(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116615281 A
(43)申请公布日 2023.08.18

(21)申请号 202180053910.4
(22)申请日 2021.07.09
(30)优先权数据
2020902374 2020.07.09 AU
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.01
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/AU2021/050739 2021.07.09
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/006639 EN 2022.01.13
(71)申请人 联邦科学技术研究组织
地址 澳大利亚澳大利亚首都领地
(72)发明人 Y·朱 C·霍尔农
J·灿纳斯迪斯 X·阮
D·弗拉泽
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
专利代理师 林晓红
(51)Int.Cl.
*B01J 19/32*(2006.01)

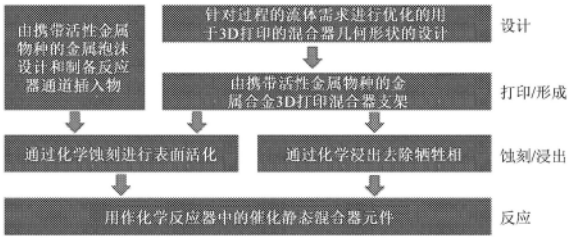
权利要求书2页 说明书21页 附图7页

(54)发明名称

用于制备催化活性支架的方法

(57)摘要

本公开总体上涉及一种用于由支架材料制备催化活性支架,并且具体地通过从支架的表面以化学方式去除牺牲材料来活化所述支架的所述表面以在所述支架的所述表面上提供催化反应位点的方法。




CN 116615281 A

1.一种催化活性静态混合器,其包括包含活性催化剂材料以及任选的惰性材料的支架材料;

其中所述支架材料采用沿着所述支架的纵向轴线周期性重复的互连段的晶格的形式,每个段都被配置成以非视距配置限定多个通路和孔隙,其中所述多个通路被配置成在一种或多种流体反应物的流动和反应期间,通过改变局部流动方向或将流动分割超过对应于沿着所述催化活性静态混合器的纵向轴线在给定长度内的次数的200$m^{-1}$而在横向于所述流动的方向上重新分布流体来分散和混合所述一种或多种流体反应物;

其中所述多个通路由多个孔隙限定;

其中所述孔隙包括所述孔隙内的一个或多个子孔隙;并且

其中所述孔隙是所述子孔隙的至少约100倍。

2.根据权利要求1所述的催化活性静态混合器,其中所述催化活性静态混合器的质量比没有子孔隙的所述支架材料的总质量小约0.5wt.%至60wt.%。

3.根据权利要求1或权利要求2所述的催化活性静态混合器,其中所述催化活性静态混合器的表面积比没有子孔隙的所述支架材料的表面积大至少约30%。

4.根据前述权利要求中任一项所述的催化活性静态混合器,其中所述活性催化剂材料选自包括以下的组:钯、铂、镍、钌、铜、铑、金、银、钴、铱、锇、铼、铬或其混合金属合金或金属氧化物、沸石以及金属有机框架。

5.根据前述权利要求中任一项所述的催化活性静态混合器,其中所述孔隙内的一个或多个孔隙的孔隙大小在约0.05μm至500μm的范围内。

6.根据前述权利要求中任一项所述的催化活性静态混合器,其中所述惰性材料选自包括以下的组:镁或其金属氧化物、硅、硅酮、聚合物、陶瓷和金属氧化物。

7.根据前述权利要求中任一项所述的催化活性静态混合器,其中所述支架材料是以下中的一种或多种:镍、钛、铝、钨、铌、钼、钢、不锈钢、铜、钴铬、钛基合金、镍基合金、钯基合金、镍铝基合金、铂基合金、钌基合金、铑基合金、金、铂、钯和银。

8.根据前述权利要求中任一项所述的催化活性静态混合器,其中所述催化活性支架的表面积在约0.5$m^2$/g至750$m^2$/g的范围内。

9.根据前述权利要求中任一项所述的催化活性静态混合器,其中所述催化活性支架的总孔隙体积在约0.2$cm^3$/g至10$cm^3$/g的范围内。

10.根据前述权利要求中任一项所述的催化活性静态混合器,其中所述催化活性静态混合器的纵横比(L/d)为至少75。

11.一种用于由支架材料制备催化活性静态混合器的方法,所述支架材料采用沿着所述支架的纵向轴线周期性重复的互连段的晶格的形式,每个段都被配置成以非视距配置限定多个通路和孔隙,其中所述多个通路被配置成在一种或多种流体反应物的流动和反应期间,通过改变局部流动方向或将流动分割超过对应于沿着所述静态混合器的纵向轴线在给定长度内的次数的200$m^{-1}$而在横向于所述流动的方向上重新分布流体来分散和混合所述一种或多种流体反应物,其中所述多个通路由多个孔隙限定,其中所述支架材料包括活性催化剂材料和非活性材料,其中所述方法包括以下步骤:(i)通过从支架材料的表面以化学方式去除至少约0.5wt.%的非活性材料来活化所述支架材料的所述表面,以向所述催化活性静态混合器提供所述支架材料上的催化反应位点和所述支架材料的所述孔隙内的催化活

性子孔隙，其中所述支架材料使用选择性或非选择性化学方法进行活化。

12.根据权利要求11所述的方法，其中所述支架材料进一步包括惰性材料。

13.根据权利要求11或权利要求12所述的方法，其中所述选择性化学方法是用于从所述支架材料去除至少约0.5wt.％的牺牲材料的化学浸出，其中所述牺牲材料是所述非活性材料。

14.根据权利要求11或权利要求13所述的方法，其中所述非选择性化学方法是用于从所述支架材料去除至少约0.5wt.％的牺牲材料的化学蚀刻，其中所述牺牲材料是所述活性催化剂材料、所述非活性材料、任选的惰性材料或其组合。

15.根据权利要求14所述的方法，其中所述化学蚀刻方法包括使用蚀刻溶液。

16.根据权利要求13所述的方法，其中所述化学浸出方法包括使用浸出溶液。

17.根据权利要求11至16中任一项所述的方法，其中所述孔隙是所述子孔隙的至少约100倍。

18.根据权利要求11至17中任一项所述的方法，其中所述孔隙是所述子孔隙的至少约1000倍。

19.根据权利要求11至18中任一项所述的方法，其中基于所述支架材料的总质量，来自所述催化活性支架的牺牲材料的质量损失在约0.5wt.％至60wt.％的范围内。

20.根据权利要求11至19中任一项所述的方法，其中所述活性催化剂材料选自包括以下的组：钯、铂、镍、钌、铜、铑、金、银、钴、铱、锇、铼、铬或其混合金属合金或金属氧化物、沸石以及金属有机框架。

21.根据权利要求11至20中任一项所述的方法，其中所述非活性材料选自包括以下的组：铬、钛、铜、铁、锌、铝、镍、银或其金属氧化物以及碳基材料。

22.根据权利要求11至21中任一项所述的方法，其中所述惰性材料选自包括以下的组：镁或其金属氧化物、硅、硅酮、聚合物、陶瓷以及金属氧化物。

23.根据权利要求11至22中任一项所述的方法，其中所述支架材料是以下中的一种或多种：镍、钛、铝、钨、铌、钼、钢、不锈钢、铜、钴铬、钛基合金、镍基合金、钯基合金、镍铝基合金、铂基合金、钌基合金、铑基合金、金、铂、钯和银。

24.根据权利要求11至23中任一项所述的方法，其中当与没有子孔隙的所述支架材料的表面积相比时，所述催化活性静态混合器的表面积增加了至少约30％。

25.根据权利要求11至24中任一项所述的方法，其中所述催化活性支架的表面积在约0.5$m^2$/g至750$m^2$/g的范围内。

26.根据权利要求11至25中任一项所述的方法，其中所述催化活性支架的总孔隙体积在约0.2$cm^3$/g至10$cm^3$/g的范围内。

27.根据权利要求11至26中任一项所述的方法，其中所述子孔隙的孔隙大小在约0.05μm至500μm的范围内。

28.根据权利要求11至27中任一项所述的方法，其中所述催化活性静态混合器的纵横比(L/d)为至少75。

29.根据权利要求11至28中任一项所述的方法，其中所述方法包括步骤ii)用于通过使所述催化活性静态混合器的表面与氢气接触来去除金属氧化物杂质的另外的活化步骤。

# 用于制备催化活性支架的方法

## 技术领域

[0001] 本公开总体上涉及一种用于由支架材料制备催化活性支架,并且具体地通过从支架的表面以化学方式去除牺牲材料来活化所述支架的所述表面以在所述支架的所述表面上提供催化反应位点的方法。

## 背景技术

[0002] 连续流动化学反应器通常包括管式反应室,其中反应物流体被连续地注入到反应室中以进行化学反应,从而连续地形成从反应室流出的产物。反应室通常浸没在加热/冷却流体中,例如浸没在管壳式换热器配置中,以便于向反应传递热量/从反应传递热量。

[0003] 用于催化反应的连续流动反应器通常采用填充床式反应室,其中反应室填充有固体催化剂颗粒,所述固体催化剂颗粒提供了可以发生化学反应的催化表面。静态混合器用于在与填充床式反应室接触之前并且在这些室的下游对流体流进行预混合,以在反应器管的中心区域与外部区域之间传递热量。静态混合器包括固体结构,所述固体结构阻断流体流动以促进反应物在填充床式反应室中反应之前的混合,并且用于促进这些室的下游期望的热量传递模式。

[0004] 需要用于制备催化活性支架、并且具体地静态混合器的支架的替代性或改进的方法,所述催化活性支架可以提供各种期望性质,如能够提供化学反应物和/或电化学反应物的更高效混合、热量传递和催化反应的催化静态混合器技术的灵活性和可用性。

## 发明内容

[0005] 诸位发明人已经对用于制备催化活性支架的替代性方法进行了大量的研究和开发,并且已经确认支架(例如静态混合器支架)的表面可以具有催化表面,使得所得静态混合器支架能够与连续流动化学反应器一起使用。

[0006] 一方面,提供了一种催化活性静态混合器,其包括包含活性催化剂材料以及任选的惰性材料的支架材料,其中所述催化活性支架材料采用沿着所述支架的纵向轴线周期性重复的互连段的晶格的形式,每个段都被配置成以非视距配置限定多个孔隙和通路,其中所述多个通路被配置成在一种或多种流体反应物的流动和反应期间,通过改变局部流动方向或将流动分割超过对应于沿着所述催化活性支架材料的纵向轴线在给定长度内的次数的200$m^{-1}$而在横向于所述流动的方向上重新分布流体来分散和混合所述一种或多种流体反应物;其中所述多个通路由多个孔隙限定;其中所述孔隙包括所述孔隙内的一个或多个子孔隙;其中所述孔隙是所述子孔隙的至少约100倍。所述孔隙内的一个或多个孔隙的孔隙大小在约0.1μm至500μm的范围内。所述催化活性支架材料采用催化静态混合器或催化活性整体多孔插入物的形式。在孔隙内包括子孔隙的催化活性支架材料的表面积比没有子孔隙的支架的表面积大至少约30%。当与没有子孔隙的支架的总质量相比时,所述催化活性支架的质量损失在约0.5wt.%至60wt.%的范围内。

[0007] 在实施例中,所述活性催化剂材料可以选自包括以下的组:钯、铂、镍、钌、铜、铑、

金、银、钴、铱、锇、铼、铬或其混合金属合金或金属氧化物、沸石以及金属有机框架。例如，活性材料可以是钯、铂、镍、钌、铜、镍、钴、银或其混合金属合金或金属氧化物。

[0008] 在实施例中，所述支架材料可以是以下中的一种或多种：镍、钛、铝、钨、铌、钼、钢、不锈钢、铜、钴铬、钛基合金、镍基合金、钯基合金、镍铝基合金、铂基合金、钌基合金、铑基合金、金、铂、钯和银。

[0009] 在另一个实施例中，所述催化活性支架的表面积可以在约0.5$m^2$/g至750$m^2$/g的范围内。在一些实施例中，所述催化活性支架的总孔隙体积可以在约0.2$cm^3$/g至10$cm^3$/g的范围内。

[0010] 在实施例中，所述催化活性静态混合器的纵横比(L/d)为至少75。

[0011] 另一方面，提供了一种用于由支架材料制备催化活性支架的方法，所述支架材料采用沿着所述支架的纵向轴线周期性重复的互连段的晶格的形式，每个段都被配置成以非视距配置限定多个通路和孔隙，其中所述多个通路被配置成在一种或多种流体反应物的流动和反应期间，通过改变局部流动方向或将流动分割超过对应于沿着所述静态混合器的纵向轴线在给定长度内的次数的200$m^{-1}$而在横向于所述流动的方向上重新分布流体来分散和混合所述一种或多种流体反应物，其中所述支架材料包括活性催化剂材料和非活性材料，其中所述方法包括以下步骤：(i)通过从支架材料的表面以化学方式去除至少约0.5wt.％的非活性材料来活化所述支架材料的表面，以向所述催化活性静态混合器提供所述支架材料的表面上的催化反应位点和所述支架材料的孔隙内的一个或多个子孔隙，其中所述支架材料的表面可以使用选择性或非选择性化学方法进行活化。在另一个实施例中，所述支架材料可以进一步包括惰性材料。例如，所述选择性化学方法可以是用于从所述支架材料去除至少约0.5wt.％的牺牲材料的化学浸出，其中所述牺牲材料是非活性材料。所述化学浸出方法可以包括使用浸出溶液。在另一个实例中，所述非选择性化学方法可以是用于从所述支架材料去除至少约0.5wt.％的牺牲材料的化学蚀刻，其中所述牺牲材料是活性催化剂材料、非活性材料、任选的惰性材料或其组合。所述化学蚀刻方法可以包括使用蚀刻溶液。

[0012] 在实施例中，孔隙可以是子孔隙的至少约100倍。例如，所述孔隙可以是所述子孔隙的至少约1000倍。

[0013] 在实施例中，基于所述支架材料的总质量，来自所述催化活性支架的牺牲材料的质量损失可以在约0.5wt.％至60wt.％的范围内。

[0014] 在另一个实施例中，当与没有子孔隙的支架材料的表面积相比时，所述催化活性静态混合器的表面积可以增加至少约30％。

[0015] 在实施例中，所述活性催化剂材料可以选自包括以下的组：钯、铂、镍、钌、铜、铑、金、银、钴、铱、锇、铼、铬或其金属氧化物、沸石以及金属有机框架。所述非活性材料可以选自包括以下的组：铬、钛、铜、铁、锌、铝、镍或其金属氧化物以及碳基材料。所述惰性材料可以选自包括以下的组：镁或其金属氧化物、硅、硅酮、聚合物、陶瓷、金属氧化物。

