申請日期	91.7.30
案號	91105319
類別	C07C 5/00

公告本 A4 C4

（以上各欄由本局填註）

發明 ~~新型~~ 專利說明書

一、發明 ~~新型~~ 名稱	中文	選擇性氫化炔類之方法及其觸媒
	英文	PROCESS FOR SELECTIVE HYDROGENATION OF ALKYNES AND CATALYST THEREFOR
二、發明 ~~創作~~ 人	姓名	1. J. 楊 柳 J. YONG RYU 2. 蓋瑞 R. 吉爾德 GARY R. GILDERT
	國籍	1. 美國 U.S.A. 2. 加拿大 CANADA
	住、居所	1. 美國德州里古市凱索雪爾路101號 101 CASUAL SHORE DRIVE, LEAGUE CITY, TEXAS 77573, U.S.A. 2. 美國德州休斯頓市風脊巷14507號 14507 WINDY RIDGELANE, HOUSTON, TX 77062, U.S.A.
三、申請人	姓名（名稱）	美商催化蒸餾工業技術合夥事業公司 CATALYTIC DISTILLATION TECHNOLOGIES
	國籍	美國 U.S.A.
	住、居所（事務所）	美國德州巴沙狄納市貝艾瑞街10100號 10100 BAY AREA BOULEVARD, PASADENA, TEXAS 77507, U.S.A.
	代表人姓名	約翰・爾・亞當 JOHN R. ADAMS

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

（由本局填寫）

承辦人代碼：	A6 B6
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

本案已向：

國（地區）	申請專利，申請日期：	案號：	，□有　□無主張優先權
美國	2001 年 4 月 6 日	09/827,411	☑有 □無主張優先權

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4 規格 (210 × 297 公釐)

五、發明說明（ 1 ）

發明背景

發明範圍

本發明係關於自不飽和化合物之混合物中選擇性移除較高度不飽和之化合物。更特定言之，本發明係關於自具有二烯類譬如1,3-丁二烯之混合物中，選擇性氫化乙炔性化合物。本發明係提供新穎觸媒與方法，用於使與其他不飽和化合物混合之乙炔選擇性氫化。

相關資訊

經承載之銅觸媒與鈀觸媒，已經是在藉由選擇性氫化作用，以清除烯烴流中之乙炔性不純物之較佳觸媒。銅觸媒會選擇性地氫化乙炔性化合物，而不會實質上氫化烯烴與二烯烴(於本文中稱爲對於保留烯烴之選擇性)，但具有相對較低活性及短循環時間，這主要是由於聚合體沉積在觸媒表面上所致。鈀觸媒具有優越活性，及遠爲較長之循環時間，但對乙炔類，比銅系觸媒具有較低選擇性。爲改良鈀觸媒之烯烴選擇性，已將銀或金以少量添加至鈀觸媒中，作爲改質劑。

法國專利1 253 947 (1960)揭示用於選擇性氫化二烯烴或單烯烴流中之乙炔性化合物之銅觸媒。此選擇性氫化作用係在氣相中進行。99.9 - 99.999%純度之銅，係被承載於高表面積(25 - 300平方米 / 克)擔體上，譬如γ氧化鋁。此觸媒之銅含量係在5至20%之範圍內。此觸媒可含有低於0.1%之其他金屬(以觸媒之金屬含量爲基準)，譬如Fe、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir或Pt，作爲促進劑。此選擇性氫化作用係在氣相

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 2 ）

與液相兩者中進行。美國專利4,440,956 (1984)與4,493,906 (1985)揭示經改良之銅觸媒，經承載於極特殊之氧化鋁上，譬如製自鋁烷氧化物之γ氧化鋁，其可用於移除液態烴流中之炔類。其專利權所有人將該γ氧化鋁之特徵描述爲具有60至90%之孔隙，應具有孔隙直徑在約40Å與120Å之間，且不大於25%，亦不低於2%具有孔隙直徑在1000Å至10,000Å之間。此氧化鋁之氮表面積爲約68至350平方米／克。該觸媒含有3至13重量%Cu。該觸媒含有少量之至少一種多價活化劑金屬，選自包括銀、錳、鈷、鎳及鉻。由於不斷進行觸媒再生所造成之表面積收縮，故氧化鋁之高純度，尤其是以鈉（應低於0.15重量%）與Fe_2O_3（低於0.06重量%）含量爲觀點，係經請求爲重要的。

德國專利2 109 070 (1970)揭示銅(26%)-氧化鋅觸媒，用於選擇性氫化氣相中之1,3-丁二烯流中之乙炔性化合物。

美國專利4,174,355 (1979)揭示一種藉由選擇性氫化作用以自二烯烴流移除α-乙炔之方法。此炔類係於氫或氧不存在下，使進料蒸氣與被承載於α-氧化鋁上之CuO及／或Ag_2O接觸而被移除。

美國專利4,533,779 (1985)揭示被承載於擔體譬如氧化鋁上之鈀／金觸媒(1至100平方米／克)，用於選擇性氫化乙炔性化合物。鈀與金在觸媒中之含量，係個別在0.03至1重量%與0.003至0.3重量%之範圍內。

美國專利4,831,200 (1989)揭示使烯烴流譬如與1,3-丁二烯之混合物中之炔類選擇性氫化之方法。此選擇性氫化作用係

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 3 ）

依序在兩步驟中進行。在第一個步驟中，係使烴進料，至少部份在液相中，與氫一起通過譬如揭示於上文所討論之美國專利4,533,779中之鈀觸媒上方。在第二個步驟中，係使得自第一個步驟之產物流，至少部份在液相中，與氫再一次通過譬如揭示於上文所討論之美國專利4,493,906與4,440,956中之銅觸媒上方，以在最後產物流中產生顯著降低之炔類濃度。

美國專利5,877,363 (1999)揭示利用經承載之氫化觸媒，譬如Pt與Pd，選擇性氫化富含C_4之混合烯烴流中乙炔性不純物與1,2-丁二烯之方法。

一般而言，與銅觸媒比較，鈀觸媒對於選擇性氫化烯烴蒸氣中之乙炔性化合物，係極具活性。但當吾人嘗試移除氣流中之高濃度(>2000 ppm)全部炔類至低於約500 ppm全部炔類時，尤其是當使乙炔降至低於200 ppm時，鈀觸媒對於保留二烯烴，譬如1,3-丁二烯，顯示低選擇性。鈀觸媒之非選擇性，在商業實務上是不期望的，因其會造成1,3-丁二烯之損失。

另一方面，銅觸媒在保留二烯烴譬如1,3-丁二烯上，係爲高度選擇性，因其對乙炔氫化作用極具選擇性。但銅觸媒之活性很緩慢。且對於含有高於約2000 ppm全部炔類之進料流，其觸媒循環時間係不期望地短，此係因聚合物質沉積於觸媒表面上所造成之快速失活所致。即使氫化作用係在液相中進行，經沉積在銅觸媒上之一些聚合體，於選擇性氫化條件下，在液體產物流中只有極少溶解度。由於此兩

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 4 ）

項理由，故銅觸媒需要改良，以選擇性氫化含有相對較高濃度全部炔類之混合烯烴進料。

發明摘述

本發明包括一種觸媒，其包含銅成份，含有約0.1至25重量百分比之Cu，較佳爲0.2至20重量%；鈀促進劑，在0至2重量%，較佳爲0至1重量%之範圍內；銀或金改質劑，在0至15重量%，較佳爲0至10重量%之範圍內；及氧化鋅改質劑，在0至25重量%，較佳爲0至約15重量%之範圍內。銀改質劑係緩和觸媒活性，並改良烯烴產率及循環時間。氧化鋅改質劑係改良烯烴產率，譬如1,3-丁二烯，伴隨著觸媒活性上之少許改良。經氧化鋅改質之銅觸媒，尤其極有效用於移除乙烯基乙炔不純物，伴隨著極端高產率之1,3-丁二烯。在一較佳具體實施例中，觸媒成份係被沉積在擔體上。

較佳擔體具有平均孔隙直徑大於約200Å，無微孔隙，總孔隙體積大於約0.65 cc/g，且較佳係小於約230平方米／克BET表面積。此銅觸媒較佳係以第VIII族金屬譬如鈀促進，以改良銅觸媒之低活性。產物流典型上含有低於20 ppm全部炔類。銅觸媒與鈀促進之銅觸媒亦可以氧化鋅改質，以改良觸媒性能。反應器係裝填兩種或多種以不同含量鈀促進之銅觸媒。此銅觸媒較佳亦以銀、金或銀與金兩者改質，以減少因觸媒之銅成份所致之聚合體形成，以改良烯烴譬如1,3-丁二烯之產率，及防止銅與鈀由於濾出進入液相烴中所致之損失。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 5 ）

經由使含有少量乙炔性化合物之烴流，與本發明之觸媒，於各種配置與型態中接觸，以移除乙炔性化合物之方法，亦爲本發明之一部份。

附圖簡述

圖1爲CD反應器之示意表示圖，其具有本發明銅觸媒，在上方部份中，用於乙炔之選擇性氫化。

圖2爲CD反應器之示意表示圖，其具有本發明銅觸媒，在上方部份中，用於乙炔之選擇性氫化，及第VIII族觸媒，在下方部份中，以使硫醇與二烯烴反應。

圖3爲實例5之氧化鋁擔體與觸媒之孔隙分佈之圖形表示圖。

圖4爲在對照實例1、5及6之產物中全部產物炔類之圖形表示圖。

圖5爲對照實例1、5及6之全部1,3-丁二烯產物收率之圖形表示圖。

圖6爲實例7在CD中之結果之圖形表示圖。

圖7爲在實例5(非CD)與實例8(CD)之產物中全部炔類之圖形表示圖。

圖8爲將實例5(非CD)1.3-丁二烯產物與實例8(CD)比較之圖形表示圖。

圖9爲所使用觸媒之溶劑處理利益之圖形表示圖。

圖10爲將實例10A與10B比較，以証實Pd促進之Cu之利益之圖形表示圖。

圖11爲將實例10A與10B比較，以証實Pd促進之Cu對於

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 6 ）

1,3-丁二烯製造之利益之圖形表示圖。

圖12爲將對照實例1和4與實例11比較，根據本發明之ABD用於乙炔移除之利益之圖形表示圖。

圖13爲將對照實例1和4與實例11比較，根據本發明之ABD對於1,3-丁二烯產物之利益之圖形表示圖。

圖14爲將實例12與對照實例3比較，鈀促進之銅觸媒利益之圖形表示圖。

圖15爲經由將實例12與對照實例3比較，區別鈀促進之銅觸媒與傳統鈀觸媒之化學指紋圖譜之圖形表示圖。

詳細說明

選擇性氫化作用較佳係至少部份在液相中進行，例如藉由採用催化蒸餾(CD)單元。因此，一般高度期望提供新穎方法與經改良之銅觸媒，以致使選擇性氫化作用可在單步驟中，以較高生產率進行，而又保持高選擇性保留烯烴，譬如二烯類，及長觸媒壽命。在本發明中，此目的係經由在單一反應器中，使用高度活性而又高度選擇性之銅觸媒，進行選擇性氫化作用而達成。此選擇性氫化作用較佳至少部份在液相中，藉由採用催化蒸餾(CD)單元進行。蒸餾塔係裝填兩種或多種銅觸媒，其係以不同含量之第VIII族元素(譬如鈀、釕、鎳等)促進，且亦以氧化鋅及第IB族元素改質。較佳促進劑爲鈀。在處理含有高乙炔性不純物之進料上，以鈀促進銅觸媒，是極令人滿意的。本發明數據顯示，經由與鈀形成合金，銅變得遠更具活性，但在選擇性保留烯烴譬如1,3-丁二烯或1-丁烯上，有少許損失。經由

