(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103958057 B
(45)授权公告日 2017.05.10

(21)申请号 201280058140.3

(22)申请日 2012.10.19

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103958057 A

(43)申请公布日 2014.07.30

(30)优先权数据
11185710.8 2011.10.19 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.05.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/070747 2012.10.19

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/057244 EN 2013.04.25

(73)专利权人 科莱恩产品(德国)有限公司
地址 德国美因河畔法兰克福

(72)发明人 N·斯则斯尼 R·菲舍尔
A·哈格梅尔 F·格罗斯曼
H·C·侯 J·博伊尔 孙明永
M·乌本希克 C·鲁戈梅尔
D·M·洛维

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 柳冀

(51)Int.Cl.
B01J 31/02(2006.01)
B01J 23/44(2006.01)
B01J 37/02(2006.01)
C07C 5/09(2006.01)
C07C 7/167(2006.01)

(56)对比文件
WO 2011/050953 A2,2011.05.05,
CN 1906150 A,2007.01.31,
CN 101176852 A,2008.05.14,

审查员 汤密

权利要求书5页 说明书15页

(54)发明名称

用于选择性氢化且具有改进的性质的催化剂组合物

(57)摘要

本发明涉及可用于选择性氢化不饱和烃的非均相催化剂,其包含负载于基底上的钯和任选的助催化剂且具有<9m^2/g的未涂覆的BET表面积,其中所述表面涂覆有离子液体。还描述了制备所述催化剂的方法和在前端混合的烯烃进料中选择性氢化乙炔的方法。

CN 103958057 B

1.用于选择性氢化的非均相催化剂,其包含位于载体上的Pd和任选的助催化剂,其中:

所述催化剂涂覆有离子液体(IL),其中所述离子液体涂层为20-1000μm范围内;

无IL涂层的催化剂的BET表面积小于或等于9m^2/g,且

其中离子液体相对于不包含离子液体的催化剂的总重量的量为0.1-5重量%。

2.根据权利要求1的催化剂,其中所述助催化剂选自银、金、锌、锡、铅、镓、镉、铋、钾和铜及其混合物中的一种或多种。

3.根据权利要求2的催化剂,其中所述助催化剂为银。

4.根据权利要求1-3中任一项的催化剂,其中所述BET表面积为1-9m^2/g。

5.根据权利要求1-3中任一项的催化剂,其中所述BET表面积为2-8m^2/g。

6.根据权利要求1-3中任一项的催化剂,其中所述BET表面积为3-5m^2/g。

7.根据权利要求1-3中任一项的催化剂,其中无IL涂层的催化剂的总孔体积为0.005-0.07ml/g。

8.根据权利要求1-3中任一项的催化剂,其中无IL涂层的催化剂的总孔体积为0.007-0.04ml/g。

9.根据权利要求1-3中任一项的催化剂,其中无IL涂层的催化剂的总孔体积为0.009-0.02ml/g。

10.根据权利要求1-3中任一项的催化剂,其中Pd的总重量相对于无IL涂层的催化剂的总重量为10-1000ppm。

11.根据权利要求1-3中任一项的催化剂,其中Pd的总重量相对于无IL涂层的催化剂的总重量为50-500ppm。

12.根据权利要求1-3中任一项的催化剂,其中钯与助催化剂的重量比为1:5-3:1。

13.根据权利要求1-3中任一项的催化剂,其中钯与助催化剂的重量比为1:4-2:1。

14.根据权利要求1-3中任一项的催化剂,其中钯与助催化剂的重量比为1:3-1:1。

15.根据权利要求1-3中任一项的催化剂,其中所述离子液体为式(I)的化合物:

$[A]_n^+[Y]^{n-}$ (I)

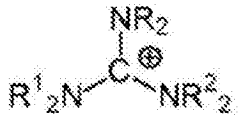
其中:

n=1或2;

$[Y]^{n-}$选自四氟硼酸根($[BF_4]^-$),六氟磷酸根($[PF_6]^-$),二氰胺根($[N(CN)_2]^-$),卤离子,六氟锑酸根($[SbF_6]^-$),硝酸根($[NO_3]^-$),亚硝酸根($[NO_2]^-$),阴离子金属配合物,乙酸根($[CH_3COO]^-$),三氟乙酸根($[F_3CCOO]^-$),六氟砷酸根($[AsF_6]^-$),硫酸根($[SO_4]^{2-}$),硫酸氢根($[HSO_4]^-$),烷基硫酸根($[R'-SO_4]^-$),甲苯磺酸根($[C_7H_7SO_3]^-$),三氟甲磺酸根($[CF_3SO_3]^-$),全氟丁烷磺酸根($[C_4F_9SO_3]^-$),三全氟乙基三氟磷酸根($[PF_3(C_2F_5)_3]^-$),三氰基甲基化物根($[C(CN)_3]^-$),四氰基硼酸根($[B(CN)_4]^-$,硫氰酸根($[SCN]^-$),碳酸根($[CO_3]^{2-}$),羧酸根($[R'-COO]^-$),磺酸根($[R'SO_3]^-$),二烷基磷酸根($[R'PO_4R'']^-$),烷基膦酸根($[R'HPO_3]^-$)和双磺酰亚胺根($[(R'-SO_2)_2N]^-$);

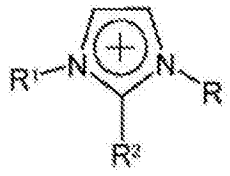
其中R′和R″相同或不同,且各自表示直链或支链的、含1-12个碳原子的脂族烷基或C_5-C_{18}芳基、C_5-C_{18}芳基-C_1-C_6烷基或C_1-C_6烷基-C_5-C_{18}芳基,其可被卤原子取代;且

$[A]^+$选自具有式$[NR^1R^2R^3R]^+$的季铵阳离子、具有式$[PR^1R^2R^3R]^+$的鏻阳离子、具有式$[SR^1R^2R]^+$的锍阳离子、具有式(II)的胍阳离子:



(II),

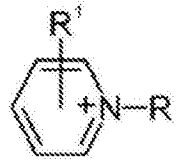
具有式(III)的咪唑鎓阳离子：



(III),

其中咪唑核可另外被一个或多个选自C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6氨基烷基、C_5-C_{12}芳基和C_5-C_{12}芳基-C_1-C_6烷基的基团取代；

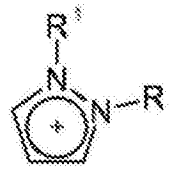
具有式(IV)的吡啶鎓阳离子：



(IV),

其中吡啶核可另外被一个或多个选自C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6氨基烷基、C_5-C_{12}芳基和C_5-C_{12}芳基-C_1-C_6烷基的基团取代；

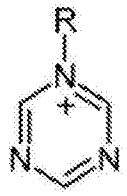
具有式(V)的吡唑鎓阳离子：



(V),

其中吡唑核可另外被一个或多个选自C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6氨基烷基、C_5-C_{12}芳基和C_5-C_{12}芳基-C_1-C_6烷基的基团取代；

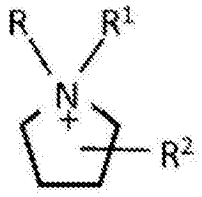
具有式(VI)的三唑鎓阳离子：



(VI),

其中三唑核可另外被一个或多个选自C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6氨基烷基、C_5-C_{12}芳基和C_5-C_{12}芳基-C_1-C_6烷基的基团取代；和

具有式(VII)的吡咯烷鎓阳离子：



(VII),

其中吡咯烷鎓核可另外被一个或多个选自C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6氨基烷基、C_5-

