

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 8/04

C08C 19/02 C08G 85/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98812433.5

[45] 授权公告日 2003 年 8 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1118485C

[22] 申请日 1998.12.18 [21] 申请号 98812433.5

[30] 优先权

[32] 1997.12.19 [33] EP [31] 97310322.9

[86] 国际申请 PCT/EP98/08546 1998.12.18

[87] 国际公布 WO99/32529 英 1999.7.1

[85] 进入国家阶段日期 2000.6.19

[71] 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 J-P·兰格 L·斯库恩

A·威勒纳 W·德琼

[56] 参考文献

CN1070412A 1993.03.31 C08F8/04

GB2087403A 1982.05.26 C08F8/04

US4358566A 1982.11.09 C08C19/02 C08F8/04

US4384081A 1983.05.17 C08K3/10

审查员 高志纯

[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

代理人 杜京英

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 氢化大分子有机底物的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种氢化大分子有机底物的方法，包括将所述有机底物在升高的温度和压力下与包含氢化金属或其前体的催化剂进行接触，该催化剂的形式是巨孔直径超过 10 微米的巨孔结构。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种氢化大分子有机底物的方法，包括将所述有机底物在升高的温度和压力下与包含氢化金属或其前体的催化剂进行接触，该催化剂具有巨孔直径超过 10 微米的巨孔结构。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于所述巨孔结构是一种整体结构。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中所述结构包括填充的箔、丝网蜂窝结构和泡沫整体结构。

4. 根据权利要求 3 的方法，其中所述填充的箔是可以堆叠或辊轧的分隔平整或起皱的箔。

5. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于所述氢化金属包括选自元素周期表第 7-11 族的元素及其混合物，非必要的具有选自元素周期表第 1-6 族和 12-14 族的其它金属。

6. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于所述金属的量是：承载在载体上时为所述催化剂的 0.01-100% 重量；以及未承载在载体上时为 80-100% 重量。

7. 根据权利要求 6 的方法，其特征在于所述金属承载在载体上并且所存在的量为所述催化剂的 0.1-20% 重量。

8. 根据权利要求 7 的方法，其特征在于所述金属承载在载体上并且所存在的量为所述催化剂的 1-7.5% 重量。

9. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于所述巨孔结构包含选自金属、碳、无机金属氧化物、金属碳化物和氮化物的耐磨损且耐温的材料。

10. 根据权利要求 9 的方法，其特征在于所述巨孔结构包含具有至少一种选自元素周期表的第 2-4 族和 12-14 族的阳离子的无机金属氧化物。

11. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于所述催化剂通过多孔材料的涂层、高比表面积涂层等层而具有增加的表面积。

12. 根据权利要求1的方法,其特征在于固定排列的所述催化剂具有0.1-10.0毫米的孔。

13. 根据权利要求1的方法,其特征在于所述大分子底物或其部分选自天然和合成低聚物或聚合物,其数均分子量至少为 1×10^3 - 1×10^7 和/或其操作温度下的粘度为10-5000cps。

14. 根据权利要求13的方法,其特征在于所述天然和合成低聚物的数均分子量至少为 1×10^5 - 5×10^5 。

15. 根据权利要求1的方法,其特征在于所述有机底物选自共轭二烯烃和链烯基芳族化合物的聚合物和共聚物及其官能衍生物、聚酮、芳族聚酯和聚碳酸酯。

16. 根据权利要求1的方法,其特征在于,在 10×10^5 Pa- 120×10^5 Pa的压力和40-400℃的温度下,将所述底物与所述催化剂进行接触,同时搅拌反应器内容物或使其流动。

17. 根据权利要求16的方法,其特征在于,所述压力是 40×10^5 Pa- 80×10^5 Pa,以及温度是80-200℃。

氢化大分子有机底物的方法

技术领域

本发明涉及一种催化氢化大分子有机底物的方法。更具体地说，本发明涉及一种在固定床操作中，催化氢化大分子有机底物的多相方法。

背景技术

氢化有机底物的方法是熟知的。需要氢化的一类特殊有机底物是低聚物和聚合物，尤其是弹性体亚类。

聚合物 SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)已实现商业氢化约 25-30 年，并作为具有改进稳定性的较高附加值范围的弹性体进行销售。

