[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B01J 37/16

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95101761.6

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1127375C

[22] 申请日 1995.1.13 [21] 申请号 95101761.6

[30] 优先权

[32] 1994. 1.13 [33] FR [31] 9400413

[71] 专利权人 法国石油公司

地址 法国吕埃

[72] 发明人 D·杜兰德 G·希利昂
P·沙拉津

审查员 沙开清

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

权利要求书 3 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 在有机液相中可溶的氢化催化剂的制备方法

[57] 摘要

本发明的制备方法包括：在至少一种有机溶剂 S 中制备至少一种金属 A 的至少一种化合物的溶液，和在至少一种有机溶剂 S′中制备至少一种金属 B 的至少一种还原性化合物 R 的溶液，这就是溶液制备步骤(a)，还原性化合物 R 与金属 A 化合物进行接触的步骤(b)，用至少一种氧化剂 O 中和还原化合物 R 的残留还原性官能团的步骤(d)，以及当步骤(a)时或者是在步骤(b)与(d)之间的步骤(c)时可以加入选择剂 P。 所制备的催化剂可应用于选择性或完全性的氢化方面。

ISSN1008-4274

1. 一种在液相与均匀相中选择性的或完全的氢化方法，其中采用了下列步骤所制备的催化剂来选择性地或完全地氢化芳族化合物:

·一种制备溶液步骤(a)，一方面在至少一种有机溶剂 S 中制备至少一种金属 A 的至少一种化合物的溶液，而另一方面在至少一种有机溶剂 S′ 中制备至少一种金属 B 的至少一种还原性化合物 R 的溶液，

·还原性化合物 R 与金属 A 化合物进行接触的步骤(b)，

·用至少一种氧化剂 O 中和还原性化合物 R 的残留还原性官能团的步骤(d)，以及

·S、S′ 和 R 是不含水的，

其中

所述溶剂 S 和 S'选自饱和或不饱和烃、单芳族化合物、多芳族化合物、饱和或不饱和烷基苯、饱和或不饱和单环化合物、饱和或不饱和多环化合物、氧化物、醚、醚氧化物，并且溶剂 S 和 S'不含氧化剂，

所述氧化剂 O 选自碳原子数至少等于 6 的长脂肪链伯醇或仲醇、直链或支链叔醇、环醇、带芳基的醇和多醇，

所述还原性化合物 R 是至少一种选自于由锂、钠、铝组成的组中的金属 B 的有机金属衍生物，并且还原性化合物 R 是在无空气、水或醇存在下制备的，

所述金属 A 选自于周期表 IB、IIB、VB、VIB、VIIB 和 VIII 族中的至少一种金属，

步骤(b)和(d)都是在－20℃至 200℃下进行的，

步骤(b)和(d)后面跟随老化步骤，其温度为－20℃至 200℃，时间为 0.1 分钟至 100 小时，

金属 A 化合物溶液浓度为每升 0.01-10 摩尔，

还原剂 R 化合物溶液浓度为每升 0.01－10 摩尔。

2. 根据权利要求 1 所述的氢化方法，其特征在于：步骤（a）的金属化合物溶液中加入了选择剂 P，所述选择剂 P 是选自于周期表中 IA、IIA

和 IIB 族的金属、钇、钛、锆、镓、锗、砷、锡及铅、磷和锑中至少一种金属的化合物，或者是选自于由膦、亚磷酸盐、胺、含硫化合物和硝化的化合物组成的组中的一种有机化合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的氢化方法，其特征在于：被氢化的化合物包括单或多烯烃不饱和化合物、炔属化合物、饱和或不饱和官能团化合物。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的氢化方法，其中均匀液相含的水量等于或低于在这种有机介质中能以溶解并且是非常均匀的形式所存在的最高量的水。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的氢化方法，其特征在于：在一个步骤(c)中将选择剂 P 加入步骤(b)的产物中，该步骤(c)在－20℃至 200℃下进行，并且后面跟随老化步骤，其温度为－20℃至 200℃，时间为 0.1 分钟至 100 小时。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的氢化方法，其特征在于，金属 A 选自于 IB、VIB、VIIB 和 VIII 族中至少一种金属。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的氢化方法，其特征在于，金属 A 选自铁、钴、镍、铜、铬、钼、锰和锌。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的氢化方法，其特征在于：金属 A 化合物选自于由卤化物、硫化物、乙酰丙酮化物和具有 2－25 个碳原子有机酸的羧基化物。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的氢化方法，其特征在于：金属 A 化合物选自乙酸盐、辛酸盐、癸酸盐、环烷酸盐、硬脂酸盐、棕榈酸盐、油酸盐、苯甲酸盐。

