



(10) 授权公告号 CN 110573248 B

(45) 授权公告日 2022. 07. 05

(21) 申请号 201880028366.6

乔纳森·艾伦·米德洛克

(22) 申请日 2018.05.01

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理

(65) 同一申请的已公布的文献号

有限责任公司 11258

申请公布号 CN 110573248 A

专利代理师 谭玲玲

(43) 申请公布日 2019.12.13

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

B01J 23/89 (2006.01)

17168888.0 2017.05.01 EP

C07C 29/17 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B01J 37/02 (2006.01)

2019.10.29

B01J 37/16 (2006.01)

B01J 37/18 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2018/061067 2018.05.01

CN 105579421 A, 2016.05.11

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 1798716 A, 2006.07.05

W02018/202638 EN 2018.11.08

W0 2013156501 A1, 2013.10.24

(73) 专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司  
司

US 2015025267 A1, 2015.01.22

CN 104136120 A, 2014.11.05

地址 荷兰海尔伦

审查员 靳佳蕾

(72) 发明人 维尔纳·邦拉蒂 罗曼·戈伊

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

用于氢化工艺的金属粉末催化剂

(57) 摘要

本发明涉及一种金属粉末催化体系及其在包含碳-碳三键的有机起始材料(优选炔醇化合物)的选择性催化氢化中的用途。所述粉末催化剂包含金属合金载体,其中所述金属合金包含:(i)基于所述金属合金的总重量,55重量%(wt%)-80wt%的Co,以及(ii)基于所述金属合金的总重量,20wt%-40wt%的Cr,以及(iii)基于所述金属合金的总重量,2wt%-10wt%的Mo,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CeO<sub>2</sub>。

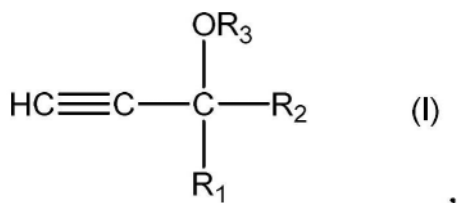
1. 包含金属合金载体的粉末催化体系在采用氢选择性催化氢化包含碳-碳三键的有机起始材料中的用途, 其中所述金属合金包含

- (i) 基于所述金属合金的总重量, 55wt %-70wt %的Co, 以及
- (ii) 基于所述金属合金的总重量, 20wt %-35wt %的Cr, 以及
- (iii) 基于所述金属合金的总重量, 4wt %-10wt %的Mo, 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, 金属氧化物层包含CeO<sub>2</sub>和ZnO, 其中CeO<sub>2</sub>:ZnO的比例为2:1至1:2。