聚合物 SBS 可溶于有机溶剂，得到可赋予催化剂以巨大位阻的高粘稠溶液(所谓的聚合物胶结剂)。因此，目前的氢化方法已采用在 80℃ 和 60×10^5 Pa 氢气压力下与溶解弹性体接触的胶体镍/铝催化剂。遗憾的是，这种催化剂体系往往在反应过程中形成残留在聚合物胶结剂中并污染产物的金属残余物。因此，通常采用一个随后的步骤以去除金属残余物。目前的尝试都集中于尽量降低产物中的灰分含量。但金属残余物去除步骤仍然不可思议地对这些商业体系的资金成本产生主要影响。

以前尝试采用不倾向于形成残余物的催化剂，但并不成功。多相催化剂体系发现活性低，因此必须将反应升温至约 200℃ 才能补偿这种低活性。遗憾的是，在这些条件下的反应会降低产物的分子量，而且还会因为来自催化剂磨损的金属而污染产物。美国专利 5378767 描述了一种方法，包括：在固定床中，在约 200℃ 的高温下，以高转化率将 Mw 最高 10000 的聚二烯聚合物进行固定床氢化，其中所述固定床包含承载在 α 矾土载体毫米级颗粒上的铂、钯或两者的混合物。但可以看出，由于采用了苛刻的条件，存在一定的聚合物降解。

氢化低 Mw 有机底物的多相方法是已知的。EP0233642 的多相方法是为了提高低分子量非粘性底物的氢化选择性，其中所述底物包括 Mw 范围为

600-1400 且粘度(在 135℃的操作温度下)通常为或低于 10cps 的植物油。据信可被束缚在固定床催化剂结构中、被氢气饱和并被完全氢化的这些油另外可用包括箔状或蜂窝的催化剂进行部分氢化,这种催化剂使得部分氢化的产物中间体容易离开。

因此,该出版物仅提出,箔状和蜂窝催化剂可提高低分子量低粘度进料的转化选择性,但没有给出关于较高 Mw(约等于 $\times 100$)较高粘度(约等于 $\times 100$)底物转化稳定性的任何信息。

有机底物如低聚物和聚合物,尤其是弹性体亚类还对非选择性氢化敏感,导致物理性能和化学性能等的下降。

美国专利 5028665 和 5110779 公开了一种包含族 VIII 金属和多孔载体的多相催化剂,其中所述多孔载体的特征在于,其孔径分布使得至少 95% 的孔体积归因于直径大于 45 埃的孔且金属表面积与载体表面积的比率为约 0.07-0.75:1。但这些方法所用的在聚合物溶液中成浆的催化剂颗粒具有 10-20 微米的较小粒径,而且尽管它们可通过常规方法如沉淀、滤液的离心分离从氢化聚合物的溶液中分离,但从高粘稠聚合物溶液中分离出催化剂及其细小物并非易事而且难以进行的完美。

最后,用于氢化转化有机底物的已知方法可得到具有不同特征化学和物理性能的更加有用的产物。例如,已知通过使用常规的氢化催化剂可将聚酮转化成多元醇。

因此,需要一种氢化有机底物的方法,它能够对较宽范围的底物进行选择性的氢化,而无需从产物中去除氢化金属的残余物,而且也不会降低产物的分子量或由于催化剂磨损等产生污染,因此适用于商业生产。

发明内容

现已惊人地发现,通过使用易于形成金属残余物且使得活性氢化金属或其前体与有机大分子底物充分可接触的基本上耐磨损催化剂,可以提供一种氢化方法,这样反应可在非极端条件下进行,不会对氢化产物的物理性能和化学性能产生不利影响,尤其是降低大分子底物的分子量。此外,该方法可用于将不饱和底物进行氢化稳定化或氢化转化成其它的有用底物。