10.根据权利要求 1 或 2 所述的氢化方法，其特征在于：还原性化合物 R 选自三乙基铝、三异丁基铝、氯二乙基铝、二乙基叔丁氧基铝、二乙氧基乙基铝、二异丁基铝氢化物、锂和铝混合物氢化物、钠和铝混合氢化物、钠和硼混合氢化物、丁基锂、钠的乙基化物，及其由含烃基或烷氧基取代的衍生物。

11.根据权利要求 1 或 2 所述的氢化方法，其特征在于：在步骤(b)中

由还原剂 R 还原金属 A 化合物时在还原剂 R 的还原官能团数量与金属 A 氧化度总和之间的比为 0.1－20。

12.根据权利要求 1 或 2 所述的氢化方法，其特征在于：在步骤(b)中由还原剂 R 还原金属 A 化合物时，在还原剂 R 的还原官能团数量与金属 A 氧化度之间的比为 0.5－10。

13.根据权利要求 2 所述的氢化方法，其特征在于：选择剂 P 与金属 A 化合物的原子或摩尔比为 0.001－10。

14.根据权利要求 1 或 2 所述的氢化方法，其特征在于：添加氧化剂的量使化合物 O 的氧化官能团数量与残留还原性官能团数量之间的比为 1－20。

15.根据权利要求 1 或 2 所述的氢化方法，其特征在于：步骤 b、d 以及老化步骤是在中性气体或还原性气体气氛下进行的。

16.根据权利要求 15 所述的氢化方法，其特征在于：还原性气体是氢，特征还在于氢分压为 0－200 巴。

在有机液相中可溶的氢化催化剂的制备方法

本发明的内容是关于一种均匀相氢化催化剂的生产方法，这种催化剂可溶于或许被溶于反应介质中的离散水(不连续的水)饱和的有机介质中。本发明还有一个内容是用这种方法制取的催化剂以及氢化方法。

例如，可以使用这些催化剂选择性地或全部地氢化那些单或多链烯、炔属、芳族的不饱和化合物，以及饱和或不饱和官能团化合物，如醇、醛、有机酸、酮、酚、酯、腈、砜、亚胺、胺、硝基衍生物。

人们知道，在反应介质中可溶的催化剂是由贵金属络合物制备的，如US-4581417和US-4631315。

其它的可溶的催化剂可由非贵金属，尤其可由过渡金属，如铁、钴和镍制备。

为了这些催化剂具有氢化活性并溶于有机介质中，其催化剂应通过这些金属盐，尤其是羧基化物与烷基铝类还原化合物(US4357478)或与锂、镁有机化合物(US3541064)接触而制得。

专利US4271323还描述过一种采用在庚烷中可溶的催化剂的氢化法，而由还原性的锂、钠和/或铝的有机金属化合物与由镍或钴化合物(一般呈羧基化物)和锌、铁或锆、锰或钼化合物组成的混合

物反应得到这种催化剂。

还可使用诸如氢化钠或者钠和铝混合氢化物之类的还原化合物(US4258226)。

为了选择性地氢化共轭二烯与不饱和芳烃烷基共聚物,可以使用镍或钴化合物,并配合烷基铝氧烷作还原剂 (US4980331 和5030779)。

所有这些化合物在不饱和芳族或烃的氢化中具有不同程度的活性。然而,在不连续水存在下(溶解在反应介质中的水),人们观察到催化剂(不溶的)逐渐聚结,其必然结果是催化剂活性逐渐降低,在选择性氢化多烯烃或炔的情况下,反应选择性增加导致生成不需要的饱和产物。

现在,人们发现一种新技术,该技术可使催化剂在反应介质中保持非常良好的溶解度状态。这种技术在于中和还原剂的全部还原官能团,而这些官能团还未与可还原的金属盐反应。一般地,在活性催化成分生成之后加入氧化剂可导致这种中和作用。因此,在催化剂贮存之前或在加入反应介质之前一般都会发生这种中和作用。