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 7 ）

使銅與鈀形成合金，銅-鈀觸媒之化學性質係由傳統鈀或鈀-銀觸媒而改變。改變之性質係証實於實例12中。在得自本發明之產物流中，乙基乙炔對乙烯基乙炔之比例，係遠高於得自傳統鈀觸媒之產物，因爲此銅-鈀觸媒，對於乙烯基乙炔與乙基乙炔，具有與傳統鈀或鈀-銀催化劑完全不同之化學反應性。因此，在C_4乙炔之特定轉化率下，於比例上之差異，係爲區別此銅-鈀觸媒與傳統鈀觸媒之化學催化性質之指紋圖譜。

可將此銅觸媒裝填於去丁烷蒸餾塔中，以提供CD反應器，以處理混合之C_4進料流，以產生富含純淨1,3-丁二烯之產物。至催化蒸餾塔之進料流，較佳係被餵至塔之中間區段，於觸媒床之下方。產物係以塔頂餾出物回收。較重質產物係以塔底產物回收。被裝填於CD反應器中之銅觸媒之鈀含量，當從觸媒床之底部區段向上移動至頂部區段時，係逐漸降低。觸媒係於進料點上方，裝填至蒸餾塔。氫係與烴進料一起或個別餵入蒸餾塔底部區段之位置。在催化反應區帶中，氫對全部炔類之最適宜比例，係依觸媒之Cu含量，以及Cu/Pd重量比而定。因此，較佳係將氫餵至沿著催化蒸餾塔或固定床之兩個或多個位置，依反應器中之觸媒組成而定。此觸媒之鈀成份亦會改良觸媒循環時間。雖然不知道該以Pd促進之銅觸媒之此額外利益是如何發生的，但有可能是成爲聚合物質之不飽和先質係更有效地被氫化，而造成聚合物質較緩慢或極少沉積在銅觸媒上。與在未經促進之銅觸媒上形成之聚合體比較，此聚合物質在產物

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 8 ）

蒸氣中可具有較高溶解度。結果，該先質與聚合物質係被有效地自觸媒洗除至催化蒸餾塔之底部，而造成連續更新、較乾淨之觸媒表面。觸媒之銅成份較佳係以第IB族元素改質，譬如銀及／或金或兩者，以減少進一步聚合體形成，以改良二烯之選擇性，及改良銅與鈀金屬自觸媒慢慢濾出。

此觸媒可進一步以氧化鋅改質，以改良觸媒活性，烯烴譬如1,3-丁二烯之產率，觸媒循環時間，及減少銅與鈀由於自觸媒慢慢濾出所致之損失。在藉由硝酸鹽之混合溶液共沉澱所製成之Cu-Zn-Al甲醇合成觸媒之情況中，Cu(II)離子係溶解至銅-氧化鋅-氧化鋁觸媒(藉由共沉澱技術製成)之氧化鋅相中，且其濃度可高達約25原子% (T. M. Yurieva等人, React. Kinet. Catal. Lett., 29, 第55-61頁, 1985)。已發現在本發明揭示之所有銅觸媒中，均具有高含量之活性氫物種，其可於氫不存在下氫化烯烴，而不管該觸媒是否含有氧化鋅。

此氫化作用可在兩步驟中進行。例如，此選擇性氫化作用可以兩個CD反應器，或CD反應器與固定床反應器之組合或兩個固定床反應器進行，如圖2中所示。在固定床反應器操作中，可能需要兩個或多個反應器，在進入第二個反應器之前，藉由冷卻來自第一個反應器之反應器流出物流，以移除氫化反應之放熱。吾人可在固定床反應器操作中，使反應器流出物再循環，以稀釋氫化反應之熱。視情況而言，其中經沉積在觸媒表面上之聚合體爲可溶性之物質，可用以從觸媒洗除聚合體，以無論是反應性蒸餾模式

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 9 ）

或直通模式進行。此種溶劑之實例包括四氫呋喃、呋喃、1,4-二氧陸圜、醚類、γ-丁內脂、苯、甲苯或其混合物。在從溶劑分離產物之後，係使溶劑再循環返回反應器，如圖1中所示。延長觸媒壽命之另一種技術，是在約40℃至350℃範圍之溫度下，間歇性地以液體溶劑洗滌觸媒，以自觸媒移除經沉積之聚合體。在從觸媒洗除聚合體期間，係視情況使少量氫氣與溶劑一起通過觸媒床。當選擇性氫化C_4流中之乙炔係在CD模式中進行時，若溶劑之沸點高於約100℃，則可將溶劑添加至催化蒸餾反應器之觸媒區帶頂部，且溶劑係向下流動至塔底。在直通反應器中，可將溶劑與反應物進料流一起餵入反應器中。在兩種操作模式期間，一般期望施加足夠壓力，以致使進料流中之至少0.2莫耳%乙炔係在液相中，其包含溶劑與烴類在反應區帶中。

在本發明中，欲被用於製備觸媒之較佳擔體，係爲中孔性材料，且應具有相對較大孔隙體積。當承載材料之平均孔隙直徑增加時，孔隙體積亦會增加，但此材料之表面積與ABD(表觀體密度，經常稱爲填充密度)兩者會降低。此擔體較佳係未具有微孔隙，較佳爲無小於約30Å直徑之孔隙。當厚重物質沉積於觸媒表面上，造成觸媒失活及所要物質選擇性由於過度反應而退化時，一般而言，孔隙大小分佈及孔隙大小對觸媒性能係扮演重要角色。在本發明中，較佳擔體之一係爲過渡氧化鋁。所要氧化鋁之孔隙，主要係由大於100Å直徑之孔隙所組成。約85%，較佳爲約90%孔隙係具有孔隙直徑大於100Å，藉由氮孔隙度測定法測

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 10 ）

得。較佳氧化鋁係具有平均孔隙直徑大於約100 Å，較佳係大於120 Å，總孔隙體積大於約0.65 cc/g（藉由氮孔隙度測定法測得），較佳係大於0.70 cc/g，且較佳BET表面積係小於約230平方米／克，最佳爲30至200平方米／克，及表觀體密度(ABD)小於約0.70克／立方公分。氧化鋁之孔隙係由各種大小之孔隙直徑所組成。在氧化鋁表面積之一定範圍內，氧化鋁之孔隙分佈可經操控，依氧化鋁如何製成與煅燒而定。與揭示於美國專利4,440,956中之氧化鋁不同，本發明中之較佳氧化鋁具有至少30%，較佳爲至少50%孔隙大於100 Å直徑，且總孔隙體積大於約0.65 cc/g，較佳爲約0.75 cc/g。

揭示於本發明中之較佳氧化鋁，可藉由熟諳製備所謂活性氧化鋁技藝者所習知之多種技術製成。揭示於本發明之較佳氧化鋁之一，可藉由所謂油滴加凝膠化技術製成。先前技藝之實例係揭示於美國專利2,620,314 (1952)與4,273,735 (1981)中。球形氧化鋁係製自羥基氯化鋁溶膠，此溶膠係經由使鋁金屬在鹽酸水溶液中煮解而製成。呈液滴形式之球形氧化鋁溶膠物質，係在鹼性液體油相中凝膠化，接著熟成、洗滌、乾燥及煅燒成過渡態氧化鋁，在不同溫度下進行，依所要之氧化鋁性質而定。或者，較佳球形氧化鋁亦可藉油滴加凝膠化技術，使用分散水鋁礦或假水鋁礦氧化鋁溶膠製成。先前技藝之實例係揭示於美國專利4,179,408 (1979)中。氧化鋁溶膠係經由使適當水鋁礦、假水鋁礦或水鋁礦與假水鋁礦氧化鋁之混合物分散在酸性水中而製成。假水鋁礦或水鋁礦原料係經由使鋁烷氧化物水解及結晶，

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 11 ）

或使鋁酸鈉與鋁鹽(譬如硫酸鋁)反應及結晶而獲得。各種水鋁礦氧化鋁或經分散之水鋁礦氧化鋁溶膠，可於市場上取得。Condea爲供應商之一。爲製備較佳球形氧化鋁，其孔隙結構係揭示於本發明中，可使用Disperal HP 14/2, Dispal 11N7-80, Dispal 23N4-20, Disperal HP 14, Deperal 40, Pural 200, Pural 100, Pural NG等或其混合物。其他水鋁礦氧化鋁，譬如Catapal C1, Pural SB, Disperal P2等，並非用於製備本發明所揭示較佳氧化鋁之較佳原料。此等材料會產生類似美國專利4,493,906與4,440,956中所揭示之氧化鋁。

呈壓出物形式之較佳氧化鋁，亦可藉由壓出上文所討論之較佳水鋁礦氧化鋁，及在約550℃至1200℃之高溫下煅燒而製成。一般而言，過渡氧化鋁爲結晶性氧化鋁之不同混合物，譬如非晶質、γ、χ、δ、η、ρ、θ、α等，且其表面積易於因重複曝露至高溫大氣而收縮，此係由於減緩結晶化作用所致，而成爲更安定結晶形式。尤其是，於水份存在下，在大氣中，或微量鈉，在氧化鋁中，或兩者，此表面積收縮會加速。若γ氧化鋁爲所要之形式，則煅燒通常係在約550℃至700℃之溫度下進行。與揭示於美國專利4,493,906與4,440,956中之氧化鋁不同，在此油滴加凝膠化技術中，使用羥基氯化鋁溶膠製成之氧化鋁擔體，係含有極少量氯。少量鈉或氯在本發明所揭示之氧化鋁中，通常不會造成使用溶劑之催化蒸餾操作或固定床操作之嚴重問題，因爲有長的觸媒循環時間。

在本發明中，較佳氧化鋁之物理形狀，係爲球體、壓出

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 12 ）

物、柱粒及顆粒，其具有直徑小於約1/4英吋，較佳爲1/8英吋，及對壓出物或柱粒，係小於約1/2英吋長度，較佳係小於1/4英吋長度。

觸媒之銅成份係藉由各種浸漬技術，使用銅鹽譬如硝酸銅、醋酸銅等之水溶液，置於較佳氧化鋁上。將浸漬產物在約100至500℃，較佳爲200至400℃下煅燒，以使鹽分解，造成氧化銅-氧化鋁產物。銀與鋅氧化物改質劑係藉由銀鹽譬如硝酸銀，與鋅鹽譬如硝酸鋅，伴隨著銅鹽共浸漬，而被摻入觸媒中。視情況藉由雙重浸漬，使其摻入銅觸媒中。氧化鋅或銀與鋅氧化物兩者之改質劑，係在浸漬銅化合物溶液之前，被置於氧化鋁擔體上。將浸漬產物在約100至650℃，較佳爲100至600℃下煅燒，以獲得氧化銅-氧化銀-氧化鋁觸媒，或氧化銅-氧化銀-氧化鋅-氧化鋁觸媒。又另一種技術可用以製備氧化鋅改質之銅觸媒，其方式是將含有所要量之鋅鹽或鋅與銅鹽兩者之氧化鋁溶膠，滴加至鹼性油相中，以形成凝膠，接著熟成、洗滌及在450至1200℃之溫度範圍下煅燒。

鈀促進劑係經由使鈀化合物溶液，譬如硝酸鈀(II)、醋酸鈀(II)、乙醯基丙酮酸鈀(II)等，與銅鹽溶液或含有銅鹽與銀鹽之溶液共浸漬，而被摻入觸媒中。雖然可使用各種浸漬技術，但鈀化合物溶液，或鈀化合物與銅化合物，或鈀化合物、銅化合物及銀化合物，或鈀化合物、銅化合物、銀化合物及鋅化合物之混合溶液之較佳浸漬技術，係爲利用霧化器之噴塗浸漬。一般高度期望將此溶液均勻地噴塗

