

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 1 月 20 日 (20.01.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/012004 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 31/24 (2006.01) *C07C 11/02* (2006.01)
C07B 35/02 (2006.01) *C07C 209/70* (2006.01)
C07C 5/09 (2006.01) *C07C 211/45* (2006.01)
C07C 15/46 (2006.01) *C07D 213/127* (2006.01)
C07C 15/44 (2006.01) *C07D 213/16* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/071074

(22) 国际申请日: 2021 年 1 月 11 日 (11.01.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202010673037.6 2020 年 7 月 14 日 (14.07.2020) CN

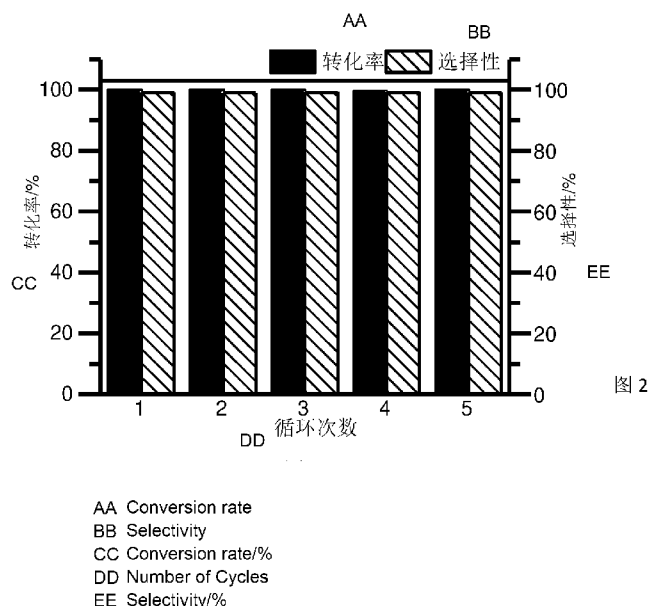
(71) 申请人: 厦门大学 (XIAMEN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国福建省厦门市思明区思明南路
422 号, Fujian 361000 (CN)。

(72) 发明人: 郑南峰 (ZHENG, Nan Feng); 中国福建省厦
门市思明区思明南路 422 号, Fujian 0592-5853075
(CN)。 荆文彤 (JING, Wen Tong); 中国福建省厦
门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000
(CN)。 李志恺 (LI, Zhi Kai); 中国福建省厦
门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。
刘圣杰 (LIU, Sheng Jie); 中国福建省厦门市思
明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 陈
洁 (CHEN, Jie); 中国福建省厦门市思明区思
明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。

(74) 代理人: 厦门仕诚联合知识产权代理事务所
(普通合伙) (XIAMEN SHICHENG ASSOCIATES
INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY); 中国福

(54) Title: CATALYST MODIFIED BY PHOSPHINE LIGAND, AND PREPARATION METHOD AND APPLICATION OF CATALYST

(54) 发明名称: 一种用膦配体修饰的催化剂、制备方法与应用



(57) Abstract: The present invention provides a catalyst modified by a phosphine ligand, and a preparation method and an application of the catalyst. The preparation method in the present invention uses a phosphine ligand M to modify Pd₄S or Pd₄S/X to prepare an M-Pd₄S catalyst or an M-Pd₄S/X catalyst having a carrier. The catalyst prepared in the present invention has high selectivity on terminal alkyne compounds in an alkyne semi-hydrogenation reaction, and is mild in use condition and good in stability, and is beneficial to industrial application.

建省厦门市软件园二期望海路10号之
二4楼, Fujian 361000 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明提供一种用膦配体修饰的催化剂及其制备方法与应用, 本发明制备方法采用膦配体M对Pd₄S或Pd₄S/X进行修饰, 制备得到M-Pd₄S催化剂或带有载体的M-Pd₄S/X催化剂。本发明制备催化剂在炔烃半加氢反应中, 对端炔化合物具有高选择性, 并且使用条件温和, 稳定性好, 利于工业应用。

一种用膦配体修饰的催化剂、制备方法与应用

技术领域：本发明涉及一种催化剂，特别是一种用膦配体修饰的催化剂及其制备方法与应用。

背景技术：

裂解制烯烃在石化工业中具有非常广泛的用途，占据着非常重要的地位。但是，在生产相应烯烃的同时会有微量的炔烃和二烯烃，这些炔烃和二烯烃的含量虽少，但会影响烯烃的聚合效果，降低产品的品质，因此需要将这些痕量的杂质除去。工业上常用的方法有溶剂吸收法、低温精馏法、选择性加氢法等除去相应的炔烃。用催化加氢的方法使相应的炔烃催化加氢生成烯烃是比较简单、方便的方法，然而烯烃又很容易继续深度加氢到烷烃，因此需要制备高效的催化剂只对炔烃有加氢活性，使反应只停留在烯烃而不会深度加氢到烷烃。

用于选择性加氢的催化剂有：一是用贱金属，如铜、镍等；二是用贵金属，如钯、铂等；或者用贵金属与贱金属的复合材料，如钯-铜、钯-锌等双金属或者金属材料，钯基材料由于优异的氢解离能力，被广泛应用于催化加氢以及炔烃选择性加氢中。美国专利 NO.128595 公开了一种方法，将含炔烃的气体蒸气和惰性烃类溶剂加入到反应容器中与钯、镍等 VIII 族金属-氧化铝催化剂进行催化加氢，但是含炔烃气体在烃类溶剂中的溶解度较差；专利 CN101428228A 公开了一种选择性加氢催化剂，其中催化剂的活性组分钯、助剂铜，以氧化铝为载体，催化剂适用于富含炔烃残余物的选择性加氢除炔，其载体处理和制备需要 900℃ 以上的高温来处理。

由于钯的活性高，往往需要毒化部分的位点，才能对炔烃有好的选择性，这就导致了钯的利用率不高，增加了贵金属的使用，从而增加了成本。另一方面，选择性半加氢催化剂制备的方法，特别是只针对端炔选择性半加氢催化剂制备的方法较为复杂，较难进行工业规模的应用生产。因此，制备优异的具有端炔选择性半加氢活性的催化剂，又能充分利用催化剂的活性中心提高反应的活性，同时操作简单便捷，降低催化剂的制备成本，对工业的应用有重要的意义和价值。

发明内容：

本发明的一个目的在于解决现有问题，提供一种催化剂。

本发明的另一个目的在于提供一种催化剂的制备方法。

本发明还有一个目的在于提供一种催化剂应用。

本发明采用以下的技术方案：

本发明第一方面提供一种用膦配体修饰的催化剂，所述催化剂的通式为 $M-Pd_4S$ 或 $M-Pd_4S/X$ ，所述 M 为膦配体，用于修饰 Pd_4S ；所述 X 为载体。

优选的，所述载体选自 C 、 $CaCO_3$ 、 $\alpha-Al_2O_3$ 、 $\gamma-Al_2O_3$ 、氧化铈、分子筛、氧化硅、氧化钛和硅藻土中的至少一种。