2. 根据权利要求1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



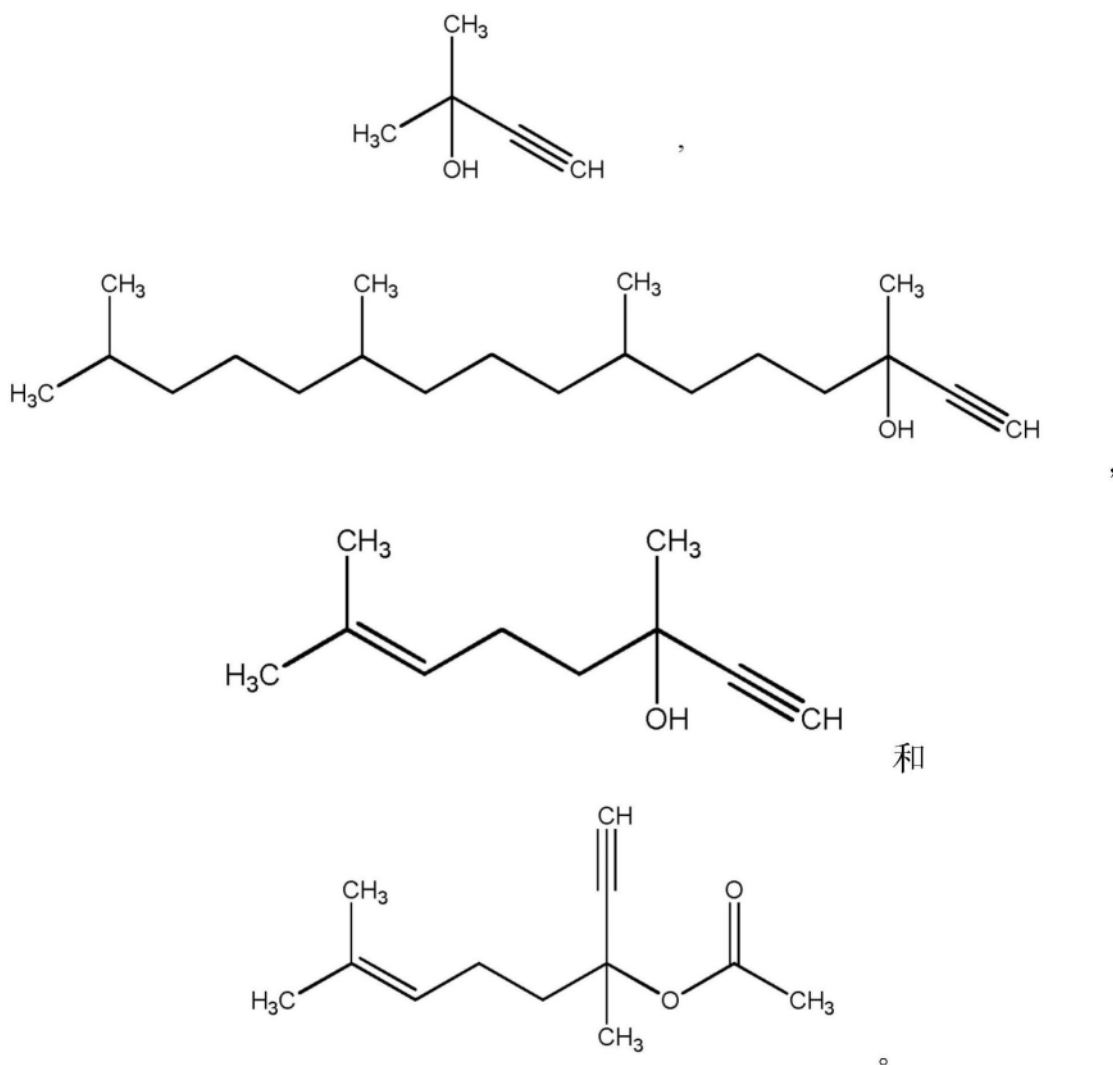
其中

R<sub>1</sub>是直链或支链的C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub>烷基或直链或支链的C<sub>5</sub>-C<sub>35</sub>烯基片段, 其中C链可以被取代, 和

R<sub>2</sub>是直链或支链的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基, 其中C链可以被取代, 以及

R<sub>3</sub>是H或-C(CO)C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基。

3. 根据权利要求1或权利要求2的用途, 其中所述包含碳-碳三键的有机起始材料是任何下式化合物



4. 根据权利要求1或2所述的用途,其中以H<sub>2</sub>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,所述金属合金包含至少一种选自由Cu、Fe、Ni、Mn、Si、Ti、Al和Nb组成的组的其他金属。
6. 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。
7. 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,55wt%-70wt%的Co,以及
  - (ii) 基于所述金属合金的总重量,20wt%-35wt%的Cr,以及
  - (iii) 基于所述金属合金的总重量,4wt%-10wt%的Mo,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CeO<sub>2</sub>和ZnO,其中CeO<sub>2</sub>: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)、它的制备工艺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,55重量%(wt%)-80wt%的Co,以及

[0007] (ii) 基于所述金属合金的总重量,20wt%-40wt%的Cr,以及

[0008] (iii) 基于所述金属合金的总重量,2wt%-10wt%的Mo,并且

[0009] 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,

[0010] 其特征在于,所述金属氧化物层包含CeO<sub>2</sub>。

[0011] 显然,所有百分比总和为100。

[0012] 因此,本发明涉及由以下组成的粉末状催化体系(I'):