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 13 ）

於擔體上。亦高度期望使用壓縮氣體霧化器，產生鈀溶液之微細霧。在將各種鈀溶液噴塗於擔體譬如氧化鋁上時，所要之溶液體積係低於欲被浸漬擔體之總孔隙體積(擔體重量乘以每單位擔體重量之孔隙體積)之約90體積%，較佳係低於約85體積%。

當製備以鈀促進之高度活性銅觸媒時，觸媒成份之浸漬可在無論是單步驟或兩步驟中進行。在兩步驟浸漬中，此浸漬技術之第一個步驟，係將氧化鋁擔體以銅化合物溶液，或含有銅與鋅化合物，或銅、鋅及銀化合物，或鋅與銀化合物之混合溶液，利用通常之初始孔隙浸漬技術浸漬，接著在約100至250℃之溫度下乾燥，及在250至700，較佳爲300至550℃之溫度下煅燒。在第二個步驟中，係將得自第一個步驟之產物，以鈀化合物之溶液，較佳爲鈀與銅化合物，或鈀、銅及銀化合物，或鈀、銅、鋅及銀化合物，或鈀、銀及鋅化合物之混合溶液，使用霧化器，利用噴塗技術浸漬，接著在100至250℃之溫度下乾燥，及在約250至650℃，較佳爲300至550℃之溫度下煅燒。

使鈀摻入銅觸媒中之另一種較佳技術，係爲於銅觸媒球體在以適當角度傾斜之平坦表面上，正向下滾動時，使鈀化合物溶液，或鈀化合物譬如硝酸鈀與銀化合物譬如硝酸銀之混合溶液，噴塗浸漬在氧化銅-氧化鋁觸媒，氧化銅-氧化鋁，氧化銅-氧化鋅-氧化鋁觸媒，或氧化銅-氧化銀-氧化鋅氧化鋁觸媒上。爲處理含有相對較高含量(>~4000 ppm)之全部乙炔性化合物之進料，需要鈀在銅觸媒中之相對較

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 14 ）

高裝填量(>0.15重量%)。共浸漬與噴塗浸漬之組合，爲在觸媒上提供高鈀裝填量之最需要技術。對噴塗浸漬而言，極重要的是產生鈀溶液之微細霧。若需要以大於約0.15% Pd促進之銅觸媒，則共浸漬與噴塗浸漬之組合係爲一般較佳的。將浸漬產物在空氣中，於約100至400℃，較佳爲100至350℃下煅燒，以製備使用鈀促進之銅，銅-銀或銅-銀-鋅觸媒。

視情況而定，此等觸媒可經由將金屬鹽之混合溶液，浸漬在具有上述較佳擔體物理特徵之氧化鋁粉末上而製成。製備此種氧化鋁粉末之原料，係爲適當水鋁礦粉末與假水鋁礦粉末，譬如Disperal HP 14/2。將此原料在浸漬之前，於約400℃至約750℃之溫度下煅燒。浸漬產物係在約250至550℃之溫度下，於空氣中煅燒，並將其製成所要大小之壓出物或柱粒。視情況將浸漬產物製成壓出物或柱粒，然後將成形材料在空氣中，於約250℃至550℃之高溫下煅燒。

觸媒活化係在約60至400℃，較佳爲100至350℃下，於含有氫之氣流中進行。氫在氣體中之含量，在活化期間，於惰性氣體譬如氮中，係逐漸增加，從約5體積%至50體積%或更多。在觸媒活化期間，足量氣流係爲較佳的，以致未發生水蒸汽凝結在觸媒上。活化作用之長度，係依觸媒在反應器中之量，氣體中之氫含量，及活化溫度而定。在實驗室中，從30分鐘至約10小時，係足供低於約100克觸媒使用。於商業實施上，通常需要遠爲較長之活化時間。在觸媒活化後，將反應區帶中之殘留氫以惰性氣體沖洗。在

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 15 ）

選擇性氫化作用起動起，不飽和化合物於進料流中之含量，在催化反應區帶中，應利用惰性稀釋劑，譬如飽和烴類，保持在極低含量下，直到在活化觸媒中之大部份氫含量被消耗爲止。由於相對較高含量之銅在觸媒上，故此活化觸媒含有相對較大量活性氫，其可能在觸媒床中造成失去控制之溫度。

保護選擇性氫化觸媒，譬如銅觸媒，免於被硫化合物譬如烷基硫醇中毒，在商業實施中處理實際進料流時，是必須的。爲保護選擇性氫化觸媒免於被進料流中之烷基硫醇中毒，故經由與烯烴、乙炔性化合物或二烯類反應，使硫不純物轉化成較重質硫化合物，使用Pd、Ni等觸媒，或視情況使用本發明所揭示之觸媒，但最佳係與選擇性氫化觸媒不同，以使硫醇反應達到最大程度。較重質硫產物係藉簡易蒸餾，自輕質成份中移除。在此硫醇移除操作期間，重要的是不要從硫化合物產生H_2S，因爲H_2S會使選擇性氫化銅觸媒中毒。在CD單元中，此硫醇之移除可在單一蒸餾塔中，與選擇性氫化作用同時進行。將用於從硫醇形成較高沸點有機硫化物之觸媒，譬如在美國專利5,510,568、5,595,643、5,597,476或5,807,477中所揭示者，裝填於CD管柱中之選擇性氫化觸媒床底部。將此較重質硫化合物，在進入選擇性氫化反應區帶之前，以塔底產物自CD塔移除，以致保護選擇性氫化觸媒，遠離硫不純物。重要的是，保持最低量之氫在此硫醇反應區帶中，以不產生硫化氫。若太多氫可採用，則一部份硫醇可經由烷基硫醇或硫化物之加氫

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 16 ）

脫硫而轉化成硫化氫。爲防止硫化氫形成，可能必須調整硫醇反應區帶中之氫含量，使其與催化選擇性氫化反應區帶中不同。

對照實例1

一種銅觸媒係根據美國專利4,440,956中之實例1製成。在使用之前，將γ氧化鋁(得自UCI之CS 331-1，1/16英吋壓出物與265平方米/克表面積)在700℃下，於環境大氣中煅燒3小時。於煅燒前後，在ABD上幾乎無變化。經煅燒之氧化鋁具有0.792 g/cc ABD。製備28.7克$Cu(NO_3)_2.2.5H_2O$、$Ni(NO_3)_2.6H_2O$、0.04克$AgNO_3$、0.34克$Cr(NO_3)_3.9H_2O$及0.34克$Co(NO_3)_2.6H_2O$在110毫升去離子水中之溶液。利用迴轉式蒸發器，將60克UCI氧化鋁以上述溶液浸漬。在使此浸漬產物於110℃眞空烘箱中乾燥過夜後，於400℃迴熱爐中煅燒3小時。此觸媒之ABD爲0.87 g/cc。將22克此觸媒與100毫升3毫米直徑玻璃球摻合，並裝填在作爲習用反應器使用之垂直不銹鋼反應器(1英吋直徑x20英吋長)中。使此觸媒藉下述程序活化；(1)將反應器在100 cc/min N_2氣流中，加熱至230℉，(2)添加200 cc/min H_2至N_2氣流中，然後在230℉下保持3小時，(3)關掉N_2氣體，並增加H_2氣流至300 cc/min，(4)將反應器溫度加熱至662℉，並在662℉下保持3小時，然後在30 cc/min H_2氣流中，使反應器冷卻至147℉。

使由28重量ppm甲基乙炔、1034重量ppm乙烯基乙炔及549重量ppm乙基乙炔、45.23重量%1,3-丁二烯、0.10重量%1,2-丁二烯、6.05重量%第三-2-丁烯、4.22重量%順-2-丁烯、

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 17 ）

15.36重量%1-丁烯、18.05重量%異丁烯、9.34重量%正-丁烷、1.30重量%異丁烷及0.19重量%其他物質所組成之混合C_4流，在119 psig壓力下，選擇性地氫化，以移除乙炔性不純物。對流程時間之最初26小時，進料烴與氫速率係個別爲2.2 cc/min (3.6 WHSV)與31.4 scc/min。接著，在流程中之下一個24小時，將進料速率改變成對烴爲3 cc/min (5.0 WHSV)及對氫速率爲27 scc/min。然後，進料速率對烴爲2.2 cc/min (3.6 WHSV)及對氫速率爲31.4 scc/min，直到操作結束爲止。

對照實例2

將18克鈀觸媒(0.7% Pd/1.4%銀，在氧化鋁上，2464F，得自UCI)與110毫升3毫米直徑玻璃球混合，並裝填在對照實例1中所使用之相同反應器內。使此觸媒在180°F下活化，其方式是使1毫升/分鐘(於環境溫度下度量)異丁烷與10 cc/min在He中之10體積%H_2氣體，於200 psig下通過1小時。使由39重量ppm甲基乙炔、5974重量ppm乙烯基乙炔與1119重量ppm乙基乙炔、46.05重量%1,3-丁二烯、0.15重量%1,2-丁二烯、5.68重量第三-2-丁烯、3.95重量%順-2-丁烯、14.38重量%1-丁烯、17.98重量%異丁烯、9.24重量%正-丁烷、1.32重量%異丁烷及0.54重量%其他物質所組成之混合C_4流，選擇性地氫化，以移除在其中之乙炔性不純物。選擇性氫化作用係在恒溫147°F下進行。但是，對流程中之最初79小時，烴與氫之進料速率係個別爲3毫升/分鐘(6.1 WHSV)與36.8 scc/min，在反應器壓力119 psig下，然後個別改變爲4.9毫升/分鐘(9.9 WHSV)與60 scc/min，在反應器壓力108 psig下。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 18 ）

對照實例3

將18克鈀觸媒(0.2% Pd/0.1% 銀，在氧化鋁上，CDT-3，得自UCI)與110毫升3毫米直徑玻璃球混合，並裝填在對照實例1中所使用之相同反應器內。將此觸媒在180℉下活化，其方式是使1毫升/分鐘(於環境溫度下度量)異丁烷與10 cc/min在He中之10體積% H_2氣體，在200 psig下通過1小時。

使由39重量ppm甲基乙炔、5974重量ppm乙烯基乙炔與1119重量ppm乙基乙炔、46.05重量%1,3-丁二烯、0.15重量%1,2-丁二烯、5.68重量%第三-2-丁烯、3.95重量%順-2-丁烯、14.38重量%1-丁烯、17.98重量%異丁烯、9.24重量%正-丁烷、1.32重量%異丁烷及0.54重量%其他物質所組成之混合C_4流，選擇性地氫化。

對照實例4

將活性氧化鋁(Alfa 31268，3.2毫米柱粒；90平方米/克表面積)研磨成10-20網目顆粒。此粒狀氧化鋁具有約1 g/cc ABD。製備28.7克 $Cu(NO_3)_2.2.5H_2O$, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$與0.04克 $AgNO_3$在100毫升去離子水中之溶液。利用迴轉式蒸發器，將60克粒狀氧化鋁以上述溶液浸漬。於浸漬產物在110℃真空烘箱中乾燥過夜後，在400℃迴熱爐中煅燒3小時。使18克此觸媒與110毫升3毫米直徑玻璃球摻合，並裝填在對照實例1中之相同反應器內。此觸媒係藉下述程序活化：(1)將反應器在100 cc/min N_2氣流中，加熱至230℉，(2)添加200 cc/min H_2至N_2氣流中，然後在230℉下保持3小時，(3)關掉N_2氣體，並增加H_2氣流至300 cc/min，(4)將反應器溫度加熱至662℉，並