C_{12}芳基和C_5-C_{12}芳基-C_1-C_6烷基的基团取代；

其中R^1、R^2和R^3彼此独立地选自：氢；具有1-20个碳原子的直链或支链的、饱和或不饱和的、脂族烃基，其可被1个或2个NH、O和/或S中断；具有3-8个碳原子和至少一个选自N、O和S的杂原子的杂芳基，其中所述杂芳基可被一个或多个选自C_1-C_6烷基和卤原子的基团取代；具有3-8个碳原子且在杂芳基结构部分中具有至少一个选自N、O和S的杂原子的杂芳基-C_1-C_6烷基，其中所述杂芳基结构部分可被至少一个选自C_1-C_6烷基和卤原子的基团取代；具有式$[-CH_2CH_2O]_nR^a$的聚醚，其中n＝1-50,000，且其中R^a选自具有1-20个碳原子的直链或支链的、饱和或不饱和的、脂族烃基，具有5-12个碳原子的芳基，其可被一个或多个C_1-C_6烷基和/或卤原子取代；在芳基结构部分中具有5-12个碳原子的芳基-C_1-C_6烷基，其可被一个或多个C_1-C_6烷基和/或卤原子取代；和

其中R选自：具有1-20个碳原子的直链或支链的、饱和或不饱和的、脂族烃基；具有4-8个碳原子且在杂芳基结构部分中具有至少一个选自N、O和S的杂原子的杂芳基-C_1-C_6烷基，其可被一个或多个C_1-C_6烷基和/或卤原子的基团取代；和在芳基结构部分中具有4-12个碳原子的芳基-C_1-C_6烷基，其可被一个或多个C_1-C_6烷基和/或卤原子取代。

16.根据权利要求15的催化剂，其中所述阴离子金属配合物为$[CuCl_4]^{2-}$、$[PdCl_4]^{2-}$或$[AuCl_4]^-$。

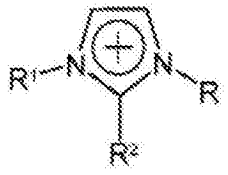
17.根据权利要求15的催化剂，其中所述双磺酰亚胺根（$[(R'-SO_2)_2N]^-$）为双(三氟甲磺酰基)亚胺根。

18.根据权利要求15的催化剂，其中所述脂族为脂环族。

19.根据权利要求15的催化剂，其中所述卤离子为Cl^-、Br^-、F^-或I^-。

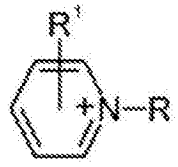
20.根据权利要求15的催化剂，其中所述离子液体为式(I)的化合物，其中：

$[A]^+$选自具有式$[NR^1R^2R^3R]^+$的季铵阳离子、具有式(III)的咪唑鎓阳离子：



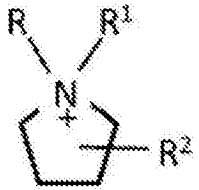
(III)，

具有式(IV)的吡啶鎓阳离子：



(IV)，

具有式(VII)的吡咯烷鎓阳离子：



(VII)，

其中R、R^1、R^2和R^3彼此独立地选自：氢；直链或支链的C_1-C_{12}烷基；直链或支链的(C_1-C_6烷氧基)-C_1-C_6烷基；和在芳基结构部分中具有5-12个碳原子的芳基-C_1-C_6烷基，其可被一个

或多个C_1-C_6烷基和/或卤原子取代。

21.根据权利要求20的催化剂，其中所述离子液体为式(I)的化合物，其中：

$[A]^+$选自1-丁基-3-甲基咪唑鎓、1-乙基-3-甲基吡啶鎓、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓、1-乙基-3-甲基咪唑鎓、1-甲基-3-辛基咪唑鎓三氟甲磺酸盐、乙基二甲基-(2-甲氧基乙基)铵、三丁基甲基铵和三环己基十四烷基鏻；和

$[Y]^{n-}$选自三氟甲磺酸根、乙基硫酸根、三氰基甲烷化物根、甲基硫酸根、辛基硫酸根、四氟硼酸根、甲基膦酸根、双(三氟甲磺酰基)亚胺根、四氰基硼酸根、三(五氟乙基)三氟磷酸根和二氰胺根。

22.根据权利要求20或21的催化剂，其中所述离子液体选自1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐、1-乙基-3-甲基吡啶鎓乙基硫酸盐、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓三氟甲磺酸盐、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氰基甲烷、1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲基硫酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓辛基硫酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓甲基膦酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓四氰基硼酸盐、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓三(五氟乙基)三氟磷酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺、1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氰基甲烷、1-乙基-3-甲基吡啶鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺、1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氰基硼酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓三(五氟乙基)三氟磷酸盐、1-乙基-3-甲基吡啶鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺、1-甲基-3-辛基咪唑鎓三氟甲磺酸盐、乙基二甲基-(2-甲氧基乙基)铵三(五氟乙基)三氟磷酸盐、三丁基甲基铵二氰胺、三环己基十四烷基鏻三(五氟乙基)三氟磷酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺及其混合物。

23.根据权利要求1-3中任一项的催化剂，其中离子液体相对于不包含离子液体的催化剂的总重量的量为0.2-3重量%。

24.根据权利要求1-3中任一项的催化剂，其中离子液体相对于不包含离子液体的催化剂的总重量的量为0.3-1.5重量%。

25.用于制备根据权利要求1-24中任一项的催化剂的方法，其包括如下步骤：

a)提供非均相催化剂，所述非均相催化剂包含位于载体上的Pd和任选的助催化剂且具有小于或等于$9m^2/g$的BET表面积；

b)用离子液体和溶剂的混合物涂覆所述催化剂；和

c)在涂覆所述催化剂期间或之后除去溶剂。

26.根据权利要求25的方法，包括在步骤b)之前或在步骤c)之后还原所述非均相催化剂的另外的步骤。

27.根据权利要求25或26的方法，其中涂覆步骤b)通过流化床涂覆或通过用溶液或悬浮液浸渍涂覆来进行。

28.根据权利要求1-24中任一项的催化剂在选择性氢化乙炔中的用途。

29.根据权利要求1-24中任一项的催化剂在选择性氢化乙炔中的用途，用于气相中或用于液相中。

30.选择性氢化乙炔的方法，所述方法包括用根据权利要求1-24中任一项的催化剂催化所述氢化。

31.在前端混合的烯烃进料流中选择性氢化乙炔的方法，所述方法包括用根据权利要求1-24中任一项的催化剂催化所述氢化。

用于选择性氢化且具有改进的性质的催化剂组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及一种用于选择性氢化，例如用于在气相中选择性氢化乙炔的催化剂组合物，其包含BET表面积≤9m^2/g且其表面上施加有离子液体的非均相催化剂。所述催化剂组合物具有改进的性质，例如有利于所期望产物的改进的选择性以及更好的热稳定性。

[0002] 发明背景

[0003] 乙烯和丙烯是用于生产塑料如聚乙烯或聚丙烯的重要单体。乙烯和丙烯主要来源于石油以及借助热裂化或催化裂化烃而获得的石油产品。然而，借助裂化工艺获得的乙烯或丙烯包含不期望的高份额的炔属化合物，如乙烯或甲基乙炔(丙炔)，这可对下游的乙烯或丙烯聚合产生负面影响。因此，在聚合之前，乙烯或丙烯必须尽可能地脱除炔属化合物。

[0004] 典型地，对乙烯聚合而言，乙炔浓度必须例如降至低于1ppm的值。为此，将乙炔选择性氢化成乙烯。这对催化剂和氢化工艺提出高要求。一方面，必须通过转化成乙烯而尽可能完全地除去乙炔，同时必须避免乙烯氢化成乙烷，因此使用术语“选择性氢化”。为了确保该结果，氢化在由所谓的“清理”温度和所谓的“失控”温度所划定的温度范围内进行。在本申请上下文中，“清理”温度应理解为观察到乙炔明显氢化成乙烯时的温度，而“失控”温度应理解为乙烯开始明显氢化成乙烷时的温度。所述温度可通过测量与例如温度相关的含乙炔、乙烯和氢气的给定气体混合物的氢气消耗而确定。