广义上说, 本发明提供了一种氢化大分子有机底物的方法, 包括将所述有机底物在升高的温度及压力下与包含氢化金属或其前体的催化剂进行接触, 该催化剂的形式是巨孔直径超过 10 微米的巨孔结构。

这种巨孔结构可选自本领域已知的任何结构, 优选包括金属(前体)在薄的亚毫米表面层中具有最大体积分数, 并且剩余体积分数最大化地可利用来作为底物空隙的那些结构。

对于优选的结构, 已经发现, 在任何给定薄层的催化金属体积下, 底物都可利用最佳的空隙分数。该结构优选包括, 能够产生最佳的物质转移和对流的末端开口的巨孔。

巨孔结构可包括用于承载金属的载体, 或可包括未承载金属本身, 例如成型金属, 并视需要进行增强, 这是本领域已知的。

巨孔结构可选自包含整装填料如侧流、平行通道、珠串填料等, 或包含整体结构的任何固定床结构, 例如 S. T. Sie, J. E. Naber 在 结构催化剂和反应器中的平行通道和侧流反应器, A. Cybulski 和 J. A. Moulijn 编著; 以及“多相催化剂中的整体结构”, Cybulski 等人, 《催化评论-工程科学》(Catal. Rev. -Sci. Eng.), 36(2), 179-270(1994)和“整体结构陶瓷和多相催化剂: 蜂窝材料和泡沫材料”, Carty 和 Lednor, 固体催化剂和多孔固体, 固体状态与材料科学的最新观点, 1996, 1:88-95 就公开了对本领域已知合适载体材料的深入描述及其制备方法, 在此将其内容作为参考并入本发明。

适用于本发明方法的结构可从商业途径购得。优选的催化剂形式包括填充箔, 如可以堆叠或辊轧的分隔平整或起皱的箔, 丝网蜂窝结构和泡沫整体结构, 以及其它的具有高传质性能的结构。

本文的大分子有机底物是指其特性粘度和分子量在已知多相体系中不适于充分接触的任何底物。尤其可以预见的是包含大分子或其一部分为天然或合成低聚物或聚合物且数均分子量(Mn)至少 1000 的底物。本发明一个特别的优点在于, 该方法特别适用于在高性能液相中进行氢化, 该液相视需要为本文以前定义的溶解的低分子底物, 其分子量至少为 1×10^3 - 1×10^7 或更高, 特别是 1×10^5 - 5×10^5 。大分子底物的粘度通过适

当选择溶剂等调节以尽量降低聚合物链缠绕、弱的链间相互作用或离子(H-)键作用等的影响,但本发明方法特别适用于粘度(在操作温度下)为10-5000cps,尤其是100-500cps(在操作温度下)的大分子。

本文前述的用于氢化大分子底物的均相方法、以及本文前述的用于氢化较低 Mw 底物的多相方法采用了完全不同于本发明多相方法的操作机理。尤其是,多相催化剂预期会渗透到大分子底物中至较大深度。因此,如果尝试通过使用不易于形成金属残余物的多相催化剂来降低催化剂的金属残余物对产物的污染,那么成功是有限的,因为位阻作用限制催化剂接近大分子内的氢化部位。可以认为,如果分子中包含通常为折叠或其它较低表面积的链形式的聚合物,情况尤其如此。

在不受该理论局限的情况下,据信催化剂表面上的大分子底物或其溶剂的润湿或溶剂化作用与大分子(尤其是链状大分子,如天然或合成聚合物)的动力学性能的综合效应可使大分子伸直、展平或展开到催化剂表面上,这样该大分子整个理论表面区就基本上适合接触催化剂表面。

此外可以认为,大分子由于其分子大小和粘度而使其进入催化剂的微观大孔受到限制,这样该分子可预期具有甚低的扩散性能,但用于本发明方法的催化剂的巨孔可提供高的物质转移性,这样一定的对流会增加进出巨孔的扩散作用,从而有助于大分子与氢化金属接触。