[0013] 金属合金载体,所述金属合金载体由如下组成:

[0014] (i) 基于所述金属合金的总重量,55重量%(wt%)-80wt%的Co,以及

[0015] (ii) 基于所述金属合金的总重量,20wt%-40wt%的Cr,以及

[0016] (iii) 基于所述金属合金的总重量,2wt%-10wt%的Mo,并且

[0017] 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,

[0018] 其特征在于,金属氧化物层包含CeO<sub>2</sub>。

[0019] 所述催化体系为粉末形式。

[0020] 这种新型催化剂具有许多优点:

[0021] o反应后催化剂易于回收(以及除去)。这可以通过过滤来完成。

[0022] o催化剂可以使用一次以上(可重复使用)。

[0023] o催化剂易于生产。

[0024] o催化剂易于处理。

[0025] o氢化可以在有或没有任何溶剂的情况下进行。

[0026] o催化剂不含铅。

[0027] o该催化剂在氢化反应中显示出高选择性和活性。

[0028] 用作载体的金属合金称为钴/铬/钼合金。此类合金可商购获得,即可从德国的EOS GmbH(EOS CobaltChrome MP1),英国的Attenborough Dental(Megallium®)和国际镍公

司(International Nickel)获得。

[0029] 这样的合金通常用于牙科领域。特别地,它们被用于牙修复体的生产中。该催化体系为粉末形式。

[0030] 用于本发明的合适的金属合金是钴/铬/钼合金。此类合金可商购获得,即可从德国的EOS GmbH(EOS CobaltChrome MP1),英国的Attenborough Dental(**Megallium®**)和国际镍公司(International Nickel)获得。

[0031] 优选的金属合金包含:

[0032] (i) 基于所述金属合金的总重量,55wt%-70wt%的Co,以及

[0033] (ii) 基于所述金属合金的总重量,20wt%-35wt%的Cr,以及

[0034] (iii) 基于所述金属合金的总重量,4wt%-10wt%的Mo。

[0035] 进一步优选的金属合金由如下组成:

[0036] (i) 基于所述金属合金的总重量,55wt%-70wt%的Co,以及

[0037] (ii) 基于所述金属合金的总重量,20wt%-35wt%的Cr,以及

[0038] (iii) 基于所述金属合金的总重量,4wt%-10wt%的Mo。

[0039] 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

[0040] (i) 基于所述金属合金的总重量,55wt%-70wt%的Co,以及

[0041] (ii) 基于所述金属合金的总重量,20wt%-35wt%的Cr,以及

[0042] (iii) 基于所述金属合金的总重量,4wt%-10wt%的Mo。

[0043] 该金属合金可以包括其他金属,例如Cu、Fe、Ni、Mn、Si、Ti、Al和/或Nb。

[0044] 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以下组成:

[0045] (i) 基于所述金属合金的总重量,55wt%-70wt%的Co,以及

[0046] (ii) 基于所述金属合金的总重量,20wt%-35wt%的Cr,以及

[0047] (iii) 基于所述金属合金的总重量,4wt%-10wt%的Mo。

[0048] 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),其中所述合金包含其他金属,例如Cu、Fe、Ni、Mn、Si、Ti、Al和/或Nb。

[0049] 此外,所述金属合金还包含碳。

[0050] 因此,本发明还涉及粉末状催化体系(IV),其为这样的催化体系(I)、(II)或(III),其中所述金属合金包含至少一种选自由Cu、Fe、Ni、Mn、Si、Ti、Al和Nb组成的组的其它金属。

[0051] 因此,本发明还涉及粉末状催化体系(V),其为这样的催化体系(I)、(II)、(III)或(IV),其中金属合金包含碳。

[0052] 本发明实施方式的金属氧化物层(包含CeO<sub>2</sub>),涂覆金属合金,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。