本发明可以在改善在水存在下催化剂的溶解度的同时,提高催化剂的活性与选择性。一方面,本发明可以避免催化剂由于在反应器和交换器上聚结生成不良的沉积物而实际上失去活性,另一方面,可以使用较低的金属浓度而工作,这也是很有利的,因为除去均匀液体氢化产物中的金属总是很复杂的。

本发明还有一个目的是主要用于均相氢化中的催化剂的制备方法,所述催化剂在有机介质中是可溶的,该方法包括:

• 在至少一种有机溶剂S中制备至少一种金属A 的至少一种化合物的溶液，和在至少一种有机溶剂S′中制备至少一种金属B 的至少一种还原性化合物R的溶液，这就是两种溶液的制备步骤(a)，

• 还原性化合物R与金属A化合物进行接触的步骤(b)，

• 用至少一种氧化剂O去中和还原化合物R 的残留还原性官能团的步骤(d)。

该方法最好还包括在步骤(a)制得的金属A 化合物溶液中添加选择剂P的步骤，该步骤是在用金属B的还原性化合物R 进行还原之前，和/或最好在由步骤(b)得到的产品中于步骤(c)加入选择剂P。

金属(A)还原步骤(b)，选择剂(p)选择催化剂的步骤(C)和化合物(O)的中和步骤(d)，等这些步骤之后最好续接老化步骤，其老化温度为-20℃至200℃(其中优选为150℃)，时间为0.1分至100小时，优选为1分至75小时，更优选为10分至50小时。

老化的目的在于在通过后面的制备步骤之前得到稳定的制备中间体(物)。

金属A化合物和还原性化合物R 的溶液可以使用相同溶剂或两种不同的溶剂制备。然而，由于产品纯度的原因，最好使用相同的溶剂，如可能的话，这种溶剂可以是待氢化的产品，或来自氢化的产品。

能溶解金属A化合物和金属B还原剂的溶剂S和S′都是饱和或不饱和烃、单芳族化合物(苯、甲苯、二甲苯)、 饱和或不饱和烷基苯、多芳族化合物(萘)、饱和或不饱和单环或多环化合物(环己烷、环己烯、十氢萘和四氢化萘)、氧化物、醚(四氢呋喃)或醚氧化物(二乙二醇甲基醚)。

这些溶剂应不含微量氧化剂，如水、醇、氧，存在这些氧化剂的缺陷在于开始时破坏一部分还原剂还原官能团，并且对金属A 化合物的还原作用起着不良的影响。最好，这些溶剂经过脱气处理与用惰性气体或还原性气体饱和(氮气、氩气、氢气)。

金属A选自于周期表中ⅠB、ⅡB、ⅤB、ⅥB、ⅦB 和Ⅷ族中至少一种金属，优选为ⅠB、ⅥB、ⅦB和Ⅷ族中至少一种金属，更具体地为铁、钴和镍、铜、铬、钼、锰和锌。

这些金属能以卤化物、硫化物、乙酰丙酮化物形式加入，但优选以具有2-25个碳原子的有机酸羧基化物形式加入。 在所述羧基化物中，我们可以列举乙酸盐、辛酸盐、癸酸盐、环烷酸盐、硬脂酸盐、棕榈酸盐、油酸盐、苯甲酸盐。

在溶剂S中，在与还原性化合物R接触之前金属A 的这些化合物浓度是每升0.01-10摩尔，优选为每升0.05-5摩尔。

金属B的还原性化合物R是至少一种选自于由锂、钠、 铝组成的组中的金属B的有机金属衍生物，更具体地，是铝和钠和/ 或锂的混合衍生物。它们具有至少一个碳-金属或氢-金属键。 这些键中每一个键都对应于一个还原性官能团。

在这些还原性化合物R中，我们可以列举三乙基铝、 三异丁基铝、氯二乙基铝、 二乙基丁氧基铝、二乙氧基乙基铝、 二异丁基铝氢化物、锂和铝的混合氢化物，钠和铝的混合氢化物、钠和硼的混合氢化物、丁基锂、 钠的乙基化物及其烃基或烷氧基取代的衍生物。在这些取代的衍生物中，最大取代率等于碳-金属和/或氢-金属键的总和减1， 这可保证金属A还原作用。