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 19 ）

在662°F下保持3小時，然後在30 cc/min H_2氣流中，使反應器冷卻至147°F。

使對照實例1中所使用之相同進料，在119 psig壓力下選擇性氫化，以移除乙炔性不純物。對流程時間之最初26.5小時，進料烴與氫速率係個別爲1.8 cc/min (3.6 WHSV)與25.7 scc/min。接著，對流程中之下一個24小時，將進料速率改變成對烴爲2.4 cc/min (4.9 WHSV)與對氫速率爲22.1 scc/min。然後，將進料速率再一次改變成對烴碳爲1.8 cc/min (3.6 WHSV)與25.7 scc/min。

實例5

根據本發明，使用藉油滴加凝膠化技術製成之氧化鋁(1/16"直徑球形)，製備銅觸媒。此氧化鋁之物理性質係摘述於表1中。此氧化鋁之孔隙大小分佈係示於圖1中。超過約90%之孔隙，係大於100 Å直徑。製備28.7克$Cu(NO_3)_2.2.5H_2O$、$Ni(NO_3)_2.6H_2O$、0.04克$AgNO_3$、0.34克$Cr(NO_3)_3.9H_2O$及0.34克$Co(NO_3)_2.6H_2O$在110毫升去離子水中之溶液。利用迴轉式蒸發器，將60克氧化鋁以上述溶液浸漬。在使浸漬產物於110°C眞空烘箱中進一步乾燥過夜後，於400°C迴熱爐中煆燒3小時。此觸媒之物理性質係摘述於表2中。在得自此氧化鋁擔體之銅觸媒孔隙結構上，僅有較小之改變，如圖1中所示。使22克此觸媒與100毫升3毫米直徑玻璃球摻合，並裝填在對照實例1中所使用之相同反應器內。觸媒活化係以描述於對照實例1中之相同方式進行。

使對照實例1中所使用之相同進料，在119 psig下選擇性氫

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 20 ）

化，以移除乙炔性不純物。對流程時間之最初26小時，進料烴與氫速率係個別爲2.2 cc/min (3.6 WHSV)與31.4 scc/min。接著，對流程中之下一個24小時，將進料速率改變成對烴爲3 cc/min (5.0 WHSV)與對氫速率爲27 scc/min。然後，進料烴與氫速率爲2.2 cc/min (3.6 WHSV)，但保持氫速率在27 scc/min下，直到操作結束爲止。

實例5與對照實例1中之銅觸媒試驗結果，係示於圖4與5中。圖3証實本發明所揭示觸媒之優越觸媒活性與安定性，優於先前技藝。圖5証實本發明之優越丁二烯產率，優於先前技藝。在全部炔類之相同轉化率下，1,3-丁二烯產率對於本發明所揭示之觸媒，係高於先前技藝中所揭示者。實例5亦顯示，於進料流中之全部乙炔性化合物轉化後，若有過量氫可採用，則由於過度氫化作用，此過量氫會造成1,3-丁二烯之損失，這指出在選擇性氫化區帶中，過量氫應保持至最低。

表1

ABD, g/cc	0.53
單點BET, 平方米／克	157.5
多點BET, 平方米／克	170.2
中間孔隙面積, 平方米／克	170.2
微孔隙面積, 平方米／克	0
累積吸附表面積, 平方米／克	172.6
累積解吸附表面積, 平方米／克	230.4
總孔隙體積 (cc/g)	
對小於493 Å半徑之孔隙，在 P/P_o = 0.9801下	0.912
累積吸附孔隙體積，對孔隙 (20-300 Å半徑)	0.852
累積解吸附孔隙體積，對孔隙 (17.5-300 Å半徑)	0.930
平均孔隙直徑, Å	214.4

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 21 ）

表 2

ABD, g/cc	0.58
單點 BET, 平方米 / 克	137.5
中間隙孔面積, 平方米 / 克	147.7
微孔隙面積, 平方米 / 克	0
累積解吸附孔隙體積，對孔隙 (17.5-300 Å 半徑)	0.790

實例 6

將使用於實例 5 中之氧化鋁，在 700°C 下，於空氣中煅燒 3 小時。使用此經煅燒之氧化鋁，製備銅觸媒。製備 30 克 $Cu(NO_3)_2.2.5H_2O$、$Ni(NO_3)_2.6H_2O$、0.047 克 $AgNO_3$、0.396 克 $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ 及 0.396 克 $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 在 128 毫升去離子水中之溶液。利用迴轉式蒸發器，將 70 克氧化鋁以上述溶液浸漬。在使浸漬產物於 110°C 眞空烘箱中進一步乾燥過夜後，於 400°C 迴熱爐中，於空氣中煅燒 3 小時。此觸媒之 ABD 爲 0.57 g/cc。使 18 克此觸媒與 100 毫升 3 毫米直徑玻璃球摻合，並裝填在對照實例中之相同反應器內。將此觸媒以對照實例 1 中之相同方式活化。

使由 444 重量 ppm 甲基乙炔、825 重量 ppm 乙烯基乙炔與 634 重量 ppm 乙基乙炔、55.36 重量 % 1,3- 丁二烯、0.12 重量 1,2- 丁二烯、6.39 重量 % 第三 -2- 丁烯、4.13 重量 % 順 -2- 丁烯、16.84 重量 % 1- 丁烯、12.38 重量 % 異丁烯、3.53 重量 % 正 - 丁烷、0.97 重量 % 異丁烷及 0.09 重量 % 其他物質所組成之混合 C_4 流，在 119 psig 下選擇性氫化，以移除乙炔性不純物。在此實例中，烴與氫速率係保持在固定速率下；對烴爲 3 cc/min 及對氫爲 27 scc/min。實例 6 與對照實例 1 中之銅觸媒試驗結果，係伴隨著得自實例 5 之結果，一起示於圖 4 與 5 中。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 22 ）

圖4與5係清楚地証實本發明所揭示銅觸媒之優越性能，優於先前技藝。

實例7

在此實例中，係使用催化蒸餾塔，供混合C_4流中乙炔性不純物之選擇性氫化。利用240克氧化鋁，以完全相同於實例5中所述之方式製備較大批次觸媒。將此觸媒(99.88克)裝填在催化蒸餾塔中(1"直徑x25'高度)。觸媒床在塔中之高度爲6英呎。觸媒床頂部與底部之80英吋，係充填1/4"鞍板。將此觸媒以描述於對照實例1中之相同方式活化，惟氣體之流率係以觸媒重量爲基準，成比例地增加。

於實例6所使用之相同進料中之乙炔性不純物，係經由以催化蒸餾模式，進行選擇性氫化作用而移除。烴進料速率爲每小時1.2磅。在開始操作時，氫速率爲每小時1 scf，但在操作期間，將其改變成較高速率。烴與氫進料係在低於鞍形填充物處餵入。其結果係示於圖6中。在每小時3 scf或更高之氫速率下，於進料中之乙基乙炔與乙烯基乙炔，係幾乎全被移除。獲得幾乎完全回收之1,3-丁二烯。如圖6中所示，觸媒在催化操作模式下，係比在固定床操作下，遠更爲安定。

實例8

進行此實驗，以証實將氧化鋅摻入本發明所揭示之銅觸媒中改良銅觸媒性能之有利作用。銅觸媒係根據實例5所使用之相同程序製成。製備22.6克$Cu(NO_3)_2.2.5H_2O$、$Ni(NO_3)_2.6H_2O$、0.04克$AgNO_3$及4.0克$Zn(NO_3)_2.6H_2O$在100毫升去離子水中

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 23 ）

之混和溶液。利用迴轉式蒸發器，將使用於實例5中之60克相同氧化鋁以上述溶液浸漬。在使浸漬產物於110℃真空烘箱中進一步乾燥過夜後，於400℃迴熱爐中煅燒3小時。使18克此觸媒與100毫升3毫米直徑玻璃球摻合，並裝填在對照實例1中所使用之相同反應器內。觸媒活化係以描述於對照實例1中之相同方式進行。

使由475 ppm甲基乙炔、959重量ppm乙烯基乙炔與731重量ppm乙基乙炔、54.87重量%1,3-丁二烯、0.12重量1,2-丁二烯、6.42重量%第三-2-丁烯、4.16重量%順-2-丁烯、16.76重量%1-丁烯、12.53重量%異丁烯、3.56重量%正-丁烷、1.27重量%異丁烷及0.09重量%其他物質所組成之混合C_4流選擇性氫化，以移除其中之乙炔性不純物。此選擇性氫化作用係在恒溫147°F及119 psig下進行。在整個操作中，係使用固定之烴與氫進料速率；3毫升／分鐘(6.1 WHSV)與27.1 scc/min。此項操作之結果係摘述於圖7與8中。被摻入銅觸媒中之氧化鋅，對於觸媒性能之有利作用，係清楚地証實於此實例中。

實例9

在此實例中，係証實本發明所揭示較佳溶劑之一，四氫呋喃(THF)之實用性。將實例5中製成之銅觸媒(36克)裝填在對照實例1中所使用之相同反應器內。使用於此實例中之混合C_4進料具有下列組成：20 ppm甲基乙炔、588 ppm乙烯基乙炔、599 ppm乙基乙炔、44.51重量%1,3-丁二烯、0.07重量%1,2-丁二烯、6.29重量%第三-2-丁烯、4.33重量%順-2-

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 24 ）

丁烯、15.97重量%1-丁烯、18.04重量%異丁烯、9.36重量%正-丁烷、1.30重量異丁烷及0.01重量%其他物質。在流程時間之176小時下，在以N_2氣體沖洗反應器後，以THF洗滌觸媒，以移除被沉積在觸媒上之聚合體；10 cc/min THF，66.9 scc/min H_2，於147°F及200 psig下，歷經1小時，然後在157°F下，歷經5小時後。在以N_2氣體沖洗反應器後，持續此選擇性氫化。在操作期間，保持此恒溫(147°F)與壓力(119 psig)。在此實驗期間之操作條件係列示於表3中。

此實驗之結果係示於圖9中。乙炔性不純物之突破，係發生在流程中之128小時下，如圖9中所示。但在以THF洗滌觸媒後，在對於突破之相同條件下所得之產物，並未含有可測得量之乙炔性不純物。

表3

147°F與119 psig

在流程中之小時數	0-26	26-50	50-74	74-98	98-128	128-152	152-176	THF	176-188.5
HC進料速率，毫升/分鐘	2.9	5.8	2.9	2.9	5.8	7	7	洗滌	7
H_2速率, scc/min	45	45	45	15	10	45	45	54.	45

乙炔之突破

因此，THF係爲觸媒再生之較佳溶劑之一。THF亦爲使用催化蒸餾塔，用於進行選擇性氫化作用之較佳溶劑之一。當使用THF作爲CD選擇性氫化作用中之溶劑時，可將THF餵入高於觸媒床之蒸餾塔中，或可將其與混合之C_4進料流，一起餵入塔中。對於此兩種情況，將需要不同之塔操作條件。於後述情況中，塔將在對於THF之總內部回流條件

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 25 ）

下操作。對於兩種情況，THF將以塔底產物自塔移除，並再循環至塔中。但是，在返回塔之前，一部份再循環THF流，將在分離器中純化，以避免沉重物質蓄積在循環流中。

實例10A

將實例5中製成之銅觸媒，測試對照實例2中所使用混合C_4進料中之乙炔性不純物（全部乙炔爲7132 ppm）之選擇性氫化。將18克觸媒與100毫升3毫米直徑玻璃球摻合，並裝填在對照實例1中之相同反應器內。觸媒係以對照實例1中之相同方式活化。

選擇性氫化作用係在恒溫147°F及119 psig下進行。烴與氫進料速率，對於流程中之最初66.5小時，係個別爲2.9毫升／分鐘(5.87 WHSV)與45 scc/min，然後改變成個別爲1.4毫升／分鐘(2.83 WHSV)與24.1 scc/min。