本发明方法所述的选择性是指,氢化实际上是通过催化方式进行的。

具体实施方式

本发明方法可用于选择性氢化或完全氢化本文以上定义的任何不饱和大分子底物,这样可将其稳定化或转化成具有所需化学和/或物理性能的新产物。该方法特别适用于氢化天然或合成底物,如选自共轭二烯烃和链烯基芳族化合物的聚合物及其共聚物和官能衍生物、聚酮、芳族聚酯和聚碳酸酯等。

共轭二烯烃包括具有约4-24个碳原子的那些,如1,3-丁二烯、异戊二烯、戊间二烯、甲基戊二烯、苯基丁二烯、3,4-二甲基-1,3-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯等,其中异戊二烯和丁二烯以其低成本和易得性而通常使用。链烯基芳烃包括乙烯基芳基化合物如苯乙烯、烷基取代的

苯乙烯、烷氧基取代苯乙烯、乙烯基萘、烷基取代的乙烯基萘等。二烯烃和链烯基芳族化合物的共聚物包括与前述共轭二烯烃无规或嵌段共聚的链烯基芳族化合物。以上定义的共轭二烯烃和/或链烯基芳族化合物还包括其官能衍生物，其中包含各种官能团，如无规加入或在支化或星状聚合物末端加入的羟基；和单-、二-、三-嵌段等、其聚合物。优选的底物是含苯乙烯的聚合物，如弹性体(Kraton™类物质)。

聚酮包括一氧化碳与烯属不饱和化合物的高分子量线型交替聚合物，可包含可有可无的杂原子、芳族和/或环状基团且适用于转化成相应的多元醇。优选的是一氧化碳与 α -烯烃或环状烯烃，更优选与具有至多6个碳原子的 α -烯烃，例如乙烯、丙烯、1-丁烯等的聚合物。优选的聚酮的特征在于，例如数均分子量(Mw)超过1000，或特性粘度值0.2-5.0 dl/g，优选0.3-4.5 dl/g(在间甲酚中，60℃下)，或熔体温度为150-270℃(通过示差扫描量热法测定)。特别适用于氢化转化成相应多元醇的聚酮是相应Mw为约10000+和约1000-5000的可从商业途径购得的Carilon™聚合物或Carilite™热固性树脂。

所用的氢化金属可包括适合催化氢化的任何已知的金属或其组合形式，通常包括选自元素周期表第7-11族的元素及其混合物，视需要与例如选自元素周期表第1-6族和12-14族的其它金属的混合物。氢化金属优选自元素周期表第8-11族的一种或多种元素，更优选Fe、Co、Cu、Ni、Pd、Pt、Ru及其混合物，视需要与元素周期表第6和7族的其它金属如Cr的混合物。可以根据所需的选择性和所要氢化的底物选择金属。

该催化剂可包含能实现所需活性水平的任何合适量的催化活性金属。通常，该催化剂包含0.01-100%重量，优选0.01-20%重量，更优选0.1-10%重量，最优选1-7.5%重量的活性金属(如果承载在载体上)；或80-100%重量的活性金属(如果基本上未承载)。

将金属成型或将金属承载在多孔结构上的方法是本领域已知的，例如浸渍或(在金属结构上)电解沉积。

最适合将金属承载在巨孔结构上的方法是浸渍法。优选催化活性金属的化合物的溶液浸渍该结构，然后将所得材料进行干燥和煅烧。如果

需要加入金属混合物或与前述其它金属的混合物，那么浸渍溶液可以是以合适量结合(用于共浸渍)的相应金属盐的溶液的混合物。另外，浸渍可以是有顺序的，第一步是使用催化活性金属溶液进行浸渍、干燥和煅烧，第二步是浸渍需要浸渍的其它种金属，反之亦然。

优选用于浸渍的方法是利用催化活性金属的悬浮液或溶液的计量液滴等进行浸泡、涂抹、喷洒、沉浸、涂覆，随后在热空气或类似物中进行干燥，并视需要进行煅烧，使得可实现均匀浸渍。浸渍和/或干燥优选在没有扭曲重力、干燥时的毛细管效应的存在下进行，否则浸渍金属会产生不希望看到的梯度或总含量变化。例如，巨孔结构可旋转或悬浮，使得它与任何其它物体的接触都不会助长弯液面或毛细管效应。