[0016] 所述支架材料可以是钛、铝、钨、铌、钼、钢、不锈钢、铜、钴铬、钛基合金、镍基合金、钯基合金、镍铝基合金、铂基合金、钌基合金、铑基合金、金、铂、钯和银。例如，所述支架材料可以是镍基合金。在另一个实例中，所述支架材料可以是镍金属泡沫。

[0017] 在另一个实施例中，所述催化活性静态混合器的表面积可以在约0.5$m^2$/g至750$m^2$/g的范围内。在另一个实施例中，所述催化活性静态混合器的总孔隙体积可以在约0.2$cm^3$/g

至10$cm^3/g$的范围内。在又另一个实施例中,所述子孔隙的孔隙大小可以在约0.05μm至500μm的范围内。

[0018] 在另一个实施例中,所述方法包括步骤ii)用于通过使所述催化活性支架的表面与氢气接触来去除金属氧化物杂质的另外的活化步骤。

## 附图说明

[0019] 现在将参考附图仅通过举例来进一步描述和展示本公开的优选实施例,在附图中:

[0020] 图1示出了用于通过(a)化学浸出方法和(b)化学蚀刻方法制备催化活性支架的一般途径。

[0021] 图2示出了(a)未经处理的蒙乃尔支架(Monel scaffold)和(b)使用化学浸出方法进行处理的蒙乃尔催化静态混合器的扫描电子显微(SEM)图像。

[0022] 图3示出了(a)未经处理的因科内尔支架(Inconel scaffold)和(b)使用化学蚀刻方法进行处理的因科内尔催化静态混合器的扫描电子显微(SEM)图像。

[0023] 图4示出了(a)未经处理的泡沫镍支架和(b)使用化学蚀刻方法进行处理的泡沫镍催化静态混合器的扫描电子显微(SEM)图像。

[0024] 图5示出了对于在每组CSM上将乙醇中的乙酸乙烯酯还原为乙酸乙酯,乙酸乙烯酯转化率相对于液体流速的散点图(a)和(c)以及相对于氢与底物摩尔比(H/S比率)的散点图(b)。在以下条件下进行反应:p=20巴,T=120℃,对于(a)和(b),c(乙酸乙烯酯)=2M,而对于(c)其为0.5M,对于(a)和(b),$V_{G,N}(H_2)$=50毫升$_N$/分钟,而对于(c),$V_{G,N}(H_2)$=变量。

[0025] 图6示出了在常数H/S=5时香豆素转化率相对于液体流速的散点图。液体和气体流速协同变化以便保持恒定的H/S比率。

[0026] 图7示出了在液体流速为2毫升/分钟且H/S=5时三组CSM上的肉桂醛加氢的产物组成。

[0027] 图8示出了在液体流速为2毫升/分钟且H/S=5时两组CSM上的芳樟醇加氢的产物组成。

[0028] 图9示出了在液体流速为2毫升/分钟且H/S=5时两组CSM上的2,5-二氯硝基苯加氢的转化率。

## 具体实施方式

[0029] 本公开描述了以下各种非限制性实施例,所述非限制性实施例涉及为了确认用于制备静态混合器的催化活性支架(CSM)的替代性或改进的方法而进行的调查,所述催化活性支架可以提供各种期望性质,如能够提供化学反应物和/或电化学反应物的更高效混合、热量传递和催化反应的催化静态混合器技术的灵活性和可用性。令人惊讶地发现,从支架的表面(例如,多个支架(例如多个静态混合器)的表面)以化学方式去除牺牲材料可以在连续流动化学反应器中提供反应物的高效混合、热量传递和催化反应。将认识到,本发明所描述的技术可以取决于所采用的催化剂和/或支架的应用和类型。诸位发明人还惊讶地确认,如本文所述,从支架的表面以化学方式去除牺牲材料提供了用于催化地活化如静态混合器支架等复杂三维结构的改进技术。

[0030] 与当前的多相催化系统(如填充床)相比,本静态混合器已示出提供各种优势。虽然静态混合器在静态混合器的重新设计和配置方面实现了灵活性,但其在提供坚固的商业上可行的支架方面存在其它困难和挑战,所述坚固的商业上可行的支架可以被催化地活化以在连续流动化学反应器的某些操作性能参数下运行,如提供连续流动反应器内的期望的混合和流动条件以及与填充床系统相比增强的热量和质量传递特性和降低的背压。

[0031] 已发现通过选择性或非选择性化学方法从支架的表面以化学方式去除牺牲材料令人惊讶地适合于催化地活化支架(例如静态混合器支架)的表面,并且适合应用于各种支架材料。

[0032] 例如,静态混合器支架可以被配置为支架以提供用于顺列连续流动反应器系统的插入物。静态混合器支架还可以提供多相催化,所述多相催化对化学制造非常重要并且范围广泛,包含精细和专用化学品、药物、食品和农用化学品、消费品和石化产品的生产。

[0033] 通用术语

[0034] 贯穿本说明书,除非另有明确说明或上下文另有要求,否则对单个步骤、物质组合物、步骤组或物质组合物组的提及应被视为涵盖这些步骤、物质组合物、步骤组或物质组合物组中的一个和多个(即一个和多个)。因此,如本文所使用的,除非上下文另外明确指出,否则单数形式“一个(a)”、“一种(an)”和“所述(the)”包含复数方面。例如,提及“一个”包含单个以及两个或更多个;提及“一种”包含单个以及两个或更多个;提及“所述”包含单个以及两个或更多个等等。

[0035] 本领域的技术人员将理解,除了具体描述的那些之外,可以对本文的公开内容进行改变和修改。应当理解,本公开包含所有此类改变和修改。本公开还包含本说明书中个别或共同提及或指出的所有步骤、特征、组合物和化合物,以及任何两个或更多个所述步骤或特征的任何和所有组合。

[0036] 除非另有特别说明,否则本文所述的本公开的每个实例经过必要的修改将适用于每一个其它实例。本公开不限于本文所述的具体实例的范围,这些实例旨在仅用于举例说明的目的。如本文所述,功能等效的产品、组合物和方法显然在本公开的范围内。

[0037] 术语“和/或”,例如“X和/或Y”应理解为意指“X和Y”或“X或Y”,并且应被视为对两种含义或任一含义提供明确的支持。

[0038] 贯穿本说明书,词语“包括(comprise)”或如“包括(comprises)”或“包括(comprising)”等变体将被理解为暗示包含所陈述的支架、整体或步骤,或者多个支架、整体或步骤的群组,但不排除任何其它支架、整体或步骤,或者多个支架、整体或步骤的群组。

[0039] 专用术语

[0040] 术语“催化活性静态混合器”应被理解为意指由包括活性催化剂材料和非活性材料的支架材料制备的催化活性支架。

[0041] 术语“活性催化剂材料”应被理解为意指可以提供催化活性的材料。

[0042] 术语“非活性材料”可以任选地包括惰性材料。应当理解,在本文所述的减材制造方法期间,非活性材料可以被全部或部分地牺牲。

[0043] 术语“牺牲组分”或“牺牲材料”或“牺牲材料”应被理解为意指选择性或非选择性地从静态混合器支架的表面去除的材料(其至少一部分)。在化学蚀刻(非选择性)方法中,如本文所定义的牺牲材料可以是(1)活性催化剂材料或(2)活性催化剂材料和非活性材料

的组合。在化学浸出(选择性)方法中,如本文所定义的牺牲材料可以是非活性材料。

[0044] 术语“惰性材料”由不具有催化活性且不作为活性催化剂材料参与的材料组成。应当理解,如本文所定义的惰性材料在减材制造方法(即化学浸出或化学蚀刻方法)期间可以溶解,也可以不溶解。换句话说,惰性材料在化学蚀刻或化学浸出期间可以溶解。可替代地,惰性材料在化学蚀刻或化学浸出期间可以保持不溶解,但被定义为非催化性和任选地存在的材料。

[0045] 将清楚地理解,尽管本文参考多个现有技术公开案,但此参考并不构成承认在澳大利亚或任何其它国家这些文件中的任何文件形成本领域的公共常识的一部分。

[0046] 除非另外定义,否则本文所使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的一般技术人员通常所理解的相同的含义。虽然类似或等同于本文中描述的那些的方法和材料可以用于本发明的实践或测试中,但是下面描述了合适的方法和材料。如有冲突,以本说明书(包含定义)为准。另外,所述材料、方法和实例仅是说明性的并且不旨在进行限制。

[0047] 用于制备催化活性支架的方法

[0048] 诸位发明人已经发现了用于制备在多相催化应用中的连续流动反应器内使用的催化活性支架(例如催化活性静态混合器)的有效且可扩展的方法。

[0049] 诸位发明人惊讶地确认,通过使用像化学蚀刻或浸出等减材制造方法并且从包括活性材料和非活性材料组合的预成型支架(例如静态混合器支架)去除至少一部分非活性材料,可以形成催化活性支架(例如催化静态混合器,CSM)。增材制造方法(3D打印)可以用于形成具有包括由多个孔隙限定的多个通路的非视距配置的静态混合器。通过使用化学蚀刻或浸出方法活化支架的表面,在孔隙内创建了子孔隙,从而产生具有包括多个通路的非视距配置的催化静态混合器,所述多个通路被配置成在一种或多种流体反应物的流动和反应期间,通过改变局部流动方向或将流动分割超过对应于沿着所述静态混合器的纵向轴线在给定长度内的次数的$200m^{-1}$而在横向于流动的方向上重新分布流体来分散和混合所述一种或多种流体反应物,其中所述多个通路由多个孔隙限定,并且所述孔隙包括孔隙内的一个或多个子孔隙。催化静态混合器的孔隙是子孔隙的至少约100倍。

[0050] 令人惊讶地发现,由于化学浸出或蚀刻方法向催化活性支架或催化活性静态混合器支架提供了增加的表面活性,使得更多的活性材料可以在其流动和反应过程中暴露于环境,例如暴露于一种或多种流体反应物,因此支架的表面积增加。

[0051] 将认识到,如本文所述,静态混合器可以由包括活性催化剂材料和非活性材料的支架材料制备。非活性材料可以任选地包括惰性材料。非活性材料在减材制造方法期间被全部或部分地牺牲。牺牲组分可以被称为牺牲材料。惰性材料由不具有催化活性且不作为活性催化剂材料参与的材料组成。惰性材料在减材制造方法期间可以溶解,也可以不溶解。

[0052] 催化活性静态混合器一旦形成,就包括活性催化剂材料以及任选的惰性材料。根据牺牲的非活性材料的量,催化活性静态混合器还可以包括非活性材料。

[0053] 活性催化剂材料可以被氧化以在催化活性静态混合器的表面上形成金属氧化物。催化活性静态混合器可以通过形成的金属氧化物的加氢而再活化。

[0054] 所得催化活性支架或催化活性静态混合器支架具有a)作为通过3D打印或其它制造方法创建的设计的结果的定制混合特性,以及b)作为蚀刻/浸出方法的结果的含有如镍等催化活性金属的高活性表面积。

[0055] 将认识到，如果形成的支架不具有催化活性或如果催化活性低，则化学蚀刻或浸出牺牲材料的减材方法可以促进形成具有高孔隙度和表面积的催化活性支架或催化活性静态混合器支架，从而产生有效的催化活性。将理解的是，本文所述的方法对于催化活性支架或催化活性静态混合器支架在化学合成中的性能有帮助。例如，催化活性静态混合器支架可以用于管式或管道式反应器系统内的一系列合适的多相催化应用，如加氢、氧化等。

[0056] 化学浸出

[0057] 从本公开将认识到，经受化学浸出的静态混合器包括活性催化剂材料和在化学浸出方法期间牺牲的非活性催化剂材料以及任选的惰性材料。化学浸出可以选择性地从静态混合器支架的表面去除至少一部分非活性材料(牺牲材料)，从而留下活性催化剂材料。应当理解，根据所使用的条件，惰性材料可以溶解，也可以不溶解。催化活性静态混合器支架的所得表面包括具有催化活性的孔隙内的子孔隙。例如，化学浸出可以通过从打印合金基体中溶解牺牲金属相(即非活性材料)来选择性地去除牺牲金属相，同时完好无损地留下‘期望’的催化活性金属物种(例如活性催化剂材料，镍)。在特定实例中，如本文所述，在化学浸出方法期间可能应用从蒙乃尔合金(镍基合金支架材料)选择性地去除比镍的量更高的铜。将认识到，镍和铜是蒙乃尔合金按重量计的两种主要组分。所得经过浸出的材料(即催化活性静态混合器)可以是多孔的，富含镍，并耗尽铜。

[0058] 在一些实施例或实例中，选择性化学方法可以是用于去除牺牲材料的化学浸出方法。将认识到，化学浸出方法中的牺牲材料可以是选择性地去除存在于支架材料中的非活性材料。与牺牲材料相比，活性催化剂物种的选择性富集将是至少2倍。

[0059] 在实施例中，选择性化学方法可以是用于从支架材料去除至少约0.5wt.％的牺牲材料的化学浸出，其中牺牲材料是非活性材料。

[0060] 在一些实施例或实例中，支架材料中的牺牲材料的质量损失(按重量％计)可以在约0.5wt.％至约60wt.％的范围内。例如，质量损失(按重量％计)可以在约0.5wt.％至约40wt.％的范围内。牺牲材料的质量损失(按重量％计)可以为少于约60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、1或0.5。牺牲材料的质量损失(按重量％计)可以为至少约0.5、1、10、20、30、40、50或60。起始支架材料中的牺牲材料的质量比(按重量％计)的范围可以由这些上限值和/或下限值中的任何两个提供。

[0061] 化学浸出方法可以包括使如本文所述的支架处于如本文所述的浸出溶液中以提供包括限定多个通路的孔隙内的子孔隙的催化活性支架或催化活性静态混合器支架的步骤。