[0005] 钯壳催化剂(通常采用银作为助催化剂)主要用作在烃料流中将乙炔选择性氢化成乙烯的市售催化剂。所述钯和银负载于惰性的耐高温基底上。这些催化剂的生产以使得将钯和银的合适盐，如硝酸钯和硝酸银以水溶液的形式施加至基底上(浸渍)的方式进行。浸渍可在单独的步骤中采用钯化合物溶液和银化合物溶液进行。然而，也可在单个的浸渍步骤期间将钯化合物的溶液和银化合物的溶液同时施加至基底上。然后将经浸渍的基底煅烧以将银转化成氧化银，或者将钯转化成氧化钯，然后进行还原以将所述催化剂转化成活性形式。在该反应期间，假定将所述银和钯转化成氧化态“零”。

[0006] DE3119850A1描述了一种将烃混合物中的具有至少4个碳原子的二烯烃选择性氢化的方法。氢化采用氢气在含钯和银的催化剂上进行。所述催化剂的银/钯重量比为0.7:1-3:1。所述催化剂的制备采用钯和银盐的水溶液以共浸渍基底的方式进行。

[0007] US5,648,576A描述了一种将炔属烃(C_2-C_3)选择性气相氢化成相应的烯属烃的方法。所述催化剂的制备通过采用相应金属盐的水溶液共浸渍基底而实现。

[0008] EP0064301A1提供了一种用于选择性气相氢化乙炔的催化剂。所述催化剂的制备借助两步施加钯和银而实现。

[0009] EP0780155A1描述了通过将硝酸钯和硝酸银于含氮酸中的溶液用于浸渍基底制备氢化催化剂。

[0010] 除上文描述的Pd/Ag催化剂之外，还描述了许多种其它钯基催化剂，其也提供改进的选择性且有时也提供改进的活性；这包括Pd/Zn、Pd/Cd、Pd/Ga和Pd/Au。后一催化剂族的特征主要在于高“失控”温度。

[0011] 根据Wasserscheid和Keim在“Angewandte Chemie”，2000，112，第3926-3945页中

的定义，离子液体是盐，即对外呈中性的阴离子和阳离子的化合物，其在低温，通常在低于100℃的温度下熔融。因此，离子液体在低温下就已为液体。此外，它们通常是不可燃的且具有极低的蒸气压。由于它们的阳离子和阴离子的结构的高度可变的范围，它们的物理和化学性质可在宽范围内变化。

[0012] 具有少量离子液体的涂覆非均相催化剂的概念已由Jess等人和Claus等人描述[U.Kernchen,B.Etzold,W.Korth,A.Jess,Chem.Eng.Technol.2007,30,985-994;J.Arras,M.Steffan,Y.Shayeghi,P.Claus,Chem.Commun.2008,4058-4060]。在这两种情况下，在柠檬醛氢化或二烯烃氢化的目标反应中可实现与用未经涂覆的催化剂可能获得的选择性相比对所期望产物的改进的选择性。该催化剂族也被所述作者称为SCILL催化剂—具有离子液体层的固体催化剂。

[0013] US2008/0269533A1描述了借助涂覆有离子液体的负载型Pd纳米颗粒选择性单氢化共轭二烯烃。

[0014] 国际专利申请WO2007/124896涉及具有优选10-300m^2/g的BET表面积的非均相催化剂。这些催化剂可覆盖有离子液体且用于选择性氢化不饱和环状化合物。

[0015] 还已描述了一种用于在乙烯的同时存在下选择性氢化乙炔的催化剂体系，其包含涂覆有离子液体的非均相催化剂[M.Ruta,G.Laurenczy,P.J.Dyson,L.Kiwi-Minsker,J.Phys.Chem.C2008,112,17814-17819]。然而，这些催化剂采用不适于工业应用的载体材料制备，因为其制备过于昂贵。所述创新离可实用化尚远。

[0016] 就迄今为止所述的所有实例而言，均使用具有高比表面积和合适孔体积的载体材料。为了实现整个催化剂表面的均匀涂覆，以及因此的最佳的可能的效果(选择性提高等)，需要相对大量的离子液体(10-17重量%，相对于非均相催化剂的初始重量)。这经常导致催化剂填充大部分孔，且由此导致活性降低。离子液体也是昂贵的，这对于整个催化剂配制剂而言导致极大的额外成本。

[0017] 发明简述

[0018] 仍然存在进一步改进用于氢化炔属烃的Pd/助催化剂的催化剂选择性，同时保持或者甚至提高催化剂活性的需要。

[0019] 因此，本发明的目的是提供一种对炔属烃的氢化具有高选择性和活性的催化剂。

[0020] 令人惊讶地发现涂覆有少量离子液体(IL)的具有≤9m^2/g的BET表面积的常规非均相催化剂具有改进的性质，如在氢化不饱和烃中具有改进的选择性，同时保持高活性。

[0021] 就本发明的催化剂体系而言，用一种(或多种)离子液体涂覆用于将乙炔转化成乙烯的具有≤9m^2/g的BET表面积的已知预配制催化剂。所产生的催化剂配制剂在富含乙烯的气体料流中氢化乙炔期间具有非常高的选择性，并且还令人惊讶的特征在于具有更高的“失控”温度。此外，本发明的催化剂配制剂可使用非常少量的离子液体(占所述催化剂重量的≤3%)来实现这些有利的效果。催化剂活性的损失非常小。

[0022] 发明详述

[0023] 上文已描述的用于涂覆的预配制催化剂为负载型钯壳催化剂，其优选包含至少一种其它助催化剂，例如银、金、锌、锡、铅、镓、镉、铜、铋或钾。优选的助催化剂为银、金和锌，尤其是银。优选的金属或金属合金壳厚度为100-500μm。Pd金属含量相对于不包括离子液体的催化剂总重量优选为10-1000ppm，更优选为50-500ppm。对所期望的目标反应而言，所述

催化剂以成型体，例如片、环、三孔、挤出物等形式使用，或者以颗粒或粉末形式使用。钯与助催化剂金属的重量比例如为1:5-3:1，优选为1:4-2:1，特别优选为1:3-1:1。

[0024] 合适的载体基底为Al_2O_3、SiO_2、铝硅酸盐、TiO_2、ZrO_2、ZnO、MgO、Fe_2O_3和CeO_2或其混合物。为了提高活性或选择性，所述基底可进一步掺杂有至少一种下述元素：Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr和/或Ba。特别合适的是Na、K和/或Ca。

[0025] 未经涂覆的催化剂的BET表面积≤$9m^2/g$，优选为1-$9m^2/g$，更优选为2-$8m^2/g$，特别优选为3-$5m^2/g$。所述表面积的测定可根据ASTMD3663—催化剂载体和催化剂的表面积的标准测试方法进行。

[0026] 无IL涂层的催化剂整体孔体积(根据1998年2月的DIN66134(N_2吸附))优选为0.005-0.07ml/g，更优选为0.007-0.04ml/g，且特别优选为0.009-0.02ml/g。

[0027] 用于制备本发明的负载型离子液体相催化剂组合物的合适预配制催化剂包括任何市售可得的负载型Pd或Pd/Ag催化剂，例如由Süd-Chemie，AG，德国慕尼黑；BASF；Johnson-Mathey等提供。

[0028] 为了制备本发明的催化剂组合物，使预配制催化剂负载离子液体。待用于此的离子液体没有特别的限制，并且原则上可使用所有适于该目的的已知离子液体。本发明所使用的优选的离子液体为具有式(I)的化合物：

[0029] $[A]_n^+[Y]^{n-}$ (I)