實例10B

根據本發明製備一種以鈀促進之銅觸媒。將使用於實例5之氧化鋁在900°C下，於空氣中煅燒3小時。藉由溶解28.7克$Cu(NO_3)_2.2.5H_2O$、$Ni(NO_3)_2.6H_2O$、0.04克$AgNO_3$、0.34克$Cr(NO_3)_3.9H_2O$及0.34克$Co(NO_3)_2.6H_2O$在110毫升去離子水中，製備混合溶液。利用迴轉式蒸發器，將上述經煅燒之氧化鋁(60克)以此溶液浸漬。在使浸漬產物在110°C眞空烘箱中進一步乾燥過夜後，於400°C迴熱爐中，在空氣中煅燒3小時。趁銅觸媒球體在平坦表面附近滾動時，利用霧化器，將5.469克硝酸鈀(II)水溶液(Aldrich 38, 004-0；10重量% $Pd(NO_3)_2$，在10重量%硝酸中)噴塗在銅觸媒球體(29.762克)上，以使鈀溶液

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 26 ）

均勻塗覆球體。極重要的是產生此鈀鹽溶液之細密霧。將已經鈀溶液噴塗之產物，在250°C下，於空氣中煅燒2小時。Cu/Pd觸媒之ABD爲0.52 g/cc。此觸媒之分析顯示8.20% Cu、0.71% Pd、0.20% Ni、0.11% Cr及0.17% Ag。

將22克此觸媒與100毫升3毫米直徑玻璃球摻合，並裝填在對照實例1中所使用之相同反應器內。將此觸媒藉下述程序活化；(1)將反應器在100 cc/min N_2氣流中，加熱至230°F，(2)添加200 cc/min H_2至此N_2氣流中，並在230°F下保持3小時，(3)關掉N_2氣體，並增加H_2氣流至300 cc/min，(4)將反應器溫度加熱至572°F，在572°F下保持3小時，然後於30 cc/min H_2氣流中，使反應器冷卻至147°F。

將實例10A所使用之相同進料中之乙炔性不純物，藉選擇性氫化作用移除。此選擇性氫化作用係在恒溫142°F下進行。但是，烴與氫之進料速率，對流程中之最初73小時，，係於反應器壓力119 psig下，個別爲3.7毫升/分鐘(6.1 WHSV)與45 scc/min，然後在108 psig下，改變成個別爲6.1毫升/分鐘(10.1 WHSV)與74.2 scc/min。在流程中之145小時後，將觸媒以苯(10毫升/分鐘)洗滌，在100°C及108 psig下，於74.2 scc/min H_2流量中，歷經5小時。此選擇性氫化作用係正好在苯洗滌之前，於相同條件下持續24小時，但苯(0.6毫升/分鐘)係與混合之C_4進料共同餵入反應器中。然後，將進料速率改變爲10毫升/分鐘混合之C_4進料、1毫升/分鐘苯及90 scc/min H_2，歷經下一個18小時。接著，在下一個30小時，將進料速率增加爲15毫升/分鐘混合之C_4進料、1.5毫升/

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 27 ）

分鐘苯及112 scc/min H_2，在反應器壓力95 psig下進行。然後，選擇性氫化作用係在減低之氫速率95 scc/min下進行24小時，同時保持其他製程參數在相同條件下。接著，下一個66小時，將進料速率降至10毫升／分鐘混合之C_4進料、1毫升／分鐘苯及54 scc/min H_2，同時保持其他製程參數在相同條件下。

實例10A與10B之結果，係伴隨著對照實例2，示於圖10與11中。如圖8中所示，未以鈀促進之銅觸媒，在處理高濃度乙炔性不純物上，具有極低活性。但當銅觸媒在本發明所揭示之技術中，以鈀促進時，觸媒活性係經顯著地改良。令人驚訝的是，經鈀促進之銅觸媒比市售Pd選擇性氫化觸媒，具有遠爲優越之活性。更令人驚訝的是，在相同之乙炔轉化率下，本發明鈀促進之觸媒亦具有優越之1,3-丁二烯產率，勝過市售鈀觸媒，而不管其遠爲較高之活性。而且，鈀促進觸媒之失活速率係遠優於市售Pd觸媒或未經促進之銅觸媒。此實例清楚地証實，經鈀促進之銅觸媒，對於高乙炔性進料之選擇性氫化作用之性能，係優於鈀觸媒或未經促進之銅觸媒。

實例11

將γ氧化鋁（得自UCI，1/8英吋壓出物，及約260平方米／克表面積）研磨成10-20網目顆粒。根據此氧化鋁之供應商，此氧化鋁原料係與使用於對照實例1之氧化鋁相同。但此粒狀氧化鋁比使用於對照實例1之氧化鋁（0.792 g/cc ABD）具有較低之ABD（0.50 g/cc）。製備30克$Cu(NO_3)_2.6H_2O$、0.93克

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 28 ）

$Ni(NO_3)_2.6H_2O$、 0.047 克 $AgNO_3$、 0.396 $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ 及 0.396 $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 在 128 毫升去離子水中之溶液。利用迴轉式蒸發器，將 70 克粒狀氧化鋁以上述溶液浸漬。在使此浸漬產物於 110°C 眞空烘箱中乾燥過夜後，於 400°C 迴熱爐中煆燒 3 小時。將 18 克此觸媒與 110 毫升 3 毫米直徑玻璃球摻合，並裝填在對照實例 1 中之相同反應器內。將此觸媒藉下述程序活化：(1) 將反應器在 100 cc/min N_2 氣流中，加熱至 230°F，(2) 添加 200 cc/minH_2 至此 N_2 氣流中，然後在 230°F 下保持 3 小時，(3) 關掉 N_2 氣體，並增加 H_2 氣流至 300 cc/min，(4) 將反應器溫度加熱至 662°F，並在 662°F 下保持 3 小時，然後，在 30 cc/min H_2 氣流中，使反應器冷卻至 147°F。

使對照實例 1 中使用之相同進料，在 119 psig 壓力下選擇性氫化，以移除乙炔不純物。對流程中之最初 29 小時，進料烴與氫速率係個別爲 1.8 cc/min (3.6 WHSV) 與 25.7 sc./min。然後，對流程中之下一個 42 小時，使進料速率增加至對烴爲 2.4 cc/min (4.9 WHSV) 及對氫速率爲 34.3 sc./min。接著，使進料速率進一步增加成對烴爲 3 cc/min (6.1 WHSV)，但使氫進料速率降低成 30 sc./min，直到操作結束爲止。

此實驗之試驗結果與對照實例 1 與 4 比較，係示於圖 12 與 13 中，以証實擔體氧化鋁之 ABD 對於觸媒性能之作用。在此實例中，使用較低 ABD 氧化鋁製成之觸媒（其意謂較高孔隙度），其性能係超出對照實例 1 與 4 所使用之較高 ABD 氧化鋁。在此實例與對照實例 1 中之氧化鋁，係製自相同原料。但在此實例中使用之較低 ABD 氧化鋁，會造成在移除

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 29 ）

乙炔性不純物上之更有效觸媒。在此實例中之觸媒，比在對照實例1中者，具有更良好之1,3-丁二烯產率。在對照實例4中，用以製備觸媒之氧化鋁，具有之表面積，係落在本發明所揭示表面積之較佳範圍內。但在對照實例4中之氧化鋁之ABD爲0.98 g/cc，其係高於本發明所揭示之較佳ABD (<0.65克／立方公分)。對照實例4中之觸媒，在移除乙炔性不純物上之有效性，大約落在對照實例1與實例11之間。在實例11與對照實例4中之1,3-丁二烯產率，只有極少差異。

實例12

爲証實經鈀促進之銅觸媒，對於含有相對較高濃度乙炔性不純物進料之選擇性氫化作用上之優越性能，故進行此實例。

根據本發明製備一種以鈀促進之銅觸媒。將使用於實例5之氧化鋁，在900℃下，於空氣中煅燒3小時。製備混合溶液，其方式是使1.866克 $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ 溶解在硝酸鈀溶液中，其係經由以6.378克去離子水稀釋4.61克10重量% $Pd(NO_3)_2$ 溶液於10重量%硝酸 (Aldrich 38, 004-0：10重量 $Pd(NO_3)_2$) 中而製成。趁氧化鋁球體在平坦表面上滾動時，利用霧化器，將5.56克此混合溶液噴塗在30克經煅燒之氧化鋁球體上，然後使已經噴塗之產物在115℃眞空烘箱中乾燥。將此乾燥產物在250℃下，於空氣中煅燒2小時。

使18克此觸媒與110毫升3毫米直徑玻璃球混合，並裝填在對照實例1中所使用之相同反應器內。此觸媒係以實例

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 30 ）

11中所述之相同方式活化。在對照實例3使用之相同進料中之乙炔性化合物，係藉由進行選擇性氫化作用而被移除。此選擇性氫化作用係在恒溫142°F及108 psig下進行。使烴進料速率保持在10毫升／分鐘(20.2 WHSV)下，直到操作結束爲止。但是，在操作期間施行氫流率之變異，於44 scc/min至90 scc/min之範圍內。

此實例12與對照實例3之結果，係示於圖14與15中。經鈀促進之銅觸媒，勝過傳統鈀觸媒之優越催化活性，係經清楚地証實。儘管在實例12中有至少大於對照實例3中4倍之較高進料速率，經鈀促進之銅觸媒能夠產生含有低於20 ppm C_4乙炔之產物，且伴隨著1,3-丁二烯之優越產率(在圖14中，以回收率表示)，勝過對照實例3中之傳統鈀觸媒。C_4乙炔之回收率係被定義爲100%對C_4乙炔之%轉化率；例如C_4乙炔之0百分比回收率，係相當於100%移除C_4乙炔，而100% 1,3-丁二烯回收率係相當於1,3-丁二烯之0%轉化率。

產物中乙基乙炔對乙烯基乙炔之比例，係示於圖15中。經鈀促進之銅觸媒比傳統鈀觸媒，對乙烯基乙炔具有遠爲較高之反應性。經鈀促進之銅觸媒比未經促進之銅觸媒，具有大約較高一個等級之活性。令人意外的是，經鈀促進之銅觸媒具有高於傳統Pd觸媒數倍之活性，而其仍具有保留1,3-丁二烯之優越選擇性。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：選擇性氫化炔類之方法及其觸媒）

在烯烴流譬如混合1,3-丁二烯中之乙炔性化合物，係在高度多孔性擔體譬如氧化鋁、矽石等之上所承載之銅觸媒上，經選擇性氫化。較佳擔體具有平均孔隙直徑大於約200Å，無微孔隙，總孔隙體積大於約0.65 cc/g，且較佳係小於約230平方米／克BET表面積。此銅觸媒較佳係以第VIII族金屬譬如鈀促進，以改良銅觸媒之低活性。產物流典型上含有低於20 ppm之全部炔類。此銅觸媒與鈀促進之銅觸媒，亦可以氧化鋅改質，以改良觸媒性能。反應器中係裝填兩種或多種以不同含量之鈀促進之銅觸媒。此銅觸媒較佳亦以銀、金或銀與金兩者改質，以降低因觸媒之銅成份所致之聚合體形成，以改良烯烴譬如1,3-丁二烯之產率，及防止銅及／或鈀由於濾出進入烴之液相中所致之損失。

英文發明摘要（發明之名稱：PROCESS FOR SELECTIVE HYDROGENATION OF ALKYNES AND CATALYST THEREFOR）

Acetylenic compounds in olefin streams such as mixed 1,3-butadiene were selectively hydrogenated over the supported copper catalysts on highly porous supports such as alumina, silica, etc. The preferred supports have the average pore diameter larger than about 200Å, no micro pores, total pore volume larger than about 0.65 cc/g, and preferably less than about 230 m^2/g BET surface area. The copper catalysts were preferably promoted with the Group VIII metal such as palladium to improve low activity of copper catalyst. The product stream typically contains less than 20 ppm total alkynes. Also the copper catalysts and the palladium promoted copper catalysts may be modified with zinc oxide to improve the performance of the catalysts. The reactor was loaded with two or more copper catalysts promoted with different levels of palladium. Preferably the copper catalysts were also modified with silver, gold or both silver and gold to reduce polymer formation by the copper component of the catalyst, improve the yield of olefins such as 1,3-butadiene, and prevent the loss of copper and/or palladium due to leaching out into the liquid phase of hydrocarbon.