优选的，所述膦配体为含芳香取代基的膦配体。

优选的，所述含芳香取代基的膦配体选自双二苯基膦甲烷、三苯基膦和三苯基膦络合物中的至少一种。

进一步优选的，所述三苯基膦络合物选自三苯基膦硼烷和三苯基膦硅烷中的至少一种。

本发明第二方面提供一种用膦配体修饰的催化剂的制备方法，包括：

将所述 Pd_4S 或 Pd_4S/X 分散于醇类溶剂中，加入膦配体 M ，搅拌，抽滤、干燥，得到 $M-Pd_4S$ 催化剂或 $M-Pd_4S/X$ 催化剂，所述 X 为载体，所述膦配体 M 为含芳香取代基的膦配体。

优选的，所述醇类溶剂选自乙醇、甲醇、丙二醇、乙二醇、正丁醇和异丁醇中的至少一种。

优选的，所述含芳香取代基的膦配体选自双二苯基膦甲烷、三苯基膦、三苯基膦络合物中的至少一种。

进一步优选的，所述三苯基膦络合物选自三苯基膦硼烷和三苯基膦硅烷中的至少一种。

优选的，所述 $M : Pd$ 的摩尔比为 $(5-20) : 1$ 。

进一步优选的，所述膦配体 $M : Pd$ 的摩尔比为 $(7-15) : 1$ 。

优选的，所述搅拌的时间为 $5-120min$ 。

进一步优选的，所述搅拌的时间为 $10-60min$ 。

优选的，所述搅拌的温度为 $5-85^{\circ}C$ 。

进一步优选的，所述搅拌的温度为 15-55℃。

本发明另一方面还提供一种由上述催化剂或上述制备方法得到的催化剂的应用，应用于端炔化合物半加氢。

一种催化剂应用于端炔化合物半加氢的方法，包括以下步骤：

将醇类溶剂转移至反应瓶中，选取端炔化合物为底物放至反应瓶中分散，反应温度为 20-80℃，加入催化剂，底物与 Pd 的摩尔比为 (1000-4000) : 1，置换氢气，保持 1-3 个大气压的氢气压力，进行搅拌。

优选的，所述端炔化合物选自乙炔、丙炔、3-氨基苯乙炔、3-甲基苯乙炔、4-叔丁基苯乙炔、1-辛炔、2-乙炔基吡啶、4-乙炔基吡啶、苯乙炔和苯丙炔中的至少一种。

炔烃加氢一般分为两步加氢，第一步炔烃加氢反应生成烯烃，再进一步由烯烃深度加氢反应生成烷烃，本发明所述的炔烃半加氢是指第一步炔烃加氢生成烯烃的过程，故称之为炔烃半加氢。

端炔是指碳碳三键位于末端的碳上的炔烃，包括乙炔，丙炔等短链炔烃。

化学修饰(chemical modification)是指用吸附、涂敷、聚合、化学反应等方法把活性基团或催化物质等附着在被修饰物表面。

对于本发明催化剂的制备 Pd₄S 可以选用纳米级材料，其形貌包括但不限于颗粒状、片状、棒状。

本发明采用的是对 Pd₄S 或 Pd₄S/X 进行修饰大位阻的配体，来实现炔烃的吸附与烯烃的脱附达到烯烃的高选择性，通过膦配体 M 修饰 Pd₄S 或 Pd₄S/X，制备得到 M-Pd₄S 催化剂或带有载体的 M-Pd₄S/X 催化剂，利用本发明催化剂实现在炔烃半加氢反应中对端炔化合物具有高选择性。

有益效果：

(1) 本发明的催化剂对端炔化合物半加氢具有较高的选择性，选择性超过 95%，可高达至 99%以上。

(2) 本发明的催化剂对端炔化合物半加氢催化反应的转化率较高，转化率可达到 99%以上。

(3) 本发明的催化剂稳定性高，多次套用未明显失活，套用 5 次后选择性

仍然在 99% 以上；套用 8 次后选择性也仍然在 98% 以上。

(4) 利用相对廉价的膦配体修饰 Pd_4S 或 $\text{Pd}_4\text{S}/\text{X}$ 制备本发明催化剂，可降低制备成本。

(5) 该方法制备的催化剂不需要牺牲大量的催化活性，而且无需加入如 Pb 、喹啉等有毒物质，制备过程对环境友好，获得的催化剂也是绿色环境友好型。

(6) 本发明催化剂的制备方法简便，具有普适性，稳定性良好。

附图说明：

图 1 为实施例 1 中 $\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S}$ Ns 催化剂对苯乙炔进行半加氢实验定时取样通过气相色谱进行产物的检测的色谱图。

图 2 为实施例 2 中 $\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S}/\text{C}$ 催化剂对苯乙炔进行半加氢实验的 5 次循环稳定性实验结果图。

图 3 为实施例 2 中 $\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S}/\text{C}$ 催化剂对苯乙炔进行半加氢实验的 8 次循环稳定性实验结果图。

图 4 为对比例 1 中 $\text{PPh}_3\text{-Pd}/\text{C}$ 催化剂和 $\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S}/\text{C}$ 催化剂对苯乙炔进行半加氢实验的转化率和选择性的比较曲线图。

具体实施方式：

下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明的技术方案进行描述，显然，所描述的实施例是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

实施例 1

S1：选取二维的钯纳米片 (Pd Ns)，加入 Na_2S 的水溶液中，使得 $\text{Pd} : \text{S}$ 的摩尔比为 4 : 1，升温至 150°C ，保持氢气 1MPa 的压力氛围下，反应 3h，冷却、抽滤、干燥得到 Pd_4S Ns 。

S2：将制备得到的 Pd_4S Ns 分散于乙醇溶剂中，加入三苯基膦 (PPh_3) 作为膦配体 M ，使得膦配体 $\text{M} : \text{Pd}$ 的摩尔比为 10 : 1，搅拌的时间为 10min，搅拌的温度为 20°C ，抽滤出催化剂，超纯水洗涤干燥 12h 后制备得到 $\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S}$ Ns 催化剂。

S3: 将 Pd 摩尔质量相同的 Pd Ns、Pd₄S Ns 和 PPh₃-Pd₄S Ns 催化剂, 分别以苯乙炔为底物进行半加氢反应, 反应步骤为: 取 20ml 的乙醇转移至 48ml 的反应瓶中, 取 2mmol 苯乙炔为底物放至反应瓶中并超声分散 1min, 反应温度为 30℃, 加入相应量催化剂, 底物与 Pd 的摩尔比为 2000 : 1, 置换 3 次氢气后保持反应瓶中有 1bar 的氢气, 设置转速为 1000rpm 并打开搅拌, 定时取样通过气相色谱进行产物的检测。

表 1. PdNs、Pd₄S Ns 和 PPh₃-Pd₄S Ns 催化剂分别对苯乙炔进行半加氢反应的实验结果数据

催化剂	苯乙炔转化>99%时所用时间	苯乙炔转化>99%时苯乙炔的选择性
Pd Ns	20min	45.7%
Pd ₄ S Ns	25min	51.8%
PPh ₃ -Pd ₄ S Ns	30min	99.4%