氢化金属适合以其氧化物的形式浸渍，或在煅烧步骤中转化成氧化物。金属氧化物优选通过使用本领域已知的方法将金属还原而转化成催化活性形式。例如，可将该催化剂加料到反应器中，然后将氢气流在升高的温度下通过催化剂至足够时间，这样可将足够量的浸渍金属氧化物转化成金属形式。

前述的巨孔结构适合包含任何基本上耐磨损且耐温的材料，它们可以从商业途径购得或可通过本领域熟知的方法来制备。合适的材料的例子包括金属(例如钢和/或氢化金属本身)；碳；无机金属氧化物如二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆及其混合物(即，包含至少一种阳离子无机金属氧化物、或至少两种阳离子的无机金属氧化物，即二元氧化物、三元氧化物等)；金属碳化物；和氮化物等。

无机金属氧化物载体的所述至少一种阳离子优选选自元素周期表的第2-4族和12-14族和镧系元素。

金属氧化物可包含任何所需量的两种或多种阳离子，优选每种的量独立地为1-99%重量，更优选两种阳离子的量分别为1-50%重量和50-100%重量，最优选分别为15-25%重量和85-75%重量。该氧化物适合通过本领域熟知的方法来制备或从商业途径购得。

该巨孔结构包含分布在其表面区域上的催化活性金属。该结构优选通过多孔物质的涂层、高比表面涂层(Wash coat)或类似层而具有增加的表

面积，所述多孔物质层可通过本领域已知的方法引入。例如，本文前述的“整体结构陶瓷和多相催化剂”公开了用氧化物层涂覆泡沫材料的技术，该氧化物层可用于增加表面积或改变表面组成。高比表面积涂层通常是形成氧化铝涂层，优选用氧化铝溶胶形成该涂层，或者通过首先用环氧树脂涂覆泡沫材料，然后用钙钛矿粉渗透形成钙钛矿层。发现高比表面积涂层载体的性能在转化率上相对于非高比表面积涂层的载体来说可提高10%。

氧化物载体可伴随有其它阳离子，这种阳离子来自其合成工艺或为了功能用途。

所述巨孔结构优选包含大量的前述巨孔。关于这一点，术语“孔”一般是指催化剂两个相邻部位之间固定排列中的空间或空隙。因此，在包含整装填料的固定床的情况下，术语“孔”是指两个相邻填充组件之间的空间。如果涉及整体结构，术语孔是指整体结构的相邻部位或地带之间的孔或空间。因此，应该理解，本发明所指的孔的标称直径至少为10微米，优选0.1-10毫米的数量级。这不同于巨孔结构材料本身(可以是多孔的)中的孔。孔径可根据所需氢化的底物或其溶液的Mw和粘度进行选择。

该巨孔结构优选包含至多20个孔/直线厘米(50个孔/直线英寸(linear inch)(ppi))，更优选10-30ppi(4-12个孔/直线厘米)，尤其是12-25ppi(5-10个孔/直线厘米)，例如约20ppi(约8个孔/直线厘米)。

任何合适的反应形式都可适用于本发明方法以使反应物与催化剂接触。一种合适的形式是旋转床，其中采用了床形式的催化剂，安装在浸渍于底物中的转子上。另一种可用于该方法的反应形式是固定床反应形式，其中将催化剂保留在固定排列的反应区中底物的移动流内。

该方法可在前述升高的温度和压力条件下，适合在40-400℃，优选80-200℃和 10×10^5 Pa- 120×10^5 Pa，以及优选 40×10^5 Pa- 80×10^5 Pa的氢气压力下进行。该反应适合作为间歇、半间歇或连续工艺进行，其条件和停留时间根据反应所需的选择性和转化率来选择。

