



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110582351 B

(45) 授权公告日 2023.02.28

(21) 申请号 201880028371.7

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2018.05.01

B01J 23/44 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01J 23/63 (2006.01)

申请公布号 CN 110582351 A

B01J 35/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.12.17

B01J 37/02 (2006.01)

(30) 优先权数据

C07C 5/00 (2006.01)

17168887.2 2017.05.01 EP

B01J 37/08 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B01J 37/00 (2006.01)

2019.10.29

B01J 37/34 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

B01J 37/16 (2006.01)

PCT/EP2018/061068 2018.05.01

B01J 37/18 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

B01J 23/83 (2006.01)

W02018/202639 EN 2018.11.08

(56) 对比文件

(73) 专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司

CN 104136115 A, 2014.11.05

地址 荷兰海尔伦

CN 105579421 A, 2016.05.11

(72) 发明人 维尔纳·邦拉蒂 罗曼·戈伊
乔纳森·艾伦·米德洛克

US 2014106962 A1, 2014.04.17

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

WO 2016092957 A1, 2016.06.16

专利代理人 谭玲玲

CN 104136120 A, 2014.11.05

CN 1798716 A, 2006.07.05

审查员 邱翠波

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

用于氢化工艺的金属粉末催化剂

(57) 摘要

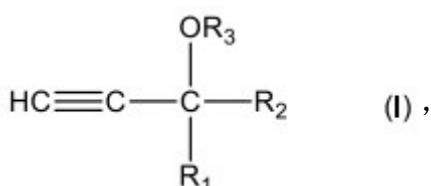
本发明涉及新型的金属粉末催化体系(催化剂)、它的制备方法以及它在氢化工艺中的用途。

1. 包含金属合金载体的粉末催化体系在采用氢选择性催化氢化包含碳-碳三键的有机起始材料中的用途, 其中所述金属合金包含

- (i) 基于所述金属合金的总重量, 45 wt%- 80 wt%的Fe, 以及
 - (ii) 基于所述金属合金的总重量, 0.5 wt%- 30 wt%的Ni, 以及
 - (iii) 基于所述金属合金的总重量, 0 wt%- 20 wt%的Co, 以及
 - (iv) 基于所述金属合金的总重量, 0 wt%- 8 wt%的Mo, 以及
 - (v) 基于所述金属合金的总重量, 0 wt%- 30 wt%的Cr, 并且

其中，所述金属合金被金属氧化物层涂覆并被Pd浸渍，
其特征在于，所述金属氧化物层包含CeO₂和ZnO，并且CeO₂:ZnO的比例为2:1至1:2。

2. 根据权利要求1所述的用途,其中所述包含碳-碳三键的有机起始材料是式(I)的化合物



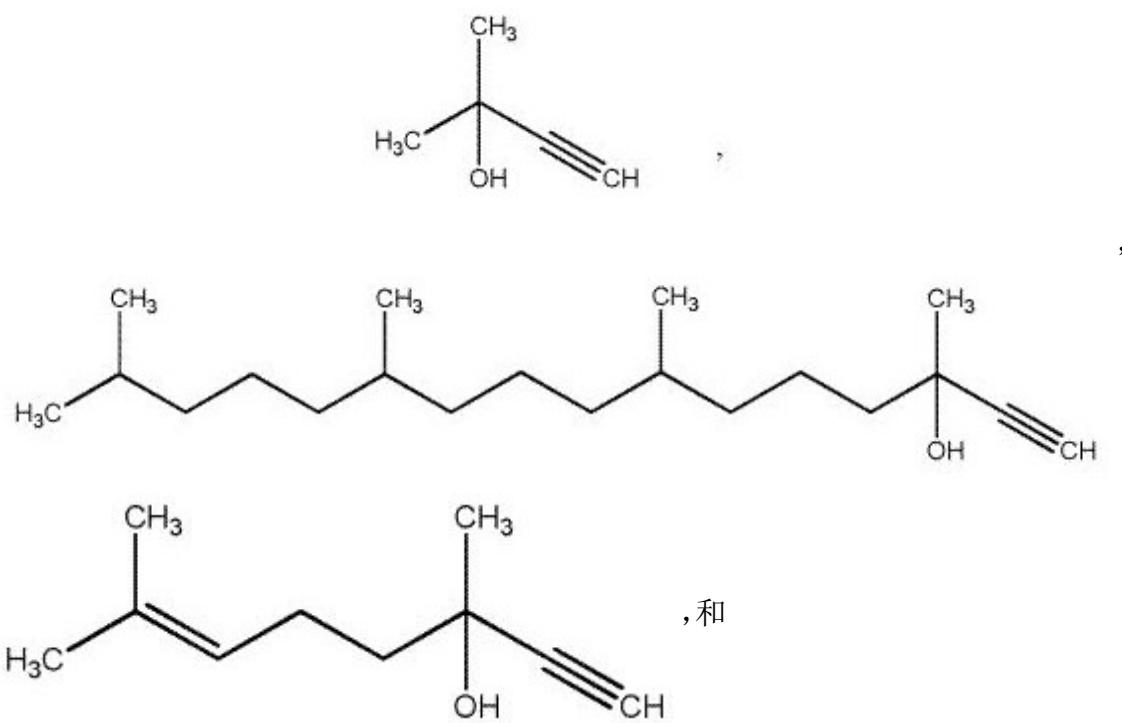
其中

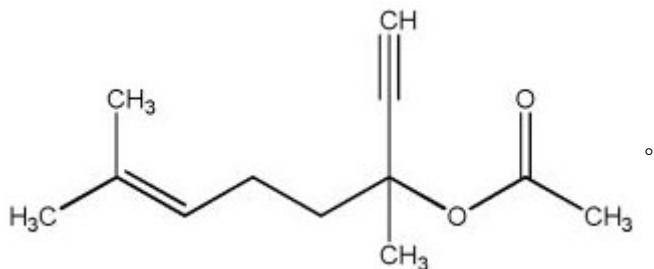
R₁是直链或支链的C₁-C₃₅烷基或直链或支链的C₅-C₃₅烯基片段,其中C链可以被取代,和