表 1 为 PdNs、Pd₄S Ns 和 PPh₃-Pd₄S Ns 催化剂分别对苯乙炔进行半加氢反应实验结果数据, 图 1 为 PPh₃-Pd₄S Ns 催化剂对苯乙炔进行半加氢实验定时取样通过气相色谱进行产物的检测的色谱图。可以看出本发明制备的得到的 PPh₃-Pd₄S Ns 催化剂对苯乙炔进行加氢反应得到的产物为烯烃, 没有深度加氢到烷烃, 并且相对于 PdNs、Pd₄S Ns 的半加氢反应, 在不明显降低反应活性的情况下, 选择性大大提高。

实施例 2: 测试本发明催化剂的稳定性

S1: 将 Pd₄S/C 分散于乙醇溶剂中, 加入三苯基膦 (PPh₃) 作为膦配体 M, 使得膦配体 M : Pd 的摩尔比为 15 : 1, 搅拌的时间为 60min, 搅拌的温度为 30℃, 抽滤出催化剂, 超纯水洗涤干燥 12h 后制备得 PPh₃-Pd₄S/C 催化剂备用。

S2: 用制备得到的 PPh₃-Pd₄S/C 催化剂进行以苯乙炔为底物的半加氢反应, 反应步骤为: 取 20ml 的乙醇转移至 48ml 的反应瓶中, 取 2mmol 苯乙炔为底物放至反应瓶中并超声分散 1min, 反应温度为 30℃, 加入相应量催化剂, 底物与 Pd 的摩尔比为 2000 : 1, 置换 3 次氢气后保持反应瓶中有 1bar 的氢气, 设置转

速为 1000rpm 并打开搅拌。

S3: 将制备得到的 $\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S/C}$ 催化剂进行 5 次套用, 图 2 为 $\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S/C}$ 催化剂对苯乙炔进行半加氢实验的 5 次循环稳定性实验结果图。从图 2 中可以看出 5 次套用后其转化率和选择性都没有下降, 苯乙烯的选择性仍能达到 99% 以上, 表明催化剂稳定性良好。

S4: 将制备得到的 $\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S/C}$ 催化剂进行以苯乙炔为底物进行半加氢反应 8 次套用。反应条件为氢气为氢源, 乙醇为溶剂, 温度 30°C 、6 个氢气大气压的压力、底物与 Pd 的摩尔比为 4000 : 1。图 3 为本发明 $\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S/C}$ 催化剂对苯乙炔进行半加氢实验的 8 次循环稳定性实验结果图, 可以看出 8 次套用后转化率和选择性都没有明显下降, 苯乙烯的选择性在 8 次循环中都保持 98% 以上, 选择性保持良好, 证明本发明催化剂稳定性高。

实施例 3

S1: 将 $\text{Pd}_4\text{S/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分散于乙醇溶剂中, 加入不同膦配体 M, 使得膦配体 M : Pd 的摩尔比为 (5-20) : 1, 搅拌的时间为 5-120min, 搅拌的温度为 30°C , 抽滤出催化剂, 超纯水洗涤干燥 12h 后制备得到 M- $\text{Pd}_4\text{S/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂备用。不同实验制备条件如表 2 所示。

S2: 将制得的 M- $\text{Pd}_4\text{S/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行以苯乙炔为底物的半加氢反应, 反应步骤为: 取 20ml 的乙醇转移至 48ml 的反应瓶中, 取 2mmol 苯乙炔为底物放至反应瓶中并超声分散 1min, 反应温度为 30°C , 加入相应量催化剂, 底物与 Pd 的摩尔比为 2000 : 1, 置换 3 次氢气后保持反应瓶中有 1bar 的氢气, 设置转速为 1000rpm 并打开搅拌。其中由不同条件制备得到催化剂对苯乙炔进行半加氢实验的转化时间和选择性如下表 2 所示。

从表 2 中可以看出, 当膦配体 M : Pd 的摩尔比为 (5-20) : 1 时, 苯乙烯的选择性均超过 95%, 且当膦配体 M 选自三苯基膦或双二苯基膦甲烷, 膦配体 M : Pd 的摩尔比低于 7 : 1 时, 选择性稍有所下降, 膦配体 M : Pd 的摩尔比高于 15 : 1 时选择性保持良好, 反应活性稍有所下降, 因此膦配体 M : Pd 的摩尔比的最佳比例范围可选在 (7-15) : 1 之间。当搅拌的时间为 5-120min 时, 苯乙烯的选择性超过 95%; 其中当膦配体 M : Pd 的摩尔比为 15 : 1 时, 可以看出搅拌的时间为

10-60min 时的活性下降不明显且苯乙烯的选择性可高达 99%以上，因此，10-60min 可为最佳搅拌的时间。另外，从表 2 可以看出，当膦配体 M 为三苯基膦和双二苯基膦甲烷时，苯乙炔转化>99%时苯乙烯的选择性达到 98%以上，为最佳膦配体的选择。

表 2. 不同膦配体用量、不同膦配体的种类和不同搅拌时间制备本发明催化剂对苯乙炔进行半加氢反应的结果数据表

膦配体 M	膦配体用量 (膦配体 M : Pd 的摩尔比)	搅拌的 时间	苯 乙 炔 转 化 >99% 时 所 用时间	苯 乙 炔 转 化 >99% 时 苯 乙 烯 的 选 择 性
PPh ₃ (三苯基膦)	5 : 1	10min	25min	98.4%
PPh ₃ (三苯基膦)	7 : 1	30min	30min	99.4%
PPh ₃ (三苯基膦)	15 : 1	5min	25min	98.6%
PPh ₃ (三苯基膦)	15 : 1	10min	30min	99.2%
PPh ₃ (三苯基膦)	15 : 1	60min	35min	99.6%
PPh ₃ (三苯基膦)	15 : 1	120min	35min	99.5%
PPh ₃ (三苯基膦)	20 : 1	10min	50min	99.5%
dppm (双二苯基膦甲烷)	7: 1	20min	40min	99.0%
dppm (双二苯基膦甲烷)	7: 1	50min	40min	99.2%
dppm (双二苯基膦甲烷)	5 : 1	60min	35min	98.5%
dppm (双二苯基膦甲烷)	7: 1	60 min	40min	99.4%
dppm (双二苯基膦甲烷)	15 : 1	60min	45min	99.5%

dppm (双 二 苯 基 膦 甲 烷)	20 : 1	60min	70min	99.4%
三 苯 基 膦 硅 烷	7 : 1	60min	40min	97.4%
三 苯 基 膦 硼 烷	7 : 1	60min	35min	97.7%

实施例 4

S1: 选取 Pd 质量分数为 5% 的商业 Pd/C, 加入 Na₂S 的水溶液中, 使得 Pd : S 的摩尔比为 4 : 1, 升温至 150℃, 保持氢气 1Mpa 的压力氛围下, 反应 3h, 冷却、抽滤、干燥, 得到 Pd₄S/C。