[0053] 金属合金优选地被金属氧化物层CeO<sub>2</sub>(0.5-3.5μm厚度)和任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。

[0054] 因此,本发明还涉及粉末状催化体系(VI),其为这样的粉末状催化体系(I)、(I')、

(II)、(II')、(III)、(IV)或(V),其中所述金属合金被 $\text{CeO}_2$ 和任选的至少一种其他金属(Cr、Mn、Mg、Cu和/或Al)氧化物的薄层涂覆。

[0055] 因此,本发明还涉及一种粉末状催化体系(VI'),其是这样的粉末状催化体系(VI),其中金属氧化物层的厚度为0.5-3.5 $\mu\text{m}$ 。

[0056] 金属合金的涂覆是通过公知的方法完成的,例如浸涂。

[0057] 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 $\text{CeO}_2$ 。

[0058] 因此,本发明还涉及粉末状催化体系(VII),其是这样的粉末状催化体系(I)、(I')、(II)、(II')、(III)、(IV)、(V)、(VI)或(VI'),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 $\text{CeO}_2$ (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)。

[0059] 在本发明的优选实施方案中,非酸性金属氧化物层包含 $\text{CeO}_2$ 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案中,非酸性金属氧化物层包含 $\text{CeO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。在本发明的另一个更优选的实施方案中,非酸性金属氧化物层包含 $\text{CeO}_2$ 和ZnO。

[0060] 因此,本发明还涉及一种粉末状催化体系(VIII),其为这样的粉末状催化体系(I)、(I')、(II)、(II')、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VI')或(VII),其中非酸性金属氧化物层包含 $\text{CeO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0061] 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)、(IV)、(V)、(VI)、(VI')或(VII),其中非酸性金属氧化物层包含 $\text{CeO}_2$ 和ZnO。

[0062] 当使用 $\text{CeO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的混合物时,优选的是 $\text{CeO}_2$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比例为2:1至1:2(优选1:1)。

[0063] 当使用 $\text{CeO}_2$ 和ZnO的混合物时,优选的是 $\text{CeO}_2$ :ZnO的比例优选为2:1至1:2(优选1:1)。

[0064] 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%。

[0065] 因此,本发明还涉及一种粉末状催化体系(VIII'),其是这样的粉末状催化体系(VIII),其中 $\text{CeO}_2$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比例为2:1至1:2(优选1:1)。

[0066] 因此,本发明还涉及一种粉末状催化体系(VIII''),其是这样的粉末状催化体系(VIII)或(VIII'),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。

[0067] 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(IX),其中 $\text{CeO}_2$ :ZnO的比例为2:1至1:2(优选1:1)。

[0068] 因此,本发明还涉及一种粉末状催化体系(IX''),其是粉末状催化体系(IX)或(IX'),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。

[0069] 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PdCl<sub>2</sub>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。

[0070] 通常使用超声波浴或超声波探头来进行应用。

[0071] 所述方法通常包括(并且优选)以下步骤:

[0072] (a) 制备Pd盐水溶液,可选地加入聚乙二醇,

[0073] (b) 加热步骤(a)的溶液并使溶液经受声处理,

[0074] (c) 将还原剂,优选甲酸盐溶液,加入到Pd溶液中,

[0075] (d) 添加金属氧化物粉末,

[0076] (e) 将步骤(d)中获得的悬浮液进行过滤并干燥

[0077] 以下,更详细地讨论了涉及声处理步骤的方法步骤。

[0078] 步骤(a)

[0079] 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PdCl<sub>2</sub>或Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>。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。

[0080] 步骤(b)

[0081] 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。通常将其加热到30-80℃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。

[0082] 步骤(c)

[0083] 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H<sub>2</sub>气体、L-抗坏血酸和/或甲酸。

[0084] 步骤(d)

[0085] 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。

[0086] 步骤(e)

[0087] 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。

[0088] 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)。

[0089] 因此,本发明还涉及一种粉末状催化体系(X),其为这样的粉末状催化体系(I)、(I')、(II)、(II')、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VI')、(VII)、(VIII)、(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)。