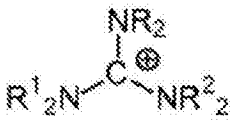
[0030] 其中：

[0031] n＝1或2；

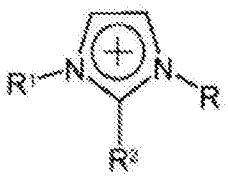
[0032] $[Y]^{n-}$选自四氟硼酸根($[BF_4]^-$)，六氟磷酸根($[PF_6]^-$)，二氰胺根($[N(CN)_2]^-$)，卤离子(Cl^-、Br^-、F^-、I^-)，六氟锑酸根($[SbF_6]^-$)，硝酸根($[NO_3]^-$)，亚硝酸根($[NO_2]^-$)，阴离子金属配合物如$[CuCl_4]^{2-}$、$[PdCl_4]^{2-}$或$[AuCl_4]^-$，乙酸根($[CH_3COO]^-$)，三氟乙酸根($[F_3CCOO]^-$)，六氟砷酸根($[AsF_6]^-$)，硫酸根($[SO_4]^{2-}$)，硫酸氢根($[HSO_4]^-$)，烷基硫酸根($[R'-SO_4]^-$)，甲苯磺酸根($[C_7H_7SO_3]^-$)，三氟甲磺酸根($[CF_3SO_3]^-$)，全氟丁烷磺酸根($[C_4F_9SO_3]^-$)，三全氟乙基三氟磷酸根($[PF_3(C_2F_5)_3]^-$)，三氰基甲基化物根($[C(CN)_3]^-$)，四氰基硼酸根($[B(CN)_4]^-$，硫氰酸根($[SCN]^-$)，碳酸根($[CO_3]^{2-}$)，羧酸根($[R'-COO]^-$)，磺酸根($[R'SO_3]^-$)，二烷基磷酸根($[R'PO_4R'']^-$)，烷基膦酸根($[R'HPO_3]^-$)和双磺酰亚胺根($[(R'-SO_2)_2N]^-$)如双(三氟甲磺酰基)亚胺根；

[0033] 其中R'和R″相同或不同，且各自表示直链或支链的、含1-12个碳原子的脂族或脂环族烷基或C_5-C_{18}芳基、C_5-C_{18}芳基-C_1-C_6烷基或C_1-C_6烷基-C_5-C_{18}芳基，其可被卤原子取代；且

[0034] $[A]^+$选自具有式$[NR^1R^2R^3R]^+$的季铵阳离子、具有式$[PR^1R^2R^3R]^+$的鏻阳离子、具有式$[SR^1R^2R]^+$的锍阳离子、具有式(II)的胍阳离子：

[0035]  (II)，

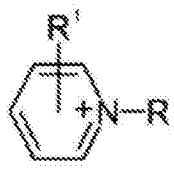
[0036] 具有式(III)的咪唑鎓阳离子：

[0037] 

(III),

[0038] 其中咪唑核可另外被一个或多个选自C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6氨基烷基、C_5-C_{12}芳基和C_5-C_{12}芳基-C_1-C_6烷基的基团取代；

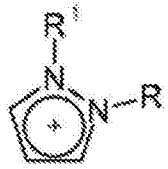
[0039] 具有式(IV)的吡啶鎓阳离子：

[0040] 

(IV),

[0041] 其中吡啶核可另外被一个或多个选自C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6氨基烷基、C_5-C_{12}芳基和C_5-C_{12}芳基-C_1-C_6烷基的基团取代；

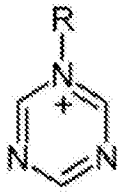
[0042] 具有式(V)的吡唑鎓阳离子：

[0043] 

(V),

[0044] 其中吡唑核可另外被一个或多个选自C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6氨基烷基、C_5-C_{12}芳基和C_5-C_{12}芳基-C_1-C_6烷基的基团取代；

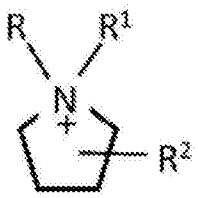
[0045] 具有式(VI)的三唑鎓阳离子：

[0046] 

(VI),

[0047] 其中三唑核可另外被一个或多个选自C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6氨基烷基、C_5-C_{12}芳基和C_5-C_{12}芳基-C_1-C_6烷基的基团取代；和

[0048] 具有式(VII)的吡咯烷鎓阳离子：

[0049] 

(VII),

[0050] 其中吡咯烷鎓核可另外被一个或多个选自C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6氨基烷基、C_5-C_{12}芳基和C_5-C_{12}芳基-C_1-C_6烷基的基团取代；

[0051] 其中R^1、R^2和R^3彼此独立地选自：氢；具有1-20个碳原子的直链或支链的、饱和或不饱和的、脂族和脂环族烃基，其可被1个或2个NH、O和/或S中断；具有3-8个碳原子和至少一

个选自N、O和S的杂原子的杂芳基，其中所述杂芳基可被一个或多个选自C_1-C_6烷基和卤原子的基团取代；具有3-8个碳原子且在杂芳基结构部分中具有至少一个选自N、O和S的杂原子的杂芳基-C_1-C_6烷基，其中所述杂芳基结构部分可被至少一个选自C_1-C_6烷基和卤原子的基团取代；具有式$[-CH_2CH_2O]_nR^a$的聚醚，其中n＝1-50,000，且其中R^a选自具有1-20个碳原子的直链或支链的、饱和或不饱和的、脂族或脂环族烃基，具有5-12个碳原子的芳基，其可被一个或多个C_1-C_6烷基和/或卤原子取代；在芳基结构部分中具有5-12个碳原子的芳基-C_1-C_6烷基，其可被一个或多个C_1-C_6烷基和/或卤原子取代；和

[0052] 其中R选自：具有1-20个碳原子的直链或支链的、饱和或不饱和的、脂族和脂环族烃基；具有4-8个碳原子且在杂芳基结构部分中具有至少一个选自N、O和S的杂原子的杂芳基-C_1-C_6烷基，其可被一个或多个C_1-C_6烷基和/或卤原子的基团取代；和在芳基结构部分中具有4-12个碳原子的芳基-C_1-C_6烷基，其可被一个或多个C_1-C_6烷基和/或卤原子取代。

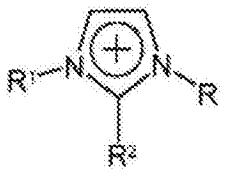
[0053] 进一步优选的本发明所使用的离子液体为具有式(I)的化合物：

[0054] $[A]_n^+[Y]^{n-}$ (I)，

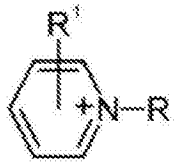
[0055] 其中：

[0056] n和$[Y]^{n-}$如上文所定义；且

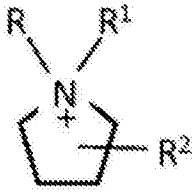
[0057] $[A]^+$选自具有式$[NR^1R^2R^3R]^+$的季铵阳离子、具有式(III)的咪唑鎓阳离子：

[0058] 
(III)，

[0059] 具有式(IV)的吡啶鎓阳离子：

[0060] 
(IV)，

[0061] 具有式(VII)的吡咯烷鎓阳离子：

[0062] 
(VII)，

[0063] 其中R、R^1、R^2和R^3彼此独立地选自：氢；直链或支链的C_1-C_{12}烷基；直链或支链的(C_1-C_6烷氧基)-C_1-C_6烷基；和在芳基结构部分中具有5-12个碳原子的芳基-C_1-C_6烷基，其可被一个或多个C_1-C_6烷基和/或卤原子取代。

[0064] 更优选的用于制备本发明的负载型离子液体相催化剂的离子液体包括1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐、1-乙基-3-甲基吡啶鎓乙基硫酸盐、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓三氟甲磺酸盐、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氰基甲烷、1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲基硫酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓辛基硫酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓甲基膦酸盐、1-乙