R_2 是直链或支链的 C_1-C_4 烷基,其中C链可以被取代,以及

R₂是H或-C(=O)C₁-C₄烷基。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的用途,其中所述包含碳-碳三键的有机起始材料是选自下式的化合物





4. 根据权利要求1或2所述的用途,其中以H₂气体的形式使用氢。
5. 根据权利要求1或2所述的用途,其中所述金属合金载体包含
- (i) 基于所述金属合金的总重量,45 wt%- 75 wt%的Fe,以及
 - (ii) 基于所述金属合金的总重量,15 wt%- 30 wt%的Ni,以及
 - (iii) 基于所述金属合金的总重量,5 wt%- 20 wt%的Co,以及
 - (iv) 基于所述金属合金的总重量,3 wt%- 8 wt%的Mo。
6. 根据权利要求1或2所述的用途,其中所述金属合金载体包含
- (i) 基于所述金属合金的总重量,60 wt%- 70 wt%的Fe,以及
 - (ii) 基于所述金属合金的总重量,15 wt%- 25 wt%的Ni,以及
 - (iii) 基于所述金属合金的总重量,5 wt%- 15 wt%的Co,以及
 - (iv) 基于所述金属合金的总重量,3.5 wt%- 7 wt%的Mo。
7. 根据权利要求1或2所述的用途,其中所述金属合金载体包含
- (i) 基于所述金属合金的总重量,60 wt%- 80 wt%的Fe,以及
 - (ii) 基于所述金属合金的总重量,1 wt%- 30 wt%的Cr,以及
 - (iii) 基于所述金属合金的总重量,0.5 wt%- 10 wt%的Ni。
8. 根据权利要求1或2所述的用途,其中,所述金属合金包含至少一种选自由Cu、Mn、Si、Ti、Al和Nb组成的组的其他金属。
9. 根据权利要求1或2所述的用途,其中所述金属合金包含碳。
10. 用于采用氢选择性催化氢化包含碳-碳三键的有机起始材料的包含金属合金载体的粉末状催化体系,其中,所述金属合金包含
- (i) 基于所述金属合金的总重量,45 wt %- 80 wt %的Fe,以及
 - (ii) 基于所述金属合金的总重量,0.5 wt%- 30 wt%的Ni,以及
 - (iii) 基于所述金属合金的总重量,0 wt%- 20 wt%的Co,以及
 - (iv) 基于所述金属合金的总重量,0 wt%- 8 wt%的Mo,以及
 - (iii) 基于所述金属合金的总重量,0 wt%- 30 wt%的Cr,并且其中,所述金属合金被金属氧化物层涂覆并被Pd浸渍,
- 其特征在于,所述金属氧化物层包含CeO₂和ZnO,并且CeO₂:ZnO的比例为2:1至1:2。

用于氢化工艺的金属粉末催化剂

[0001] 本发明涉及一种新型的金属粉末催化体系(催化剂)、它的制备以及它在氢化工艺中的用途。

[0002] 粉末状催化剂是众所周知的，并被用于化学反应中。这种催化剂的重要类型是Lindlar催化剂。Lindlar催化剂是一种非均相催化剂，其由沉积在碳酸钙载体上并且还用各种形式的铅处理的钯组成。这样的催化剂是如此重要，以致总是需要对其进行改进。

[0003] 本发明的目的是找到具有改善性能的粉末状催化剂。根据本发明的粉末状催化剂具有金属(或金属合金)作为载体材料，而不是具有碳酸钙载体。该金属合金被其上沉积有钯(Pd)的金属氧化物层涂覆。