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

公告本

圖1

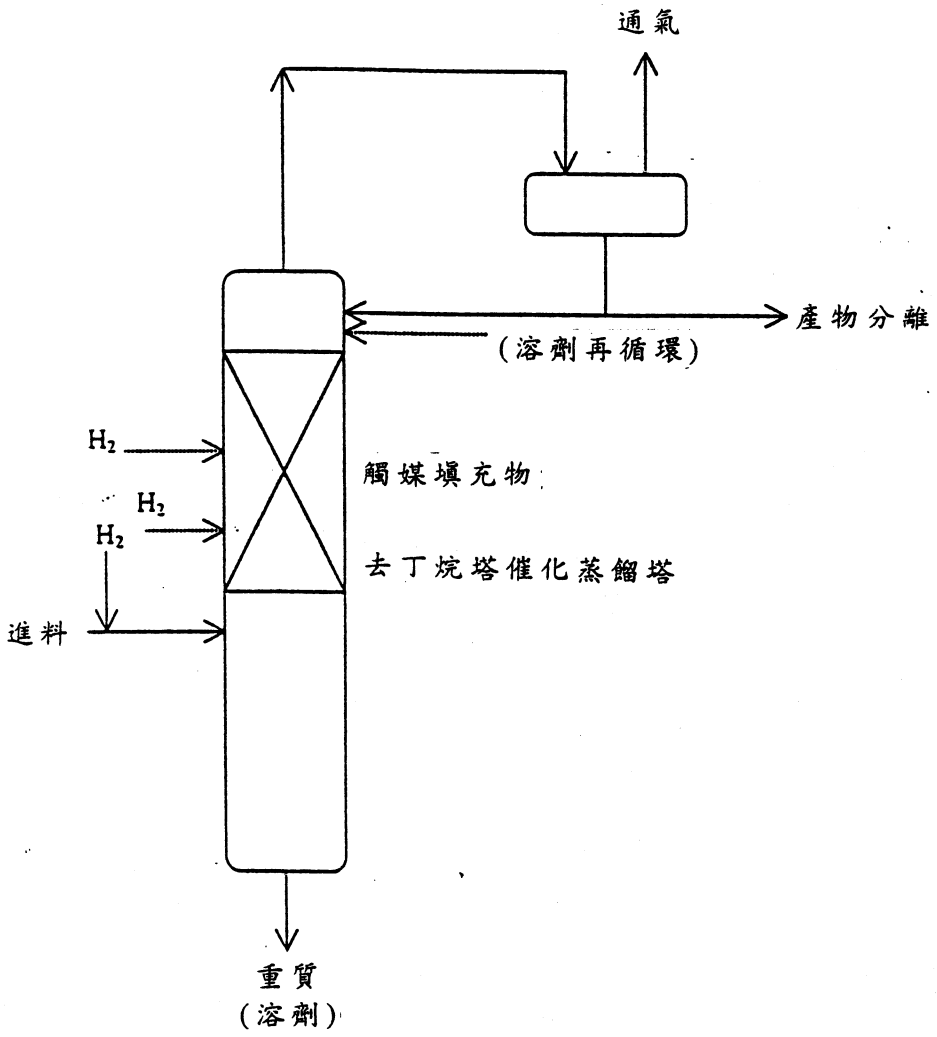
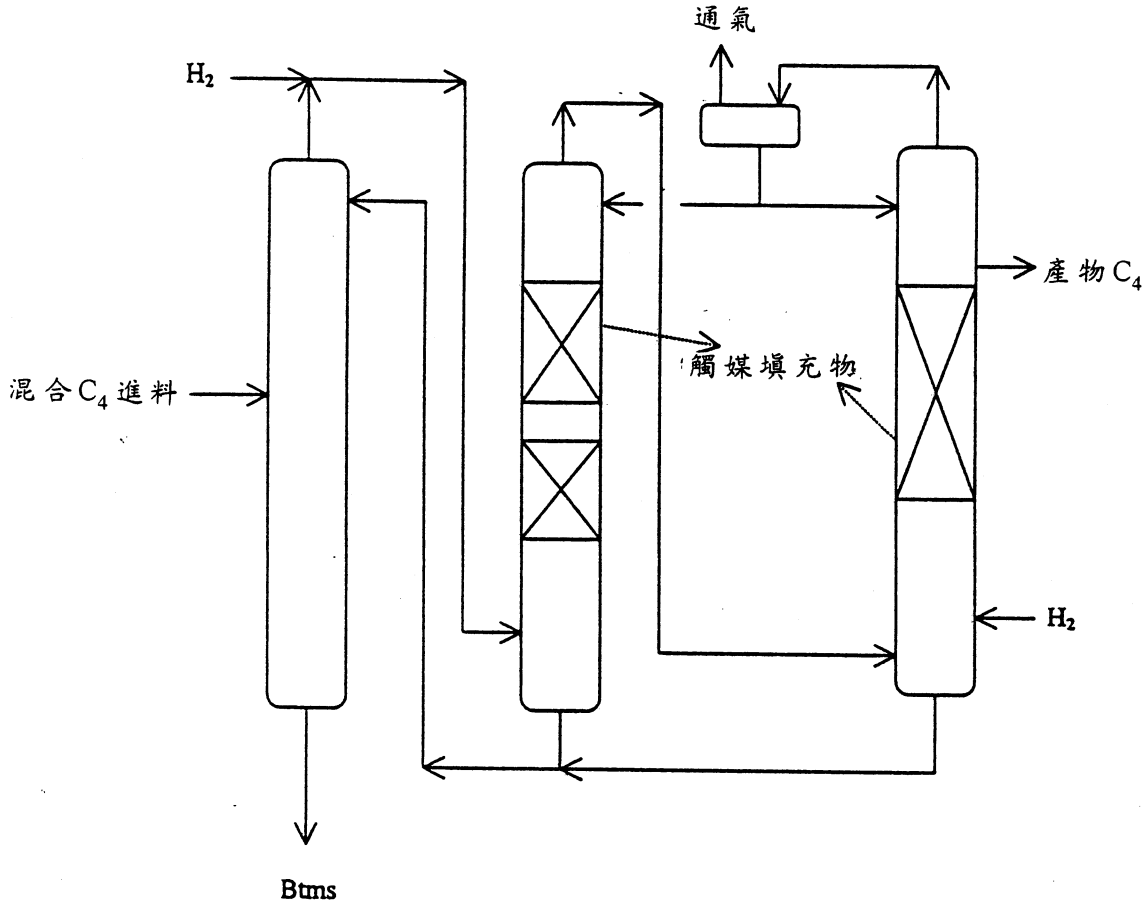