S2: 将制备好的 Pd₄S/C 分散于乙醇溶剂中, 加入三苯基膦 (PPh₃) 作为膦配体 M, 使得膦配体 M : Pd 的摩尔比为 7 : 1, 搅拌的时间为 60min, 搅拌的温度为 20℃, 抽滤出催化剂, 超纯水洗涤干燥 12h 后制备得到 PPh₃-Pd₄S/C 催化剂备用。

S3: 用制备得到的 PPh₃-Pd₄S/C 催化剂分别以不同端炔化合物为底物进行半加氢反应, 反应步骤为: 取 20ml 的乙醇转移至 48ml 的反应瓶中, 取 2mmol 底物放至反应瓶中并超声分散 1min, 反应温度为 30℃, 加入相应量催化剂, 底物与 Pd 的摩尔比为 2000 : 1, 置换 3 次氢气后保持反应瓶中有 1bar 的氢气, 设置转速为 1000rpm 并打开搅拌。

表 3 为以不同端炔化合物为底物进行半加氢反应的实验结果数据。可见本发明催化剂对端炔化合物有着非常优异的催化活性及选择性, 相应烯烃的选择性能长时间维持在 98% 以上。

表 3. 以不同端炔化合物为底物进行半加氢反应的实验结果数据

底物	炔烃转化>99%时 所用时间	炔烃转化>99%时烯烃的 选择性
4-乙炔基吡啶	40min	98.6%
苯丙炔	30min	99.5%
1-辛炔	30min	98.7%
2-乙炔基吡啶	35min	98.8%

3-氨基苯乙炔	30min	99.0%
3-甲基苯乙炔	40min	99.3%
3-叔丁基苯乙炔	30min	99.6%

实施例 5

S1: 选取相同质量的 Pd/X, 加入 K_2S 的水溶液中, 使得 Pd : S 的摩尔比为 4 : 1, 升温至 $150^{\circ}C$, 保持氢气 1Mpa 的压力氛围下, 反应 3h, 冷却、抽滤、干燥, 得到 Pd_4S/X 。

S2: 将制备好 Pd 摩尔质量相同的 Pd_4S/X 分散于乙醇溶剂中, 加入三苯基膦 (PPh_3) 作为膦配体 M, 使得膦配体 M : Pd 的摩尔比为 7 : 1, 搅拌的时间为 60min, 搅拌的温度为 $30^{\circ}C$, 抽滤出催化剂, 超纯水洗涤干燥 12h 后制备得到 PPh_3-Pd_4S/X 催化剂备用。

S3: 用制备得到的 PPh_3-Pd_4S/X 催化剂分别以苯乙炔为底物进行半加氢反应, 反应步骤为: 取 20ml 的乙醇转移至 48ml 的反应瓶中, 取 2mmol 苯乙炔为底物放至反应瓶中并超声分散 1min, 反应温度为 $30^{\circ}C$, 加入相应量催化剂, 底物与 Pd 的摩尔比为 2000 : 1, 置换 3 次氢气后保持反应瓶中有 1bar 的氢气, 设置转速为 1000rpm 并打开搅拌。表 4 为本发明催化剂对不同载体制备本发明催化剂进行半加氢实验的结果数据, 可见不同载体下制备本发明催化剂对苯乙炔均有优异的催化活性及选择性, 相应烯烃的选择性能长时间维持在 98% 以上。

表 4. 不同载体制备催化剂进行半加氢实验的结果数据

催化剂	苯乙炔转化>99%时 所用时间	苯乙炔转化>99%时 烯烃的选择性
Pd/C	20min	51.8%
Pd_4S/C	20min	60.2%
PPh_3-Pd_4S/C	30min	98.8%
$Pd/\gamma-Al_2O_3$	25min	60.4%
$Pd_4S/\gamma-Al_2O_3$	25min	71.2%

$\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	35min	99.6%
$\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	20min	60.1%
$\text{Pd}_4\text{S}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	25min	62.1%
$\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	40min	99.3%
Pd/CaCO_3	20min	59.6%
$\text{Pd}_4\text{S}/\text{CaCO}_3$	20min	65.2%
$\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S}/\text{CaCO}_3$	55min	99.4%
Pd-CeO_2	25min	50.8%
$\text{Pd}_4\text{S}/\text{CeO}_2$	30min	59.9%
$\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S}/\text{CeO}_2$	45min	99.1%

本实施例中，载体还可以是分子筛、氧化硅、氧化钛和硅藻土。

实施例 6

S1: 将质量相同的 $\text{Pd}_4\text{S}/\text{C}$ 分散于不同溶剂中，加入三苯基膦 (PPh_3) 作为膦配体 M，使得膦配体 M : Pd 的摩尔比为 10 : 1，搅拌的时间为 60min，搅拌的温度为 25℃，抽滤出催化剂，超纯水洗涤干燥 12h 后制备得 $\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S}/\text{C}$ 催化剂备用。

S2: 用制备得到的 $\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S}/\text{C}$ 催化剂分别以苯乙炔为底物进行半加氢反应，反应步骤为：用取 20ml 的乙醇转移至 48ml 的反应瓶中，取 2mmol 苯乙炔为底物放至反应瓶中并超声分散 1min，反应温度为 30℃，加入相应量催化剂，底物与 Pd 的摩尔比为 2000 : 1，置换 3 次氢气后保持反应瓶中有 1bar 的氢气，设置转速为 1000rpm 并打开搅拌。表 5 为不同溶剂用于修饰膦配体制备催化剂用于半加氢反应的实验结果数据，可以看出，不同醇类溶剂均可作为修饰膦配体的溶剂制备本发明催化剂，且进行半加氢反应时苯乙炔转化 >99% 时烯烃的选择性均达到 98% 以上，其中乙醇作为溶剂的修饰效果最好，达到 99.5% 以上。

表 5. 不同溶剂用于修饰膦配体制备催化剂用于半加氢反应的实验结果数据

溶剂	苯乙炔转化 >99% 时	苯乙炔转化 >99% 时
----	--------------	--------------

	所用时间	烯烃的选择性
乙醇	35min	99.7%
甲醇	35min	99.5%
丙二醇	40min	98.9%
乙二醇	30min	99.0%
正丁醇	45min	98.7%
异丁醇	50min	98.4%

实施例 7

S1: 将 $\text{Pd}_4\text{S/C}$ 分散于乙醇溶剂中, 加入三苯基膦 (PPh_3) 作为膦配体 M, 使得膦配体 M : Pd 的摩尔比为 10 : 1, 搅拌的时间为 60min, 搅拌的温度为 25°C , 抽滤出催化剂, 超纯水洗涤干燥 12h 后制备得 $\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S/C}$ 催化剂备用。

S2: 用制备得到的 $\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S/C}$ 催化剂分别以苯乙炔为底物进行半加氢反应, 反应步骤为: 取 20ml 醇类溶剂转移至 48ml 的反应瓶中, 取 2mmol 苯乙炔为底物放至反应瓶中并超声分散 1min, 反应温度为 $20\text{-}80^\circ\text{C}$, 加入相应量催化剂, 底物与 Pd 的摩尔比为 (1000-4000) : 1, 置换 3 次氢气后保持反应瓶中有 1-3bar 的氢气, 设置转速为 1000rpm 并打开搅拌。表 6 为本发明催化剂进行半加氢反应的不同实验条件及结果数据。可以看出, 本发明催化剂在不同条件下进行半加氢反应, 苯乙炔转化 >99% 时, 烯烃的选择性均达到 98% 以上。