这些还原性化合物的溶液正如上面所述应该在无氧化性化合

物存在的情况下，尤其是无空气、水、醇等等存在时制备。还原性化合物R的浓度是每升0.01-10摩尔，优选为每升0.05-5摩尔。

第二步(b)在于用金属B的还原性化合物R使呈氧化状态的金属A的化合物进行部分或全部还原，这种氧化状态对于所研究的反应是最具活性的。始终在无其它氧化性化合物存在的情况下将这两种反应物接触，可以在中性气氛(如氩气或氮气下)或还原性气氛(如氢)下，将金属化合物A加到还原性化合物R上，或者反过来加，或者同时将这两种反应物加到混合管路中或无其它氧化产物的制备反应器中进行接触。在所有这些情况下，都希望搅拌其介质，以便金属A化合物都能被还原剂R均匀还原。

为了金属A还原得到最活性的催化成分，希望还原性官能团数量(化合物R的碳-金属和/或金属-氢键)与金属A氧化率总和之间的比率(在所用的化合物中氧化态与氧化率为0之间)为0.1-20，优选为0.5-10。

金属A的化合物与金属B的还原剂接触温度为-20℃至+200℃，优选为0至150℃。

该金属A还原步骤最好在中性或还原性气氛下进行。可以在氢分压为0-200巴、优选为0.01-50巴，更优选为0.1-10巴下加入氢而制得这种反应介质。

在中性或还原性气氛下进行老化的步骤能调整操作条件，以便还原剂还原金属A的量最佳。

添加选择剂的目的在于，在催化组合物中，尤其在由金属B的还原剂R还原金属A 的化合物所得到的产物中加入一种或多种金属的或有机的成份P，能够使最终的催化剂在将炔类、 或多烯烃或多官

能团化合物选择性地氢化成单烯烃或单官能团……产物方面具有较高的选择性。

在能发挥这种作用的金属成分中，我们可以列举周期表中ⅠA和ⅡA和ⅡB族金属，以及诸如钇、钛、锆、镓、锗、砷、锡和铅、磷和锑等。

可提高选择性的有机组分可选自于磷化氢、亚磷酸盐和胺；含硫化合物，如噻吩、二甲基硫化物和含氮化合物如吡啶和哌啶。

选择剂P与金属A之间的原子或摩尔比(根据选择剂P的性质)为0.001-10，优选为0.01-5。

正如还原步骤那样，选择步骤(C) 在中性或还原性气氛下最好在相同的分压下进行，并且后续为老化步骤。

选择剂P还可以在用金属B的还原化合物进行还原步骤(b)之前加入到金属A的化合物溶液中。当选择剂是金属化合物时，一般采用这种溶液。

在金属A还原并且可能与选择剂P反应之后还存在的还原剂R的残余还原官能团的中和步骤(d)，包括加入一种氧化剂O，这种氧化剂能氧化过量的还原性化合物R，同时保持催化剂的整体制备在甚至以不连续(离散)水相饱和的有机介质中是可溶的。

优选地，这些氧化剂O选自于脂族长链伯醇或仲醇(碳原子数等于或大于6)，如己醇、癸醇或十二烷醇、甲基庚醇或乙基己醇、直链或支链戊醇，如戊丁醇或2,3-二甲基-丁-1-醇，多元醇如丁-1,4-二醇、新戊基乙二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、单丙二醇、乙二醇、可能还有环醇如环己醇，或带有芳族基的醇如苯基-丙醇。

这些氧化剂，最好无水，在与步骤(b)中描述的相同中性气体或

氢气氛下加入到制备催化剂的介质中。

一般地，在金属A的化合物还原步骤(b)时，使用氧化剂O的量超过未反应还原性化合物R全部氧化所必需的量。

添加补充氧化剂O的量是这样的，即，化合物O 的氧化官能团数量与在金属A的化合物还原时未参与的还原剂R 中含有的还原官能团数量(计算的数量)之比为1-20，优选为1.5-10。