[0062] 化学蚀刻

[0063] 从本公开将认识到，经受化学蚀刻的静态混合器包括相同或不同的活性催化剂材料和非活性催化剂材料以及任选的惰性材料。化学蚀刻方法可以通过从表面溶解几种物种来非选择性地从支架的表面去除所述几种物种。在一些实施例或实例中，活性催化剂材料和非活性材料相同，这意味着其由单一的活性催化剂材料制成，化学蚀刻将产生由活性催化剂材料制备的催化活性静态混合器。在这种情况下，牺牲材料将是活性催化剂材料。这种静态混合器可以或可以不含有惰性材料。蚀刻方法可以牺牲活性催化剂材料和惰性材料两者。在另一个实例中，活性催化剂材料和非活性材料不同，化学蚀刻将产生通过非选择性地去除非活性材料和活性材料两者而制备的催化活性静态混合器。在这种情况下，牺牲材料

包括活性材料和非活性材料两者。这种静态混合器可以或可以不含有惰性材料。蚀刻方法可以溶解活性催化剂材料和惰性材料两者。在两个实例中支架的所得表面都包括催化活性材料。催化活性静态混合器支架的表面将含有限定多个通路的孔隙内的子孔隙。在一个实例中，从因科内尔合金(镍铬基合金支架材料)非选择性地去除镍和铬，所述镍和铬是因科内尔合金按重量计的两种主要组分。所得经过蚀刻的层可以是多孔的，但不显著富集镍或铬。在另一个实例中，仅包括一种金属元素(具有可忽略量的杂质)的泡沫镍或其它支架材料，如本文所述，蚀刻方法可以溶解支架的表面层并提供具有催化活性的高孔隙度表面。

[0064] 将认识到，化学蚀刻方法中的牺牲材料可以是非选择性地去除存在于支架材料中的非活性材料和/或活性催化剂材料。

[0065] 在实施例中，非选择性化学方法可以是用于从支架材料去除至少约0.5wt.％的牺牲材料的化学蚀刻，其中牺牲材料是活性催化剂材料、非活性材料、任选的惰性材料或其组合。

[0066] 在一些实施例或实例中，支架材料中的牺牲材料的质量损失(按重量％计)可以在约0.5wt.％至约60wt.％的范围内。例如，质量损失(按重量％计)可以在约0.5wt.％至约40wt.％的范围内。牺牲材料的质量损失(按重量％计)可以为少于约60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、1或0.5。牺牲材料的质量损失(按重量％计)可以为至少约0.5、1、10、20、30、40、50或60。起始支架材料中的牺牲材料的质量比(按重量％计)的范围可以由这些上限值和/或下限值中的任何两个提供。

[0067] 化学蚀刻方法可以包括使如本文所述的支架处于如本文所述的蚀刻溶液中以提供催化活性支架或催化活性静态混合器支架的步骤。

[0068] 进一步活化

[0069] 一旦使用本文所提及的减材方法形成催化活性静态混合器，就可以通过使催化活性静态混合器的表面与氢气接触来进一步活化活性催化剂材料，以去除在催化活性静态混合器的表面上形成的金属氧化物。

[0070] 化学浸出和蚀刻溶液

[0071] 在一些实施例或实例中，化学浸出方法可以包括使用浸出溶液。在一些实施例或实例中，化学蚀刻方法可以包括使用蚀刻溶液。

[0072] 例如，浸出溶液和蚀刻溶液可以选自本领域已知的酸性溶液、碱性溶液、氧化性溶液、或任何其它已知的浸出/蚀刻溶液。将认识到，可以基于所用支架材料的类型选择浸出溶液和蚀刻溶液。

[0073] 例如，碱性溶液可以包括过硫酸盐和氨的高碱性水溶液。将认识到，强碱活化过硫酸根离子，从而在原位生成高反应性氧分子。将认识到，碱性溶液可以包括一种或多种碱。在实例中，碱性溶液可以选自过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵、硫酸钾、硫酸钠、硫酸铵、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化钡、氢氧化铝、氢氧化铯、氢氧化锶、氢氧化锂、氢氧化铷或其组合。例如，碱性溶液可以选自过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵、硫酸钾、硫酸钠、硫酸铵或其组合。

[0074] 将认识到，酸性溶液可以包括一种或多种酸。在实例中，酸性溶液可以选自但不限于:ASTM No.30、阿德勒蚀刻剂(Adler Etchant)、卡林2号(Kalling's No.2)、凯勒蚀刻剂(Kellers Etch)、克列姆试剂(Klemm's Reagent)、克罗尔试剂(Kroll's Reagent)、硝酸乙

醇腐蚀液(Nital)、马布尔试剂(Marble's Reagent)、穆拉卡米(Murakami's)、苦酸浸蚀液(Picral)、维莱拉试剂(Vilella's Reagent)、杰维特-怀斯蚀刻剂(Jewitt-Wise etch)、盐酸、硫酸、磷酸、硝酸、王水、氯化铁、乙酸、氢氟酸、硝酸铈铵、氢溴酸、铬酸或其组合。例如,酸性溶液可以选自但不限于:ASTM No.30、阿德勒蚀刻剂、硝酸乙醇腐蚀液、马布尔试剂、盐酸、硫酸、磷酸、硝酸、氯化铁或其组合。

[0075] 将认识到或从支架材料的表面氧化溶解物种,浸出溶液或蚀刻溶液可以含有至少一种氧化剂(用于氧化物种)、用于溶解氧化剂的任选溶剂(水或非水溶剂)以及用于调节物种的氧化还原电位和/或产生的物种的溶解度的任选络合剂。在实例中,氧化剂可以选自但不限于:溶解氧、过氧化氢($H_2O_2$)、游离氯、铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)、高锰酸钾($KMnO_4$)或其组合。

[0076] 催化活性支架的组成

[0077] 在一些实施例中,提供了一种催化活性静态混合器,其包括包含活性催化剂材料以及任选的惰性材料的支架材料;其中所述支架材料采用沿着所述支架的纵向轴线周期性重复的互连段的晶格的形式,每个段都被配置成以非视距配置限定多个通路和孔隙,其中所述多个通路被配置成在一种或多种流体反应物的流动和反应期间,通过改变局部流动方向或将流动分割超过对应于沿着所述催化活性静态混合器的纵向轴线在给定长度内的次数的$200m^{-1}$而在横向于流动的方向上重新分布流体来分散和混合所述一种或多种流体反应物;其中所述多个通路由多个孔隙限定;其中所述孔隙包括所述孔隙内的一个或多个子孔隙;并且其中所述孔隙是所述子孔隙的至少约100倍。所述孔隙内的一个或多个孔隙的孔隙大小可以在约0.1μm至500μm的范围内。

[0078] 在一些其它实施例或实例中,提供了一种用于由支架材料制备催化活性静态混合器的方法,所述支架材料采用沿着所述支架的纵向轴线周期性重复的互连段的晶格的形式,每个段都被配置成以非视距配置限定多个通路和孔隙,其中所述多个通路被配置成在一种或多种流体反应物的流动和反应期间,通过改变局部流动方向或将流动分割超过对应于沿着所述静态混合器的纵向轴线在给定长度内的次数的$200m^{-1}$而在横向于所述流动的方向上重新分布流体来分散和混合所述一种或多种流体反应物,其中所述多个通路由多个孔隙限定,其中所述支架材料包括活性催化剂材料和非活性材料,其中所述方法包括以下步骤:(i)通过从支架材料的表面以化学方式去除至少约0.5wt.%的非活性材料来活化支架材料的表面,以向催化活性静态混合器提供支架材料上的催化反应位点,其中所述支架材料使用选择性或非选择性化学方法进行活化,其中活化步骤产生支架材料的孔隙内的催化活性子孔隙。活化步骤在本文中被描述为如化学浸出或化学蚀刻等减材制造方法。

[0079] 在一些实施例或实例中,将认识到在活性催化剂材料、非活性材料与惰性材料之间可以存在重叠。

[0080] 活性催化剂材料

[0081] 将认识到,如本文所述的活性催化剂材料可以向支架的表面提供催化活性。活性催化剂材料可以选自包括以下的组:钯、铂、镍、钌、铜、铑、金、银、钴、铱、锇、铼、铬或其混合金属合金或金属氧化物、沸石和金属有机框架。例如,活性催化剂材料可以是钯、铂、镍、钌、铜、镍、钴、银或其混合金属合金或金属氧化物。

[0082] 将认识到,沸石是由氧化铝($AlO_4$)和二氧化硅($SiO_4$)的互连四面体制成的水合铝硅酸盐矿物。沸石的结构可以是由铝、氧和硅元素构建的三维晶体结构,其中碱或碱土金属

(例如钠、钾和镁)和水分子被困于其间的间隙中。沸石形成具有规则布置的开放孔隙的许多不同的晶体结构。

[0083] 将认识到,MOF是由有机金属聚合物框架提供的一维、二维或三维结构,所述有机金属聚合物框架包括各自配位于一个或多个有机配体的多个金属离子或金属簇。MOF可以提供包括多个孔隙的多孔结构。MOF可以是结晶的或无定形的,例如将认识到,一维、二维或三维MOF结构可以是无定形的或结晶的。

[0084] 非活性材料

[0085] 将认识到,如本文所述的非活性材料可以从支架的表面溶解到化学浸出或化学蚀刻溶液中。在一些实施例或实例中,将认识到在活性催化剂材料与非活性材料之间可以存在某种重叠。例如,活性催化剂材料可以是牺牲材料,即在非选择性化学蚀刻方法期间,将认识到活性催化剂材料和非活性材料两者都可以从支架材料的表面溶解。

[0086] 非活性材料可以选自包括以下的组:铬、钛、铜、铁、锌、铝、镍、银或其金属氧化物、聚合物和碳。

[0087] 可以使用的聚合物的实例包含但不限于:聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺、聚丙烯酰胺、聚氯乙烯或共聚物或其任何组合。

[0088] 可以使用的碳基材料的实例包含但不限于:碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯纳米片、石墨烯量子点、石墨烯纳米带、石墨烯纳米颗粒及其衍生物。

[0089] 惰性材料

[0090] 将认识到,如此处所述的惰性材料指示可以存在于支架材料中但将不需要或用作催化活性静态混合器中的催化活性材料的材料。惰性材料在存在时可以至少部分地经受化学蚀刻或浸出。惰性材料还可以抵抗潮湿空气中的腐蚀和氧化。当催化静态混合器用于催化反应时,惰性材料可能具有最小的化学反应性。将认识到,当支架经受如本文所述的化学方法时,惰性材料可以保持完整。

[0091] 在一些实施例或实例中,惰性材料可以选自包括以下的组:铝、铁、铜、锌、铬、钛、镁、银、其金属氧化物、硅、硅酮、聚合物、陶瓷、沸石、金属有机框架。

[0092] 可以使用的聚合物的实例包含但不限于:聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺、聚丙烯酰胺、聚氯乙烯或共聚物或其任何组合。在一些实施例或实例中,任何聚酯(包含聚(α-羟基)酯)、聚醚(包含聚环氧乙烷)、聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯都可以用于形成支架。在其它实施例或实例中,热塑塑料可以用于形成支架。在又另一个实施例中,不可生物降解和可生物降解的聚合物被设想用于形成支架。

[0093] 支架材料和催化活性支架的表面特性

[0094] 本文所述的催化活性静态混合器以及用于生产催化活性静态混合器的方法已示出有利地提高催化活性并增加催化活性支架或催化活性静态混合器支架的表面积。

[0095] 在一些实施例或实例中,起始支架材料中的牺牲材料与活性材料的质量比(按重量%计)可以在约1:100至50:1的范围内。牺牲材料的比率可以为小于约50、45、40、35、30、25、20、15、10、5或1。活性材料的比率可以为至少1、10、20、30、40、50、60、70、80、90或100。起始支架材料中的牺牲材料与活性材料的质量比(按重量%)的范围可以由这些上限值和/或下限值中的任何两个提供。

[0096] 在一些实施例或实例中,催化活性支架中的质量损失比(按重量%计)可以提供约

20:80至80:20范围内的牺牲材料与活性材料。牺牲材料的范围可以为小于约80、70、60、50、40、30、20或10。活性材料的范围可以为至少10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80或85。催化活性支架中的质量损失比(按重量%计)的范围可以由这些上限值和/或下限值中的任何两个提供。

[0097] 在一些实施例或实例中,起始支架材料的表面可以包括选自催化活性金属的活性材料的至少约30%(按重量计)。将认识到,催化活性金属可以选自本文所述的活性材料中的任一种。支架材料的表面可以包括至少约30%、40%、50%、60%、70%或80%的活性材料(按重量计)。支架材料的表面可以包括少于约95%、85%、75%、65%、55%、45%或35%的活性材料(按重量计)。支架材料的表面可以包括在由这些上限值和/或下限值中的任何两个提供的范围内的按重量计的%的活性材料。

[0098] 在一些实施例或实例中,当与没有子孔隙的支架材料的总质量相比时,催化活性支架(例如静态混合器)的质量损失可以在约0.5wt.%至60wt.%的范围内。例如,当与没有子孔隙的支架材料的总质量相比时,催化活性支架(例如静态混合器)的质量损失可以在约0.5wt.%至40wt.%的范围内。

[0099] 如本文所述,当支架材料经受化学浸出方法时,与没有子孔隙的支架材料的总质量相比,催化活性支架(例如静态混合器)的质量损失可以在约0.5wt.%至60wt.%的范围内。例如,质量损失(按重量%计)可以在约0.5wt.%至约40wt.%的范围内。例如,牺牲材料的质量损失(按重量%计)可以为少于约60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、1或0.5。牺牲材料的质量损失(按重量%计)可以为至少约0.5、1、5、10、20、30、40、50或60。起始支架材料中的牺牲材料的质量比(按重量%计)的范围可以由这些上限值和/或下限值中的任何两个提供。

[0100] 如本文所述,当支架材料经受化学蚀刻方法时,与没有子孔隙的支架材料的总质量相比,催化活性支架(例如静态混合器)的质量损失可以在约0.5wt.%至60wt.%的范围内。例如,质量损失(按重量%计)可以在约0.5wt.%至约40wt.%的范围内。例如,牺牲材料的质量损失(按重量%计)可以为少于约60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、1或0.5。牺牲材料的质量损失(按重量%计)可以为至少约0.5、1、5、10、20、30、40、50或60。起始支架材料中的牺牲材料的质量比(按重量%计)的范围可以由这些上限值和/或下限值中的任何两个提供。