[0004] 此外，根据本发明的新型催化剂不含铅(Pb)。这适用于所有粉末状催化体系，这是本专利申请的一部分。

[0005] 因此，本发明涉及一种粉末状催化体系(I)，其包含金属合金载体，所述金属合金载体包含

[0006] (i) 基于所述金属合金的总重量，45重量% (wt %) -80wt %的Fe，以及

[0007] (ii) 基于所述金属合金的总重量，0.5wt % -30wt %的Ni，以及

[0008] (iii) 基于所述金属合金的总重量，0wt % -20wt %的Co，以及

[0009] (iv) 基于所述金属合金的总重量，0wt % -8wt %的Mo，以及

[0010] (v) 基于所述金属合金的总重量，0wt % -30wt %的Cr，并且

[0011] 其中，所述金属合金被金属氧化物层涂覆并被Pd纳米粒子浸渍，

[0012] 其特征在于，所述金属氧化物层包含CeO₂。

[0013] 显然，所有百分比总和为100。

[0014] 因此，本发明涉及由以下组成的粉末状催化体系(I')：

[0015] 金属合金载体，所述金属合金载体由如下组成：

[0016] (i) 基于所述金属合金的总重量，45重量% (wt %) -80wt %的Fe，以及

[0017] (ii) 基于所述金属合金的总重量，0.5wt % -30wt %的Ni，以及

[0018] (iii) 基于所述金属合金的总重量，0wt % -20wt %的Co，以及

[0019] (iv) 基于所述金属合金的总重量，0wt % -8wt %的Mo，以及

[0020] (v) 基于所述金属合金的总重量，0wt % -30wt %的Cr，并且

[0021] 其中，所述金属合金被金属氧化物层涂覆并被Pd纳米粒子浸渍，

[0022] 其特征在于，金属氧化物层包含CeO₂。

[0023] 所述催化体系为粉末形式。

[0024] 这种新型催化剂具有许多优点：

[0025] o反应后催化剂易于回收(以及除去)。这可以通过过滤、磁化来完成。

[0026] o催化剂可以使用一次以上(可重复使用)。

[0027] o催化剂易于生产。

[0028] o催化剂易于处理。

[0029] o氢化可以在有或没有任何溶剂的情况下进行。

- [0030] o催化剂不含铅。
- [0031] o催化剂在氢化反应中显示出高选择性。
- [0032] 所用金属合金是钢型。
- [0033] 该催化体系为粉末形式。
- [0034] 用于本发明的合适的金属合金是铁/镍/钴/钼合金。此类合金被称为马氏体时效钢(maraging steel),可以从诸如Matthey SA(瑞士)和EOS GmbH(德国)的公司商业购买。这样的钢可以以Durnco或EOS Maraging Steel MS1的商标名获得。
- [0035] 适当的铁/镍/钴/钼合金包含
- [0036] (i) 基于所述金属合金的总重量,45wt%-75wt%的Fe,以及
- [0037] (ii) 基于所述金属合金的总重量,15wt%-30wt%的Ni,以及
- [0038] (iii) 基于所述金属合金的总重量,5wt%-20wt%的Co,以及
- [0039] (iv) 基于所述金属合金的总重量,3wt%-8wt%的Mo。
- [0040] 此外,适当的铁/镍/钴/钼合金由如下组成:
- [0041] (i) 基于所述金属合金的总重量,45wt%-75wt%的Fe,以及
- [0042] (ii) 基于所述金属合金的总重量,15wt%-30wt%的Ni,以及
- [0043] (iii) 基于所述金属合金的总重量,5wt%-20wt%的Co,以及
- [0044] (iv) 基于所述金属合金的总重量,3wt%-8wt%的Mo。
- [0045] 因此,本发明涉及一种粉末状催化体系(II),其是这样的粉末状催化体系(I),其中所述金属合金载体包含
- [0046] (i) 基于所述金属合金的总重量,45wt%-75wt%的Fe,以及
- [0047] (ii) 基于所述金属合金的总重量,15wt%-30wt%的Ni,以及
- [0048] (iii) 基于所述金属合金的总重量,5wt%-20wt%的Co,以及
- [0049] (iv) 基于所述金属合金的总重量,3wt%-8wt%的Mo。
- [0050] 因此,本发明涉及一种粉末状催化体系(II'),其是这样的粉末状催化体系(I),其中所述金属合金载体由如下组成
- [0051] (i) 基于所述金属合金的总重量,45重量% (wt%) -75wt%的Fe,以及
- [0052] (ii) 基于所述金属合金的总重量,15wt%-30wt%的Ni,以及
- [0053] (iii) 基于所述金属合金的总重量,5wt%-20wt%的Co,以及
- [0054] (iv) 基于所述金属合金的总重量,3wt%-8wt%的Mo。
- [0055] 优选的铁/镍/钴/钼合金包含
- [0056] (i) 基于所述金属合金的总重量,60wt%-70wt%的Fe,以及
- [0057] (ii) 基于所述金属合金的总重量,15wt%-25wt%的Ni,以及
- [0058] (iii) 基于所述金属合金的总重量,5wt%-15wt%的Co,以及
- [0059] (iv) 基于所述金属合金的总重量,3.5wt%-7wt%的Mo。
- [0060] 此外,优选的铁/镍/钴/钼合金由如下组成:
- [0061] (i) 基于所述金属合金的总重量,60wt%-70wt%的Fe,以及
- [0062] (ii) 基于所述金属合金的总重量,15wt%-25wt%的Ni,以及
- [0063] (iii) 基于所述金属合金的总重量,5wt%-15wt%的Co,以及
- [0064] (iv) 基于所述金属合金的总重量,3.5wt%-7wt%的Mo。

[0065] 因此,本发明涉及一种粉末状催化体系(III),其是这样的粉末状催化体系(I)或(II),其中所述金属合金载体包含:

[0066] (i)基于所述金属合金的总重量,60wt%-70wt%的Fe,以及

[0067] (ii)基于所述金属合金的总重量,15wt%-25wt%的Ni,以及

[0068] (iii)基于所述金属合金的总重量,5wt%-15wt%的Co,以及

[0069] (iv)基于所述金属合金的总重量,3.5wt%-7wt%的Mo。

[0070] 因此,本发明涉及一种粉末状催化体系(III'),其是这样的粉末状催化体系(I),其中所述金属合金载体由如下组成:

[0071] (i)基于所述金属合金的总重量,60wt%-70wt%的Fe,以及

[0072] (ii)基于所述金属合金的总重量,15wt%-25wt%的Ni,以及

[0073] (iii)基于所述金属合金的总重量,5wt%-15wt%的Co,以及

[0074] (iv)基于所述金属合金的总重量,3.5wt%-7wt%的Mo。

[0075] 因此,本发明涉及一种粉末状催化体系(IV),其是这样的粉末状催化体系(I)、(I')、(II)、(II')、(III)或(III'),其中所述金属合金载体是马氏体时效钢。

[0076] 另一种优选的金属合金是铁/铬/镍合金。

[0077] 适当的铁/铬/镍合金包含:

[0078] (i)基于所述金属合金的总重量,60重量% (wt%) -80wt%的Fe,以及

[0079] (ii)基于所述金属合金的总重量,1wt%-30wt%的Cr,以及

[0080] (iii)基于所述金属合金的总重量,0.5wt%-10wt%的Ni。

[0081] 更适当的铁/铬/镍合金由如下组成:

