



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104394988 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 04

(21) 申请号 201380032718. 2 *B01J 23/58*(2006. 01)
(22) 申请日 2013. 06. 21 *B01J 23/62*(2006. 01)
(30) 优先权数据 *B01J 32/00*(2006. 01)
12173191. 3 2012. 06. 22 EP *B01J 35/02*(2006. 01)
C07C 29/17(2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2014. 12. 19
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/062956 2013. 06. 21
(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/190076 EN 2013. 12. 27
(71) 申请人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司
地址 荷兰海尔伦
(72) 发明人 维尔纳·邦拉蒂 艾克塞尔·巴斯
乔纳森·艾伦·米德洛克
托马斯·穆尔勒
(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
代理人 肖善强
(51) Int. Cl.
B01J 35/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称
新催化体系

(57) 摘要

本发明涉及新催化体系,其是林德拉型催化剂,其中支持材料(CaCO_3)的平均粒径(d_{50})大于10Pm;本发明还涉及这种催化体系用于部分氢化碳-碳三键(至碳-碳双键)的用途。

1. 林德拉型催化剂,其特征在于支持材料(CaCO_3)的平均粒径(d_{50})大于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。
2. 根据权利要求1的催化剂,其中所述支持材料(CaCO_3)的平均粒径(d_{50})小于 $120\text{ }\mu\text{m}$ 。
3. 根据前述权利要求中任一项的催化剂,其中所述催化剂具有下述成分:
 - (I) 基于催化剂总重量的 $85\text{wt}\% - 99.85\text{wt}\%$ 的 CaCO_3 ,
 - (II) 基于催化剂总重量的 $0.1\text{wt}\% - 10\text{wt}\%$ 的 Pd,
 - (III) 基于催化剂总重量的 $0.05\text{wt}\% - 5\text{wt}\%$ 的 Pb。
4. 根据权利要求1至2的催化剂,其中所述催化剂具有下述成分:
 - (I) 基于催化剂总重量的 $89\text{wt}\% - 96\text{wt}\%$ 的 CaCO_3 ,
 - (II) 基于催化剂总重量的 $3\text{wt}\% - 7\text{wt}\%$ 的 Pd,
 - (III) 基于催化剂总重量的 $1\text{wt}\% - 4\text{wt}\%$ 的 Pb。
5. 根据权利要求1至2的催化剂,其中所述催化剂包含:
 - (I) 基于催化剂总重量的 $92.5\text{wt}\%$ 的 CaCO_3 ,
 - (II) 基于催化剂总重量的 $5\text{wt}\%$ 的 Pd,
 - (III) 基于催化剂总重量的 $2.5\text{wt}\%$ 的 Pb。
6. 根据前述权利要求中任一项的催化剂用于部分氢化碳-碳三键的用途。
7. 根据前述权利要求1-5中任一项的催化剂用于部分氢化6-羟基-3-(5-羟基-3-甲基-戊-3-烯-1-炔基)-2,4,4-三甲基环己-2-烯酮的用途。

新催化体系

[0001] 本发明涉及新催化体系,其是林德拉 (Lindlar) 型催化剂,其中支持材料 (CaCO_3) 的平均粒径 (d_{50}) 大于 $10\ \mu\text{m}$;本发明还涉及这种催化体系用于部分氢化碳-碳三键(至碳-碳双键)的用途。

[0002] 林德拉催化剂是十分重要且众所周知的催化剂。林德拉催化剂是由沉积在碳酸钙上且被多种形式的铅处理过的钯组成的异质催化剂。这种催化剂被用于将炔氢化为烯(即不进一步还原为烷)。因此,如果化合物含有双键和三键,则只有三键被还原成双键。

[0003] 由于这种类型的催化剂的重要性,因此改善这种催化剂通常是令人感兴趣的。本发明旨在改善由林德拉型催化剂催化的氢化反应的选择性。

[0004] 出乎意料地发现:当为 CaCO_3 的支持材料的平均粒径 (d_{50}) 大于 $10\ \mu\text{m}$ 时,氢化过程的选择性显著提高。

[0005] 因此,本发明涉及林德拉型催化剂,其中支持材料 (CaCO_3) 的平均粒径大于 $10\ \mu\text{m}$ 。

[0006] 林德拉型催化剂是由沉积在碳酸钙上且被多种形式的铅处理过的钯组成的异质催化剂。

[0007] 可通过使用众所周知的方法测量粒径和粒径分布,例如筛分析、光分析、光学计数法、电阻计数法、沉降技术、激光衍射法或声谱法或超声衰减谱法)。

[0008] 使用激光衍射法测量粒径和颗粒分布。使用 HELOS/KF 激光衍射设备(来自 Sympatec GmbH, D-38678 Clausthal-Zellerfeld, 德国)获得测量值。摇晃碳酸钙样品以除去结块,将其悬浮在 50ml 容器中的水中,然后使用 He-Ne 激光在 632.8nm 进行分析。

