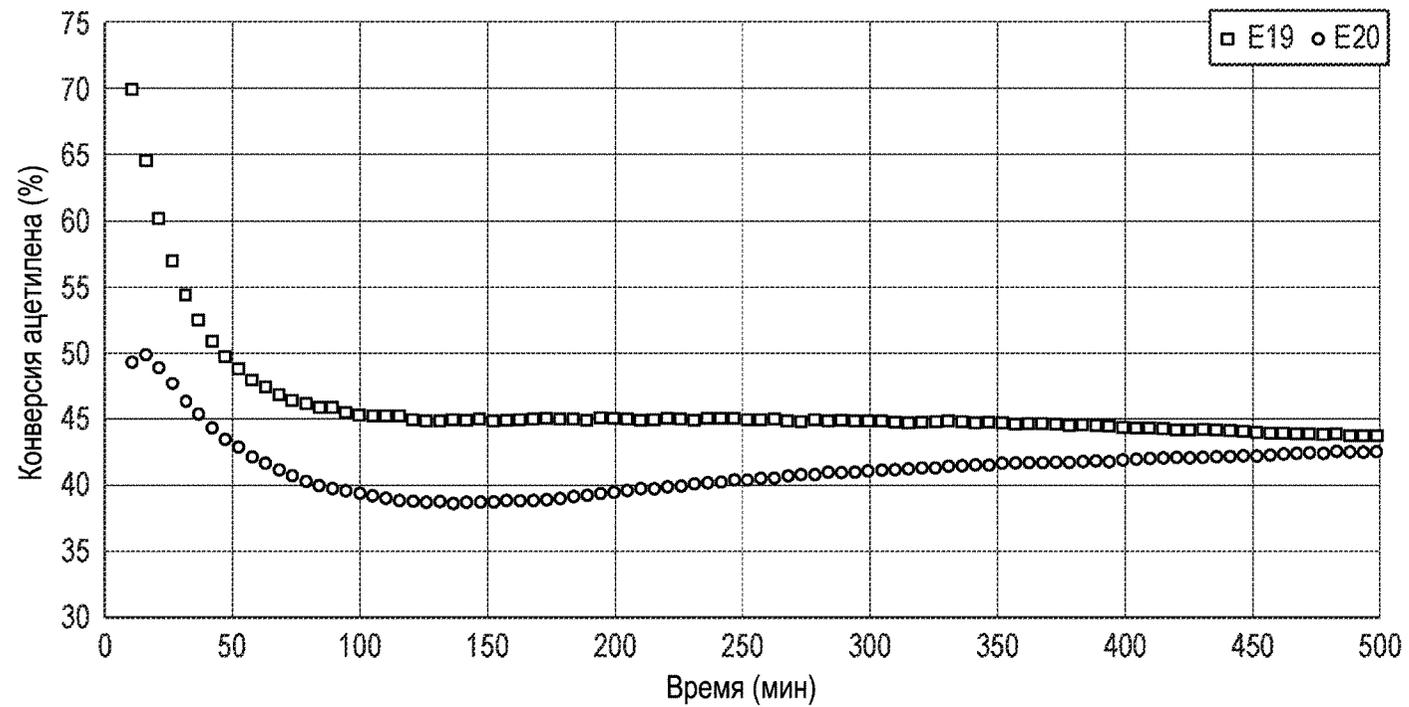
ФИГ. 3



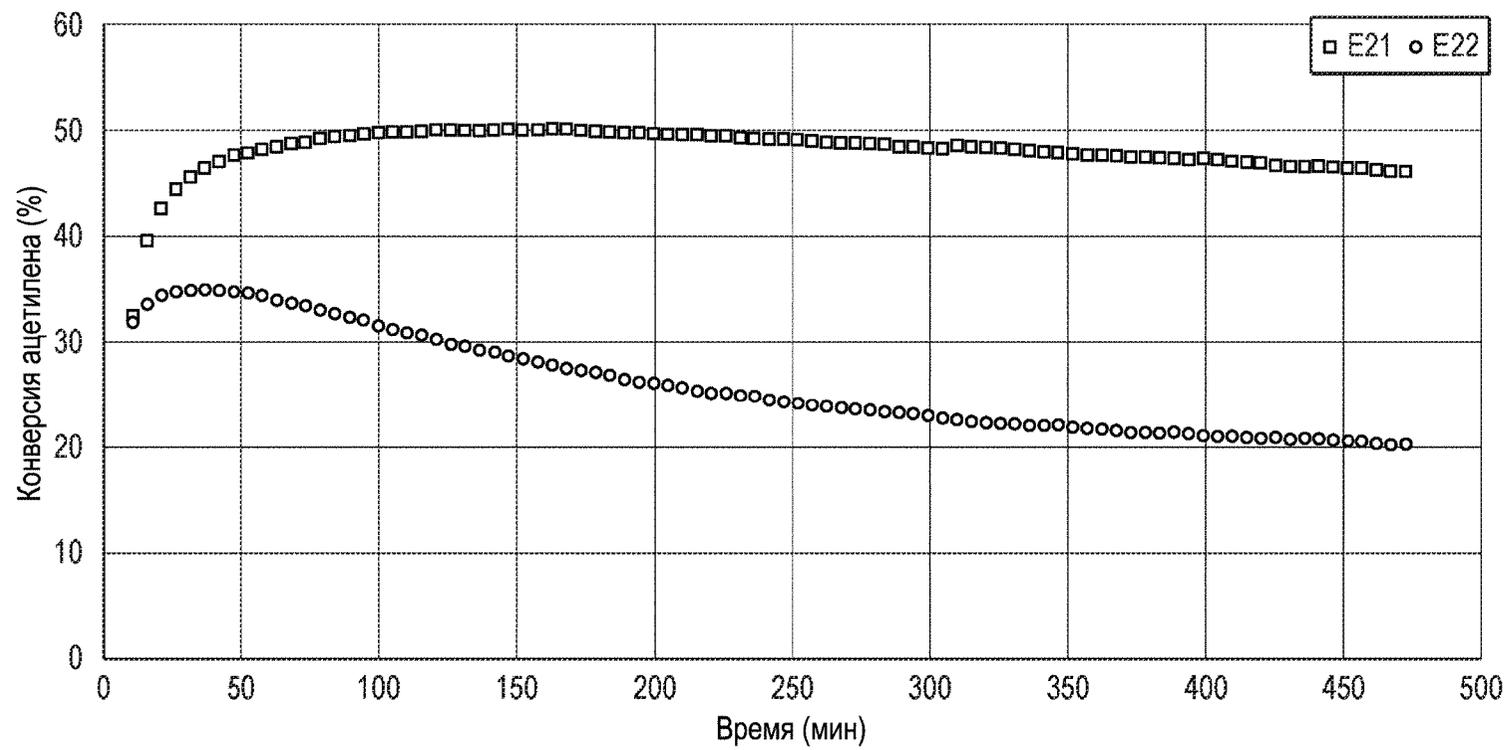