这种中和是在中性或还原性气氛下进行的，或者：

• 氢的分压为0-200巴，优选为0.01-50巴，更优选为0.1-10巴。

• 温度为-20℃至200℃，优选为0-150℃。

在步骤(b)和(c)之后，根据上面限定的温度与氢分压条件进行老化步骤，老化时间为0.1分至100小时，优选为1分至75小时，更优选为10分至50小时。

由至少一种氧化剂O还原金属A后，在催化剂溶液中还存在的还原剂R残余还原官能团的中和步骤(d)通常得到一种产物，它溶于含烃甚至以水饱和的介质中。若不采用这个制备催化剂的步骤(d)，物料中的水可能具有失活的双重作用：

• 过量的还原剂受到水的强烈破坏，一般都伴随着生成一些产品，其在介质中难于溶解或不溶解；颗粒(例如若还原剂是三乙基铝时则为氢氧化铝)将能限制部分活性催化剂。

• 和/或水与或多或少还原性的金属反应，该金属与还原剂(如果还原剂是三乙基铝，则A-R′或R′可以是Al-Et基)配位，得到的成分活性差。

本发明方法最重要的特点在于最后的制备步骤，这个步骤是用氧化剂O除去还原剂R的还原官能团，同时使这种制得的催化剂在含

水反应介质中保持良好的溶解度与稳定的活性。 没有这种中和步骤时，残留的还原性官能团都逐渐被存在于待氢化物料中的水氧化，因此，这部分已水解的催化剂沉淀造成失活并生成聚结体，而聚结体敷住或多或少一部分活性催化剂，这样就降低了整体催化剂的性能。

含水的反应介质(或液相) 确定为含有的水量等于或低于在这种有机介质中能以溶解的而且是非常均匀的形式所存在的最大水量。

本发明还有一个内容是关于用前述制备的催化剂，对单或多烯烃、炔属、芳族不饱和化合物；饱和或不饱和官能团化合物，以液相或均相进行选择性的或全部的氢化方法。

较有利地是，这样制得的催化剂可以使用含水量等于或低于在这种有机介质中含有以溶解并且是非常均匀的形式存在的最大量水的液相进行氢化。换句话说，氢化法可以在反应介质中有不连续水(离散水)存在时进行。

进行氢化的温度为0-400℃，较有利地是20-300℃，氢分压为0.01-20MPa，优选为0.1-5MPa。

下面的一些实施例对本发明作了说明。实施例2-6描述了根据现有技术制备催化剂。作为对比它们在实施例12中进行了试验。

实施例

实施例1(本发明)

在非常干燥的玻璃瓶中，用氩气净化，制备在1升非常干燥并脱气的苯中有0.1摩尔三乙基铝溶液。

在第二个同样干燥的瓶中，加入0.1摩尔辛酸镍，再用氩气净化。

然后加1升非常干燥并脱气的苯。

溶解之后，在第三个非常干燥并用氢净化的瓶中，其瓶装有磁棒搅拌器，并将瓶置于约25℃的水浴中，加入100cm³辛酸镍溶液。然后逐渐注入80cm³三乙基铝溶液，要使注入的时间至少为10分钟，介质的温度不超过50℃；其瓶保持在大气压力氢轻微吹除状态。

在加完全部还原剂后，逐渐提高水浴的温度，最高达到50℃，然后继续搅拌1小时。

这种老化步骤结束后，往仍在大气压氢气稍微吹除下于温度50℃按照每分钟1毫摩尔注入干叔丁醇达8分钟。

醇加完后，在使用这种制成的催化剂之前在氢气氛下于60℃继续搅拌该产品达2小时。

实施例2(对比)

重复上述的制备方法，而利用叔丁醇进行中和过量还原剂AlE_{t3}的步骤除外。

实施例3(专利US4357478实施例4比较)

在17cm³苯中有0.1摩尔癸烷酸镍和0.02摩尔癸烷酸的溶液里，加入三乙基铝溶液，使得Ni/Al比为3。

实施例4(与专利US4980331和5030779实施例1作对比)

在玻璃瓶中，于25℃加入0.05摩尔2-乙基己酸镍环己烷溶液，然后加入甲基铝氧烷，以使Al/Ni比为3。在搅拌30分钟后，加入三乙基铝，其Ni/Al比等于1。在其制备后30分钟使用该催化剂。

实施例5(与专利US-3541064实施例2对比)