[0082] (i)基于所述金属合金的总重量,60重量% (wt%) -80wt%的Fe,以及

[0083] (ii)基于所述金属合金的总重量,1wt%-30wt%的Cr,以及

[0084] (iii)基于所述金属合金的总重量,0.5wt%-10wt%的Ni。

[0085] 因此,本发明涉及一种粉末状催化体系(V),其是这样的粉末状催化体系(I),其中所述金属合金载体包含:

[0086] (i)基于所述金属合金的总重量,60重量% (wt%) -80wt%的Fe,以及

[0087] (ii)基于所述金属合金的总重量,1wt%-30wt%的Cr,以及

[0088] (iv)基于所述金属合金的总重量,0.5wt%-10wt%的Ni。

[0089] 因此,本发明涉及一种粉末状催化体系(V'),其是这样的粉末状催化体系(I),其中所述金属合金载体由如下组成:

[0090] (i)基于所述金属合金的总重量,60重量% (wt%) -80wt%的Fe,以及

[0091] (ii)基于所述金属合金的总重量,1wt%-30wt%的Cr,以及

[0092] (iv)基于所述金属合金的总重量,0.5wt%-10wt%的Ni。

[0093] 适当且优选的铁/铬/镍合金类型是不锈钢。

[0094] 已知三种主要类型的不锈钢。这些物质按其晶体结构分类:奥氏体、铁素体和马氏体。

[0095] 最重要的类型(占不锈钢产量的70%以上)是奥氏体钢。奥氏体钢以奥氏体为主要相。这些合金通常包含基于所述金属合金的总重量18wt%-20wt%的铬和基于所述金属合金的总重量8wt%-10wt%的镍。铁素体钢以铁素体为主要相。这些钢包含铁和基于所述合

金的总重量约17wt%的铬。马氏体钢具有特征性的斜方马氏体显微组织。马氏体钢是低碳钢。

[0096] 优选的不锈钢包含：

[0097] (i) 基于所述金属合金的总重量,60wt%-80wt%的Fe,以及

[0098] (ii) 基于所述金属合金的总重量,12wt%-25wt%的Cr,以及

[0099] (iii) 基于所述金属合金的总重量,1wt%-8wt%的Ni,以及

[0100] (iv) 基于所述金属合金的总重量,1wt%-8wt%的Cu。

[0101] 另一优选的不锈钢由如下组成：

[0102] (i) 基于所述金属合金的总重量,60wt%-80wt%的Fe,以及

[0103] (ii) 基于所述金属合金的总重量,12wt%-25wt%的Cr,以及

[0104] (iii) 基于所述金属合金的总重量,1wt%-8wt%的Ni,以及

[0105] (iv) 基于所述金属合金的总重量,1wt%-8wt%的Cu。

[0106] 因此,本发明涉及一种粉末状催化体系(VI),其是这样的粉末状催化体系(I)或(V),其中所述金属合金载体是包含如下的不锈钢：

[0107] (i) 基于所述金属合金的总重量,60wt%-80wt%的Fe,以及

[0108] (ii) 基于所述金属合金的总重量,12wt%-25wt%的Cr,以及

[0109] (iii) 基于所述金属合金的总重量,1wt%-8wt%的Ni,以及

[0110] (iv) 基于所述金属合金的总重量,1wt%-8wt%的Cu。

[0111] 因此,本发明涉及一种粉末状催化体系(VI'),其是这样的粉末状催化体系(I)或(V),其中所述金属合金载体是由如下组成的不锈钢：

[0112] (i) 基于所述金属合金的总重量,60wt%-80wt%的Fe,以及

[0113] (ii) 基于所述金属合金的总重量,12wt%-25wt%的Cr,以及

[0114] (iii) 基于所述金属合金的总重量,1wt%-8wt%的Ni,以及

[0115] (iv) 基于所述金属合金的总重量,1wt%-8wt%的Cu。

[0116] 不锈钢可从许多生产商和经销商处购得。可以从Sverdrup Hanssen,Nichelcrom Acciai Inox S.p.A或EOS GmbH等公司购买。合适的产品是来自EOS GmbH(德国)的EOS StainlessSteelGP1®。

[0117] 金属合金可以包含其他金属,例如Cu、Mn、Si、Ti、Al和/或Nb。

[0118] 此外,所述金属合金还包含碳。

[0119] 因此,本发明还涉及一种粉末状催化体系(VII),其为这样的催化体系(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)或(VI),其中所述金属合金包含至少一种选自由铜(Cu)、锰(Mn)、硅(Si)、钛(Ti)、铝(Al)和铌(Nb)组成的组的其它金属。

[0120] 因此,本发明还涉及一种粉末状催化体系(VIII),其为这样的催化体系(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)或(VII),其中金属合金包含碳。

[0121] 本发明实施方式的金属氧化物层(包含CeO₂),涂覆有金属合金,它是非酸性的(优选碱性或两性的)。合适的非酸性金属氧化物层也可以包含至少一种其他金属氧化物,其中所述金属选自Zn、Cr、Mn、Mg、Cu和Al。

[0122] 金属合金优选地被金属氧化物层(CeO₂) (0.5-3.5μm厚度) 和可选地至少一种其他金属氧化物的薄层涂覆,其中所述金属选自Zn、Cr、Mn、Mg、Cu和Al。

[0123] 因此,本发明还涉及一种粉末状催化体系(IX),其为这样的粉末状催化体系(I)、(I')、(II)、(II')、(III)、(III')、(IV)、(V)、(V')、(VI)、(VI')、(VII)或(VIII),其中所述金属合金被CeO₂和可选地至少一种其他金属(Cr、Mn、Mg、Cu和/或Al)氧化物的薄层涂覆。