ФИГ. 4



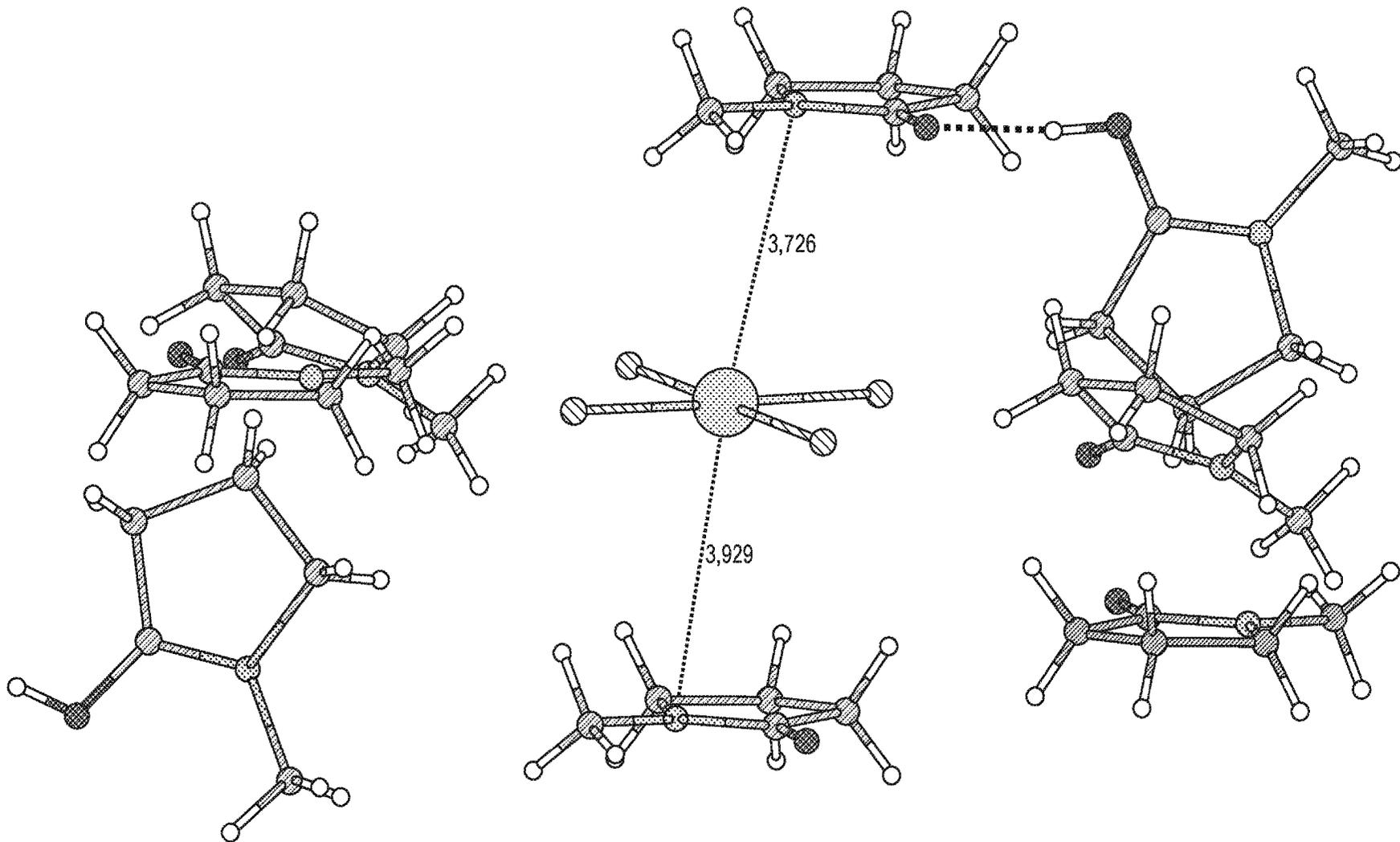
ФИГ. 5



ФИГ. 6



ФИГ. 7



ФИГ. 8