



(51) МПК
B01J 13/00 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B01J 23/38 (2006.01)
B01J 21/00 (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C07C 5/11 (2006.01)
C07C 29/17 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010136285/04, 27.01.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.01.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
28.01.2008 EP 08150726.1

(43) Дата публикации заявки: 10.03.2012 Бюл. № 7

(45) Опубликовано: 10.09.2013 Бюл. № 25

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 9617685 A1, 13.06.1996. DE 4443705 A1,
13.06.1996. BR 0103322 A, 26.03.2002. US
2006196310 A1, 07.09.2006. WO 9938615 A1,
05.08.1999. US 4361500 A, 30.11.1982. RU
2238140 C2, 20.10.2004. RU 2115474 C1,
20.07.1998.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 30.08.2010(86) Заявка РСТ:
NL 2009/050039 (27.01.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/096783 (06.08.2009)

Адрес для переписки:

103735, Москва, ул.Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", пат.пов. О.И.Воль, рег. № 1101

(72) Автор(ы):

ВИТТЕ Петер Теодорус (NL)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ КЭТАЛИСТС ЛЛК (US)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ КОЛЛОИДА БЛАГОРОДНОГО МЕТАЛЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения водной суспензии коллоида благородного металла и его использования. Описан способ получения водной суспензии коллоида благородного металла, который включает восстановление соли благородного металла в водном растворе с помощью функционализированной водорастворимой соли четвертичного аммония в отсутствие органических растворителей с образованием

элементарных наночастиц, причем функционализация водорастворимой соли четвертичного аммония включает наличие по меньшей мере одной восстановительной группы, такой как -CH₂OH или циклогексенил, предпочтительно, в сочетании по меньшей мере с одной объемной группой, выбранной из C₆₊ алкила, циклоалкила, аралкила, алкарила или арила. Описан способ получения катализатора благородного металла на подложке, который включает приведение

описанной выше суспензии в контакт с материалом подложки и отделение катализатора с благородным металлом. Описан способ получения 3-гексенола, который включает восстановление 3-гексин-1-ола в присутствии суспензии коллоида,

полученной описанным выше способом. Описан способ получения 3-гексенола, который включает восстановление 3-гексин-1-ола в присутствии катализатора, полученного указанным выше способом. 4 н. и 15 з.п. ф-лы, 3 пр.

R U 2 4 9 1 9 8 8 C 2

R U 2 4 9 1 9 8 8 C 2



(51) Int. Cl.

B01J 13/00 (2006.01)**B82B 1/00** (2006.01)**B82B 3/00** (2006.01)**B01J 23/38** (2006.01)**B01J 21/00** (2006.01)**B01J 37/16** (2006.01)**B01J 37/02** (2006.01)**C07C 5/11** (2006.01)**C07C 29/17** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010136285/04, 27.01.2009**(24) Effective date for property rights:
27.01.2009

Priority:

(30) Convention priority:
28.01.2008 EP 08150726.1(43) Application published: **10.03.2012 Bull. 7**(45) Date of publication: **10.09.2013 Bull. 25**(85) Commencement of national phase: **30.08.2010**(86) PCT application:
NL 2009/050039 (27.01.2009)(87) PCT publication:
WO 2009/096783 (06.08.2009)

Mail address:

**103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", pat.pov. O.I.Vol', reg. № 1101**

(72) Inventor(s):

VITTE Peter Teodorus (NL)

(73) Proprietor(s):

BASF KEHTALISTS LLK (US)**(54) METHOD OF PRODUCING AQUEOUS SUSPENSION OF NOBLE METAL COLLOID**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing an aqueous suspension of a noble metal colloid and use thereof. Described is a method of producing an aqueous suspension of a noble metal colloid which involves reducing a noble metal salt in an aqueous solution using a functionalised water-soluble quaternary ammonium salt in the absence of organic solvents to form elementary nanoparticles, wherein functionalisation of the water-soluble quaternary ammonium salt involves the presence of at least one reducing group such as $-\text{CH}_2\text{OH}$ or cyclohexenyl, preferably in combination with at least

one bulky group selected from C_6+ alkyl, cycloalkyl, aralkyl, alkaryl or aryl. Described is a method of producing a noble metal catalyst on a substrate, which involves bringing the described suspension into contact with a substrate material and separating the catalyst with the noble metal. Described is a method of producing 3-hexenol, which involves reducing 3-hexyn-1-ol in the presence of a colloid suspension obtained using the method described above. Described is a method of producing 3-hexenol, which involves reducing 3-hexyn-1-ol in the presence of a catalyst obtained using said method.