[0101] 化学蚀刻方法可以包括使如本文所述的支架处于如本文所述的蚀刻溶液中以提供催化活性支架或催化活性静态混合器支架的步骤。

[0102] 在一些实施例或实例中,催化活性支架(例如静态混合器)的表面积可以比没有子孔隙的支架材料的表面积大至少约30%。

[0103] 在一些实施例或实例中,催化活性支架(例如静态混合器)的表面积可以在约0.5$m^2$/g至750$m^2$/g的范围内。表面积($m^2$/g)可以小于约750、700、650、600、550、500、450、400、350、300、250、200、150、100、50、25、10、5或1。表面积($m^2$/g)可以为至少约0.5、1、5、10、20、40、50、80、100、150、200、250、300、350、400、450、500、550、600、650或700。催化活性支架的表面积的范围可以由这些上限值和/或下限值中的任何两个提供。

[0104] 在一些实施例或实例中,催化活性支架(例如静态混合器)的总孔隙体积可以在约0.2$cm^3$/g至10$cm^3$/g的范围内。总孔隙体积($cm^3$/g)可以小于约10、9、8、7、6、5、4、3、2、1、0.5

或0.2。总孔隙体积($cm^3/g$)可以为至少约0.2、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9或10。催化活性支架的总孔隙体积的范围可以由这些上限值和/或下限值中的任何两个提供。

[0105] 诸位发明人惊讶地发现，如本文所述的催化活性静态混合器包括孔隙内的一个或多个子孔隙。在实施例中，孔隙可以是子孔隙的至少约100倍。例如，所述孔隙可以是所述子孔隙的至少约1000倍。例如，支架材料包括可以定义为孔隙的多个通路，这些孔隙的孔隙大小可以在约1mm至约10mm的范围内。出乎意料地发现，如本文所定义的，通过化学浸出/蚀刻方法可以在孔隙内提供子孔隙。

[0106] 在一些实施例或实例中，孔隙内的一个或多个孔隙的孔隙大小在约0.05μm至500μm的范围内。例如，子孔隙的孔隙大小可以在约0.05μm至500μm的范围内。孔隙大小(μm)可以小于500、450、400、350、300、250、200、150、100、75、50、25、10、5、1、0.5、0.1或0.05。孔隙大小(μm)可以为至少0.05、0.1、0.5、1、2、5、7、10、20、50、70、100、150、200、250、300、350、400、450或500。子孔隙的孔隙大小的范围可以由这些上限值和/或下限值中的任何两个提供。

[0107] 支架和支架材料

[0108] 在实施例或实例中，支架可以应用于任何装置或设备。在另一个实施例或实例中，支架可以是复杂3D结构。复杂3D结构可以是多孔的。在实施例或实例中，支架可以适合于连续流动过程。在实施例或实例中，支架可以是静态混合器或整体多孔插入物。在实施例或实例中，支架可以是静态混合器。

[0109] 静态混合器支架可以由支架材料制备。支架材料采用沿着支架的纵向轴线周期性重复的互连段的晶格的形式，每个段都被配置成以非视距配置限定多个通路和孔隙。所述多个通路被配置成在反应物的流动期间或混合期间分散和混合一种或多种流体反应物。支架材料可以包括以下或由以下中的至少一种组成：金属、金属合金、金属陶瓷、磷酸钙或聚合物、碳基材料或碳化硅。支架材料可以由金属、金属合金或其它已知的可印刷聚合物金属复合材料形成。例如，金属或金属合金可以是钛、镍、铝、钨、铌、钼、钢、不锈钢、铜、钴铬、钛基合金、镍基合金、钯基合金、镍铝基合金、铂基合金、钌基合金、铑基合金、金、铂、钯和银。在另一个实例中，金属或金属氧化物可以是镍基合金、钯基合金和镍铝基合金。在另一个实例中，金属可以是镍基合金。可以使用的聚合物的实例包含但不限于：聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯、聚乙烯、聚醚醚酮、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乳酸、聚烯烃、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯酰胺、聚氯乙烯或共聚物或其任何组合。可以使用的碳基材料的实例包含但不限于：碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯纳米片、石墨烯量子点、石墨烯纳米带、石墨烯纳米颗粒及其衍生物。

[0110] 如本文所述，支架材料可以包括活性催化剂材料、非活性材料以及任选的惰性材料。

[0111] 支架材料可以由适合于增材制造(即3D打印)的材料制备。支架材料可以由适合于进一步表面改性以提供或增强催化反应性的材料制备，例如包含镍、钛、钯、铂、金、铜、铝或其合金(包含如不锈钢等金属合金)等的金属。在一个实施例中，支架材料可以包括以下或由以下组成：钛、不锈钢以及钴和铬的合金。在另一个实施例中，支架材料可以包括以下或由以下组成：钛、铝或不锈钢。在另一个实施例中，支架材料可以包括以下或由以下组成：不锈钢和钴铬合金。在另一个实施例中，支架材料可以包括以下或由以下组成：镍基合金、钯基合金、镍铝基合金。使用增材制造技术，即3D金属打印，支架材料可以被专门设计成执行

两个主要任务:a)充当催化材料或催化材料的底物,以及b)充当化学反应期间的最佳混合性能的流动向导并且随后协助将放出的热传递到反应器内的反应器管壁(单相液体流或多相流)。

[0112] 在一个实施例中,支架材料包括催化活性表面。在另一个实施例中,支架材料包括钛、镍、铝、不锈钢、钴、铬、其任何合金或其任何组合。在支架材料包括以下或由以下组成的情况下可以提供另外的优势:镍或镍基合金。

[0113] 静态混合器用于连续流动化学反应系统和过程。所述过程可以是顺列连续流动过程。顺列连续流动过程可以是再循环回路或单程过程。在一个实施例中,顺列连续流动过程是单程过程。

[0114] 如上所提及,包括静态混合器支架的化学反应器能够以连续的方式进行多相催化反应。化学反应器可以使用单相或多相进料和产品流。在一个实施例中,底物进料(包括一种或多种反应物)可以作为连续流体流提供,例如含有以下任一者的液体流:a)作为适当溶剂内的溶质的底物,或b)有或没有助溶剂的液体底物。将认识到,流体流可以由一个或多个气态流(例如氢气或其源)提供。底物进料使用压力驱动流(例如通过柱塞泵)泵入反应器中。

[0115] 静态混合器相对于含有混合器的反应器室的体积排量%在1至60、2至50、3至40、4至22、5至15或40至60的范围内。静态混合器相对于含有混合器的反应器室的体积排量%可以小于60%、50%、40%、35%、30%、25%、20%、15%、10%或5%。

[0116] 可以提供静态混合器的配置以增强横截面微观湍流。这种湍流可以起因于各种源,包含CSM的几何形状或由3D打印方法产生的CSM表面的微观粗糙度。例如,可以减少湍流长度尺度以提供更好的混合。例如,湍流长度尺度可以采用微观长度尺度。

[0117] 可以提供静态混合器的配置以增强反应器中的热量传递性质,例如出口横截面处的温差减小。例如,CSM的热量传递可以提供温差小于约20℃/mm、15℃/mm、10℃/mm、9℃/mm、8℃/mm、7℃/mm、6℃/mm、5℃/mm、4℃/mm、3℃/mm、2℃/mm或1℃/m的横截面或横向温度曲线。

[0118] 支架可以被配置成使得在使用中静态混合器上的压降(或背压)(以Pa/m为单位)在约0.1至1,000,000Pa/m(或1MPa/m)的范围内,包含其间的任何值或任何值的范围。例如,静态混合器上的压降(或背压)(以Pa/m为单位)可以小于约500,000、250,000、100,000、50,000、10,000、5,000、1,000、750、500、250、100、75、50、25、20、15、10或5Pa/m。静态混合器可以被配置成提供相对于特定流速的较低压降。在这方面,如本文所述,静态混合器、反应器、系统和过程可以提供适合于工业应用的参数。在体积流速为至少0.1、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、6、7、8、9、10、20、30、40、50、100、500、1000毫升/分钟的情况下,可以保持上述压降。

[0119] 催化活性支架或催化活性静态混合器支架可能需要化学或物理(加热)活化方法步骤,例如用于通过将催化活性支架或催化活性静态混合器支架暴露于分子氢或氢源来活化加氢。在一些实施例或实例中,如本文所述的用于制备催化活性支架或催化活性静态混合器支架的方法可以包括步骤ii)用于通过使催化活性支架的表面与氢气接触来去除金属氧化物杂质的另外的活化步骤。在一些实施例或实例中,催化活性支架或催化活性静态混合器支架可以例如通过在20℃上升至800℃的温度下与活化流体(如氢气)接触持续至少1、

2、5、10、15、20、25或30小时来活化。活化可以发生持续少于30、25、20、15、10、5、2或1小时。活化可以在以上时间值中的任何两个的范围之间发生。

[0120] 催化反应可以是涉及使用加氢催化剂的氢插入反应。氢插入或加氢催化剂促进了以下各项:将氢插入到反应物的分子内键(例如,碳氧键)中以形成上述含有有机材料的氧;将不饱和键转化为饱和键;去除保护基团,如将O-苄基基团转化为羟基基团;或使氮三键发生反应以形成氨或肼或其混合物。氢插入或加氢催化剂可以选自由以下组成的组:钴、钌、锇、镍、钯、铂及其合金、化合物和混合物。在实施例中,氢插入或加氢催化剂包括以下或由以下组成:铂或钛。在氨合成中,催化剂可以促进氢物种源和氮物种源的解离吸附以用于后续反应。在另外的实施例中,氢插入或加氢催化剂通过浸出或蚀刻被活化。

[0121] 将认识到,静态混合器可以向化学反应器室提供整体支架。用于连续流动化学反应器的静态混合器支架可以包括限定多个通路的催化活性支架,所述多个通路被配置成在一种或多种流体反应物的流动和反应期间通过混合器分散和混合所述一种或多种流体反应物。将认识到,支架材料的表面的至少大部分可以包括催化反应位点。催化活性支架或催化活性静态混合器支架可以通过从支架的表面以化学方式去除牺牲材料来活化所述支架的表面以在所述支架的表面上提供催化反应位点来制备。

[0122] 静态混合器可以作为各自被配置成插入到连续流动化学反应器或其反应器室中的一个或多个支架提供。静态混合器支架可以被配置为用于组装到连续流动化学反应器或其室中的模块插入物。静态混合器支架可以被配置为用于顺列连续流动化学反应器或其室的插入物。顺列连续流动化学反应器可以是再循环回路反应器或单程反应器。在一个实施例中,顺列连续流动化学反应器是单程反应器。

[0123] 静态混合器支架可以被配置成增强混合和热量传递特性,以用于在横向于主要流动的方向上重新分布流体,例如在相对于静态混合器支架的中心纵向轴线的径向和切向或方位方向上。静态混合器支架可以被配置用于以下中的至少一个:(i)确保将尽可能多的催化表面积呈递给流动,以便活化接近最大数量的反应位点,以及(ii)改善流动混合,使得(a)反应物分子更频繁地接触静态混合器支架的表面并且(b)热量有效地从流体传递出来或传递到流体。静态混合器支架可以具有各种几何配置或纵横比,以用于与特定应用相关联。静态混合器支架使流体反应物能够混合并与催化材料紧密接近以进行活化。静态混合器支架可以被配置成与湍流流速一起使用,例如增强湍流和混合,甚至在反应器室壳体的内表面或附近。还将认识到,静态混合器支架可以被配置成增强层流和湍流的热量和质量传递特性。

[0124] 所述配置还可以被设计成提高效率、化学反应程度或其它性质,如压降(同时保持预定或期望的流速)、停留时间分布或热量传递系数。如前所提及的,传统的静态混合器以前尚未开发用于专门解决增强的热量传递要求,这可能是由于目前静态混合器提供的催化反应环境造成的。

[0125] 支架或静态混合器的配置可以使用计算流体动力学(CFD)软件确定,所述软件可以用于增强反应物混合的配置,以增强反应物或其反应中间体在支架的催化反应位点的接触和活化。以下部分将进一步详细地描述基于CFD的配置确定。

[0126] 静态混合器支架可以通过增材制造形成。静态混合器可以是增材制造的静态混合器。静态混合器的增材制造和支架的表面上的后续催化反应位点可以提供被配置用于(连

续流动化学反应器中的反应物的)高效混合、热量传递和催化反应的静态混合器,并且其中可以对静态混合器的可靠性和性能进行物理测试,并且任选地使用增材制造(例如3D打印)技术进一步重新设计和重新配置。增材制造提供了初步设计和测试的灵活性以及静态混合器的进一步重新设计和重新配置,以促进开发更具商业可行性和耐用性的静态混合器。

[0127] 静态混合器支架可以具有选自以下通用非限制性示例配置中的一个或多个的配置:

[0128] ●带有螺旋的开放式配置;

[0129] ●带有叶片的开放式配置;

[0130] ●波纹板;

[0131] ●多层设计;

[0132] ●具有通道或孔的封闭配置。

[0133] 静态混合器的支架可以以具有多个整体单元的网状配置,所述多个整体单元定义被配置成促进一种或多种流体反应物的混合的多个通路。

[0134] 静态混合器支架可以包括具有互连段的晶格的支架,所述互连段被配置成限定多个孔隙用于促进流经反应器室的流体的混合。支架也可以配置以促进热量传递以及流体混合。

[0135] 在各种实施例中,可以选择几何形状或配置以增强选自以下的静态混合器支架的一个或多个特性:比表面积、体积排量比、高流速的强度和稳定性、使用增材制造组装的适用性,以及实现以下中的一种或多种:高度混沌平流、湍流混合、催化相互作用和热量传递。

[0136] 在一些实施例中,静态混合器支架可以被配置成增强混沌平流或湍流混合,例如横截面、横向(于流动)或局部湍流混合。静态混合器支架的几何形状可以被配置成改变局部流动方向或沿着静态混合器支架的纵向轴线在给定长度内将流动分割超过特定次数,如超过200$m^{-1}$、任选地超过400$m^{-1}$、任选地超过800$m^{-1}$、任选地超过1500$m^{-1}$、任选地超过2000$m^{-1}$、任选地超过2500$m^{-1}$、任选地超过3000$m^{-1}$、任选地超过5000$m^{-1}$。静态混合器支架的几何形状或配置可以在给定体积的静态混合器内包括超过某一数量的流动分割结构,如超过100$m^{-3}$、任选地超过1000$m^{-3}$、任选地超过1x$10^{4}$ $m^{-3}$、任选地超过1x$10^{6}$ $m^{-3}$、任选地超过1x$10^{9}$ $m^{-3}$、任选地超过1x$10^{10}$ $m^{-3}$。