[0090] 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。

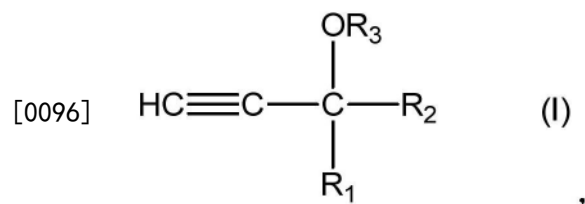
[0091] 因此,本发明还涉及粉末状催化体系(XIV),其是这样的粉末状催化体系(I)、(I')、(II)、(II')、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VI')、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI)、(XI')、(XII)、(XII')或(XIII),其中基于催化剂的总重量,所述催化剂包含0.001重量%至5重量%(优选0.01重量%至2重量%,更优选0.05重量%至1重量%)的Pd纳米粒子。

[0092] 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H<sub>2</sub>下进行热活化。

[0093] 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。

[0094] 因此,本发明还涉及粉末状催化体系(催化剂)(I)、(I')、(II)、(II')、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VI')、(VII)、(VIII)、(VIII')、(VIII'')、(IX)、(IX')或(IX'')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。

[0095] 优选地,本发明涉及在催化剂(I)、(I')、(II)、(II')、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VI')、(VII)、(VIII)、(VIII')、(VIII'')、(IX)、(IX')或(IX'')的存在下使如下式(I)的化合物与氢反应的方法



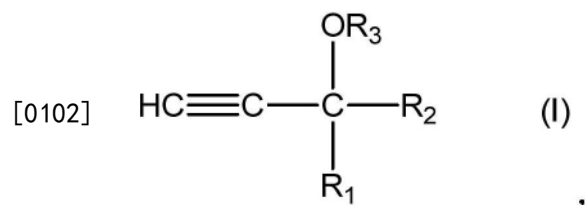
[0097] 其中

[0098] R<sub>1</sub>是直链或支链的C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub>烷基或直链或支链的C<sub>5</sub>-C<sub>35</sub>烯基片段,其中C链可以被取代,和

[0099] R<sub>2</sub>是直链或支链的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,其中C链可以被取代,

[0100] R<sub>3</sub>为H或-C(CO)C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基。

[0101] 因此,本发明涉及在催化剂(I)、(I')、(II)、(II')、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VI')、(VII)、(VIII)、(VIII')、(VIII'')、(IX)、(IX')或(IX'')的存在下使如下式(I)的化合物与氢反应的方法(P)



[0103] 其中

[0104] R<sub>1</sub>是直链或支链的C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub>烷基或直链或支链的C<sub>5</sub>-C<sub>35</sub>烯基片段,其中C链可以被取代,和

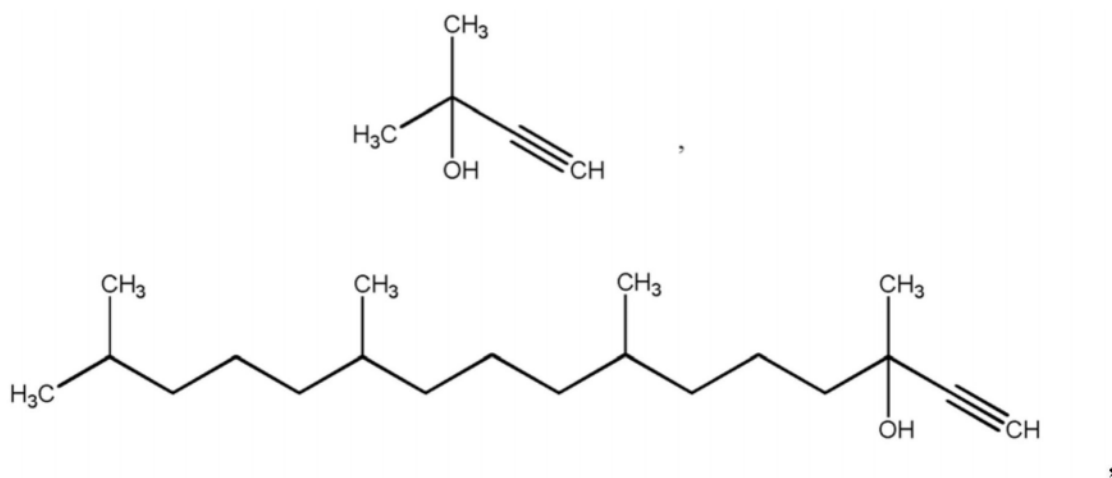
[0105] R<sub>2</sub>是直链或支链的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,其中C链可以被取代,