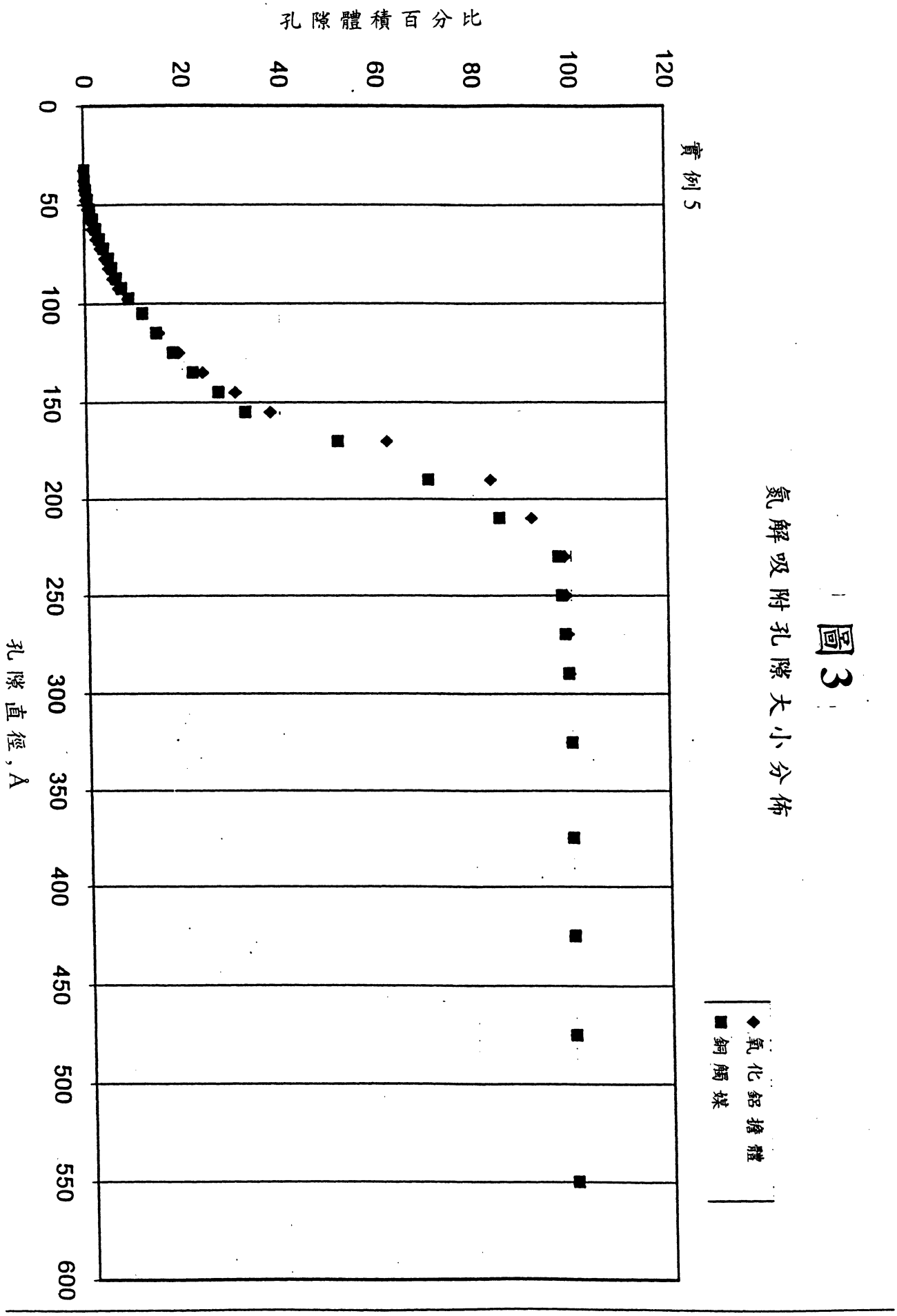
圖 2



所有反應物僅以氣相進入觸媒區段
可具有兩個或多個氫進料

圖 3

氮解吸附孔隙大小分佈



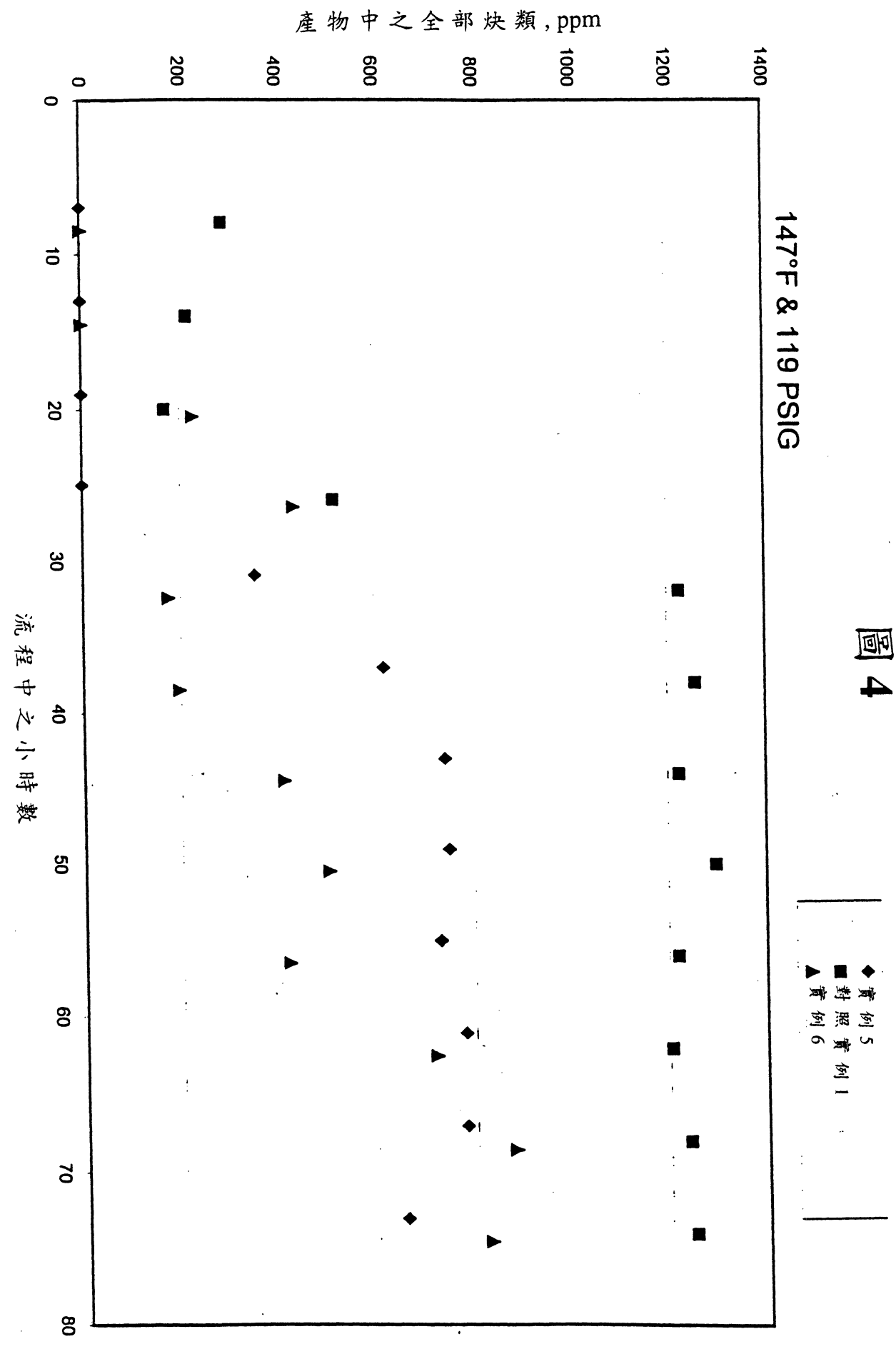

產物中之全部炔類，ppm
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
0
10
20
30
40
50
60
70
80
流程中之小時數
147°F & 119 PSIG
◆實例 5
■對照實例 1
▲實例 6

圖 4

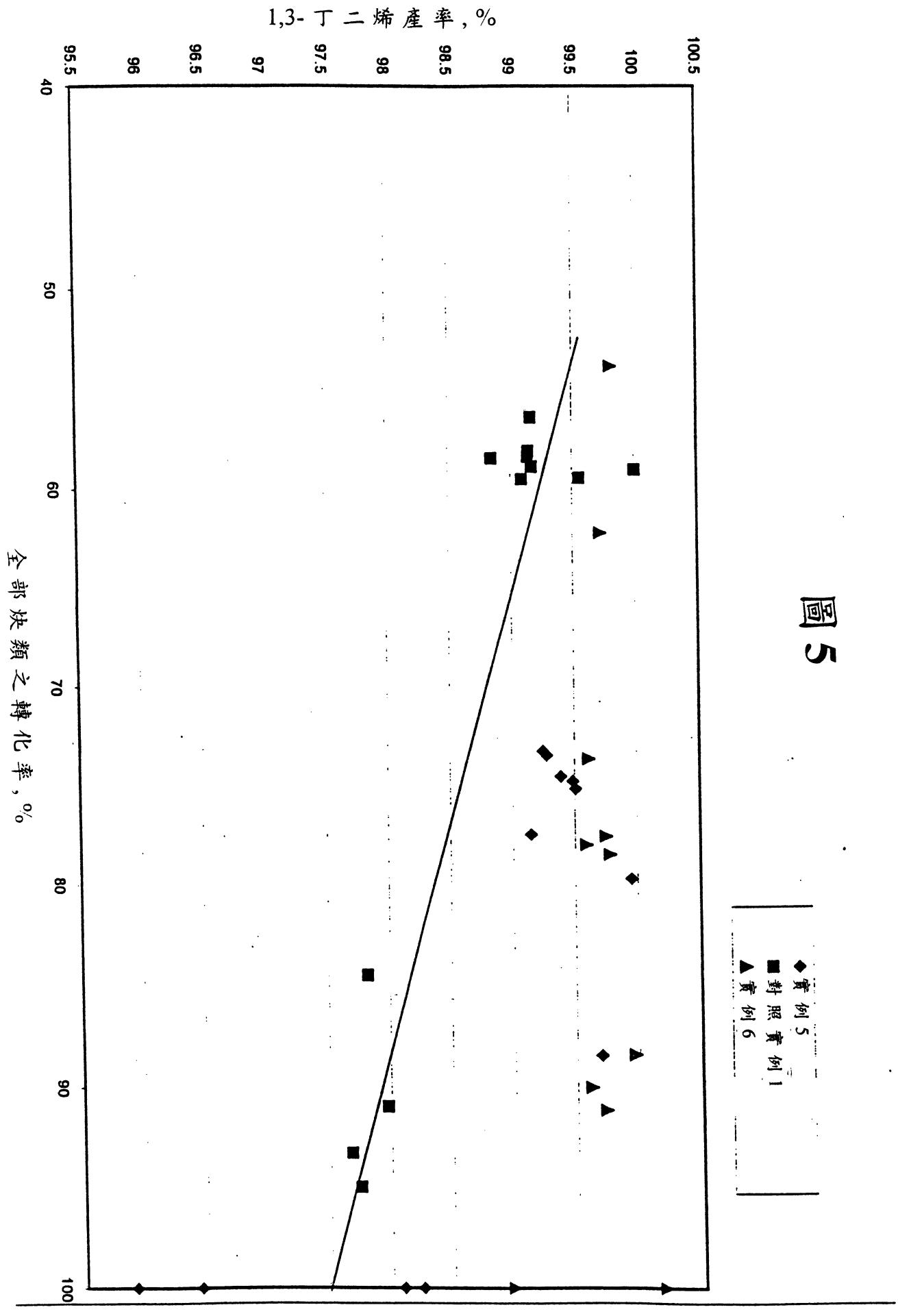

1,3-丁二烯產率，%
95.5
96
96.5
97
97.5
98
98.5
99
99.5
100
100.5
全部炔類之轉化率，%
40
50
60
70
80
90
100
◆實例5
■對照實例1
▲實例6

圖5

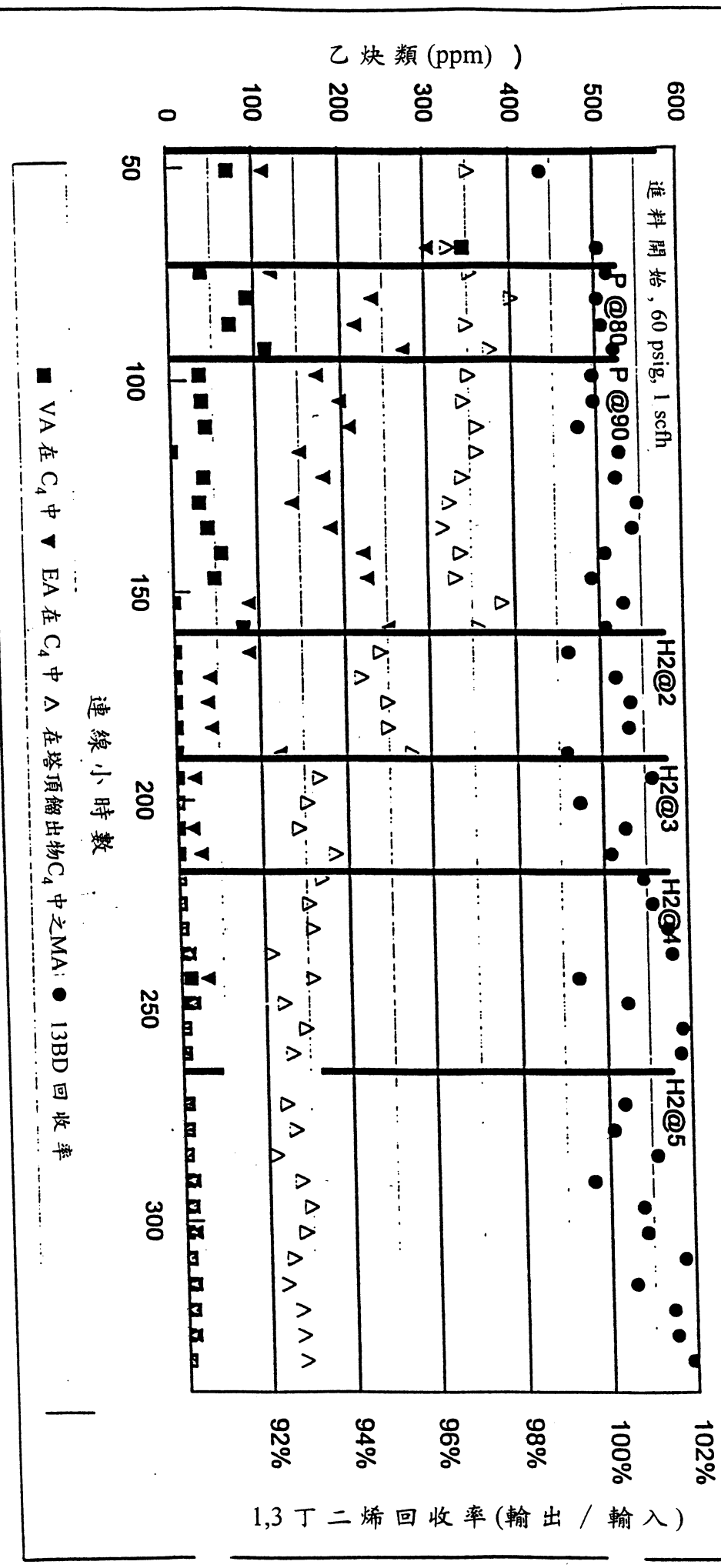

乙炔類(ppm)
600
500
400
300
200
100
0
進料開始，60 psig, 1 scfh
P @80
P @90
H2@2
H2@3
H2@4
H2@5
50
100
150
200
250
300
連線小時數
■ VA 在 C4 中 ▼ EA 在 C4 中 Δ 在塔頂餾出物C4 中之MA ● 13BD 回收率
102%
100%
98%
96%
94%
92%
1,3 丁二烯回收率(輸出 / 輸入)