[0137] 静态混合器支架的几何形状或配置可以基本上是管状或直线状。静态混合器支架可以由多个段形成或包括多个段。所述段中的一些或全部可以是直线段。例如,所述段中的一些或全部可以包括多边形棱镜,如矩形棱镜。静态混合器支架可以包括多个平坦表面。直线段可以相对于彼此成角度。例如,直线段可以以相对于支架的纵向轴线的多个不同的角度布置,如两个、三个、四个、五个或六个不同的角度。静态混合器支架可以包括重复结构。静态混合器支架可以包括沿着所述支架的纵向轴线周期性重复的多个类似结构。静态混合器支架的几何形状或配置可以是沿着支架的长度一致的。静态混合器支架的几何形状可以沿着静态混合器支架的长度变化。直线段可以由一个或多个曲线段连接。支架可以包括一种或多种螺旋段。静态混合器支架通常可以限定螺旋体。静态混合器支架可以包括包含螺旋体的表面内的多个孔隙的螺旋体。

[0138] 静态混合器的尺寸可能因应用而异。静态混合器或包括静态混合器的反应器可以是管状的。例如,静态混合器或反应器管的直径(以mm为单位)的范围可以为1至5000、2至

2500、3至1000、4至500、5至150或10至100。例如，静态混合器或反应器管的直径(以mm为单位)可以为至少约1、5、10、25、50、75、100、250、500或1000。例如，静态混合器或反应器管的直径(以mm为单位)可以为小于约5000、2500、1000、750、500、250、200、150、100、75或50。静态混合器支架或包括静态混合器支架的反应器室的纵横比(L/d)可以在适合于特定反应的工业规模流速的范围内提供。例如，纵横比可以在约1至1000、2至750、3至500、4至250、5至100或10至50的范围内。例如，纵横比可以为小于约1000、750、500、250、200、150、100、75、50、25、20、15、10、9、8、7、6、5、4、3或2。例如，纵横比可以为大于约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25、50、75或100。将认识到，纵横比意指单个单元或支架的长度与直径(L/d)的比率。

[0139] 静态混合器支架或反应器通常具有高比表面积(即静态混合器支架和反应器室的内表面积与体积之比)。比表面积可能低于由填充床式反应器系统提供的比表面积。比表面积($m^2$ $m^{-3}$)可以在100至40,000、200至30,000、300至20,000、500至15,000或12000至10,000的范围内。比表面积($m^2$ $m^{-3}$)可以为至少100、200、300、400、500、750、1000、2000、3000、4000、5000、7500、10000、12500、15000、17500或20000。将认识到，可以通过包含BET等温线技术的多个技术来测量比表面积。

[0140] 静态混合器支架可以被配置成增强层流速或湍流流速的性质，如混合和热量传递。将认识到，对于在空心管中流动的牛顿流体(Newtonian fluid)，当Re<2300时，层流和湍流与雷诺数(Reynolds number，Re)值的相关性通常会提供层流速，当2300<Re<4000时提供瞬态，并且当Re>4000时通常提供湍流。静态混合器支架可以被配置用于层流速或湍流流速，以提供选自混合、反应程度、热量传递和压降中的一个或多个的增强的性质。将认识到，进一步加强特定类型的化学反应将需要其自身的特定考虑。

[0141] 静态混合器支架通常可以被配置成以至少0.01、0.1、1、5、50、100、150、200、250、300、350、400、550、600、650、700、750、800、850、900、950、1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800、1900、2000、2500、3000、3500、4000、4500、5000、5500、6000、6500、7000、7500、8000、8500、9000、9500、10000的Re运行。静态混合器支架可以被配置成以通常为约0.1至2000、1至1000、10至800或20至500的层流Re范围运行。静态混合器支架可以被配置成以通常为约1000至15000、1500至10000、2000至8000或2500至6000的湍流Re范围运行。

[0142] 静态混合器相对于含有混合器的反应器室的体积排量％在1至40、2至35、3至30、4至25、5至20或10至15的范围内。静态混合器相对于含有混合器的反应器室的体积排量％可以小于40％、35％、30％、25％、20％、15％、10％或5％。

[0143] 可以提供静态混合器的配置以增强横截面微观湍流。这种湍流可以起因于各种源，包含CSM的几何形状或3D打印方法和/或表面涂层所得的CSM表面的微观粗糙度。例如，可以减少湍流长度尺度以提供更好的混合。例如，湍流长度尺度可以在微观长度尺度的范围内。

[0144] 可以提供静态混合器的配置以增强反应器中的热量传递性质，例如出口横截面处的温差减小。例如，CSM的热量传递可以提供温差小于约20℃/mm、15℃/mm、10℃/mm、9℃/mm、8℃/mm、7℃/mm、6℃/mm、5℃/mm、4℃/mm、3℃/mm、2℃/mm或1℃/m的横截面或横向温度曲线。

[0145] 支架可以被配置成使得在使用中，静态混合器上的压降(即压差或背压)(以Pa/m为单位)在约0.1至1,000,000Pa/m(或1MPa/m)的范围内，包含其间的任何值或任何值的范

围。例如,静态混合器上的压降(以Pa/m为单位)可以小于约500,000、250,000、100,000、50,000、10,000、5,000、1,000、750、500、250、100、75、50、25、20、15、10或5Pa/m。静态混合器可以被配置成提供相对于特定流速的较低压降。在这方面,如本文所述,静态混合器、反应器、系统和过程可以提供适合于工业应用的参数。在体积流速为至少0.1、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、6、7、8、9、10、20、30、40、50毫升/分钟的情况下,可以保持上述压降。

[0146] 用于制备静态混合器的方法

[0147] 静态混合器支架可以通过如3D打印等增材制造被提供。静态混合器的增材制造和支架的表面上的后续催化反应位点可以提供被配置用于(连续流动化学反应器中的反应物的)高效混合、热量传递和催化反应的静态混合器,并且其中可以对静态混合器的可靠性和性能进行物理测试,并且任选地使用增材制造(例如3D打印)技术进一步重新设计和重新配置。在使用增材制造的原始设计和开发之后,静态混合器可以使用其它制造方法,如铸造(例如熔模铸造)制备。增材制造提供了初步设计和测试的灵活性,以及静态混合器的进一步重新设计和重新配置以促进开发更具商业可行性和耐用性的静态混合器。

[0148] 静态混合器支架可以通过增材制造(即3D打印)技术制得。例如,可以使用电子束3D打印机或激光束3D打印机。用于3D打印的增材材料可以是例如钛合金基粉末(例如45-105微米直径范围)或钴铬合金基粉末(例如FSX-414)或不锈钢或铝硅合金或钛基合金或镍基合金或钯基合金或铂基合金或镍铝基合金或钌基合金或铑基合金。在一个实施例中,用于3D打印的增材材料可以是镍基合金、钯基合金或镍铝基合金。与激光束打印机相关的粉末直径通常低于与电子束打印机一起使用的粉末直径。

[0149] 3D打印是众所周知的并且是指通过束提供的热量或通过基于挤出和烧结的方法促进的熔融将材料依次沉积到粉末床上的方法。3D可打印模型通常使用计算机辅助设计(CAD)包创建。在从STL文件打印3D模型之前,通常会检查歧管错误和应用校正。完成此操作后,.STL文件由被称为“切片器”的软件处理,所述软件将模型转换为一系列薄层,并且产生含有对特定类型的3D打印机定制的指令的G代码文件。3D打印方法有利于用于制备静态混合器支架,因为其消除了常规制造途径强加于产品设计的限制。因此,从3D打印得到的设计自由度允许静态混合器几何形状对于以其它情况下的性能进一步优化。

[0150] 催化活性支架可以通过从支架材料的表面以化学方式去除牺牲材料以在所述支架的表面上提供催化反应位点来制备。

[0151] 在一些实施例中,所述过程首先可以包括使用增材制造方法(如3D打印)技术形成支架。

[0152] 实例

[0153] 通过以下实例进一步描述本公开。应当理解,以下描述仅出于描述特定实施例的目的,而不旨在对上述描述进行限制。

[0154] 本公开提供了一种用于通过从支架的表面以化学方式去除牺牲和/或活性材料来活化所述支架的表面来制备催化活性支架或催化活性静态混合器支架,以在所述支架或静态混合器支架的表面上提供催化反应位点的有效并且可扩展的方法。参考图1,所述方法可以包含选择性化学方法或非选择性化学方法。选择性化学方法可以是用于去除牺牲材料的化学浸出方法,并且非选择性化学方法可以是用于去除牺牲材料和/或活性材料的化学蚀刻方法。使用的化学方法可能取决于支架或静态混合器支架的类型。

[0155] 实例1:用于使用浸出方法由3D打印支架制备催化活性支架的一般方法:

[0156] 静态混合器支架由金属或金属氧化物粉末打印,并且然后经受含有硫酸铵或过硫酸铵的一种或多种浸出溶液。

[0157] 根据上述一般方法,由蒙乃尔(合金400)粉末制备Ni基催化静态混合器,其组成为约61%Ni、35%Cu、2.2%Fe、1.3%Mn和0.5%Si。此方法选择性地从支架去除铜,用镍富集支架的表面,并且形成催化活性静态混合器支架。

[0158] 与未经处理的样品中Ni/Cu比为1.77相比,在化学浸出处理后催化活性静态混合器的表面处的Ni/Cu比在4与8之间。

[0159] 将认识到,在活化过程之后,Ni基催化活性静态混合器支架可以用作用于催化反应(例如,加氢反应)的Ni[0]型催化剂。

[0160] 实例1a通过化学浸出由蒙乃尔合金400制备的Ni基CSM

[0161] 在实例中,将蒙乃尔静态混合器支架添加到450mL[2M]硫酸铵和[5M]氨的水溶液中,放置10天,并且每天超声处理至少1小时。每三天添加一次Ca.30mL氨水以替换作为气体损失的氨。观察到混合物变成淡绿色。然后将混合器在水中洗涤,并将其添加到单独的450mL[2M]过硫酸铵和[5M]氨的水溶液中,并且应用相同的方案,将混合器放置12天。观察到混合物变成宝石蓝色,即$[Cu(NH_3)(OH_2)_2]^{2+}$的颜色。然后洗涤催化活性静态混合器支架。如SEM图像(图2)所示,未经处理的蒙乃尔静态混合器(图2a)与经处理的蒙乃尔静态混合器(图2b)之间存在明显差异。例如,蒙乃尔静态混合器的表面积比没有子孔隙的支架材料的表面积大至少约30%。

[0162] 当与没有子孔隙的支架材料的总质量相比时,蒙乃尔静态混合器的质量损失为5wt.%。

[0163] 孔隙内的一个或多个孔隙的孔隙大小为大约0.1μm。

[0164] 下表1示出了显示处理前后Ni:Cu比的变化的XPS结果。从XPS结果可以看出,镍(即活性催化剂物种)的选择性富集是铜(即牺牲材料)的至少2倍。这取决于浸出剂和浸出时间。例如,当使用过硫酸铵作为浸出剂时,在7天浸出时间之后,镍的选择性富集是铜的约7倍。

[0165] 表1.用各种化学浸出溶液处理蒙乃尔合金前后的Ni:Cu比

[0166]

| 浸出剂 | $[NH_3]$ | 浸出时间 | Ni:Cu 比 |
|---|---|---|---|
| [1 M]过硫酸铵 | [7 M] | 7 天 | **7.8:1** |
| [0.2 M]过硫酸铵 | [5 M] | 7 天 | **6.5:1** |
| [0.5 M]过硫酸铵 | [5 M] | 3 天 | **5.8:1** |
| [0.5 M]过硫酸铵 | [7 M] | 7 天 | **5.1:1** |
| [1 M]硫酸铵 | [7 M] | 7 天 | **4.2:1** |
| 无(纯蒙乃尔合金) | 不适用 | 不适用 | **1.8:1** |

[0167] 实例2:用于使用蚀刻方法由3D打印支架制备催化活性支架的一般方法:

[0168] 静态混合器支架由具有以下组成的因科内尔合金粉末打印:约61%Ni、16%Cr、8.5%Co、3.4%Al、3.4%Ti、2.6%W、1.8%Ta、1.8%Mo以及少量的Fe、C、B、Zr、Mn、Si和S。然后使静态混合器支架处于以下化学蚀刻溶液中:马布尔试剂,含[1M]硫酸铜的[4.4M]盐酸水溶液。化学蚀刻方法通过提供金属物种、具体地合金材料内的Ni、Cr和其它金属物种的非选择性表面蚀刻和氧化过程来提供具有增加的孔隙度和表面积的静态混合器支架的表面,

从而形成化学活性静态混合器支架。

[0169] 将认识到,在另外的还原/活化程序之后,为了将Ni氧化物还原为Ni[0],催化活性静态混合器支架可以用作用于加氢反应的Ni[0]型催化剂。

[0170] 实例2a通过化学蚀刻由因科内尔合金738制备的Ni基CSM

[0171] 在实例中,根据上述一般程序制备因科内尔静态混合器支架,其中静态混合器支架浸没在250mL的马布尔试剂(含[1M]硫酸铜的[4.4M]盐酸水溶液)中,向其中添加10滴纯硫酸。将混合器放置24小时,并且观察到溶液变成不透明的黑色。然后取出混合器并在水中大量洗涤。

[0172] 如SEM图像(图3)所示,未经处理的因科内尔静态混合器(图3a)与经处理的因科内尔静态混合器(图3b)之间存在明显差异。例如,因科内尔静态混合器的表面积比没有子孔隙的支架材料的表面积大至少约30%。

[0173] 当与没有子孔隙的支架材料的总质量相比时,因科内尔静态混合器的质量损失为5wt.%。

[0174] 孔隙内的一个或多个孔隙的孔隙大小为大约0.1μm。

[0175] 实例3用于使用蚀刻方法由金属泡沫支架制备催化活性支架的一般方法:

[0176] 使泡沫镍经受含有盐酸、硝酸、氯化铁或马布尔试剂的一种或多种蚀刻溶液。此方法从泡沫去除一部分镍,富集泡沫的表面,并形成催化活性静态混合器支架。

[0177] 将认识到,在活化过程之后,Ni基催化活性静态混合器支架可以用作用于催化反应(例如加氢反应中的)Ni[0]型催化剂。

[0178] 实例3a通过化学蚀刻由泡沫镍制备的Ni基CSM

[0179] 在实例中,根据以上实例3中所述的一般程序制备泡沫镍,其中将泡沫镍静态混合器浸没在30mL的30wt%氯化铁中持续1分钟。然后取出混合器并用水大量洗涤。