[0124] 因此,本发明还涉及一种粉末状催化体系(IX'),其是这样的粉末状催化体系(IX),其中金属氧化物层(CeO₂)的厚度为0.5-3.5μm。

[0125] 金属合金的涂覆是通过公知的方法完成的,例如浸涂。

[0126] 通常,基于催化剂的总重量,本发明的催化体系(催化剂)包含0.1重量%至50重量%之间,优选0.1重量%至30重量%之间,更优选0.5重量%和5重量%之间,最优选0.5重量%和2重量%之间的CeO₂。

[0127] 因此,本发明还涉及一种粉末状催化体系(X),其是这样的粉末状催化体系(I)、(I')、(II)、(II')、(III)、(III')、(IV)、(V)、(V')、(VI)、(VI')、(VII)、(VIII)、(IX)或(IX'),其中基于催化体系的总重量,催化剂包含0.1重量%至50重量%的CeO₂(优选地0.1重量%至30重量%,更优选地在0.5重量%至10重量%之间,最优选在0.5重量%至2重量%之间)。

[0128] 在本发明的优选实施方式中,非酸性金属氧化物层包含CeO₂和至少一种其他金属氧化物,其中金属选自Zn、Cr、Mn、Mg、Cu和Al。在本发明的一个更优选的实施方式中,非酸性金属氧化物层包含CeO₂和Al₂O₃。在本发明的另一个更优选的实施方式中,非酸性金属氧化物层包含CeO₂和ZnO。

[0129] 因此,本发明还涉及一种粉末状催化体系(XI),其为这样的粉末状催化体系(I)、(I')、(II)、(II')、(III)、(III')、(IV)、(V)、(V')、(VI)、(VI')、(VII)、(VIII)、(IX)、(IX')或(X),其中非酸性金属氧化物层包含CeO₂和Al₂O₃。

[0130] 因此,本发明还涉及一种粉末状催化体系(XII),其为这样的粉末状催化体系(I)、(I')、(II)、(II')、(III)、(III')、(IV)、(V)、(V')、(VI)、(VI')、(VII)、(VIII)、(IX)、(IX')或(X),其中非酸性金属氧化物层包含CeO₂和ZnO。

[0131] 当使用CeO₂和Al₂O₃的混合物时,优选的是CeO₂:Al₂O₃的比例为2:1至1:2(优选1:1)。

[0132] 当使用CeO₂和ZnO的混合物时,优选的是CeO₂:ZnO的比例优选为2:1至1:2(优选1:1)。

[0133] 当使用金属氧化物的混合物时,基于催化体系的总重量,金属氧化物的总含量将不超过50重量%。

[0134] 因此,本发明还涉及一种粉末状催化体系(XI'),其是这样的粉末状催化体系(XI),其中CeO₂:Al₂O₃的比例为2:1至1:2(优选1:1)。

[0135] 因此,本发明还涉及一种粉末状催化体系(XI''),其是这样的粉末状催化体系(XI)或(XI'),其中基于催化体系的总重量,所述催化剂包含0.1重量%至50重量%(优选在0.1wt%至30wt%之间,更优选在0.5wt%至10wt%之间,最优选在0.5wt%至2wt%之间)的金属氧化物。

[0136] 因此,本发明还涉及一种粉末状催化体系(XII''),其为这样的粉末状催化体系(XII),其中CeO₂:ZnO的比例为2:1至1:2(优选1:1)。

[0137] 因此,本发明还涉及一种粉末状催化体系(XII''),其是粉末状催化体系(XII)或

(XII')，其中基于催化体系的总重量，所述催化剂包含0.1重量%至50重量% (优选在0.1wt%至30wt%之间，更优选在0.5wt%至10wt%之间，最优选在0.5wt%至2wt%之间) 的金属氧化物。

[0138] 经涂覆的金属合金然后被Pd纳米粒子浸渍。纳米粒子是通过通常已知的方法合成的，即使用PdCl₂作为前体，然后用氢来还原。也可以使用这样的方法，其中通过包括超声处理步骤的方法，使金属合金被Pd-纳米粒子浸渍。超声处理是施加声能以搅动样品中的颗粒的行为。通常使用超声频率(>20kHz)，结果该过程也被称为超声或超级-声处理。

[0139] 通常使用超声波浴或超声波探头来进行应用。

[0140] 所述方法通常包括(并且优选)以下步骤：

[0141] (a) 制备Pd盐水溶液，可选地加入聚乙二醇，

[0142] (b) 加热步骤(a)的溶液并使溶液经受声处理，

[0143] (c) 将还原剂，优选甲酸盐溶液，加入到Pd溶液中，

[0144] (d) 添加金属氧化物粉末，

[0145] (e) 将步骤(d)中获得的悬浮液进行过滤并干燥

[0146] 以下，更详细地讨论了涉及声处理步骤的方法步骤。

[0147] 步骤(a)

[0148] 将Pd盐溶于水(或水性溶剂，这意味着将水与至少一种其他溶剂混合)。可以使用任何通常已知使用的Pd盐。合适的盐是PdCl₂或Na₂PdCl₄。它可以是一种Pd盐，也可以是两种或更多种Pd盐的混合物。此外，向溶液中添加至少一种表面活性剂是有利的。合适的是聚乙二醇(PEG)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或葡糖酰胺。

[0149] 步骤(b)

[0150] 通常将步骤(a)的溶液加热至高温。通常不加热至溶剂(或所用溶剂混合物)的沸点那样的较高温度。通常将其加热到30-80°C之间的温度。通常在30-50kHz的频率下进行超声处理。超声处理步骤的持续时间通常至少为10分钟，最好超过20分钟(合适的优选范围是30-120分钟)。超声处理步骤的持续时间的最大长度并不关键。可以通过使用超声波浴或浸没探针来进行超声处理步骤。甚至两种方法都可以结合使用。

[0151] 步骤(c)