表 6. 本发明催化剂进行半加氢反应的不同实验条件及结果数据

溶剂	温度	氢气压力	底物与 Pd 的 摩尔比	苯乙炔转 化>99%时 所用时间	苯乙炔转 化>99%时 烯烃的选择性
乙醇	20°C	1bar	1000 : 1	25min	99.2%
乙醇	30°C	2bar	3000 : 1	25min	99.4%
乙二醇	50°C	3bar	3000 : 1	20min	99.1%
甲醇	50°C	3bar	4000 : 1	25min	98.7%

甲醇	60℃	1bar	1000 : 1	35min	98.5%
正丁醇	40℃	3bar	2000 : 1	15min	98.2%
异丁醇	80℃	3bar	2000 : 1	10min	98.0%

实施例 8

S1: 将 $\text{Pd}_4\text{S}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分散于乙醇溶剂中, 加入三苯基膦 (PPh_3) 作为膦配体 M, 使得膦配体 M : Pd 的摩尔比为 7 : 1, 搅拌的时间为 60min, 搅拌的温度为 25℃, 抽滤出催化剂, 超纯水洗涤干燥 12h 后制备得 $\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂备用。

S2: 用制备得到的 $\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂分别以不同烯烃和炔烃的混合物为底物进行半加氢反应, 反应条件为: 在气相流化床中, 在 60℃ 温度、10bar 的压力下, 用氮气作载气, 在 30% 氢气中还原, 表 7 为本发明催化剂对烯烃和炔烃的混合物作为底物进行半加氢反应的实验结果数据, 可见本发明催化剂对不同烯烃和炔烃的混合物有着优异的催化活性及选择性, 相应烯烃的选择性能长时间维持在 99% 以上。

表 7. 本发明催化剂对烯烃和炔烃的混合物作为底物进行半加氢反应的实验结果数据

底物	炔烃转化>99%时 所用时间	炔烃转化>99%时烯烃选择性
5%乙炔和 0.5%乙烯	120min	99.3%
5%乙炔	120min	99.1%
5%丙炔和 0.5%丙烯	120min	99.5%

实施例 9

S1: 将 $\text{Pd}_4\text{S}/\text{C}$ 分散于乙醇溶剂中, 加入不同配体, 使得配体: Pd 的摩尔比为 15: 1, 搅拌的时间为 60min, 搅拌的温度为 20℃, 抽滤出催化剂, 超纯水洗涤干燥 12h 后制备得到催化剂 1、催化剂 2 备用。

S2: 用制备得到的催化剂 1、催化剂 2 分别以苯乙炔为底物进行半加氢反应, 反应步骤为: 取 20ml 的乙醇转移至 48ml 的反应瓶中, 取 2mmol 苯乙炔为底物

放至反应瓶中并超声分散 1min，反应温度为 30℃，加入相应量催化剂，底物与 Pd 的摩尔比为 2000 : 1，置换 3 次氢气后保持反应瓶中有 1bar 的氢气，设置转速为 1000rpm 并打开搅拌。表 8 为不同配体制备本发明催化剂用于半加氢的实验数据结果。

表 8.不同配体制备本发明催化剂用于半加氢的实验数据结果

配体	催化剂	苯乙炔转化>99%时所用 时间	苯乙炔转化>99%时 烯烃选择性
磷酸	催化剂 1	30min	86.1%
三烯丙基膦	催化剂 2	30min	87.8%

对比例 1

S1: 将相同量的 Pd/C 和的 Pd₄S/C 分别分散于乙醇溶剂中，加入三苯基膦(PPh₃)作为膦配体 M，使得膦配体 M : Pd 的摩尔比为 7 : 1，搅拌的时间为 10min，搅拌的温度为 30℃，抽滤出催化剂，超纯水洗涤干燥 12h 后制备得 PPh₃-Pd/C 催化剂和 PPh₃-Pd₄S/C 催化剂备用。

S2: 将 Pd 摩尔质量相同的 PPh₃-Pd/C 催化剂和 PPh₃-Pd₄S/C 催化剂分别以苯乙炔为底物进行半加氢反应，反应步骤为：取 20ml 的乙醇转移至 48ml 的反应瓶中，取 2mmol 苯乙炔为底物放至反应瓶中并超声分散 1min，反应温度为 30℃，加入相应量催化剂，底物与 Pd 的摩尔比为 2000 : 1，置换 3 次氢气后保持反应瓶中有 1bar 的氢气，设置转速为 1000rpm 并打开搅拌。对比 PPh₃ 直接修饰 Pd/C 能否起到和 Pd₄S/C 相同的作用，图 4 为 PPh₃-Pd/C 催化剂和 PPh₃-Pd₄S/C 催化剂分别对苯乙炔进行半加氢反应的转化率和选择性的比较曲线图。

从图 4 可以看出 PPh₃-Pd/C 催化剂的活性和选择性都比 PPh₃-Pd₄S/C 催化剂来得低，其原因在于 PPh₃-Pd₄S/C 催化剂中 Pd₄S 相中的 S 的引入使得其表面的电子结构更易接受配体且不会影响到 Pd 的催化活性位点，利用电子效应与位阻效应的协同作用实现了高活性高选择性的效果。

对比例 2

S1: 将 Pd₄S/C 分散于乙醇溶剂中，加入三苯基膦 (PPh₃) 作为膦配体 M，

使得膦配体 M : Pd 的摩尔比为 10 : 1, 搅拌的时间为 30min, 搅拌的温度为 30℃, 抽滤出催化剂, 超纯水洗涤干燥 12h 后制备得 $\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S/C}$ 催化剂备用。

S2: 将制备得到的 $\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S/C}$ 催化剂分别以不同反应底物 1-苯基-1 丙炔、二苯乙炔进行半加氢反应, 反应步骤为: 取 20ml 的乙醇转移至 48ml 的反应瓶中, 取 2mmol 底物放至反应瓶中并超声分散 1min, 反应温度为 30℃, 加入相应量催化剂, 底物与 Pd 的摩尔比为 2000 : 1, 置换 3 次氢气后保持反应瓶中有 1bar 的氢气, 设置转速为 1000rpm 并打开搅拌。

表 9 为 $\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S/C}$ 催化剂用于中间炔化合物的半加氢反应的实验结果数据, 结果显示本发明催化剂对于中间炔的选择性不高仅仅只有 67% 和 71%, 且随着时间延长, 烯烃会进一步深度加氢为烷烃, 因此本发明催化剂无法作为中间炔化合物的选择性半加氢催化剂。

表 9. $\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S/C}$ 催化剂用于中间炔化合物的半加氢反应的实验结果数据

催化剂	底物	炔烃转化>99%时 所用时间	炔烃转化>99%时 烯烃选择性
$\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S/C}$	1-苯基-丙炔	50min	67.1%
$\text{PPh}_3\text{-Pd}_4\text{S/C}$	二苯乙炔	60min	71.8%