如上所述，反应优选利用搅拌反应器内容物来进行。如果将催化剂安

装在反应器内的转子叶片上，那么反应适合在 800-1200rpm 的转子搅拌速率下进行。如果催化剂是固定床，那么可以选择流速以实现反应所需的选择性和转化率。

在液相中进行氢化的底物可合适地未稀释或稀释以达到所需粘度。

催化剂和条件可根据底物性质进行调整，这取决于其在选择性或完全氢化时的温度敏感性、粘度、和合适性等。

反应可通过冷却和在压力下释放气体而中止。反应器内容物适合转移到惰性容器中，然后通过本领域已知的技术去除溶剂。

现在通过以下实施例以非限定性方式来说明本发明。

实施例 1

市售圆柱状(高 50 毫米，宽 55 毫米)整体结构的 20ppi 泡沫氧化铝作为例子承载有 5% Ni 或 5% Cu。具有增加的比表面积的其他样品包括具有 5-6% HPA 高比表面涂层(煅烧水合氧化铝的混合物)的整体结构的泡沫氧化铝。浸渍之前，将泡沫陶瓷圆柱体在 120°C 下干燥至少 1 小时。制备出具有已知浓度硝酸铜、硝酸镍和硝酸铬的溶液，然后以足够的量加入到泡沫陶瓷材料中以达到所需的承载量。该溶液通过部分滴加，然后将泡沫材料浸渍在该溶液中而加入的。每次加入之后，将泡沫材料干燥。然后在将材料放在配有风扇的炉中，采用以下的温度程序进行干燥/煅烧：4 小时/120°C，加热至 50-500°C，在该温度下保持 1 小时，冷却至 120°C，然后从炉中取出。

实施例 2

将整体结构的泡沫氧化铝安装在高压釜的搅拌器上。将氢气在 200°C 下通过该泡沫材料而将氧化镍还原成金属镍。在室温下，加入 160 克胶结剂 G-650 前体(Mw 71600 SBS，在环己烷中)，然后用 60×10^5 Pa 氢气将该高压釜加压。将该高压釜加热至 120°C 反应温度并保持 8 小时。通过冷却该高压釜并排出氢气来中止反应。打开高压釜，然后将内容物倒入铝杯中。在蒸汽浴中蒸发溶剂，随后在 30°C 真空下过夜。通过 $^1\text{H-NMR}$ 光谱来测定转化率和选择性。重新使用相同的催化剂进行随后的反应，在每种条件下进行还原。

对按照上述方法用所述整体结构的泡沫材料进行实验得到的产物进行 GPC 和 ICP-MS 分析表明，聚合物没有发生降解，而且镍也没有从整体结构的载体上浸出。

实施例 3

在实施例 2 的非高比表面涂层泡沫材料的相同条件下，将 5% 重量镍浸渍的高比表面涂层泡沫材料进行测试。该高比表面涂层泡沫材料具有较高的表面积，在 120°C 、 $60 \times 10^5 \text{ Pa H}_2$ 和 8 小时反应时间下，转化 72% 的聚丁二烯和 33% 的聚苯乙烯。这种镍浸渍高比表面涂层泡沫材料的总体性能相对非高比表面涂层泡沫材料好 10%。

实施例 4

采用实施例 2 的方法，测试浸渍有 5% 重量铜+0.005% 重量铬的整体结构的泡沫氧化铝材料。

可以看出，该泡沫材料可类似地氢化聚丁二烯但不氢化苯乙烯。在 120°C 、 $60 \times 10^5 \text{ Pa H}_2$ 和 1200rpm 下，聚丁二烯在 7.5 小时内转化 60%。

实施例 5

采用实施例 2 的方法，测试浸渍有 1% 重量铂(来自 PtCl_4)的整体结构的泡沫氧化铝材料，其中采用 180 克胶结剂 G-1650 前体(M_w 71600 SBS, 在环己烷中)。氢化压力设定为 $50 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

氢化之后，在大多数情况下，都在一段时间之后形成两相体系。相分离时的相转化率不同。具有最高转化率的相得到聚丁二烯转化率超过 99% 和聚苯乙烯转化率超过 98% 的聚合物。