[0152] 向步骤(b)的溶液中添加还原剂。通常，还原剂是甲酸钠溶液。但也可以使用其他甲酸盐(或甲酸盐的混合物)。任选地(代替或补充地)，也可以添加H₂气体、L-抗坏血酸和/或甲酸。

[0153] 步骤(d)

[0154] 向步骤(c)的溶液中加入金属氧化物粉末(或金属氧化物粉末的混合物)。通常搅拌反应混合物。

[0155] 步骤(e)

[0156] 最后，过滤步骤(d)的悬浮液，通常洗涤并干燥所获得的掺杂的金属氧化物粉末。

[0157] 通常，在非酸性金属氧化物层上的Pd纳米粒子的平均粒径在0.5至20nm之间，优选在2至15nm之间，更优选在5至12nm之间。(平均粒径可以通过电子显微镜方法测量)。

[0158] 因此，本发明还涉及一种粉末状催化体系(XIII)，其为这样的粉末状催化体系(I)、(I')、(II)、(II')、(III)、(III')、(IV)、(V)、(V')、(VI)、(VI')、(VII)、(VIII)、(IX)、

(IX')、(X)、(XI)、(XI')、(XI'')、(XII)、(XII')或(XII'')，其中Pd纳米粒子的平均粒径在0.5到20nm之间(优选2到15nm之间,更优选5到12nm之间)。

[0159] 基于催化剂的总重量,根据本发明的催化剂包含0.001重量%至5重量%,优选0.01重量%至2重量%,更优选0.05重量%至1重量%的Pd纳米粒子。

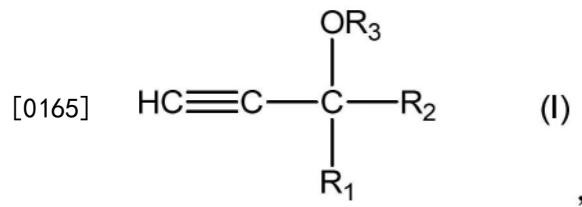
[0160] 因此,本发明还涉及一种粉末状催化体系(XIV),其是这样的粉末状催化体系(I)、(I')、(II)、(II')、(III)、(III')、(IV)、(V)、(V')、(VI)、(VI')、(VII)、(VIII)、(IX)、(IX')、(X)、(XI)、(XI')、(XII)、(XII')或(XIII),其中基于催化剂的总重量,所述催化剂包含0.001重量%至5重量%(优选0.01重量%至2重量%,更优选0.05重量%至1重量%)的Pd纳米粒子。

[0161] 催化剂通常在使用前被活化。通过使用众所周知的方法进行活化,例如在H₂下进行热活化。

[0162] 本发明的催化剂被用于有机起始材料,特别是包含碳-碳三键的有机起始材料,更特别是炔醇化合物的选择性催化氢化。

[0163] 因此,本发明还涉及一种粉末状催化体系(催化剂)(I)、(I')、(II)、(II')、(III)、(III')、(IV)、(V)、(V')、(VI)、(VI')、(VII)、(VIII)、(IX)、(IX')、(X)、(XI)、(XI')、(XI'')、(XII)、(XII')、(XII'')、(XIII)或(XIV)在有机起始材料,特别是包含碳-碳三键的有机起始材料,更特别是炔醇化合物的选择性催化氢化中的用途。

[0164] 优选地,本发明涉及在催化剂(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI)、(XI')、(XI'')、(XII)、(XII')、(XII'')、(XIII)或(XIV)的存在下使如下式(I)的化合物与氢反应的方法



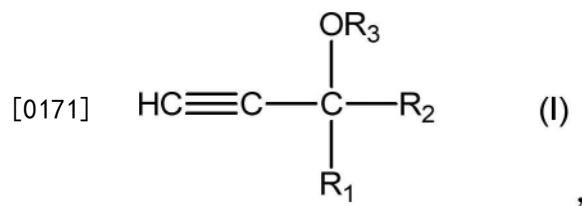
[0166] 其中

[0167] R₁是直链或支链的C₁-C₃₅烷基或直链或支链的C₅-C₃₅烯基片段,其中C链可以被取代,和

[0168] R₂是直链或支链的C₁-C₄烷基,其中C链可以被取代,

[0169] R₃为H或-C(CO)C₁-C₄烷基。

[0170] 因此,本发明涉及在催化剂(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI)、(XI')、(XI'')、(XII)、(XII')、(XII'')、(XIII)或(XIV)的存在下使如下式(I)的化合物与氢反应的方法(P)



[0172] 其中

[0173] R₁是直链或支链的C₁-C₃₅烷基或直链或支链的C₅-C₃₅烯基片段,其中C链可以被取

代,和

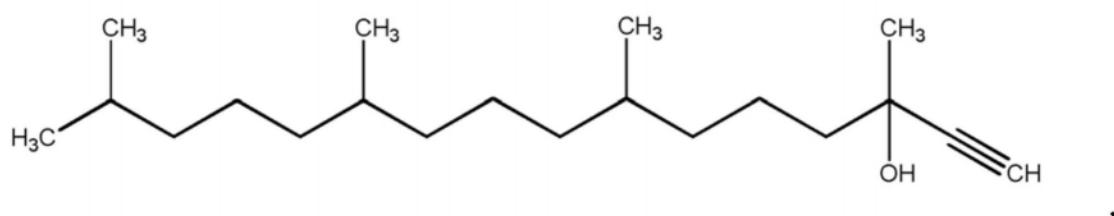
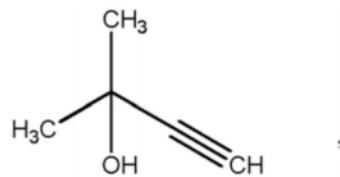
[0174] R_2 是直链或支链的C₁-C₄烷基,其中C链可以被取代,