EFFECT: obtaining an aqueous colloid suspension of a noble metal.

19 cl, 3 ex

Изобретение относится к способу получения водной суспензии коллоида благородного металла, а также к получению катализатора из благородного металла на подложке с применением указанной суспензии.

Коллоиды металлов, более конкретно коллоиды благородных металлов, применяются как исходные материалы для получения катализаторов из металлов (благородных) на подложке. Коллоиды благородных металлов обычно получают путем восстановления ионов благородных металлов в органическом растворителе, по большей части при повышенной температуре.

Чаще всего применяют способ восстановления с использованием спирта. Это может быть низкокипящий спирт, например C_1 - C_4 спирты, более конкретно метанол, или высококипящие растворители, содержащие гидроксильную группу, например, этиленгликоль или моно-*n*-бутиловый эфир диэтиленгликоля. При применении низкокипящих спиртов отдельно добавляют стабилизатор. Соль металла (ионы) смешивают со стабилизатором в растворе спирта и перегоняют с обратным холодильником в течение нескольких часов. Высококипящие материалы требуют высоких температур и часто защитной атмосферы (азота) и/или высокого pH.

Существует ряд способов, которые не требуют применения органического растворителя или добавок, например, применение цитрата в качестве восстановителя и стабилизатора. Нижний предел по размеру частиц составляет, однако, примерно 5 нм. Получать наночастицы более мелкого размера затруднительно или невозможно.

Применение бората в качестве восстанавливающего агента имеет недостаток в виде высокого pH и очень громоздкого способа подачи, если требуется узкое распределение частиц по размеру. Этот способ является сложным уже в лабораторных условиях и не годится для применения в промышленных масштабах. То же относится к применению 3-уксусной кислоты тиофена в качестве восстановителя и стабилизирующего агента.

Соответственно, целью настоящего изобретения является создание способа, обладающего одним или более преимуществами из числа следующих по сравнению с ранее известными способами:

- отсутствием органического растворителя;
- мягкими условиями по pH и температуре;
- коротким временем реакции;
- отсутствием специфических требований наличия защитной атмосферы;
- отсутствием специальных условий смешивания и перемешивания;
- широким интервалом размеров частиц, которые можно получать, включая размер частиц даже менее 5 нм;
- применением безопасных для окружающей среды реагентов.

Важным применением коллоидов наночастиц остается получение катализаторов из благородных металлов на подложке. Традиционные способы получения таких катализаторов обычно дают катализаторы, включающие небольшие кристаллиты металлов, которые демонстрируют широкое распределение по размерам. Было бы желательным иметь способ, при котором распределение наночастиц кристаллитов по размерам было бы сравнительно узким, позволяя получать катализатор с узким распределением кристаллитов по размерам.

Настоящее изобретение в первом осуществлении относится к способу получения водных суспензий коллоидов благородных металлов, который включает восстановление соли благородного металла в водном растворе с применением функционализированной водорастворимой соли четвертичного аммония в отсутствие

органических растворителей с образованием элементарных наночастиц.

Наиболее важным элементом способа согласно настоящему изобретению является применение специфической соли четвертичного аммония, а именно функционализированной соли четвертичного аммония. В данном случае функционализация включает присутствие, по меньшей мере, одной восстановительной группы, такой как $-\text{CH}_2\text{OH}$ или циклогексенил, предпочтительно, в сочетании, по меньшей мере, с одной объемной группой, выбранной из C_6+ алкила, циклоалкила, аралкила, алкарила или арила. Дополнительно, соль четверичного амина может обладать хиральными свойствами, как например, четвертичный цинхонин или цинхонидин.

Предпочтительные соли четвертичного аммония, применяемые по способу согласно настоящему изобретению, представляют собой соли формулы I



где R, R' и R'' независимо друг от друга представляют собой C_1 -алкил и выше и X представляет собой Cl, Br, H_2PO_4 , NO_3 , SO_4 , и т.д. Предпочтительно, R и R' представляют собой C_1 алкил и R'' представляет собой C_6 и выше, более предпочтительно, C_{16} алкил.

Размер элементарных наночастиц, получаемым по способу согласно настоящему изобретению, находится между 1 и 50, предпочтительно, между 1 и 10 нм.