对比例 3

S1: 将 $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分散于不同量的 Na_2S 水溶液中, 升温至 150℃ 的温度下, 保持氢气 1MPa 的压力下, 反应 3h, 冷却、抽滤、干燥得到的 $\text{Pd}_x\text{S}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

S2: 将制备得到的 $\text{Pd}_x\text{S}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分散于乙醇溶剂中, 加入三苯基膦 (PPh_3) 作为膦配体 M, 使得膦配体 M : Pd 的摩尔比为 7 : 1, 搅拌的时间为 30min, 搅拌的温度为 30℃, 抽滤出催化剂, 超纯水洗涤干燥 12h 后制备得到催化剂 A、催化剂 B、催化剂 C 备用。

S3: 将制备得到的催化剂 A、催化剂 B、催化剂 C 分别以苯乙炔作为底物进行半加氢反应, 反应步骤为: 取 20ml 的乙醇转移至 48ml 的反应瓶中, 取 2mmol 苯乙炔为底物放至反应瓶中并超声分散 1min, 反应温度为 30℃, 加入相应量催

化剂，底物与 Pd 的摩尔比为 2000 : 1，置换 3 次氢气后保持反应瓶中有 1bar 的氢气，设置转速为 1000rpm 并打开搅拌。

表 10 为不同 Pd_xS_y 的晶型制备本发明催化剂进行半加氢反应的实验结果数据，从实验数据能得到 Pd_4S 作为含硫量最低的 PdS 相其制备得到的催化剂活性是最高的，并且 Pd_4S 更容易接受膦配体，其制备的催化剂对烯烃的选择性最高。

表 10. 不同 Pd_xS_y 的晶型制备本发明催化剂进行半加氢反应的实验结果数据

Pd_xS_y	催化剂	苯乙炔转化>99%时所用时间	苯乙炔转化>99%时 烯烃选择性
Pd_4S	催化剂 A	60min	99.3%
Pd_3S	催化剂 B	85min	81.6%
PdS	催化剂 C	无活性	-

对比例 4：与实施例 6 相比，不同的是 S1 中的溶剂为正己烷，其他条件与实施例 6 相同。实验得到，苯乙炔转化>99%时所用时间为 65min，转化>99%时烯烃选择性为 67.8%，对比实施例 6 可知，本发明催化剂使用醇类溶剂进行修饰制备得到的催化剂进行半加氢反应的选择性效果比正己烷作为溶剂高的多。

对比例 5

S1：将 Pd_4S/C 分散于乙醇溶剂中，分别加入不同配体，使得配体: Pd 的摩尔比为 7 : 1，搅拌的时间为 60min，搅拌的温度为 20℃，抽滤出催化剂，超纯水洗涤干燥 12h 后制备得到催化剂 1、催化剂 2、催化剂 3、催化剂 4 备用。

S2：用制备得到的催化剂 1、催化剂 2、催化剂 3、催化剂 4 分别以苯乙炔为底物进行半加氢反应，反应步骤为：取 20ml 的乙醇转移至 48ml 的反应瓶中，取 2mmol 苯乙炔为底物放至反应瓶中并超声分散 1min，反应温度为 30℃，加入相

应量催化剂，底物与 Pd 的摩尔比为 2000 : 1，置换 3 次氢气后保持反应瓶中有 1bar 的氢气，设置转速为 1000rpm 并打开搅拌。

表 11 为不同含硫配体制备本发明催化剂用于半加氢的实验数据结果，可以看出仅利用含硫配体制备本发明催化无法实现对端炔化合物半加氢反应的高选择性。

表 11. 不同含硫配体制备本发明催化剂用于半加氢的实验数据结果

催化剂	配体	苯乙炔转化>99% 时所用时间	苯乙炔转化>99%时 烯烃选择性
1	硫脲	55min	55.4%
2	2-甲基硫脲	50min	52.3%
3	正丁硫醇	60min	50.8%
4	3,4-二氟苯硫酚	80min	53.2%

对比例 6

S1: 用含硫化合物一般处理钯：将含硫化合物处理 Pd 得到 Pd 和含硫化合物的反应物。

S2: 还原反应：升温温度至 150°C ，将制备得到的反应物在 1 : 1 的 $\text{H}_2 : \text{N}_2$ 流（100mL / min）中还原 1 小时，随后在 N_2 流中冷却，制备得到还原后的钯催化剂。

S3: 用含硫化合物对钯进行第二次处理：将还原得到的钯催化剂加入 100mL 的正己烷和含硫化合物的溶液中，其中，通过本体 Pd 金属含量测量的含硫化合物与 Pd 的摩尔比为 2.5 : 1，搅拌 30min 后，在旋转蒸发器上蒸发溶剂，制备得到催化剂备用。

S4: 测试效果：将制备得到的催化剂以苯乙炔为底物进行半加氢反应，反应步骤为：取 20ml 的乙醇转移至 48ml 的反应瓶中，取 2mmol 苯乙炔为底物放至反应瓶中并超声分散 1min，反应温度为 30°C ，加入相应量催化剂，底物与 Pd 的摩尔比为 2000 : 1，置换 3 次氢气后保持反应瓶中有 1bar 的氢气，设置转速为 1000rpm 并打开搅拌。表 12 为不同含硫化合物处理钯制备催化剂进行半加氢的实验结果数据，可以看出该方法制备催化剂用于半加氢反应，炔烃转化>99%时

烯烃选择性低，均达不到 75%，远不如本发明催化剂达到的效果，无法作为端炔化合物选择性半加氢反应的催化剂。

表 12. 不同含硫化合物处理钯制备催化剂进行半加氢的实验结果数据

含硫化合物	炔烃转化>99%时 所用时间	炔烃转化>99%时 烯烃选择性
二苯硫醚	70min	73.7%
二苄基硫醚	55min	73.2%
苄基苯基硫醚	55min	74.3%
三苯基膦硫	60min	74.8%

对比例 7

S1: 将 $\text{Pd}_4\text{S/C}$ 分散于乙醇溶剂中，加入三苯基氧膦作为配体，使得三苯基氧膦 : Pd 的摩尔比为 7 : 1，搅拌的时间为 60min，搅拌的温度为 25℃，抽滤出催化剂，超纯水洗涤干燥 12h 后制备得催化剂备用。

S2: 用制备得到的催化剂以苯乙炔为底物进行半加氢反应，反应步骤为：取 20ml 醇类溶剂转移至 48ml 的反应瓶中，取 2mmol 苯乙炔为底物放至反应瓶中并超声分散 1min，反应温度为 20-80℃，加入相应量催化剂，底物与 Pd 的摩尔比为 (1000-4000) : 1，置换 3 次氢气后保持反应瓶中有 1-3bar 的氢气，设置转速为 1000rpm 并打开搅拌。