[0175] R_3 为H或-C(CO)C₁-C₄烷基。

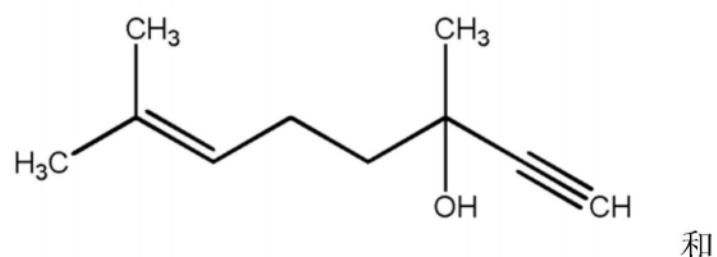
[0176] 氢通常以H₂气体的形式使用。

[0177] 因此,本发明涉及方法(P1),其为这样的方法(P),其中氢通常以H₂气体的形式使用。

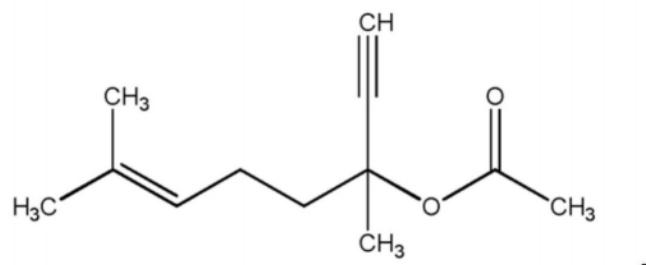
[0178] 优选的式(I)化合物如下:



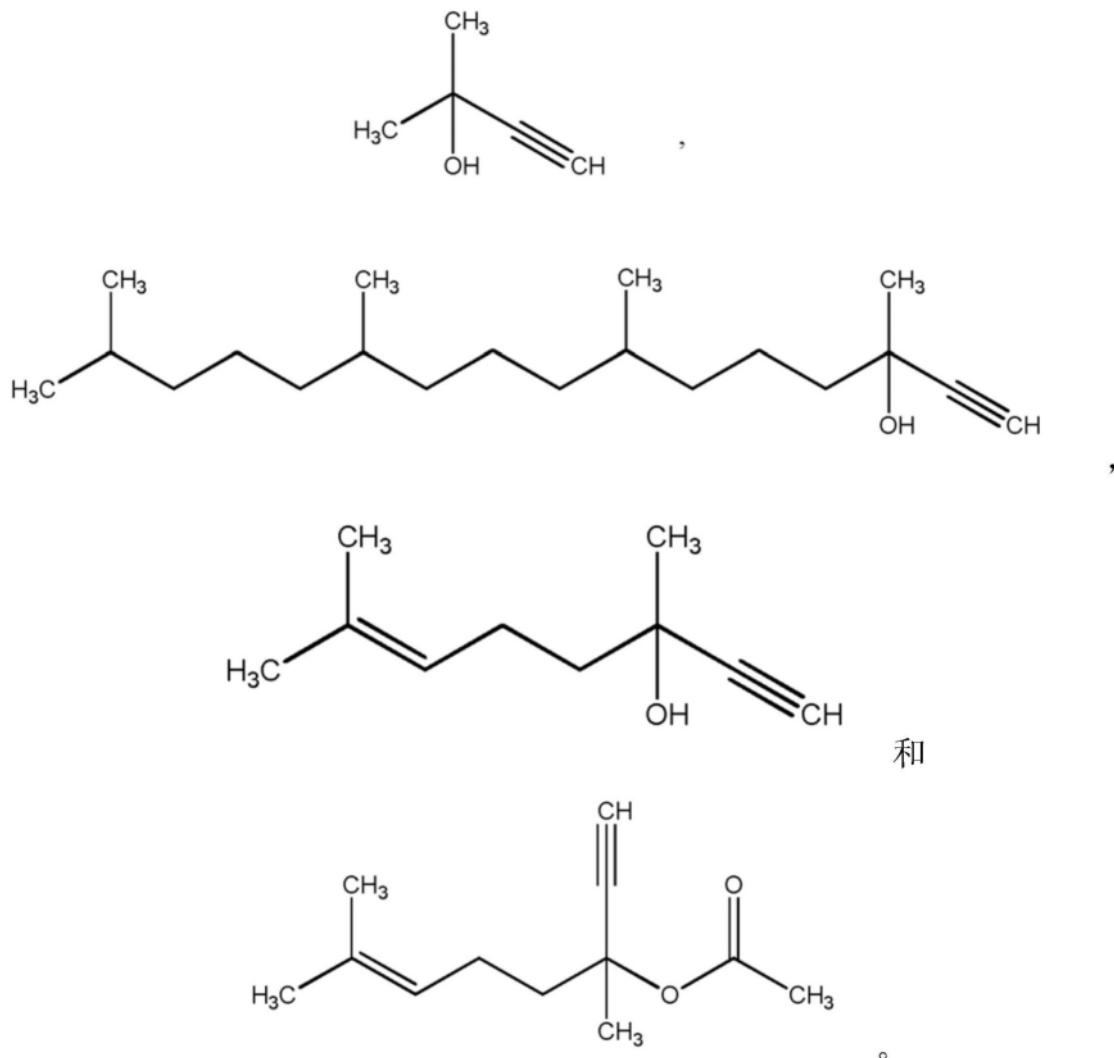
[0179]