Благородный металл выбирают из группы, состоящей из платины, палладия, иридия, родия, рутения, рения, серебра, золота и их комбинаций, предпочтительно, это палладий. Предпочтительно, применяют соль палладия, более конкретно, Na_2PdCl_4 .

Способ согласно изобретению является очень простым, т.к. достаточно объединить соль благородного металла и соединение четвертичного аммония в водной системе, например, путем смешивания водных растворов, соответственно, соединения четвертичного аммония и соли благородного металла при необходимой температуре. Необходимые температуры в основном задаются скоростью реакции и необходимостью сохранять соединения в растворенном виде в жидкостной системе. Необходимые температуры для растворов и реакционной смеси находятся между комнатной температурой (20°C) и температурой около точки кипения (95°C).

Согласно второму осуществлению, суспензию коллоида можно применять как каталитический материал или для получения каталитического материала.

Согласно третьему осуществлению, суспензию коллоида применяют для получения катализатора из благородного металла на подложке. Этот способ включает получение водной суспензии коллоида благородного металла вышеописанным способом согласно настоящему изобретению с последующим приведением в контакт этой суспензии с материалом подложки и отделения катализатора с благородным металлом или его предшественника путем фильтрации и промывки, при необходимости после добавления водного щелочного раствора (NaOH и т.п.) или этанола.

Подложку выбирают из группы оксидных подложек, таких как окись кремния, окись алюминия, окись циркония, окись титана и окись цинка, силикаты, алюминаты и активированный уголь. Количество благородного металла, рассчитанное относительно веса конечного катализатора, находится между 0,01 и 10 вес.%, предпочтительно, между 0,05 и 5 вес.% катализатора. Подложка может быть в виде порошка, в виде сформированных частиц, таких как экструдаты, или в виде

структурированного материала, например, монолита.

Суспензии коллоида, полученные по способу согласно первому осуществлению изобретения, а также гетерогенный катализатор, полученный по способу согласно третьему осуществлению изобретения, можно, как правило, применять для всех

реакций, для которых необходимы катализаторы из благородных металлов. Примерами являются обычные реакции гидрирования, такие как само гидрирование, гидроизомеризация, гидродесульфуризация и гидродепарафинирование. Катализатор можно также применять в реакциях дегидрирования, таких как каталитический реформинг.

Более конкретно катализатор применяют для получения 3-гексенола, способ получения которого включает восстановление 3-гексин-1-ола в присутствии катализатора, полученного по способу, описанному выше.

Этот способ можно проводить в суспензионном или в фиксированном слое в трехфазной или в двухфазной системе в органическом растворителе, в котором растворен водород. Предпочтительными условиями для реакции в суспензионном слое является применение спирта, такого как водный этанол, в качестве растворителя, в присутствии 1-20 бар газообразного водорода под давлением 1-20 бар при температуре от комнатной до примерно 75°C.

ПРИМЕРЫ

Пример 1

Получение суспензии коллоидного палладия

Раствор из 15 г гексадецил(2-гидроксиэтил)диметиламмоний дигидро фосфата в 1 л воды нагревают до 60°C. В течение 3 мин добавляют раствор 0,75 г Pd (в виде Na_2PdCl_4) в 10 мл воды при интенсивном перемешивании. Смесь нагревают до 85°C и перемешивают при этой температуре в течение 2 час. Нагрев прекращают и полученную таким образом коллоидную суспензию перемешивают дополнительно в течение часа, в течение которого она охлаждается до 40°C.

Пример 2

Получение палладиевого катализатора на подложке

Суспензию из 75 г порошка угля в 750 мл воды интенсивно перемешивают в течение часа при комнатной температуре. Суспензию коллоида, полученную, как описано в примере 1, содержащую 0,75 г палладия в 1 л воды, добавляют в течение 40 мин. Смесь перемешивают дополнительно 45 мин. Доводят pH смеси от 2,4 до 9,3 путем добавления 10% раствора NaOH в течение 28 мин. Смесь перемешивают еще 30 мин, во время чего поддерживают pH между 9,0 и 9,3 путем добавления 10% NaOH. Твердый катализатор на подложке отфильтровывают и промывают водой, пока фильтрат не освободится от хлора согласно тесту на осаждение с AgNO_3 .