基-3-甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓四氰基硼酸盐、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓三(五氟乙基)三氟磷酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺、1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氰基甲烷、1-乙基-3-甲基吡啶鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺、1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氰基硼酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓三(五氟乙基)三氟磷酸盐、1-乙基-3-甲基吡啶鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺、1-甲基-3-辛基咪唑鎓三氟甲磺酸盐、乙基二甲基-(2-甲氧基乙基)铵三(五氟乙基)三氟磷酸盐、三丁基甲基铵二氰胺、三环己基十四烷基鏻三(五氟乙基)三氟磷酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺及其混合物。

[0065] 更优选的离子液体进一步包括式(I)的那些,其中$[A]^+$选自1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓、1-丁基-3-甲基咪唑鎓、1-乙基-3-甲基咪唑鎓、1-乙基-3-甲基吡啶鎓、1-甲基-3-辛基咪唑鎓、乙基二甲基-(2-甲氧基乙基)铵、三丁基甲基铵、三环己基十四烷基鏻,及其混合物,且其中$[Y]^{n-}$选自双(三氟甲磺酰基)亚胺根、二氰胺根、乙基硫酸根、甲基膦酸根、甲基硫酸根、辛基硫酸根、四氰基硼酸根、四氟硼酸根、三氰基甲烷根、三氟甲磺酸根、三(五氟乙基)三氟磷酸根,及其混合物。

[0066] 尤其优选本发明所使用的离子液体为具有式(I)的化合物,其中n=1,即$[A]^+[Y]^-$。

[0067] 为了制备本发明的催化剂组合物,将离子液体或数种离子液体的混合物溶于或悬浮于适于该目的的溶剂例如为水、醇、丙酮等,或溶剂混合物中,并在反应室中借助喷嘴连续施加至已预成型的催化剂上。为此,在该工艺期间从反应室中连续除去溶剂。为了实现基底的均匀涂覆,将基底材料在称为流化床涂覆的工艺中用工艺气体连续流化,或者用溶液或悬浮液浸渍。其它合适的涂覆工艺为浸涂或借助喷枪或喷雾干燥枪喷涂施加。

[0068] 离子液体相对于不包括离子液体的催化剂总重量的量例如为0.1-10重量%,优选为0.2-3重量%,且最优选为0.3-1.5重量%。

[0069] 除借助涂覆技术施加离子液体之外,离子液体也可通过用溶液或悬浮液浸渍而施加。为此,将离子液体或数种离子液体的混合物溶于或悬浮于合适的溶剂(混合物)中,随后与预成型的催化剂接触。然后在真空或在升高的温度(或二者)下,通过静置于空气中,或者借助气流除去溶剂。所使用的溶剂的量可等于、小于或大于所使用催化剂的孔体积。

[0070] 所使用的离子液体的量等于或小于所使用催化剂的孔体积。在施加离子液体之后,得到外部涂覆有所期望量的离子液体的干燥固体。所得催化剂组合物的孔体积由于离子液体的体积而减小。相对于所述催化剂的总重量,使用0.1-5重量%,优选0.2-3重量%,且特别优选0.3-1.5重量%的离子液体。离子液体在宏观基底形式的物品、颗粒或粉末上的分布可通过选择涂覆条件而自由调节。取决于条件的选择,可在基底上形成离子液体的所谓的蛋壳、蛋白、蛋黄或均匀分布。此外,可在基底上产生任何离子液体浓度梯度。优选将离子液体以薄的壳施加至基底表面上。本发明的基底表面上的离子液体壳厚度通常为10-2000μm,优选为20-1000μm,且特别优选为50-250μm。

[0071] 所得催化剂的使用可不限于所述目标反应。催化剂活化所期望的金属颗粒的还原可在用离子液体涂覆之前或者其之后进行。

[0072] 可以将所述催化剂例如在用离子液体涂覆之前还原。用于该还原的方法是专业人员所已知的,并且可以例如包括通过例如$NaBH_4$、$LiAlH_4$、肼(水合物)、次磷酸盐、甲酸或其盐(甲酸盐)还原的湿化学方法。此外,还原可在气相中在50-200℃,优选80-120℃的温度下用

氢气(在与惰性气体的所有混合物中;优选以5%于N_2中)进行。

[0073] 以此方式获得的经还原金属颗粒通常具有1-30nm,优选1-10nm,且特别优选2-8nm的直径。

实施例

[0074] 实施例1

[0075] 试样A包含位于BET表面积为4.0m^2/g的1-2mm氧化铝球上的0.017重量%Pd。为了制备试样A,将1100gα-氧化铝添加至在70℃加热的1075mL $PdCl_2$溶液(0.178mg Pd/mL)。在将载体浸泡于该溶液中1小时之后,排干溶液,然后使用室温去离子水将该催化剂洗涤10次,其中使用5分钟的浸泡时间。在最终洗涤之后,将所述催化剂在马弗炉中于空气中在565℃煅烧4小时。