和



[0180] 因此,本发明涉及方法(P2),其是这样的方法(P)或(P1),其中,以下化合物被选择性氢化



[0182] 下列实施例用于说明本发明。如果没有另外说明，所有百分比均与重量有关，温度以摄氏度为单位。

实施例

[0183] 实施例1:金属粉末催化剂的制备

[0184] 将EOS MaragingSteel MS1在空气中于450℃加热3小时。为了制备初级溶液，向烧杯中加入 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (508mmol) 和700mL水。搅拌混合物直到盐完全溶解。将该溶液加热至90℃，并将 ZnO (508mmol) 缓慢加入该溶液中。在90℃下保持搅拌并滴加65%硝酸，直到所有 ZnO 完全溶解 (最终 $\text{C}_{\text{HNO}_3} = 1\text{M}$)。之后，将溶液冷却至室温，并通过0.45μm的膜过滤器过滤。 ZnO/CeO_2 的沉积是通过如下进行的：将热处理的MS1粉末 (10.0g) 添加到25mL的前体溶液。将该混合物在室温下搅拌15分钟。之后，将悬浮液通过0.45μm膜滤器过滤，并在40℃的真空下干燥2h，然后在450℃的温度下煅烧1h。重复该过程，直到沉积了所需数量的初级层。

[0185] 将四氯钯酸钠 (sodium tetrachloropalladate) (II) (0.48mmol) 溶解在133mL的密理博水中，并加入PEG-MS40 (3.2mmol)。将该溶液加热至60℃，并在该温度下开始超声处理。添加新鲜制备的甲酸钠溶液 (16mM, 67mL)。在该温度下将溶液再超声处理60分钟，然后冷却至室温，接着添加经涂覆的MS1 (10.0g)。将悬浮液在室温下搅拌60分钟，然后通过0.45

μm的膜滤器过滤。残余物用水洗涤，并在40℃下真空干燥2小时。在H₂-Ar气流(1:9; 总流速-450ml/min)下，将催化剂在150-350℃下进行温度处理4h的(温度梯度-10°/min)。

[0186] 氢化实例

[0187] 烷烃到烯烃的选择性半氢化

[0188] 将40.0g 2-甲基-3-丁炔-2-醇(MBY)和所需量的金属粉末催化剂添加到125mL高压釜反应器中。通过加热/冷却夹套维持氢化反应期间的等温条件(338K)。反应器装有气体夹带搅拌器。用氮气吹扫后，用氢气吹扫反应器并将其加热至所需温度。在实验过程中，通过从外部储罐供应氢气来维持反应器中的压力(3.0bar)。以1000rpm搅拌反应混合物。从最低95%的MBY转化率开始定期从反应器中取出液体样品(200μL)，并通过气相色谱法(HP 6890series, GC-system)对其进行分析。选择性被报道为，与所有反应产物相比，所需半氢化产物(2-甲基-3-丁烯-2-醇(MBE))的量。

[0189] 表1a和1b: 不同氧化物层、Pd来源、Pd量和Pd还原的测试结果

[0190] 根据上述实施例中描述的方法制备了催化剂，并按照制备程序中所述将其热活化

[0191] 反应条件: 500mg催化剂, 40.0MBY, 1000rpm, 3.0bar H₂, 65℃。

[0192] Exp.1是使用现有技术中已知的氧化物层的比较例。

[0193] 表1a:

	Exp	氧化物层 & 层 #	Pd-源 (负载 wt%)	Pd-还原过程
[0194]	1	Al ₂ O ₃ /ZnO (3)	PdCl ₂ (0.50)	H ₂ 鼓泡 (25°C)
	2	CeO ₂ /ZnO (3)	Na ₂ PdCl ₄ (0.50)	H ₂ 鼓泡(25°C)
	3	CeO ₂ /ZnO (5)	Na ₂ PdCl ₄ (0.35)	HCOONa, PEG, 超声 (60°C)

[0195] 表1b:

	Exp	转化率 (%)	时间 (min)	选择性 (%)	活性 (mmol/g _{Pd})
[0196]	1	99.9	195	95.1	247.1
	2	99.7	125	96.0	315.8
	3	99.7	107	97.0	535.5

[0197] 可以看出，新的金属氧化物粉末显示出改善的活性以及改善的选择性。

[0198] 表2: 在变化的CeO₂/ZnO金属氧化物层厚度和Pd量(在60℃下采用HCOONa/超声处理/PEG还原的Na₂PdCl₄)下的测试结果，

[0199] 根据上述实施例中描述的方法制备催化剂，并按照制备程序中所述将其热活化

[0200] 反应条件:500mg催化剂,40.0MBY,1000rpm,3.0bar H₂、65℃。

Exp	金 属 氧 化 物 层 #	Pd- 负 载 (wt%)	转化率 (%)	时 间 (min)	选 择 性 (%)	活 性 (mmol/sg _{Pd})
[0201]	4	3	0.20	99.7	119	96.64
	5	3	0.35	99.6	92	96.66
	6	3	0.50	99.7	134	96.33
	7	5	0.20	99.6	120	96.70
	8	5	0.35	99.7	112	96.84
	9	5	0.50	99.6	105	96.28
	10	8	0.20	99.7	151	96.73
	11	8	0.35	99.7	171	96.44
	12	8	0.50	99.7	157	96.22

[0202] 表3:在变化的热活化温度、五层CeO₂/ZnO和0.35wt%Pd(在60℃下采用HC00Na/超声处理/PEG还原的Na₂PdCl₄)下的测试结果,

[0203] 根据上述实施例中描述的方法制备催化剂,并按照制备程序中所述将其热活化

[0204] 反应条件:500mg催化剂,40.0MBY,1000rpm,3.0bar H₂、65℃。

Exp.	活 化 温 度 (°C)	转 化 率 (%)	时 间 (min)	选 择 性 (%)	活 性 (mmol/sg _{Pd})
[0205]	13	200	99.7	103	96.9
	14	250	99.7	107	97.0
	15	300	99.9	112	96.6
	16	350	99.8	127	96.2