[0180] 如SEM图像(图4)所示,未经处理的泡沫镍静态混合器(图4a)与经处理的泡沫镍静态混合器(图4b)之间存在明显差异。例如,泡沫镍静态混合器的表面积比没有子孔隙的支架材料的表面积大至少约30%。

[0181] 当与没有子孔隙的支架材料的总质量相比时,泡沫镍静态混合器的质量损失为50wt.%。

[0182] 孔隙内的一个或多个孔隙的孔隙大小为大约0.1μm。

[0183] 实例4催化活性静态混合器支架制备方法:

[0184] 催化活性静态混合器支架根据上述一般程序制备并且针对一系列加氢反应进行测试。CSM被打印到先前著作中公开的混合器设计(参见WO 2017106916),其中外径为6mm并且长度为150mm。使用标准玻璃管长度中的水置换来计算CSM体积$V_{CSM}$和相应剩余反应器体积$V_R$。

[0185] 表2.用于以下CSM的金属负载、催化剂描述和反应体积:因科内尔合金738、蒙乃尔合金400、泡沫Ni(以及仅供比较,涂层$Ni/Al_2O_3$)

[0186]

| 支架（打印或泡沫） | 涂敷方法 | 催化金属 | 支撑物 | 编号 CSM | 金属负载（mmol） | 反应体积（mL） |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 因科内尔合金 738 | 蚀刻处理 | Ni | 无 | 4 | 308 | 13.29 |
| 蒙乃尔合金 400 | 浸出处理 | Ni | 无 | 4 | 326 | 12.32 |
| 泡沫 Ni | 蚀刻处理 | Ni | 无 | 4 | 95.1 | 15.95 |
| 不锈钢 316L | 涂层 | Ni | $\gamma$-$Al_2O_3$ | 4 | 1.81 | 12.01 |

[0187] 实例5催化剂活化：

[0188] 每组CSM在储存在空气中后使用氢气活化。活化过程减少了通过好氧钝化形成的催化失活金属氧化物。为了确定必要的条件，对CSM的小截止值进行了程序升温还原(TPR)。所述过程涉及使95％$N_2$/5％$H_2$恒定流通过炉中的催化剂，其中温度从20℃稳定升温至800℃，并记录气体混合物的导热率的下降。用于活化每个CSM的方案详见下表。

[0189] 表3：用于每组CSM的活化方案

[0190]

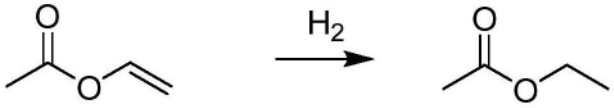
| CSM | P(巴) | T（℃） | 溶剂 | $V_L$（毫升/分钟） | 气体 | $V_{G,N}$（毫升 N/分钟） | t（小时） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 经过蚀刻的因科内尔合金 | 24 | 200 | EtOH | 0.05 | $H_2$ | 100 | 24 |
| 经过浸出的蒙乃尔合金 | 24 | 200 | EtOH | 0.05 | $H_2$ | 100 | 24 |
| 泡沫 Ni | 24 | 200 | 无 | 0 | $H_2$ | 200 | 6 |
| $Ni/Al_2O_3$ | 1 | 800 | 无 | 0 | 95% $N_2$，5% $H_2$ | 20 | 8* |

[0191] *每个CSM的还原时间。

[0192] 实例6性能评估：

[0193] 乙酸乙烯酯加氢成乙酸乙酯：

[0194] 乙酸乙烯酯加氢反应(方案1)在Mark II加氢反应器中进行，所述反应器装载有用于每个实验的活性CSM和八个空白(关于详细的反应器说明和反应方案，参见WO2017106916和Hornung等人，《有机过程研究和开展(Org.Process Res.Dev.)》2017,21,9,1311-1319)。在每次反应之前根据条件参数对CSM进行条件处理。收集多个产物馏分，从中可以确定稳态。使用$^1$H NMR光谱和GC-MS计算转化率和选择性数据。

[0195] 


[0196] 方案1.用于乙酸乙烯酯加氢成乙酸乙酯的反应方案。

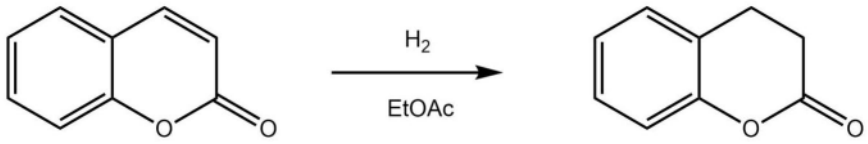
[0197] 输入变量是压力、温度、液体停留时间和H/S比。除非另有说明，否则所有反应均在p＝24巴且T＝120℃下进行，并且底物用作[0.5M]乙酸乙酯溶液。所有溶剂均从默克公司(Merck)获得。

[0198] 图5a和5b示出了经过浸出的蒙乃尔CSM和经过蚀刻的因科内尔CSM在2M乙酸乙烯酯中的转化率结果；与未经处理的因科内尔CSM和蒙乃尔CSM相比，其表现出优异的性能。在相同流速下，经处理的蒙乃尔CSM在1毫升/分钟下的转化率为95％，而未经处理的样品的转化率为30％，并且经处理的因科内尔CSM的转化率为55％，而未经处理的样品的转化率为8％。图5c示出了经过蚀刻的泡沫镍样品在0.5M乙酸乙烯酯下的转化率结果，与未经处理的样品相比，还示出了大大提高的活性。经处理的泡沫镍CSM在2毫升/分钟下的转化率为88％，而未经处理的样品的转化率为47％。这证实了创建具有高表面积以及因此的催化活

性的催化剂的化学蚀刻和浸出过程的效率。有利地，随着氢可用性(H/S)和停留时间的增加(即液体流速的降低)，经过浸出和蚀刻的CSM性能提高。

[0199] 香豆素加氢：

[0200] 还针对香豆素加氢测试了经过浸出的蒙乃尔CSM的性能(参见方案2)。

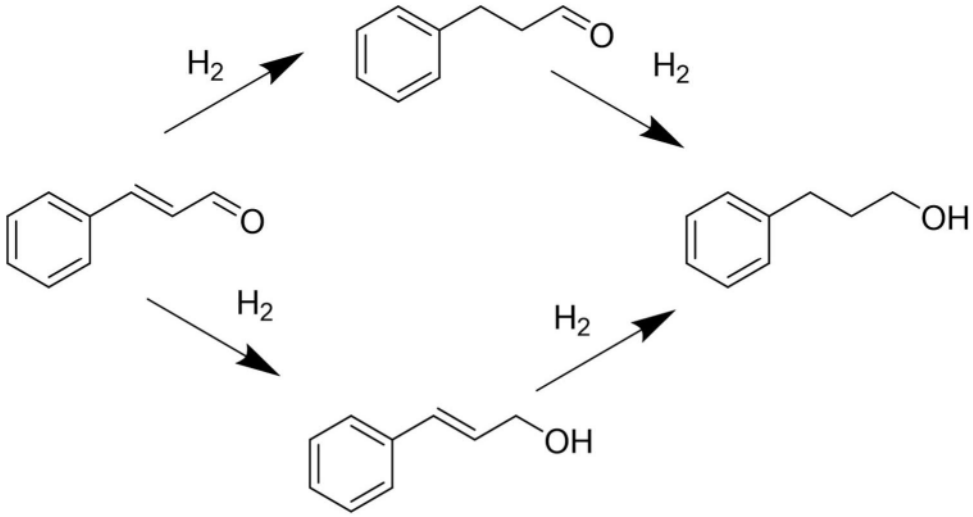
[0201] 


[0202] 方案2.用于香豆素加氢的反应方案。

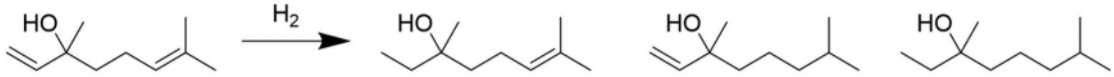
[0203] 如图6中可以看出的，经过浸出的蒙乃尔CSM表现良好，具有高转化率。正如所预期的，在较长的停留时间和较低的液体流速下，香豆素的转化率更高。

[0204] 肉桂醛、芳樟醇和2,5-二氯硝基苯的加氢：

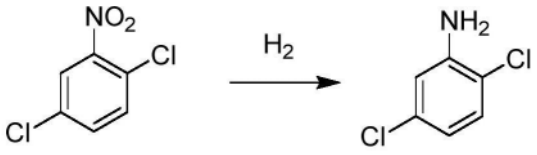
[0205] 进行另外的测试反应以比较经过浸出的蒙乃尔CSM的选择性。肉桂醛、芳樟醇和2,5-二氯硝基苯的加氢描述于以下方案3、4和5中：

[0206] 


[0207] 方案3.用于肉桂醛加氢成氢化肉桂醛、肉桂醇和3-苯基-1-丙醇的反应方案。

[0208] 


[0209] 方案4.用于芳樟醇加氢成1,2-二氢芳樟醇、6,7-二氢芳樟醇和3,7-二甲基辛-3-醇的反应方案。

[0210] 


[0211] 方案5.用于2,5-二氯硝基苯加氢成2,5-二氯苯胺的反应方案。

[0212] 在方案3和方案4的上述情况下，必须考虑对三种可能的加氢产物(两种半氢化中间物种和一种完全氢化的物种)的选择性，因为底物都具有两个可以还原的反应性部分；在肉桂醛的情况下，这些是C-C双键和羰基基团；在芳樟醇的情况下，这些是末端C-C双键和内部C-C双键。

[0213] 图7表明，经过浸出的蒙乃尔CSM主要氢化C-C双键，从而导致氢化肉桂醛中间体为

主要产物,其次是少量的完全氢化的3-苯基-1-丙醇以及其它未经鉴定的副产物。没有产生肉桂醇。

[0214] 对于芳樟醇的还原(图8),当使用经过浸出的蒙乃尔催化剂时观察到了令人惊讶的选择性。对于$Ni/Al_2O_3$以及其它测试的Ni、Pd或Ru型催化剂,未观察到对还原两个C-C双键中的任一个的强选择性,而经过浸出的蒙乃尔催化剂还原了末端C-C双键,从而产生1,2-二氢芳樟醇并且没有产生6,7-二氢芳樟醇或3,7-二甲基辛-3-醇(残留少量的未反应的起始材料)。这种对末端双键还原的100%选择性是意想不到的有利效果,并且被认为是本公开所制备的催化剂的合金类型和性质的结果,所述催化剂含有富含Ni的基质内的Cu和其它金属物种。

[0215] 图9示出了在经过浸出的蒙乃尔CSM和未经处理的蒙乃尔CSM上2,5-二氯硝基苯加氢为2,5-二氯苯胺的转化率。同样,经处理的样品表现得明显更好,其转化率为80%,而未经处理的CSM的转化率为24%。

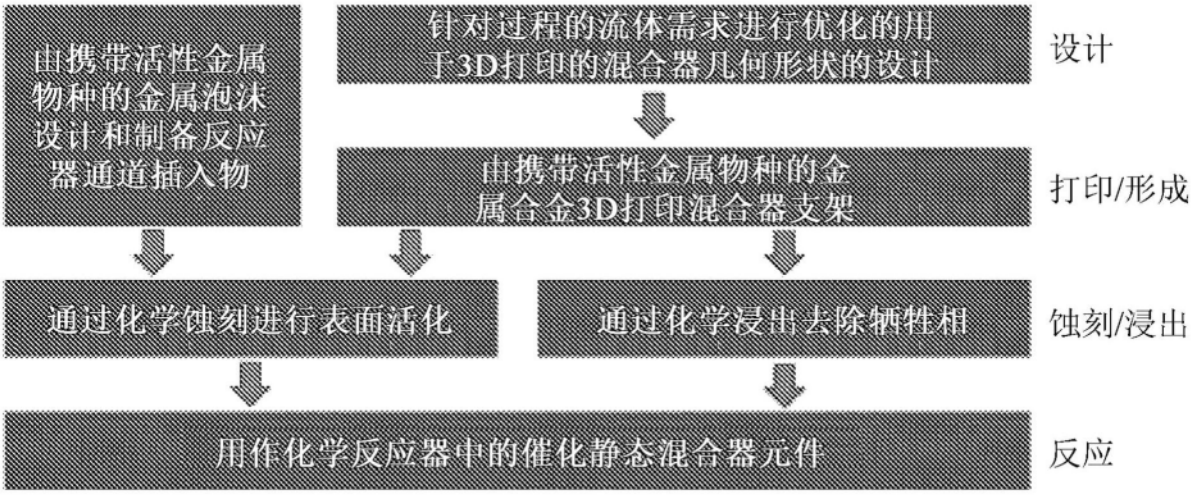

由携带活性金属物种的金属泡沫设计和制备反应器通道插入物
针对过程的流体需求进行优化的用于3D打印的混合器几何形状的设计
设计
由携带活性金属物种的金属合金3D打印混合器支架
打印/形成
通过化学蚀刻进行表面活化
通过化学浸出去除牺牲相
蚀刻/浸出
用作化学反应器中的催化静态混合器元件
反应