[0076] 试样A1通过在试样A上添加0.5重量%的EMIM[$EtSO_4$](1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐)而制备。为了制备试样A1,通过初湿含浸法用1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐水溶液(232μL,11.11mg/mL)浸渍试样A(516.0mg)。将所述催化剂在80℃干燥16小时,并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0077] 试样A2通过在试样A上添加0.5重量%的BMIM[OTf](1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐)而制备。为了制备试样A2,通过初湿含浸法用1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐水溶液(214μL,11.11mg/mL)浸渍试样A(476.3mg)。将所述催化剂在80℃干燥16小时,并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0078] 试样A3通过在试样A上添加0.5重量%的BMPr[OTf](1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓三氟甲磺酸盐)而制备。为了制备试样A3,通过初湿含浸法用1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓三氟甲磺酸盐的水溶液(225μL,11.11mg/mL)浸渍试样A(499.7mg)。将所述催化剂在80℃干燥16小时,并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0079] 试样A4通过在试样A上添加0.5重量%的BMMIM[OTf](1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐)而制备。为了制备试样A4,通过初湿含浸法用1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐的水溶液(238μL,11.11mg/mL)浸渍试样A(528.8mg)。将所述催化剂在80℃干燥16小时,并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0080] 试样A5通过在试样A上添加0.5重量%BMIM[BF_4](1-丁基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐)而制备。为了制备试样A5,通过初湿含浸法用1-丁基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐的水溶液(229μL,11.11mg/mL)浸渍试样A(508.2mg)。将所述催化剂在80℃干燥16小时,并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0081] 试样A6通过在试样A上添加0.5重量%的BMIM[$MeSO_4$](1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲基硫酸盐)而制备。为了制备试样A6,通过初湿含浸法用1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲基硫酸盐的水溶液(230μL,11.11mg/mL)浸渍试样A(511.8mg)。将所述催化剂在80℃干燥16小时,并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0082] 试样A7通过在试样A上添加0.5重量%的BMIM[$C_8H_{17}SO_4$](1-丁基-3-甲基咪唑鎓辛基硫酸盐)而制备。为了制备试样A7,通过初湿含浸法用1-丁基-3-甲基咪唑鎓辛基硫酸盐的水溶液(218μL,11.11mg/mL)浸渍试样A(485.7mg)。将所述催化剂在80℃干燥16小时,并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0083] 试样A8通过在试样A上添加0.5重量%的EMIM[OTf](1-乙基-3-甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐)而制备。为了制备试样A8,通过初湿含浸法用1-乙基-3-甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐的水溶液(229μL,11.11mg/mL)浸渍试样A(509.9mg)。将所述催化剂在80℃干燥16小时,并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0084] 试样A9通过在试样A上添加0.5重量%的EMPy[$EtSO_4$](1-乙基-3-甲基吡啶鎓乙基硫酸盐)而制备。为了制备试样A9,通过初湿含浸法用1-乙基-3-甲基吡啶鎓乙基硫酸盐的水溶液(227μL,11.11mg/mL)浸渍试样A(504.0mg)。将所述催化剂在80℃干燥16小时,并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0085] 试样A10通过在试样A上添加0.5重量%的EMIM[$MePO_3$](1-乙基-3-甲基咪唑鎓甲基膦酸盐)而制备。为了制备试样A10,通过初湿含浸法用1-乙基-3-甲基咪唑鎓甲基膦酸盐的水溶液(233μL,11.11mg/mL)浸渍试样A(517.1mg)。将所述催化剂在80℃干燥16小时,并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0086] 试样A11通过在试样A上添加0.5重量%的BMIM[$C(CN)_3$](1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氰基甲烷)而制备。为了制备试样A11,通过初湿含浸法用1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺于2-丁酮中的溶液(227μL,11.11mg/mL)浸渍试样A(504.0mg)。将所述催化剂在60℃干燥4小时,并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0087] 试样A12通过在试样A上添加0.5重量%的BMIM[NTf_2](1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺)而制备。为了制备试样A12,通过初湿含浸法用1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺于2-丁酮中的溶液(231μL,11.11mg/mL)浸渍试样A(513.4mg)。将所述催化剂在60℃干燥4小时,并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0088] 试样A13通过在试样A上添加0.5重量%的MOIM[OTf](1-甲基-3-辛基咪唑鎓三氟甲磺酸盐)而制备。为了制备试样A13,通过初湿含浸法用1-甲基-3-辛基咪唑鎓三氟甲磺酸盐于2-丁酮中的溶液(226μL,11.11mg/mL)浸渍试样A(502.1mg)。将所述催化剂在60℃干燥4小时,并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0089] 试样A14通过在试样A上添加0.5重量%的EMIM[NTf_2](1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺)而制备。为了制备试样A14,通过初湿含浸法用1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺于2-丁酮中的溶液(220μL,11.11mg/mL)浸渍试样A(490.3mg)。将所述催化剂在60℃干燥4小时,并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0090] 试样A15通过在试样A上添加0.5重量%的EMIM[$B(CN)_4$](1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氰基硼酸盐)而制备。为了制备试样A15,通过初湿含浸法用1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氰基硼酸盐于2-丁酮中的溶液(227μL,11.11mg/mL)浸渍试样A(504.8mg)。将所述催化剂在60℃干燥4小时,并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0091] 试样A16通过在试样A上添加0.5重量%的EMIM[$PF_3(C_2F_5)_3$](1-乙基-3-甲基咪唑鎓三(五氟乙基)三氟磷酸盐)而制备。为了制备试样A16,通过初湿含浸法用1-乙基-3-甲基咪唑鎓三(五氟乙基)三氟磷酸盐于2-丁酮中的溶液(231μL,11.11mg/mL)浸渍试样A(514.4mg)。将所述催化剂在60℃干燥4小时,并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0092] 试样A17通过在试样A上添加0.5重量%的EMPy[NTf_2](1-乙基-3-甲基吡啶鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺)而制备。为了制备试样A17,通过初湿含浸法用1-乙基-3-甲基吡啶鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺于2-丁酮中的溶液(239μL,11.11mg/mL)浸渍试样A(531.6mg)。

将所述催化剂在60℃干燥4小时，并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0093] 试样A18通过在试样A上添加0.5重量%的BMPr[NTf_2](1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺)而制备。为了制备试样A18，通过初湿含浸法用1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺于2-丁酮中的溶液(230μL，11.11mg/mL)浸渍试样A(512.5mg)。将所述催化剂在60℃干燥4小时，并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0094] 试样A19通过在试样A上添加0.5重量%的BMPr[$PF_3(C_2F_5)_3$](1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓三(五氟乙基)三氟磷酸盐)而制备。为了制备试样A19，通过初湿含浸法用1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓三(五氟乙基)三氟磷酸盐于2-丁酮中的溶液(229μL，11.11mg/mL)浸渍试样A(510.3mg)。将所述催化剂在60℃干燥4小时，并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0095] 试样A20通过在试样A上添加0.5重量%的BMPr[$B(CN)_4$](1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓四氰基硼酸盐)而制备。为了制备试样A20，通过初湿含浸法用1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓四氰基硼酸盐于2-丁酮中的溶液(232μL，11.11mg/mL)浸渍试样A(516.0mg)。将所述催化剂在60℃干燥4小时，并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0096] 试样A21通过在试样A上添加0.5重量%的TBMA[$N(CN)_2$](三丁基甲基铵二氰胺)而制备。为了制备试样A21，通过初湿含浸法用三丁基甲基铵二氰胺于2-丁酮中的溶液(213μL，11.11mg/mL)浸渍试样A(474.2mg)。将所述催化剂在60℃干燥4小时，并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0097] 试样A22通过在试样A上添加0.5重量%的{$EtMe_2(MeOEt)$}N[$PF_3(C_2F_5)_3$](乙基二甲基-(2-甲氧基乙基)铵三(五氟乙基)三氟磷酸盐)而制备。为了制备试样A22，通过初湿含浸法用乙基二甲基-(2-甲氧基乙基)铵三(五氟乙基)三氟磷酸盐于2-丁酮中的溶液(215μL，11.11mg/mL)浸渍试样A(477.6mg)。将所述催化剂在60℃干燥4小时，并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0098] 实施例2

[0099] 试样B1通过在试样A上添加0.001重量%EMIM[$EtSO_4$](1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐)而制备。为了制备试样B1，通过初湿含浸法用1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐(219μL，0.022mg/mL)的水溶液浸渍试样A(485.8mg)。将所述催化剂在80℃干燥16小时，并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0100] 试样B2通过在试样A上添加0.007重量%EMIM[$EtSO_4$](1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐)而制备。为了制备试样B2，通过初湿含浸法用1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐的水溶液(227μL，0.16mg/mL)浸渍试样A(505.1mg)。将所述催化剂在80℃干燥16小时，并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0101] 试样B3通过在试样A上添加0.025重量%EMIM[$EtSO_4$](1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐)而制备。为了制备试样B3，通过初湿含浸法用1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐的水溶液(231μL，0.56mg/mL)浸渍试样A(512.8mg)。将所述催化剂在80℃干燥16小时，并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0102] 试样B4通过在试样A上添加0.05重量%EMIM[$EtSO_4$](1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐)而制备。为了制备试样B4，通过初湿含浸法用1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐的水溶液(210μL，1.11mg/mL)浸渍试样A(468.0mg)。将所述催化剂在80℃干燥16小时，并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0103] 试样B5通过在试样E上添加0.1重量%EMIM[$EtSO_4$](1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐)而制备。为了制备试样B5,通过初湿含浸法用1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐的水溶液(224μL,2.22mg/mL)浸渍试样A(497.3mg)。将所述催化剂在80℃干燥16小时,并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0104] 试样B6通过在试样A上添加0.25重量%的EMIM[$EtSO_4$](1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐)而制备。为了制备试样B6,通过初湿含浸法用1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐的水溶液(216μL,5.56mg/mL)浸渍试样A(480.9mg)。将所述催化剂在80℃干燥16小时,并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0105] 对照实施例3

[0106] 对照试样C包含位于BET表面积为50m^2/g的1-2mm氧化铝球上的0.019重量%的Pd。为了制备对照试样C,将10g氧化铝添加至在70℃加热的11.4mL $PdCl_2$溶液(0.1667mg Pd/mL)中。在将载体浸泡于该溶液中1小时之后,抽出溶液,然后使用室温去离子水将该催化剂洗涤10次,其中使用5分钟浸泡时间。在最终洗涤之后,将所述催化剂在马弗炉中于空气中在565℃煅烧4小时。