在甲苯溶液中将0.06摩尔环烷酸镍与0.24摩尔丁基锂混合。在30℃搅拌5分钟后使用该催化剂。

实施例6

除了在得到的产品中加入等当量0.2摩尔环己醇，以及在50 ℃进行老化达2小时外，再重复实施例3的制备。

实施例7

重复实施例4的制备方法，而另外又在接触30 分钟接着注入三乙基铝后得到的产品中，加入0.4摩尔异丁醇，并在室温下继续老化8小时。

实施例8

重复实施例5的制备方法，而另外又在得到的产品中加入等当量0.5摩尔异丙醇(在20℃)，然后将混合物的温度在1 小时内升到60℃。

实施例9

按照实施例1中描述的方法制备催化剂，唯一不同的是在镍溶液与烷基铝溶液混合之后，溶剂是环戊烷，老化阶段在10℃，加入0.2摩尔吡啶，往往在10℃加入中和醇之前使其在室温下搅拌。

实施例10(对比)

重复实施例9描述的制备方法，而醇中和阶段除外。

实施例11

按照实施例1描述的方法制备催化剂，而唯一的不同在于整个制备过程都是在氩气下进行的，使用环十二烷三烯作溶剂，金属A的化合物是环烷酸钴。中和步骤采用环十二烷醇于温度120℃，搅拌时间为4小时实施。将1 升环十二烷三烯全部氢化成环十二烷是在30巴氢下于180℃反应1小时后完成的。

实施例12

采用2台泵，在室温压力下，将0.001 摩尔辛酸镍的环己烷溶液和0.001摩尔三乙基铝的环己烷溶液(使得Al(Et)$_3$/ 辛酸盐的摩尔比为1.5)加入到与苯的氢化反应器相连的管道系统中，其管道系统作为一种催化剂制备反应器。在这同一管道系统上，但距制取金属-还原剂混合物的地点2米处用第三台泵加入叔丁醇，以使醇/Al(Et)$_3$摩尔比为2。

将催化混合物输送到距离几米远的氢化反应器。 搅拌良好的反应器连续供给苯，苯中含约400ppm溶解的水并供给压力20巴的氢。这种在200℃氢化成环己烷的苯连续地以蒸汽相被除去。与苯物料同时连续加入反应器中的催化剂浓度是与20ppm镍等当量的，为的是芳烃的氢化率高于98%。

实施例13

在温度、 压力、 反应物体速度相同的条件下以及采用含有400ppm水的同样苯物料重复上述试验，但不加入叔丁醇，它能中和过量的三乙基铝还原剂。人们看到，要达到苯氢化成环己烷的同样氢化率，进入反应器的苯物料中镍浓度至少为50ppm是绝对必要的。

实施例14

在有不连续水(离散水)或无不连续水(饱和下限)时，在选择性或全部的氢化不饱和烃化合物的氢化反应中，间断地试验过实施例1-10的催化剂；试验结果汇集于下表中。对于同样的反应物，介质含水或不含水，操作条件都是相同的。

操作条件:

实施例1和2 T=200℃ P=2MPa

实施例3和6 T=200℃ P=1.5MPa

实施例4和7	T=200℃	P=3MPa
实施例5和8	T=180℃	P=1MPa
实施例9和10	T=25℃	P=1.5MPa

实施例		最大浓度	反应物	水	转化率	选择性
		m.atom$/l		+加 -不加	(%)	(%)
1	本发明	5	b 苯 ne	800 ppm	98	99,8
2	对比	5	"	800 ppm	85	99,7
						(环己烷)
3	对比	7	甲苯	+	95	99,4
6	本发明	7	"	+	83	99,8
						(环己烷)
4	对比	8	萘	300 ppm	70	95 (四氢化萘)
7	本发明	8	"	300 ppm	95	98 (四氢化萘)
5	对比	12,0	环十二烷三-烯	+	85	99.9 (环十二烷)
8	本发明	8,5	"	+	92	99,9
9	本发明	2,0	环戊二烯	-	99,9	96.5 (环戊烯)
		2,0	"	+	99,6	98,5
10	本发明	3.0	"	-	99,9	96
		4.0	"	+	99,7	95,5

上面结果说明：在有不连续水时进行不饱和化合物氢化反应中中和过量还原剂所带来的好处，活性与选择性同样好。