图1

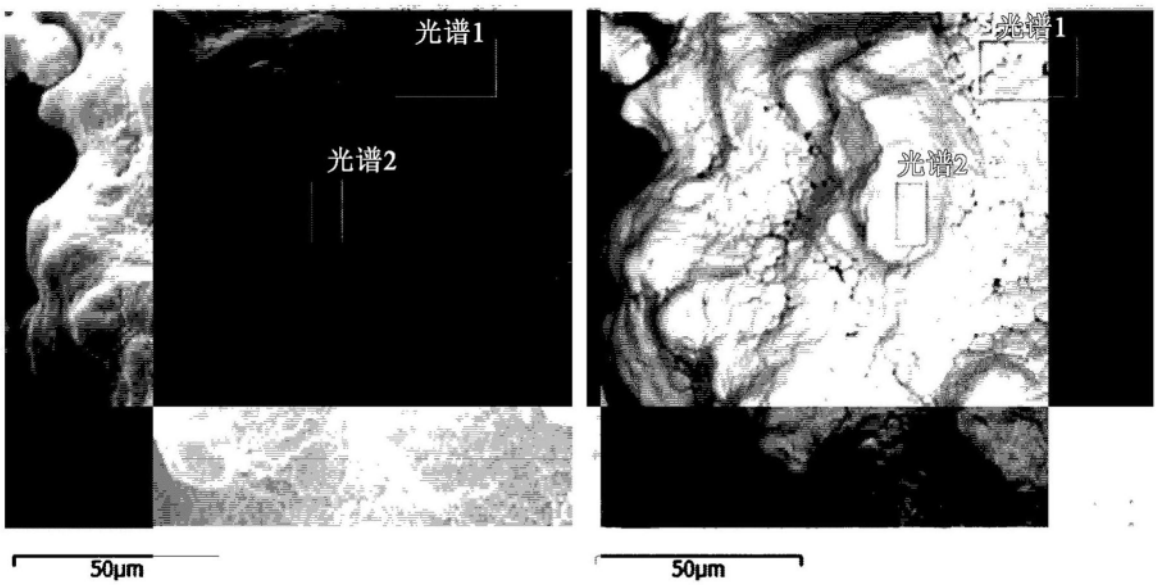

光谱1
光谱2
50μm
光谱1
光谱2
50μm

图2A

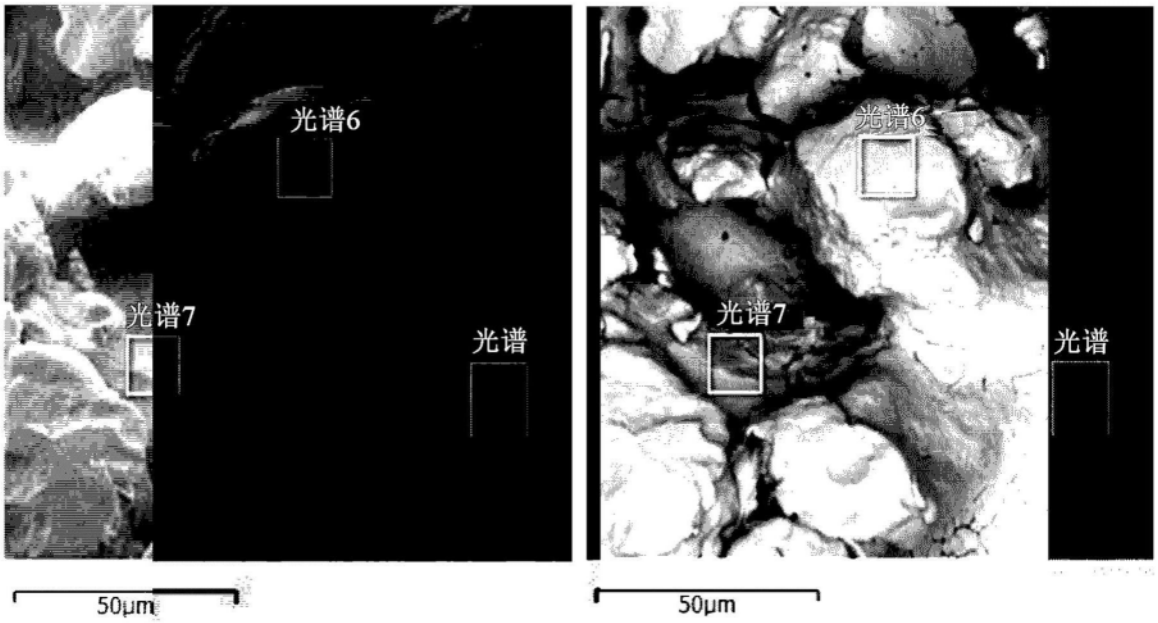

光谱6
光谱7
光谱
50μm
光谱6
光谱7
光谱
50μm

图2B

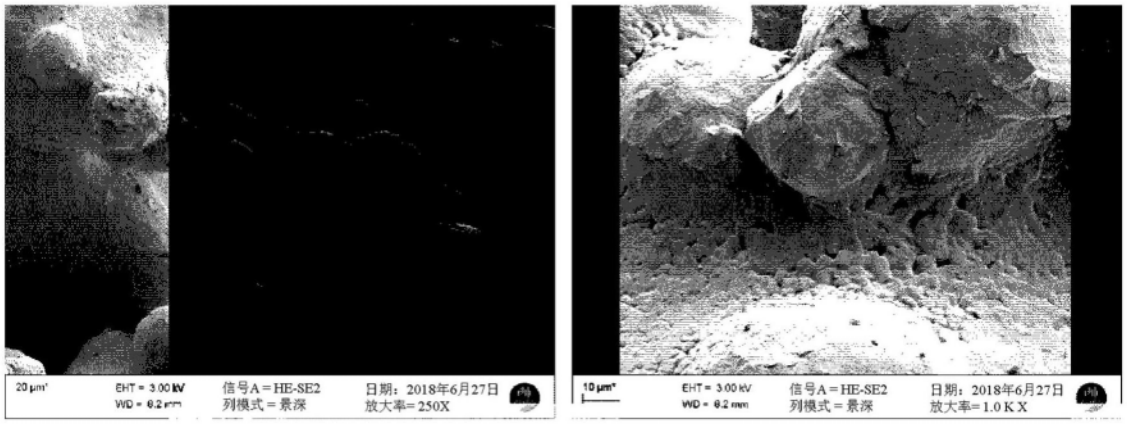

20 μm
EHT = 3.00 kV
WD = 8.2 mm
信号A = HE-SE2
列模式 = 景深
日期：2018年6月27日
放大率= 250X
10 μm
EHT = 3.00 kV
WD = 8.2 mm
信号A = HE-SE2
列模式 = 景深
日期：2018年6月27日
放大率= 1.0 K X

图3A

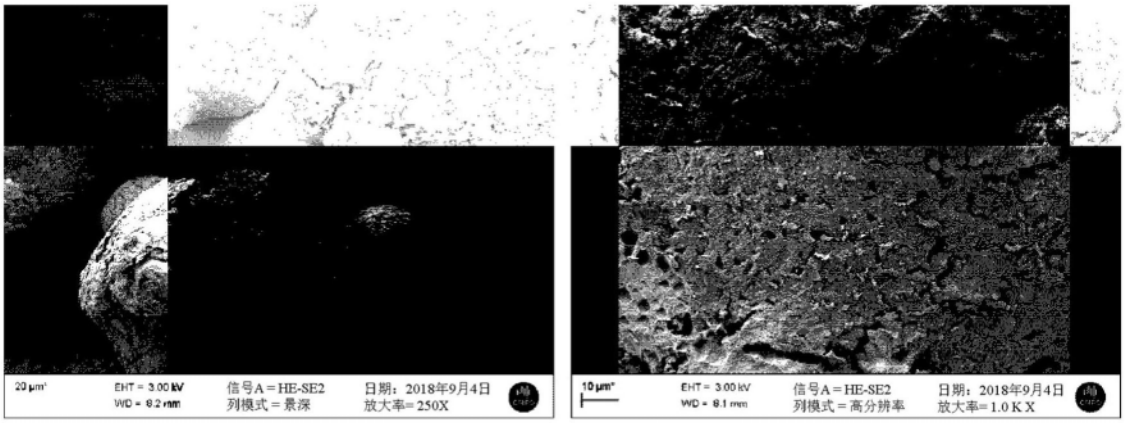

20 μm
EHT = 3.00 kV
WD = 8.2 mm
信号A = HE-SE2
列模式 = 景深
日期：2018年9月4日
放大率= 250X
10 μm
EHT = 3.00 kV
WD = 8.1 mm
信号A = HE-SE2
列模式 = 高分辨率
日期：2018年9月4日
放大率= 1.0 K X

图3B


20 μm
EHT = 3.00 kV
信号A = HE-SE2
列模式 = 景深
日期：2018年6月27日
放大率= 250X
10 μm
EHT = 3.00 kV
WD = 8.2 mm
信号A = HE-SE2
列模式 = 景深
日期：2018年6月27日
放大率= 1.0 K X

图4A

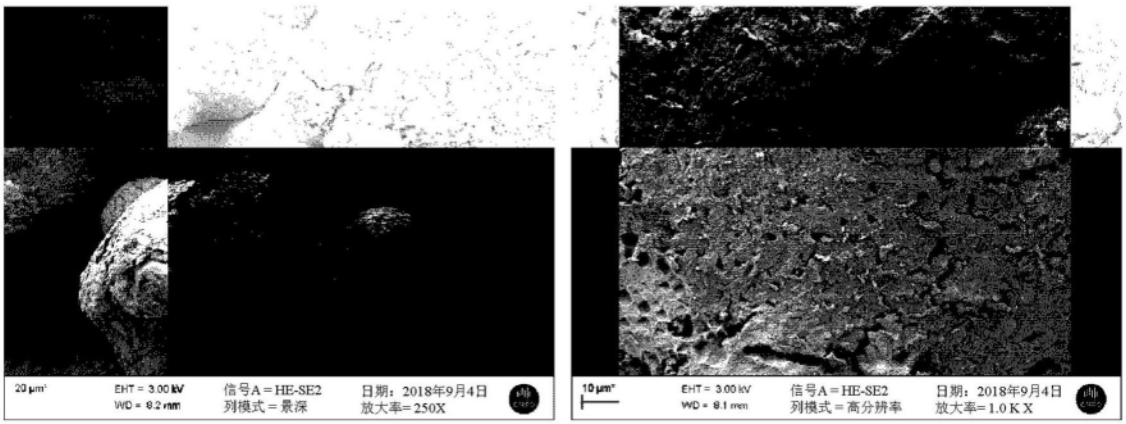

20 μm
EHT = 3.00 kV
WD = 8.2 mm
信号A = HE-SE2
列模式 = 景深
日期：2018年9月4日
放大率= 250X
10 μm
EHT = 3.00 kV
WD = 8.1 mm
信号A = HE-SE2
列模式 = 高分辨率
日期：2018年9月4日
放大率= 1.0 K X

图4B

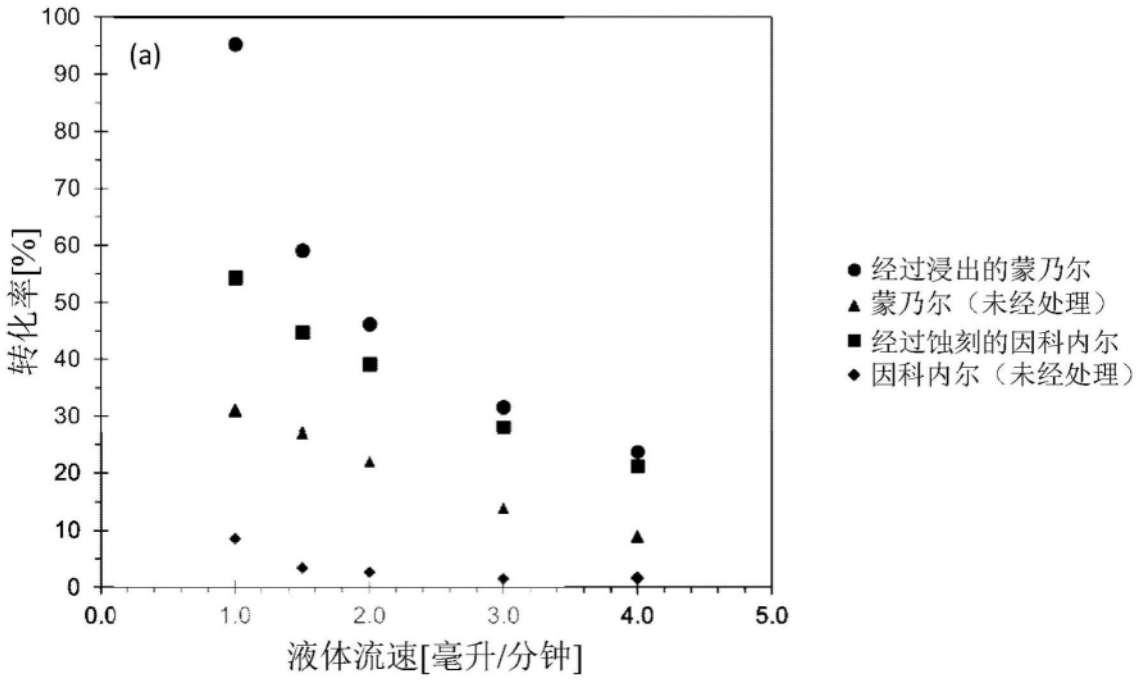

(a)
转化率[%]
液体流速[毫升/分钟]
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
经过浸出的蒙乃尔
蒙乃尔（未经处理）
经过蚀刻的因科内尔
因科内尔（未经处理）

图5A

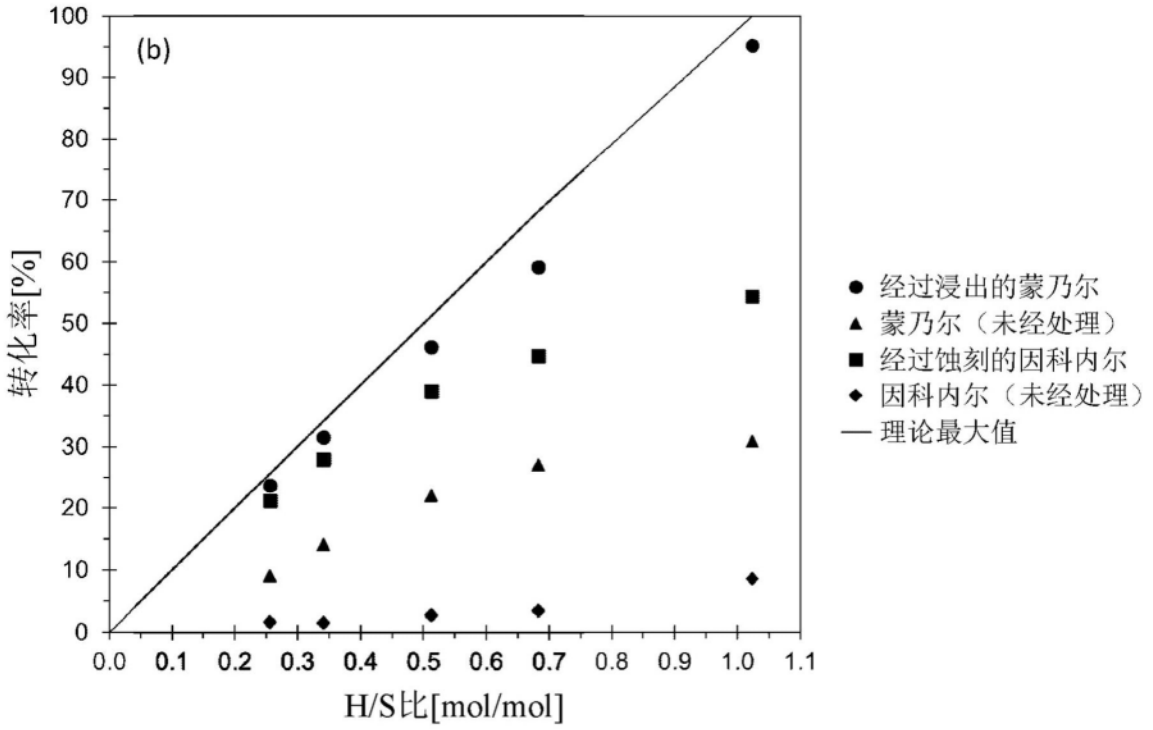

(b)
转化率[%]
H/S比[mol/mol]
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
1.1
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
经过浸出的蒙乃尔
蒙乃尔（未经处理）
经过蚀刻的因科内尔
因科内尔（未经处理）
理论最大值