[0009] 根据本发明的催化剂中的 CaCO_3 颗粒的最小尺寸 (d_{50}) 大于 $10\ \mu\text{m}$ 。

[0010] d_{50} 是质量中值直径 (mass-median-diameter, MMD)。50% 的所有颗粒的尺寸为 $10\ \mu\text{m}$ 或更大。MMD 被认为是以质量计的平均颗粒直径。

[0011] 所述颗粒通常不大于 $120\ \mu\text{m}$ 。

[0012] 林德拉型催化剂 (I) 具有下述成分:

[0013] (I) 基于催化剂总重量的 85 重量-% (wt-%)—99.85wt-% 的 CaCO_3 , 和

[0014] (II) 基于催化剂总重量的 0.1wt-%—10wt-% 的 Pd, 和

[0015] (III) 基于催化剂总重量的 0.05wt-%—5wt-% 的 Pb,

[0016] 其特征在于 CaCO_3 颗粒的平均粒径 (d_{50}) 在 $10\ \mu\text{m}$ 到 $120\ \mu\text{m}$ 之间。

[0017] 优选地,林德拉型催化剂 (II) 具有下述成分:

[0018] (I) 基于催化剂总重量的 89wt-%—96wt-% 的 CaCO_3 , 和

[0019] (II) 基于催化剂总重量的 3wt-%—7wt-% 的 Pd, 和

[0020] (III) 基于催化剂总重量的 1wt-%—4wt-% 的 Pb,

[0021] 其特征在于 CaCO_3 颗粒的平均粒径 (d_{50}) 在 $10\ \mu\text{m}$ 到 $120\ \mu\text{m}$ 之间。

[0022] 所有%相加的和始终为 100。

[0023] 一个非常优选的实施方式是包含以下的林德拉型催化剂 (III):

[0024] (I) 基于催化剂总重量的 92.5wt-% 的 CaCO_3 ,

[0025] (II) 基于催化剂总重量的 5wt-% 的 Pd,

[0026] (III) 基于催化剂总重量的 2.5wt-% 的 Pb,

[0027] 其特征在于 CaCO_3 颗粒的平均粒径 (d_{50}) 在 $10\ \mu\text{m}$ 到 $120\ \mu\text{m}$ 之间。

[0028] 根据众所周知的方法制备根据本发明的林德拉型催化剂。 CaCO_3 颗粒的平均粒径大于 $10\ \mu\text{m}$ (d_{50}) 且不大于 $120\ \mu\text{m}$, 优选不大于 $100\ \mu\text{m}$ 是必要的。

[0029] 因此, 根据本发明的更优选催化剂 (IV) 是催化剂 (I)、(II) 和 / 或 (III), 其特征在于 CaCO_3 颗粒的平均粒径 (d_{50}) 在 $10\ \mu\text{m}$ 到 $100\ \mu\text{m}$ 之间。

[0030] CaCO_3 颗粒的平均粒径是本发明催化剂的基本特征。可以通过在现有技术中公知的方法得到和控制平均粒径。

[0031] 这通过例如沉淀法实现。EP 1 607 373 和 EP 0 406 662 中描述了确定粒径的碳酸钙的制备。

[0032] 平均粒径 (d_{50}) 为 $10\ \mu\text{m}$ 到 $120\ \mu\text{m}$ (或者 $10\ \mu\text{m}$ 到 $100\ \mu\text{m}$) 的 CaCO_3 颗粒还是商业可得的。例如从 Specialty Minerals Inc (Bethlehem, 美国)。

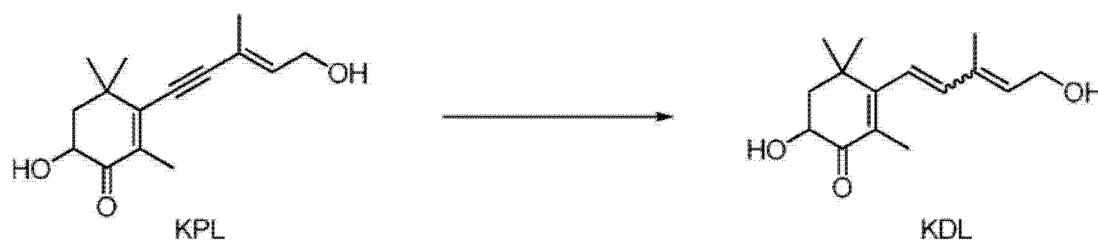
[0033] 可以在两步骤过程中生产根据本发明的催化剂: 在第一个步骤中生产 (具有良好确定 (well defined) 的粒径) CaCO_3 颗粒。这些被如此生产的 CaCO_3 颗粒然后被用于生产林德拉型催化剂。