本发明表明，基于泡沫陶瓷材料的巨孔催化剂能够氢化 SBS 聚合物而没有金属残余物污染产物。

实施例 6

重复实施例 5，但使用 160 克聚苯乙烯(M_w 35000, 在环己烷中)且所用反应温度为 180°C 。在 8 小时内实现完全转化。

实施例 2-5 的结果在表 1 中给出，其中在每次实验中，试验 1 未记录新催化剂。在表中，X(s) 和 X(bd) 分别表示苯乙烯和丁二烯的转化率或氢化百分率。

实施例 7

使用孔径 40ppi 的 α - Al_2O_3 进行实验。称重 39.4 克该泡沫材料，然后成型为 4.3 厘米内径、6.5 厘米外径且 4.2 厘米高的中空圆柱体。将该泡沫材料用 2% 重量硝酸亚硝酰 Ru(III) 浸渍，然后在 400℃ 下煅烧。

将该催化剂安装在配有电加热夹套并通过气体搅动螺旋桨进行搅拌的 300 毫升高压釜中。将该催化剂在 130℃ 下在 5×10^5 Pa H_2 下，通过定期冲洗和更新 H_2 气体相而还原。

进料由 Carilite™ EP 组成，这是 CO 与丙烯的一种交替共聚物，其中 50% 的丙烯已被乙烯替代。Carilite 的分子量为 $M_n=3502$ 且 $M_w=6956$ 。将 13.95 克 Carilite 溶解在 1222.46 克 THF (四氢呋喃) 和 13.29 克水中。在 50×10^5 Pa H_2 和 150℃ 下，将整个混合物在约 1 小时内抽吸到高压釜中。将 H_2 压力升至 90×10^5 Pa，然后反应进行 17 小时，其中定期将液体产物取样。

反应结束时，通过在真空下蒸发 THF 溶剂和水来浓缩从而得到的透明的无色液体。使用当量 CD_3OD 和当量 DCCl_3 溶解所得白色粘稠物质，然后使用 NaCl 池窗通过红外光谱进行分析。

反应 2 小时后的转化率已达到 94%，且在 17 小时之后完全转化，这可通过 1590-1800 厘米⁻¹ 附近 C=O 伸缩带与 2750-3050 厘米⁻¹ 附近 C-H 伸缩带之间的比率来测定。同时在 3050-3700 厘米⁻¹ 处出现强 O-H 伸缩带。

表 1
使用整体结构泡沫材料氢化 Kraton G-1650

实施例 /试验	时间 小时	温度 ℃	压 力 (H ₂) × 10 ⁵ Pa	[c] % 重量	混 合 rpm	X(bd) %	X(s) %	选择性 X(s)/X (bd)
镍浸渍的泡沫材料								
2/1	4	120	40	10	1200	27	10	0.36
2/2	8	90	40	5	1200	28	13	0.49
2/3	8	90	40	10	800	21	9	0.41
2/4	8	120	60	5	800	64	41	0.63
2/5	4	120	40	10	1200	26	11	0.41
镍浸渍的高比表面积泡沫材料								
3/1	4	120	40	10	1200	44	14	0.32
3/2	8	120	60	10	1200	72	33	0.46
铜浸渍的泡沫材料								
4/1	7.5	120	60	10	1200	60	0	
铂浸渍的泡沫材料								
5/1	4	120	50	10	1200	39	24	0.62
5/2	4	160	50	20	1200	43	10	0.23
5/3	8	160	50	10	1200	58	43	0.74

由这些结果可以清楚地看出，浸渍有镍的整体结构的泡沫材料能够氢化聚丁二烯，也能氢化聚苯乙烯至一定程度。浸渍有铂的整体结构泡沫材料更能够氢化聚苯乙烯。在实施例 2 中，比率 X(s):X(bd) 保持在 0.4-0.6，这表明选择性与反应参数无关。

与镍相比，浸渍有铜的整体结构泡沫材料可类似程度地氢化聚丁二烯，但不氢化聚苯乙烯。这表明，选择性可通过选择金属来确定。