[0107] 对照试样C1通过在对照试样C上添加0.5重量%的EMIM[$EtSO_4$](1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐)而制备。为了制备对照试样C1,通过初湿含浸法用1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐的水溶液(316μL,7.94mg/mL)浸渍对照试样C(502.1mg)。将所述催化剂在80℃干燥16小时,并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0108] 对照试样C2通过在对照试样C上添加0.5重量%的BMIM[OTf](1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐)而制备。为了制备对照试样C2,通过初湿含浸法用1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐的水溶液(305μL,7.94mg/mL)浸渍对照试样C(484.4mg)。将所述催化剂在80℃干燥16小时,并在100℃于5%H_2/N_2中还原1小时。

[0109] 实施例4

[0110] 在微反应器测试装置中在典型的前端氢化(front-end hydrogenation)条件下以制备时的形式测试试样A、试样A1-A22、试样B1-B6和对照试样C、C1和C2。在测试中,使包含0.35mol%乙炔、15mol%氢气、0.02mol%CO、47mol%乙烯和余量氮气的模拟脱丙烷剂进料在478psig(34巴)的总压力和7000h^{-1}气时空速(GHSV)下通过260μL催化剂床,同时床温逐渐由约45℃升高。用在线气相色谱(GC)监测反应器出口处的乙炔浓度。反应器出口处的乙炔浓度随着温度的升高而持续降低,直至达到<25ppm。在该点的温度被定义为"清理温度"(T1)。催化剂床的温度进一步提高直至125℃(测试装置可达到的最高温度)或者出口乙烷浓度由于氢气与乙烯的非选择性反应增多而>2%时的某个温度(T2)。T1和T2之间的温度范围被称为"操作窗口"。试样A、试样A1-A22、试样B1-B6以及对照试样C、C1-C2的测试结果列在下表中。对在所述测试装置所能达到的最高温度下不发生失控的催化剂而言,T2通过用第一级动力学模型拟合高于乙炔完全转化温度下的数据而计算。

[0111] 试样A、A1-A22、B1-B6以及对照试样C和C1-C2的测试结果

[0112]

	T1[℃]	T2[℃]	操作窗口[℃]	在 T1 下的选择性[%]	在 125℃产生的乙烷
试样 A	63	84	21	92.8	10.439
试样 A1	68	176	108	96.1	0.429
试样 A2	68	137	69	96.9	0.714
试样 A3	61	113	52	89.0	3.316
试样 A4	62	113	51	85.6	3.228
试样 A5	69	164	95	94.5	0.462
试样 A6	68	167	99	97.6	0.390
试样 A7	68	157	89	95.5	0.594
试样 A8	65	141	76	96.2	1.139
试样 A9	65	100	35	95.8	9.45
试样 A10	82	188	106	90.1	0.194
试样 A11	68	157	89	90.0	0.637
试样 A12	61	100	39	89.5	4.668
试样 A13	67	115	48	66.1	3.005
试样 A14	60	110	50	99.8	3.477
试样 A15	71	149	78	90.6	0.821
试样 A16	67	145	78	90.1	1.199
试样 A17	62	86	24	93.0	10.23
试样 A18	64	101	37	88.9	4.836
试样 A19	62	120	58	74.8	2.382
试样 A20	69	150	81	98.9	0.906
试样 A21	65	153	88	85.2	0.982
试样 A22	66	122	56	93.2	2.315
试样 B1	62	82	20	47.3	10.444
试样 B2	63	101	38	69.0	8.691
试样 B3	60	113	53	96.3	9.122
试样 B4	61	119	58	95.5	5.378
试样 B5	65	121	56	98.4	3.838
试样 B6	67	123	56	100	2.428
对照试样 C	56	76	20	91.1	10.506
对照试样 C1	68	99	31	81.3	5.725
对照试样 C2	65	98	33	96.1	6.878

[0113] 操作窗口以及选择性随着BET表面积的下降而显著提高(与对照试样C1和C2相比的试样A1和A2)。

[0114] 实施例5

[0115] 试样D为由Süd-Chemie AG以商品名**OleMax®**251提供的市售可得的选择性氢化催化剂。其包含位于BET表面积为约4.0m^2/g的4×4mm氧化铝片上的0.019重量%的Pd和0.05重量%的Ag。

[0116] 试样D1通过在试样D上添加0.5重量%BMMIM[OTf](1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐)而制备。为了制备试样D1,将0.6g离子液体BMMIM[OTf]溶于150ml去离子水中。同时将120g干燥试样D用合成气作为工艺气体在反应室中流化。将所述BMMIM[OTf]于水中的溶液以5ml/min的流速经由进料泵引入所述反应室中,并经由喷嘴在80℃的温度喷雾至固体催化剂上。一旦施加全部溶液并将基底干燥,则将所述催化剂配制剂在80℃进一步干燥2小时。

[0117] 试样D2通过在试样D上添加1.0重量%BMMIM[OTf](1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐)而制备。为了制备试样D2,将1.2g离子液体BMMIM[OTf]溶于150ml去离子水中。同时将120g干燥试样D用合成气作为工艺气体在反应室中流化。将所述BMMIM[OTf]于水中的溶液以5ml/min的流速经由进料泵引入所述反应室中,并经由喷嘴在80℃的温度喷雾至固体催化剂上。一旦施加全部溶液并将基底干燥,则将所述催化剂配制剂在80℃进一步干燥2小时。

[0118] 试样D3通过在试样D上添加2.0重量%BMMIM[OTf](1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐)而制备。为了制备试样D3,将2.4g离子液体BMMIM[OTf]溶于150ml去离子水中。同时将120g干燥试样D用合成气作为工艺气体在反应室中流化。将所述BMMIM[OTf]于水中的溶液以5ml/min的流速经由进料泵引入所述反应室中,并经由喷嘴在80℃的温度喷雾至固体催化剂上。一旦施加全部溶液并将基底干燥,则将所述催化剂配制剂在80℃进一步干燥2小时。

[0119] 试样D4通过在试样D上添加3.0重量%BMMIM[OTf](1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐)而制备。为了制备试样D4,将3.6g离子液体BMMIM[OTf]溶于150ml去离子水中。同时将120g干燥试样D用合成气作为工艺气体在反应室中流化。将所述BMMIM[OTf]于水中的溶液以5ml/min的流速经由进料泵引入所述反应室中,并经由喷嘴在80℃的温度喷雾至固体催化剂上。一旦施加全部溶液并将基底干燥,则将所述催化剂配制剂在80℃进一步干燥2小时。

[0120] 试样D1'通过用含在38ml去离子水中的0.5g的BMMIM[OTf](1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐)的BMMIM[OTf]溶液浸渍试样D而制备。将澄清溶液添加至120g干燥试样D中。然后将所述混合物在室温下混合约60分钟。然后将所述催化剂配制剂在80℃干燥16小时以最终获得试样D1'。

[0121] 实施例6

[0122] 将在实施例5中制备的试样以制备时的形式在实验室规模的测试装置中在典型的前端氢化条件下测试。在测试中,使包含0.35mol%乙炔、20mol%氢气、0.02mol%CO、45mol%乙烯和余量甲烷的模拟脱乙烷剂进料在500psig(35.5巴)的总压力和7000h^{-1}气时空速(GHSV)下通过25ml催化剂床,同时床温逐渐由约35℃升高。用在线气相色谱(GC)监测反应器出口处的乙炔浓度。反应器出口处的乙炔浓度随着温度的升高而持续降低,直至达到<25ppm。在该点的温度被定义为"清理温度"(T1)。催化剂床的温度进一步提高直至105℃(水浴可达到的最高温度)或者出口乙烷浓度由于氢气与乙烯的非选择性反应增多而>2%时的某个温度(T2)。T1和T2之间的温度范围被称为"操作窗口"。试样D和试样D1-D4和D1'的测试结果列在下表中。

[0123] 前端脱乙烷剂进料测试结果

[0124]