Пример 3

Гидрирование 3-гексин-1-ола с применением палладиевого катализатора на подложке

В автоклав объемом 250 мл из нержавеющей стали загружают 500 мг катализатора, полученного, как описано в примере 2 (1% Pd/C (сухой вес)), 100 мл 96% этанола и 10 мл 3-гексин-1-ола. Автоклав закрывают и смесь нагревают до 30°C при перемешивании. Перемешивание прекращают и воздух замещают на водород путем продувки смеси. После продувки давление водорода в автоклаве поднимают до 3 бар. Перемешивание продолжают (1500 об/мин) и регистрируют потребление водорода. После потребления 2,0 л водорода перемешивание прекращают, водород выпускают и автоклав открывают. Степень превращения и селективность определяют с помощью

газовой хроматографии сырой реакционной смеси. Степень превращения составляет 97%. Селективность составляет >99% 3-гексенола, из которого 95% составляет цис-изомер.

5

Формула изобретения

1. Способ получения водной суспензии коллоида благородного металла, который включает восстановление соли благородного металла в водном растворе с помощью функционализированной водорастворимой соли четвертичного аммония в отсутствие органических растворителей с образованием элементарных наночастиц, причем функционализация водорастворимой соли четвертичного аммония включает наличие по меньшей мере одной восстановительной группы, такой как $-\text{CH}_2\text{OH}$ или циклогексенил, предпочтительно, в сочетании по меньшей мере с одной объемной группой, выбранной из C_{6+} алкила, циклоалкила, аралкила, алкарила или арила.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что функционализированная соль четвертичного аммония содержит гидроксильную функциональную группу.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что функционализированная соль четвертичного аммония имеет формулу

$\text{RR}'\text{R}''\text{-N}^+\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH X}^-$, где R, R' и R'' независимо друг от друга представляют собой C_1 -алкил и выше и X представляет собой Cl, Br, H_2PO_4 , NO_3 или SO_4 .

4. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что благородный металл выбирают из группы, состоящей из платины, палладия, иридия, родия, рутения, рения, серебра, золота и их комбинаций, предпочтительно палладия.

5. Способ по п.3, отличающийся тем, что благородный металл выбирают из группы, состоящей из платины, палладия, иридия, родия, рутения, рения, серебра, золота и их комбинаций, предпочтительно палладия.

6. Способ по п.4, отличающийся тем, что применяемая соль палладия предпочтительно представляет собой Na_2PdCl_4 .

7. Способ по п.5, отличающийся тем, что применяемая соль палладия предпочтительно представляет собой Na_2PdCl_4 .

8. Способ по любому из пп.1, 2, 5, 6 или 7, отличающийся тем, что размер элементарных наночастиц находится в интервале от 1 до 50, предпочтительно от 1 до 10 нм.

9. Способ по п.3, отличающийся тем, что размер элементарных наночастиц находится в интервале от 1 до 50, предпочтительно от 1 до 10 нм.

10. Способ по п.4, отличающийся тем, что размер элементарных наночастиц находится в интервале от 1 до 50, предпочтительно от 1 до 10 нм.

11. Способ по любому из пп.1, 2, 5-7, 9 или 10, отличающийся тем, что соль четвертичного аммония представляет собой фосфат четвертичного аммония.

12. Способ по п.3, отличающийся тем, что соль четвертичного аммония представляет собой фосфат четвертичного аммония.

13. Способ по п.4, отличающийся тем, что соль четвертичного аммония представляет собой фосфат четвертичного аммония.

14. Способ по п.8, отличающийся тем, что соль четвертичного аммония представляет собой фосфат четвертичного аммония.

15. Способ получения катализатора благородного металла на подложке, который включает получение водной суспензии коллоида благородного металла способом по любому из пп.1-14 с последующим приведением этой суспензии в контакт с материалом подложки и отделением катализатора с благородным металлом.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что подложку выбирают из группы оксидных подложек, таких как окись кремния, окись алюминия, окись циркония, окись титана и окись цинка, силикаты, алюминаты и активированный уголь.

5 17. Способ по п.15 или 16, отличающийся тем, что количество благородного металла составляет от 0,01 до 10 вес.%, предпочтительно от 0,05 до 5 вес.% катализатора.

18. Способ получения 3-гексенола, который включает восстановление 3-гексин-1-ола в присутствии катализатора, полученного способом по любому из пп.15-17.

10 19. Способ получения 3-гексенола, который включает восстановление 3-гексин-1-ола в присутствии суспензии коллоида, полученной способом по любому из пп.1-14.

15

20

25

30

35

40

45

50