[0034] 实施例 1 中公开了生产根据本发明的催化剂的一个非常合适的方式。

[0035] 根据本发明的催化剂被用于碳-碳三键的部分氢化。

[0036] 这种类型的催化剂例如非常适用于将 6-羟基-3-(5-羟基-3-甲基-戊-3-烯-1-炔基)-2,4,4-三甲基环己-2-烯酮 (6-hydroxy-3-(5-hydroxy-3-methyl-pent-3-en-1-ynyl)-2,4,4-trimethylcyclohex-2-enone, KPL) 部分氢化为 6-羟基-3-(5-羟基-3-甲基-戊-1,3-二烯基)-2,4,4-三甲基环己-2-烯酮 (6-hydroxy-3-(5-hydroxy-3-methyl-penta-1,3-dienyl)-2,4,4-trimethylcyclohex-2-enone, KDL)。

[0037]



[0038] 下述实施例用于阐释本发明。温度以 $^{\circ}\text{C}$ 被给出, 所有的百分比都涉及重量。

实施例

[0039] 实施例 1: 制备钯-铅林德拉催化剂

[0040] 通过向 40.1g 二氢四氯钯酸 (II) 溶液 (10% Pd) 中加入 40.3g 去离子水来制备钯原液。加入 1N 氢氧化钠溶液以将 pH 调节至 4.0。

[0041] 在 100ml 玻璃反应器中, 伴随搅拌将 9.0g 沉淀的碳酸钙 (来自 Specialty Minerals Inc.) 悬浮在 50ml 去离子水中。经 20 分钟向反应混合物中加入 17.25g 钯原液。加入之后, 在室温下搅拌混合物 10 分钟, 然后加热至内部温度达到 85°C 。经 10 分钟加入 4.95ml 0.7M 的甲酸钠溶液, 然后搅拌反应混合物额外 40 分钟。过滤并吸干热溶液。

[0042] 将钯位于碳酸钙上的催化剂重悬在 100ml 去离子水中并搅拌至少 5 分钟。过滤悬

浮液,然后吸干催化剂。重复这种洗涤步骤直至所有的可溶无机盐已被洗出催化剂。在真空干燥箱 (65℃,10mbar—30mbar) 中过夜干燥得到的粉末。

[0043] 将 5.0g 干燥粉末悬浮在 30ml 去离子水中并搅拌 10 分钟。经 10 分钟加入 2.4ml 7.7wt-% 的 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 溶液,然后搅拌混合物额外 10 分钟。将混合物加热至内部温度为 80℃,保持 45 分钟,然后允许冷却。过滤后,通过悬浮在 100ml 去离子水中然后过滤洗涤催化剂 2 次 (如上所述)。在真空干燥箱在 55℃ (10mbar—30mbar) 中过夜干燥催化剂以产生期望的钡-铅催化剂 (4.80g-5.10g)。

[0044] 实施例 2 :氢化 KPL

[0045] 将 250mg KPL 加入 8ml 玻璃反应器中,然后加入 1.8g 1:1 乙醇:水。加入实施例 1 中的催化剂 (10-100mg) 和催化剂毒物 (20mg 0.13wt-% 的 Tegochrome 22 的水溶液),然后密封反应器。用氩吹入反应器 5 次 (通过加压至 5bar 并随后释放压力) 并用氢吹入反应器 3 次 (增压至 3bar 并随后释放)。将反应混合物加热至 28℃,增压至 3bar 氢并以 600rpm 搅拌直至观察到消耗理论消耗的 100%。

[0046] 类似于实施例 1 和实施例 2,制造所有下述催化剂和进行所有下述氢化反应。仅 CaCO_3 的尺寸和催化剂的浓度不同。

[0047] 表 1 中是落入本发明范围的实施例。表 2 中的这些实施例用作比较实施例。所有这些催化剂具有更小的 CaCO_3 粒径。

[0048] 表 1 :本发明实施例

[0049]

实施例	d50 [μm]	催化剂量 [mg]	选择性 [%]	转换率 [%]
3	63.91	46	99.04	81.53
4	14.62	46	92.12	77.02
5	13.84	46	90.29	76.93

[0050] 表 2 :比较实施例

[0051]

实施 例	d50 [μm]	催化剂量 [mg]	选择性 [%]	转换率 [%]
6	8.74	51	70.84	67.57
7	1.59	46	69.2	66.54
8	4.33	21	71.84	66.14
9	6.37	52	74.89	69.27
10	4.20	101	55.12	63.28

11	3.25	58	61.93	62.60
----	------	----	-------	-------

[0052]

[0053] 可以看出 : 其中 CaCO_3 颗粒的平均粒径小于 $10\ \mu\text{m}$ 的氢化没有达到相同的选择性。