表 13 为三苯基氧膦作为配体制备本发明催化剂进行半加氢反应的实验结果数据，可以看出三苯基氧膦作为配体制备得到的催化剂用于端炔化合物半加氢反应的选择性结果不理想，由于本发明催化剂需要 S 和 P 共同与 Pd 配位，而三苯基氧膦中 O 的配位能力比 S 来的弱，不能配位起到很好的位阻效应，进而无法提高相应的选择性。

表 13. 三苯基氧膦作为配体制备本发明催化剂进行半加氢反应的实验加果数据

配体	炔烃转化>99%时 所用时间	炔烃转化>99%时 烯炔选择性
三苯基氧膦	55min	51.8%

以上所述, 仅为本发明较佳实施例而已, 故不能依此限定本发明实施的范围, 即依本发明专利范围及说明书内容所作的等效变化与修饰, 皆应仍属本发明涵盖的范围内。

权利要求书

1. 一种用膦配体修饰的催化剂，其特征在于，所述催化剂的通式为 $M-Pd_4S$ 或 $M-Pd_4S/X$ ；所述 M 为膦配体，用于修饰 Pd_4S ；所述 X 为载体。
2. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，所述载体选自 C 、 $CaCO_3$ 、 $\alpha-Al_2O_3$ 、 $\gamma-Al_2O_3$ 、氧化铈、分子筛、氧化硅、氧化钛和硅藻土中的至少一种。
3. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，所述膦配体为含芳香取代基的膦配体。
4. 根据权利要求 3 所述的催化剂，其特征在于，所述含芳香取代基的膦配体选自双二苯基膦甲烷、三苯基膦和三苯基膦络合物中的至少一种。
5. 根据权利要求 4 所述的催化剂，其特征在于，所述三苯基膦络合物选自三苯基膦硼烷和三苯基膦硅烷中的至少一种。
6. 一种用膦配体修饰的催化剂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
将 Pd_4S 或 Pd_4S/X 分散于醇类溶剂中，加入膦配体 M ，搅拌，抽滤、干燥，得到 $M-Pd_4S$ 催化剂或 $M-Pd_4S/X$ 催化剂；所述 X 为载体，所述膦配体 M 为含芳香取代基的膦配体。
7. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，所述 $M: Pd$ 的摩尔比为(5-20):1。
8. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，所述含芳香取代基的膦配体选自双二苯基膦甲烷、三苯基膦、三苯基膦络合物中的至少一种。
9. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，所述搅拌的时间为 5-120min；所述搅拌的温度为 5-85℃。
10. 一种由权利要求 1-5 任一项所述的催化剂或由权利要求 6-9 任一项所述的制备方法所制得的用膦配体修饰的催化剂的应用，其特征在于，所述用膦配体修饰的催化剂应用于端炔化合物半加氢。