图5B

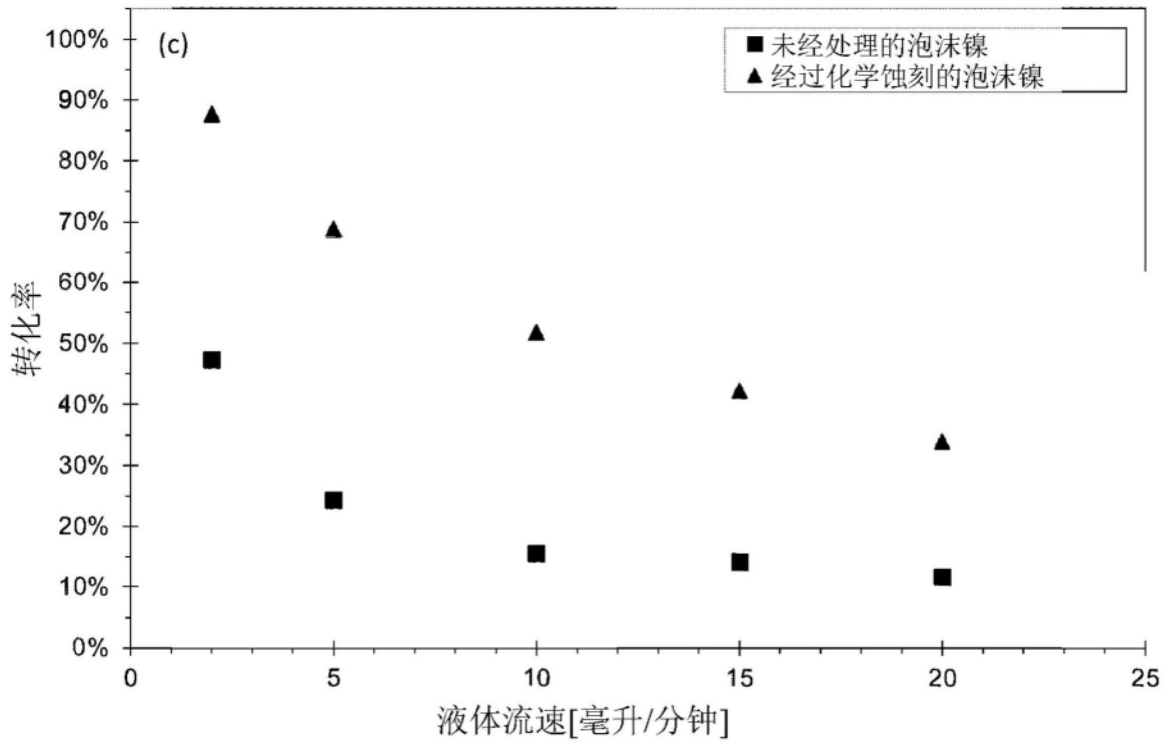

(c)
■未经处理的泡沫镍
▲经过化学蚀刻的泡沫镍
转化率
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
0
5
10
15
20
25
液体流速[毫升/分钟]

图5C

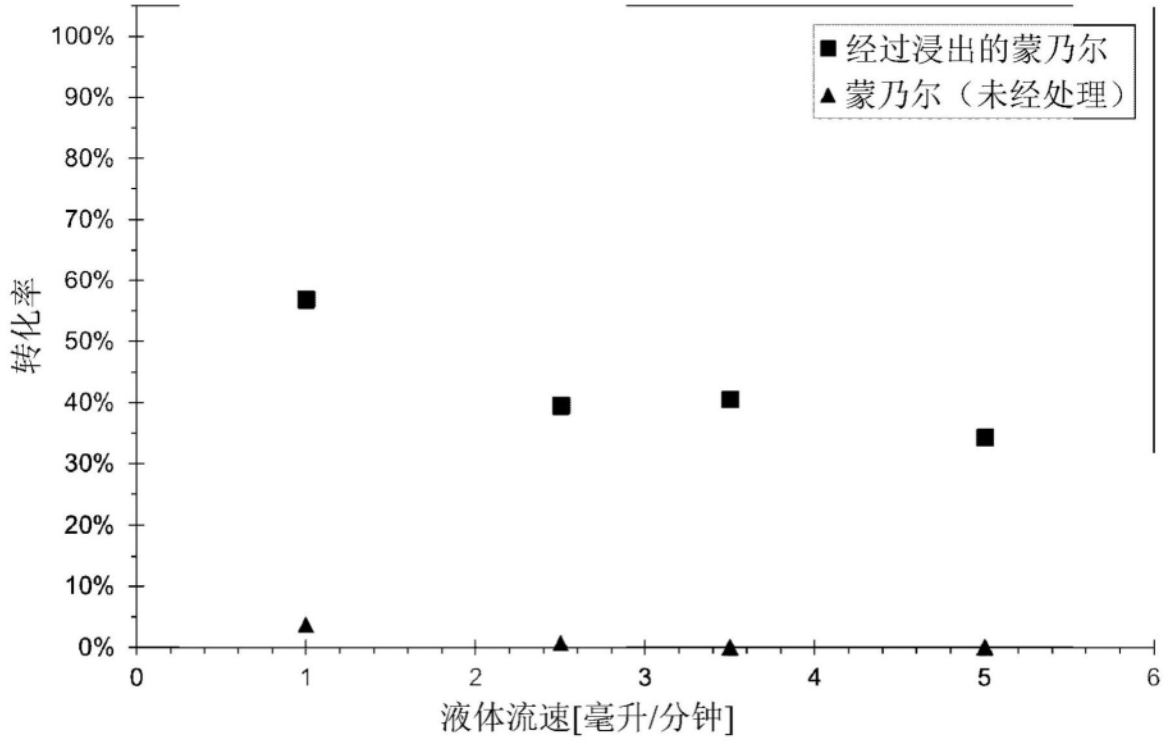

■经过浸出的蒙乃尔
▲蒙乃尔（未经处理）
转化率
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
0
1
2
3
4
5
6
液体流速[毫升/分钟]

图6

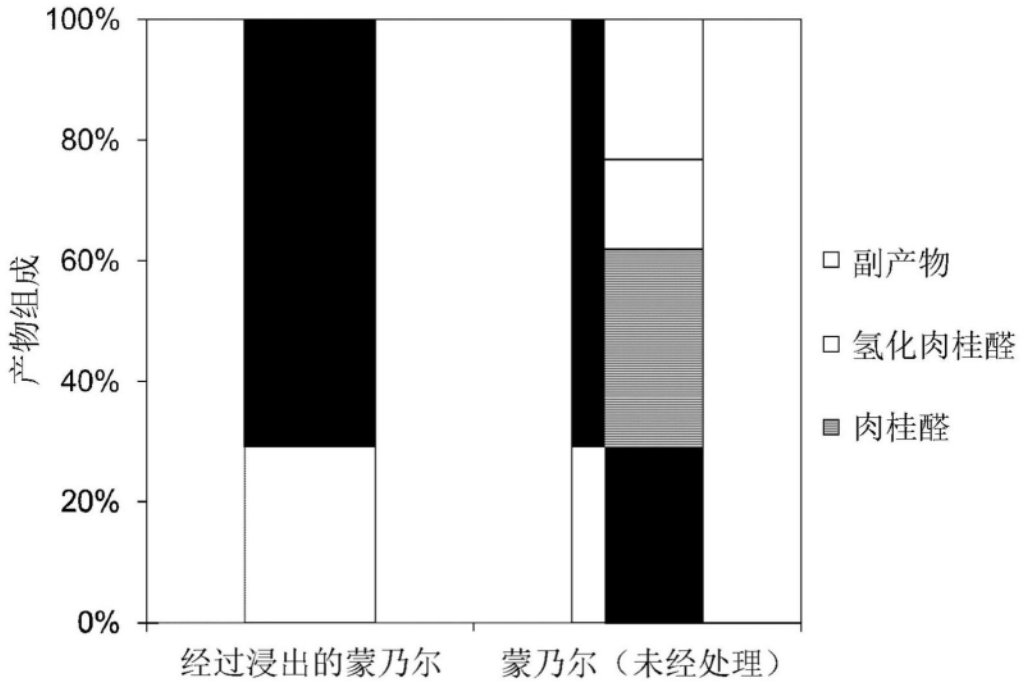

100%
80%
60%
40%
20%
0%
产物组成
经过浸出的蒙乃尔
蒙乃尔（未经处理）
副产物
氢化肉桂醛
肉桂醛

图7

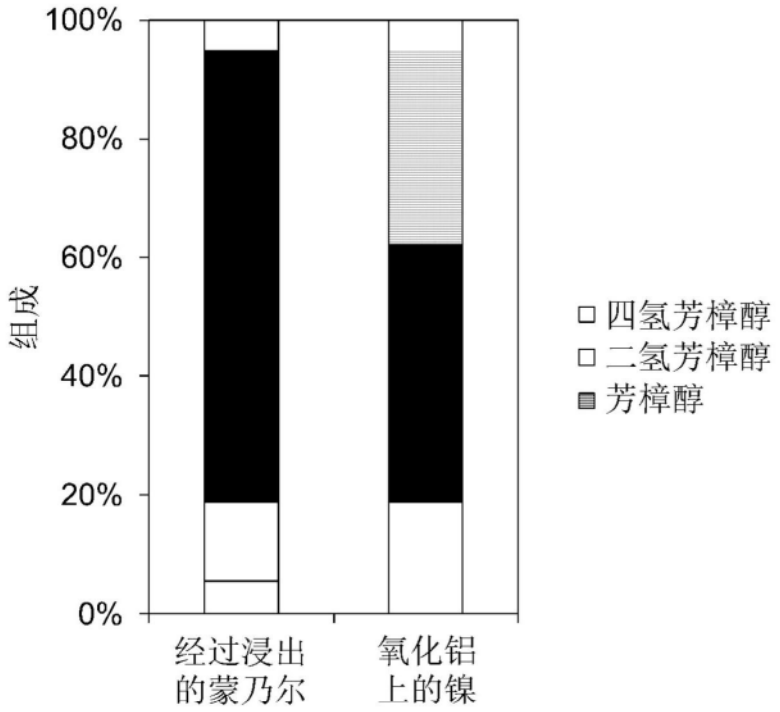

100%
80%
60%
40%
20%
0%
组成
经过浸出的蒙乃尔
氧化铝上的镍
四氢芳樟醇
二氢芳樟醇
芳樟醇

图8

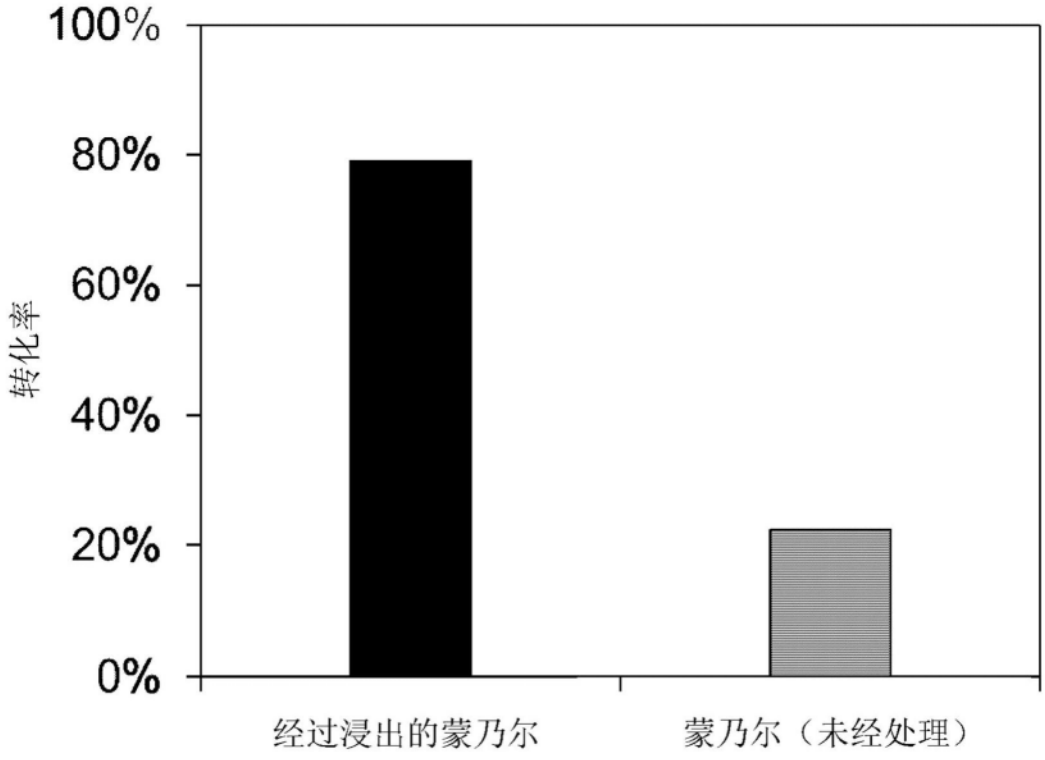



图9