	T1[℃]	T2[℃]	操作窗口[℃]	在T1下的选择性[%]
试样D	52	57	5	-1
试样D1	61	97	36	52
试样D2	61	105	44	61
试样D3	69	>105	>36	48
试样D4	73	>105	>32	56
试样D1’	67	99	32	38

[0125] 操作窗口以及选择性随着BMMIM[OTf]含量的增大而显著增大。最佳BMMIM[OTf]负载量似乎为0.5-1%。在更高的负载量下，失控温度持续提高，代价是较高的T1温度。向试样D添加BMMIM[OTf]可通过涂覆或湿浸渍实现；这两种方法均可产生具有显著改进的操作窗口的新型催化剂。

[0126] 实施例7

[0127] 试样E为由Süd-Chemie AG以商品名**OleMax®**250提供的市售可得的前端选择性氢化催化剂。其包含位于BET表面积为约4.0m^2/g的4×4mm氧化铝片上0.018重量%Pd。

[0128] 试样E1通过在试样E上添加1.0重量%BMMIM[OTf](1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐)而制备。为了制备试样E1，将1.2g离子液体BMMIM[OTf]溶于150ml去离子水中。同时将120g干燥试样E用合成气作为工艺气体在反应室中流化。将所述BMMIM[OTf]于水中的溶液以5ml/min的流速经由进料泵引入所述反应室中，并经由喷嘴在80℃的温度喷雾至固体催化剂上。一旦施加全部溶液并将基底干燥，则将所述催化剂配制剂在80℃进一步干燥2小时。

[0129] 试样E2通过在试样E上添加2.0重量%BMMIM[OTf](1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐)而制备。为了制备试样E2，将2.4g离子液体BMMIM[OTf]溶于150ml去离子水中。同时将120g干燥试样E用合成气作为工艺气体在反应室中流化。将所述BMMIM[OTf]于水中的溶液以5ml/min的流速经由进料泵引入所述反应室中，并经由喷嘴在80℃的温度喷雾至固体催化剂上。一旦施加全部溶液并将基底干燥，则将所述催化剂配制剂在80℃进一步干燥2小时。

[0130] 试样E3通过在试样E上添加3.0重量%BMMIM[OTf](1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐)而制备。为了制备试样E3，将3.6g离子液体BMMIM[OTf]溶于150ml去离子水中。同时将120g干燥试样E用合成气作为工艺气体在反应室中流化。将所述BMMIM[OTf]于水中的溶液以5ml/min的流速经由进料泵引入所述反应室中，并经由喷嘴在80℃的温度喷雾至固体催化剂上。一旦施加全部溶液并将基底干燥，则将所述催化剂配制剂在80℃进一步干燥2小时。

[0131] 实施例8

[0132] 在于94℃原位还原1小时后，在实验室规模的测试装置中于典型的前氢化条件下测试试样E、试样E1、试样E2和试样E3。在测试中，使包含0.35mol%乙炔、20mol%氢气、0.02mol%CO、45mol%乙烯和余量甲烷的模拟脱乙烷剂进料在500psig(35.5巴)的总压力和7000h^{-1}气时空速(GHSV)下通过25ml催化剂床，同时床温逐渐由约35℃升高。用在线气相色谱(GC)监测反应器出口处的乙炔浓度。反应器出口处的乙炔浓度随着温度的升高而持续

降低，直至达到<25ppm。在该点的温度被定义为“清理温度”(T1)。催化剂床的温度进一步提高至105℃(水浴可达到的最高温度)或者出口乙烷浓度由于氢气与乙烯的非选择性反应增多而>2%时的某个温度(T2)。T1和T2之间的温度范围被称为“操作窗口”。试样E和试样E1-E3的测试结果列在下表中。

[0133] 试样E和试样E1-E3的测试结果

[0134]

	T1[℃]	T2[℃]	操作窗口[℃]	在T1下的选择性[%]
试样E	53	62	9	58
试样E1	53	69	16	65
试样E2	52	81	29	74
试样E3	62	92	30	78

[0135] 将BMMIM[OTf]添加至Pd/氧化铝催化剂上时，操作窗口线性增大，直至2%的负载量，随后恒定在30℃。在更高的负载量下，T1和操作窗口均增大。

[0136] 实施例9

[0137] 对照试样F为由Süd-Chemie AG以商品名**OleMax®**201提供的市售可得到选择性氢化催化剂。其包含位于BET表面积为约35m^2/g的2-4mm氧化铝球上的0.03重量%的Pd和0.18重量%的Ag。

[0138] 对照试样F1’通过初湿含浸浸渍法在试样F上添加0.5重量%EMIM[$EtSO_4$](1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐)而制备。EMIM[$EtSO_4$]溶液包含处于60ml去离子水中的0.5g EMIM[$EtSO_4$]。将所述澄清溶液添加至100g对照试样F中并混合约5min。然后将所述催化剂配制剂在80℃干燥16小时以获得最终产品。

[0139] 对照试样F2’通过初湿含浸浸渍法在试样F上添加1.0重量%EMIM[$EtSO_4$](1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐)而制备。所述EMIM[$EtSO_4$]溶液包含处于60ml去离子水中的1g EMIM[$EtSO_4$]。将所述澄清溶液添加至100g对照试样F中并混合约5min。然后将所述催化剂配制剂在80℃干燥16小时以获得最终产品。

[0140] 试样D2’通过初湿含浸浸渍法在试样D上添加0.5重量%EMIM[$EtSO_4$](1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐)而制备。所述EMIM[$EtSO_4$]溶液包含处于24ml去离子水中的0.5g EMIM[$EtSO_4$]。将所述澄清溶液添加至100g试样D中并混合约5分钟。然后将所述催化剂配制剂在80℃干燥16小时以获得最终产品。

[0141] 试样D3’通过初湿含浸浸渍法在试样D上添加1重量%EMIM[$EtSO_4$](1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐)而制备。所述EMIM[$EtSO_4$]溶液包含处于24ml去离子水中的1g EMIM[$EtSO_4$]。将所述澄清溶液添加至100g试样D中并混合约5分钟。然后将所述催化剂配制剂在80℃干燥16小时以获得最终产品。

[0142] 实施例10

[0143] 在实验规模的测试装置中在典型的前端氢化条件下测试在实施例9中制备的试样和对照试样。在测试中，使包含0.35mol%乙炔、20mol%氢气、0.02mol%CO、45mol%乙烯和余量甲烷的模拟脱乙烷剂进料在500psig(35.5巴)的总压力和7000h^{-1}气时空速(GHSV)下通过25ml催化剂床，同时床温由约35℃逐渐升高。用在线气相色谱(GC)监测反应器出口处的乙炔浓度。反应器出口处的乙炔浓度随着温度的升高而持续降低，直至达到<25ppm。在该点

的温度被定义为“清理温度”(T1)。催化剂床的温度进一步提高至105℃(水浴可达到的最高温度)或者出口乙烷浓度由于氢气与乙烯的非选择性反应增多而>2%时的特定温度(T2)。T1和T2之间的温度范围被称为“操作窗口”。试样F2’和F3’在所述测试装置可达到的最高温度下不失控:对这两种催化剂而言,在102℃的乙烷产量为0.35%。对于2%乙烷产量,它们的T2通过用第一级动力学模型拟合高于乙炔完全转化温度下的数据计算。

[0144] 前端脱乙烷剂进料的测试结果

[0145]

	T1[℃]	T2[℃]	T2-T1 [℃]	在 T1 下的选择性[%]	在 102℃的乙烷产量[%]
试样 F	51	53	2	-5	不可操作
试样 F1'	54	75	21	76	不可操作
试样 F2'	59	80	21	86	不可操作
试样 D	52	57	5	-1	不可操作
试样 D2'	65	148	83	91	0.35
试样 D3'	66	149	83	94	0.35

[0146] 其表明EMIM[$EtSO_4$]对试样F的影响比对试样D的影响要小得多。