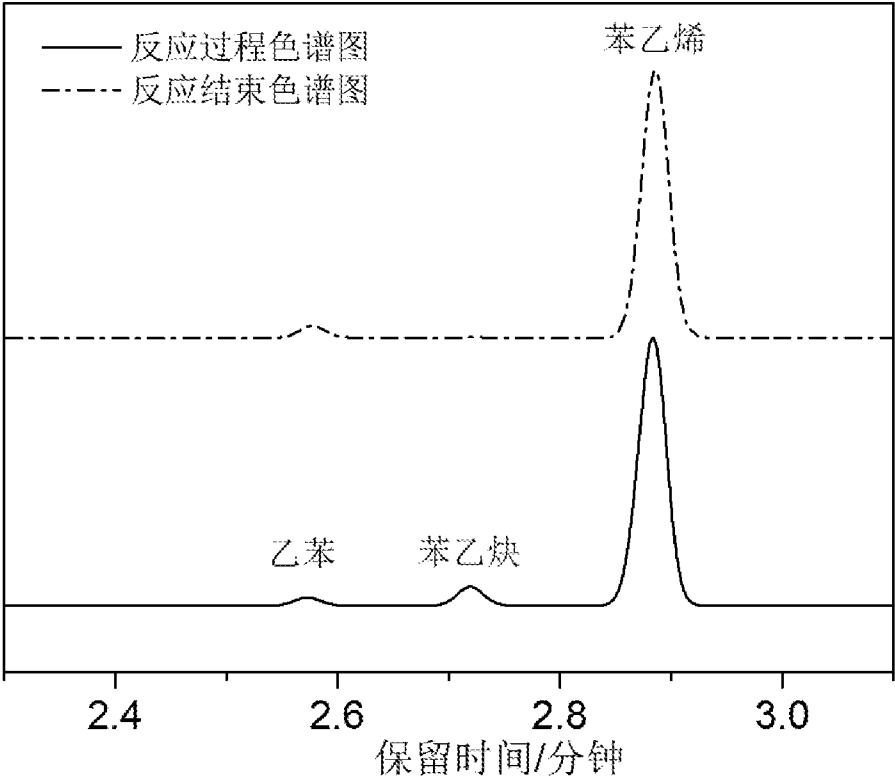


图 1

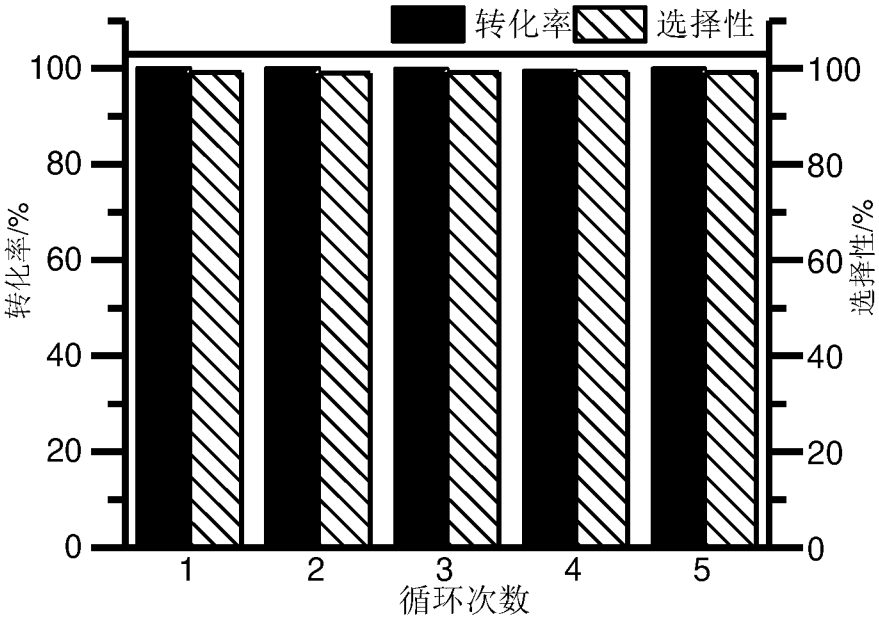


图 2

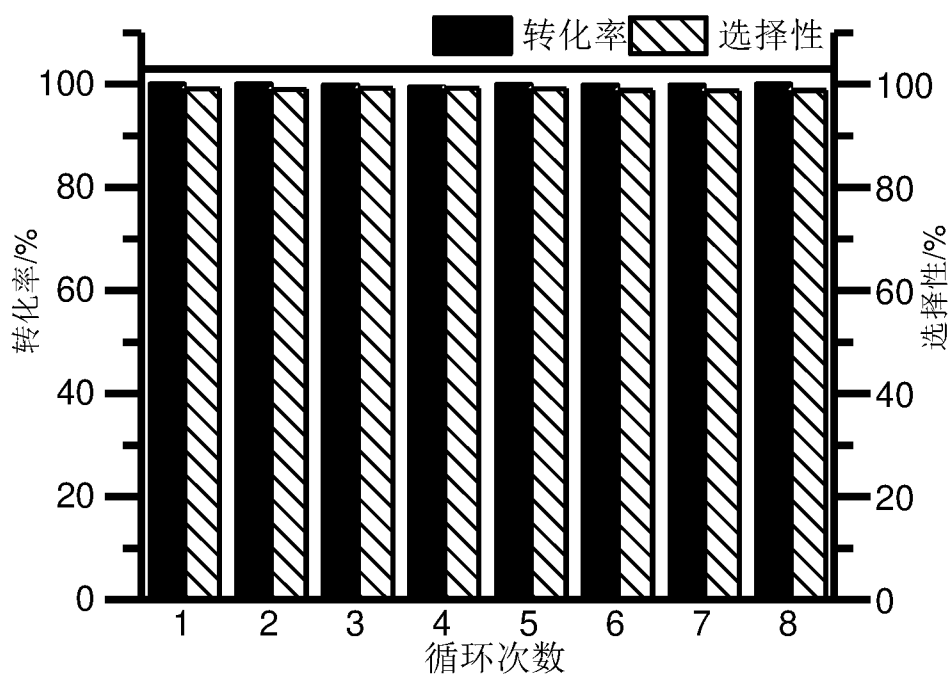


图 3

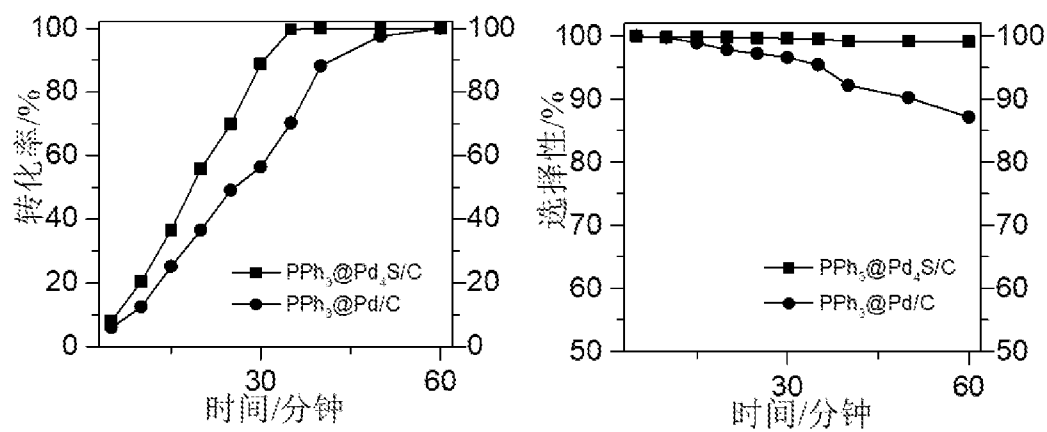


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/071074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 31/24(2006.01)i; C07B 35/02(2006.01)i; C07C 5/09(2006.01)i; C07C 15/46(2006.01)i; C07C 15/44(2006.01)i; C07C 11/02(2006.01)i; C07C 209/70(2006.01)i; C07C 211/45(2006.01)i; C07D 213/127(2006.01)i; C07D 213/16(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J; C07B; C07C; C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; USTXT; WOTXT; EPTXT; Web of Science: 郑南峰, 膦, 催化剂, 配体, Pd4S, 载体, 苯基膦, 氢气, 保护气, 氮气, 半氢化, +phosphine, catalyst, ligand+, carrier, phenylphosphine, hydrogen, nitrogen, inert+, semihydrogenation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 111905831 A (XIAMEN UNIVERSITY) 10 November 2020 (2020-11-10) claims 1-10	1-10
X	US 2014287237 A1 (NEXDOT) 25 September 2014 (2014-09-25) description paragraph 0021, paragraph 0043, paragraphs 0150-0167	1-10
X	US 2014242389 A1 (NEXDOT) 28 August 2014 (2014-08-28) description paragraph 0021, paragraph 0049, paragraph 0134, paragraphs 0149-0156	1-10
A	CN 111039773 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 21 April 2020 (2020-04-21) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 March 2021

Date of mailing of the international search report

01 April 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

**China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China**

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/071074

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111905831	A	10 November 2020	None			
US	2014287237	A1	25 September 2014	US	9670062	B2	06 June 2017
				EP	2769405	A1	27 August 2014
				WO	2013057446	A1	25 April 2013
US	2014242389	A1	28 August 2014	EP	2769404	A1	27 August 2014
				WO	2013057448	A1	25 April 2013
				US	10253415	B2	09 April 2019
CN	111039773	A	21 April 2020	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/071074

A. 主题的分类

B01J 31/24(2006.01)i; C07B 35/02(2006.01)i; C07C 5/09(2006.01)i; C07C 15/46(2006.01)i; C07C 15/44(2006.01)i; C07C 11/02(2006.01)i; C07C 209/70(2006.01)i; C07C 211/45(2006.01)i; C07D 213/127(2006.01)i; C07D 213/16(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B01J; C07B; C07C; C07D

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; USTXT; WOTXT; EPTXT; Web of Science: 郑南峰, 膦, 催化剂, 配体, Pd4S, 载体, 苯基膦, 氢气, 保护气, 氮气, 半氢化, +phosphine, catalyst, ligand+, carrier, phenylphosphine, hydrogen, nitrogen, inert+, semihydrogenation

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 111905831 A (厦门大学) 2020年 11月 10日 (2020 - 11 - 10) 权利要求1-10	1-10
X	US 2014287237 A1 (NEXDOT) 2014年 9月 25日 (2014 - 09 - 25) 说明书第0021段、第0043段、第0150-0167段	1-10
X	US 2014242389 A1 (NEXDOT) 2014年 8月 28日 (2014 - 08 - 28) 说明书第0021段、第0049段、第0134段、第0149-0156段	1-10
A	CN 111039773 A (华南理工大学) 2020年 4月 21日 (2020 - 04 - 21) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2021年 3月 1日

国际检索报告邮寄日期

2021年 4月 1日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

郭志强

电话号码 86-(0512)-88997696

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/071074

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	111905831	A	2020年 11月 10日	无	
US	2014287237	A1	2014年 9月 25日	US	9670062 B2 2017年 6月 6日
				EP	2769405 A1 2014年 8月 27日
				WO	2013057446 A1 2013年 4月 25日
US	2014242389	A1	2014年 8月 28日	EP	2769404 A1 2014年 8月 27日
				WO	2013057448 A1 2013年 4月 25日
				US	10253415 B2 2019年 4月 9日
CN	111039773	A	2020年 4月 21日	无	