[0106] R<sub>3</sub>为H或-C(CO)C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基。

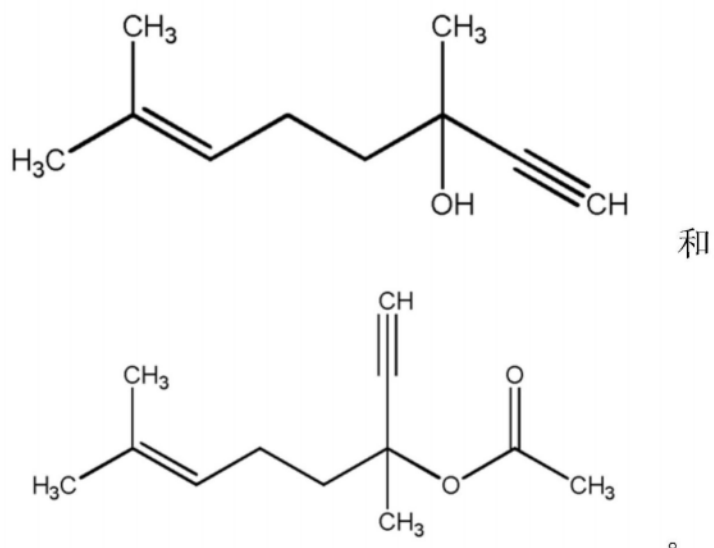
[0107] 氢通常以 $H_2$ 气体的形式使用。

[0108] 因此,本发明涉及方法(P1),其为这样的方法(P),其中氢通常以 $H_2$ 气体的形式使用。

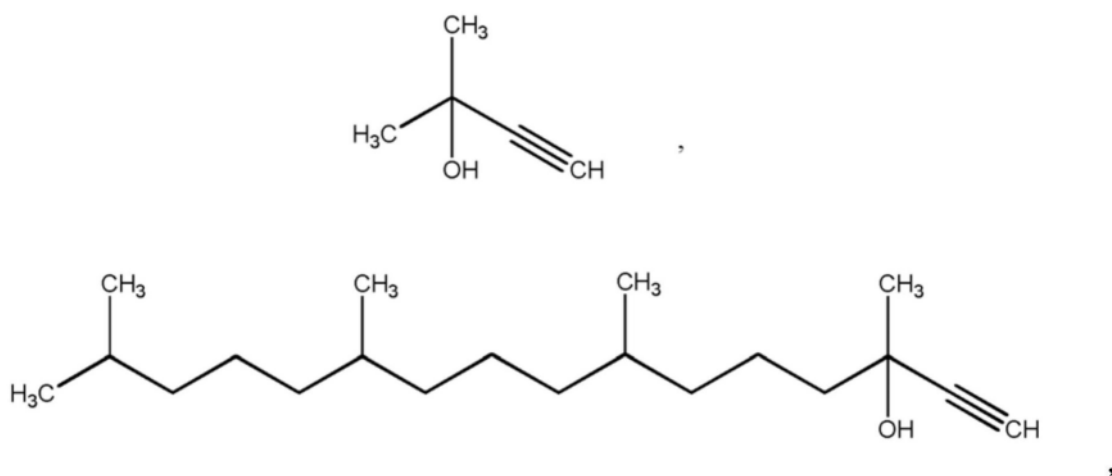
[0109] 优选的式(I)化合物如下:



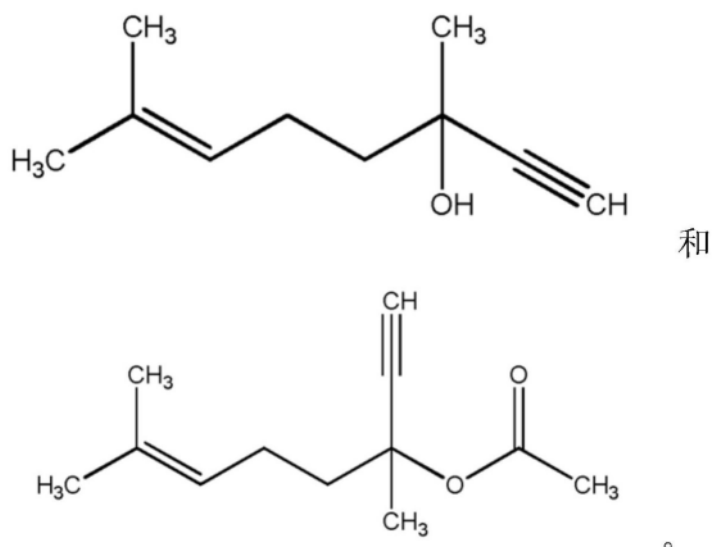
[0110]



[0111] 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:



[0112]



[0113] 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

[0114] 实施例1:金属粉末催化剂的制备

[0115] 将EOS CobaltChrome MP1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Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>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C<sub>HNO3</sub> = 1M)。之后,将溶液冷却至室温,并通过0.45μm的膜过滤器过滤。ZnO/CeO<sub>2</sub>的沉积是通过如下进行的:将热处理的MP1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膜过滤器过滤,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。

[0116] 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MP1 (10.0g)。将悬浮液在室温下搅拌60分钟,然后通过0.45

$\mu\text{m}$ 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 $\text{H}_2$ -Ar气流(1:9;总流速-450ml/min)下,将催化剂在300℃下进行温度处理4h的(温度梯度-10°/min)。

[0117] 氢化实例

[0118] 炔烃到烯烃的选择性半氢化

[0119] 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。在氮气气氛下以所需值提供纯氢。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(200 $\mu\text{L}$ ),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。

[0120] 表1a和1b:不同氧化物层、Pd来源、Pd量和Pd还原的测试结果

[0121] 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

[0122] a的反应条件:500mg催化剂,40.0MBY,1000rpm,3.0bar  $\text{H}_2$ ,65℃。b的反应条件:158mg催化剂,30.0MBY,1000rpm,3.0bar  $\text{H}_2$ ,65℃。Exp.1是使用现有技术中已知的氧化物层的比较例。

[0123] 表1a:

Exp	氧化物层 & 层 #	Pd-源 (负载 wt%)	Pd-还原过程
[0124] 1a	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (3)	$\text{PdCl}_2$ (0.50)	$\text{H}_2$ 鼓泡 (25℃)
2b	$\text{CeO}_2/\text{ZnO}$ (3)	$\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ (0.50)	$\text{H}_2$ 鼓泡(25℃)
3b	$\text{CeO}_2/\text{ZnO}$ (3)	$\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ (0.5)	$\text{HCOONa}$ , PEG, 超声 (60℃)

[0125] 表1b:

Exp	转化率 (%)	时间 (min)	选择性 (%)	活性 (mmol/sg <sub>Pd</sub> )
[0126] 1a	99.8	740	95.3	122.8
2b	99.9	122	95.6	317.1
3b	99.7	122	96.9	335.0

[0127] 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。

[0128] a条件:500mg催化剂,40.0MBY,1000rpm,3.0bar  $\text{H}_2$ ,65℃。

[0129] b条件:158mg催化剂,30.0MBY,1000rpm,3.0bar  $\text{H}_2$ ,65℃。

[0130] 当用于选择性氢化工艺中时,根据本发明的催化剂显示出改进的性能。