圖 6

實例 7

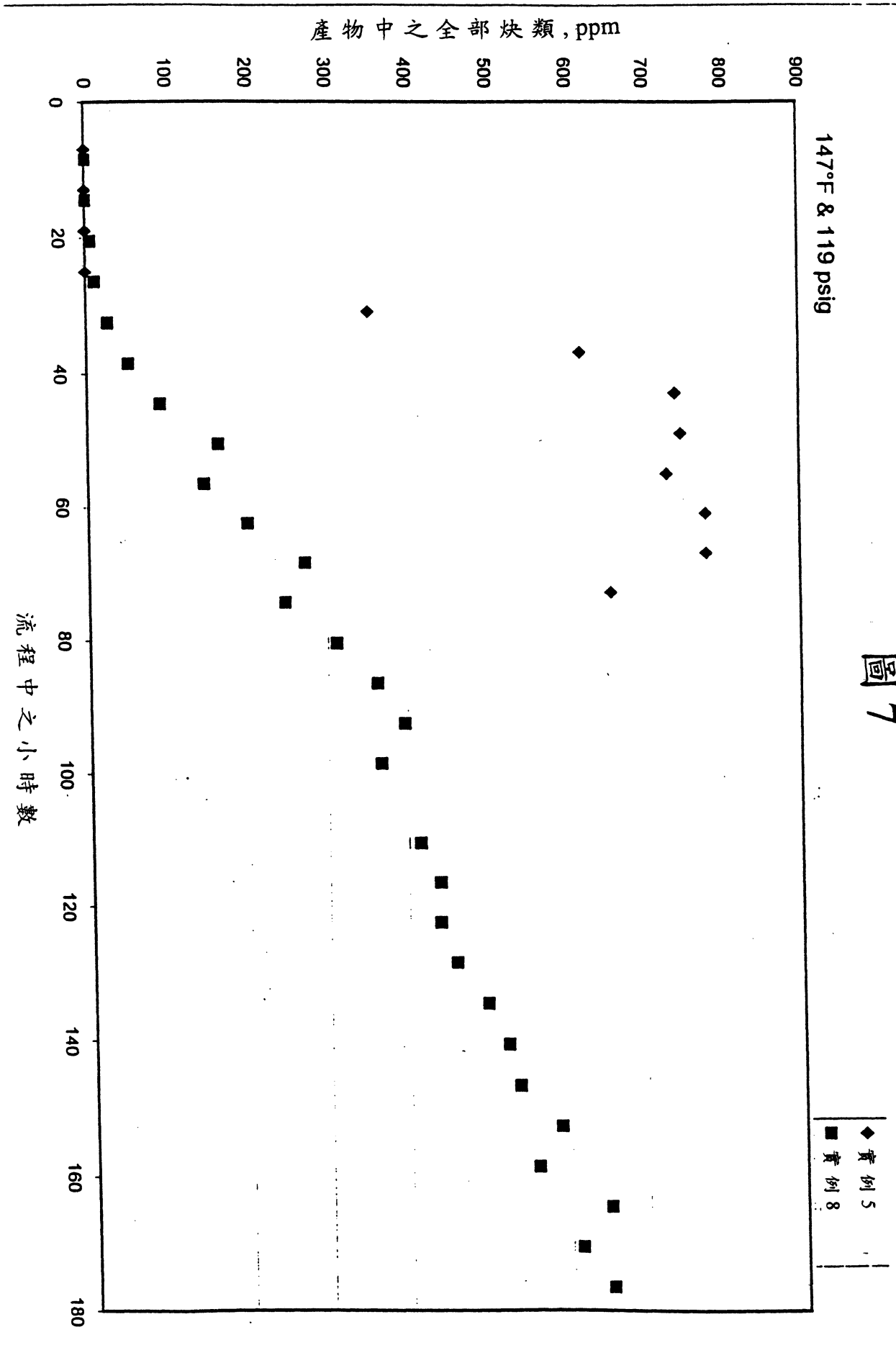

產物中之全部炔類，ppm
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
流程中之小時數
147°F & 119 psig
實例 5
實例 8

圖 7

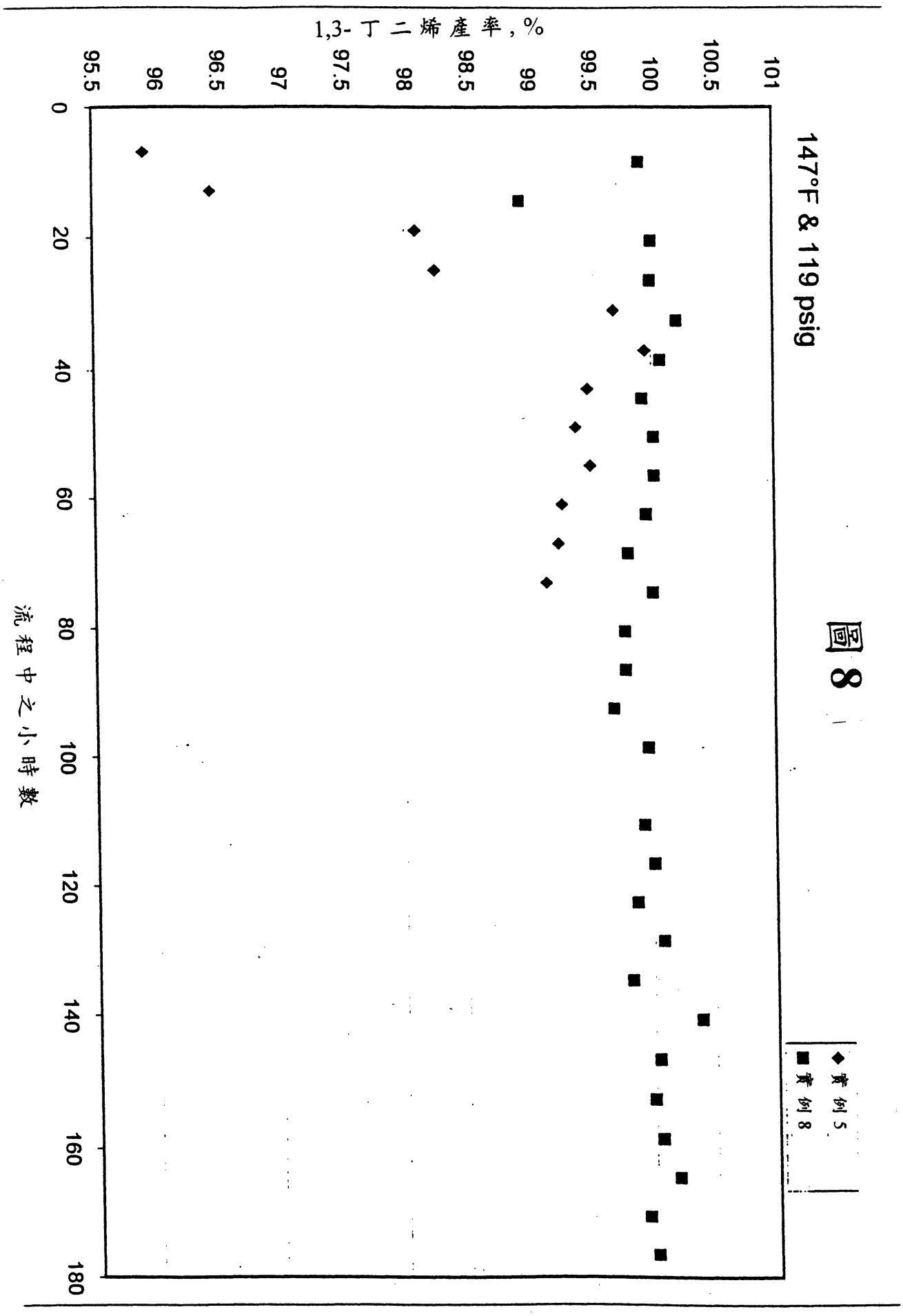

1,3-丁二烯產率，%
95.5
96
96.5
97
97.5
98
98.5
99
99.5
100
100.5
101
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
流程中之小時數
147°F & 119 psig
◆實例5
■實例8

圖8

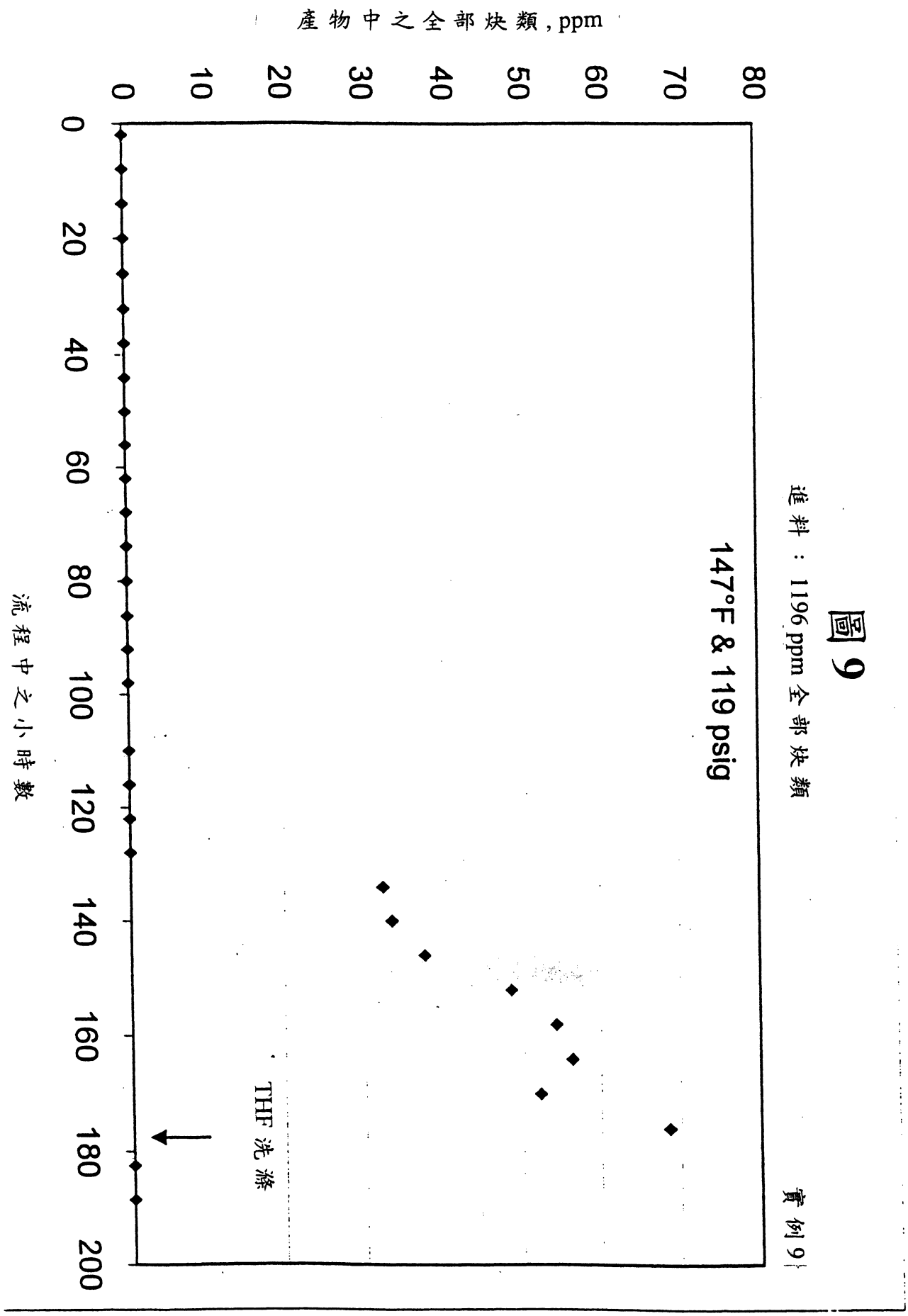


圖 9

進料：1196 ppm 全部炔類

實例 9

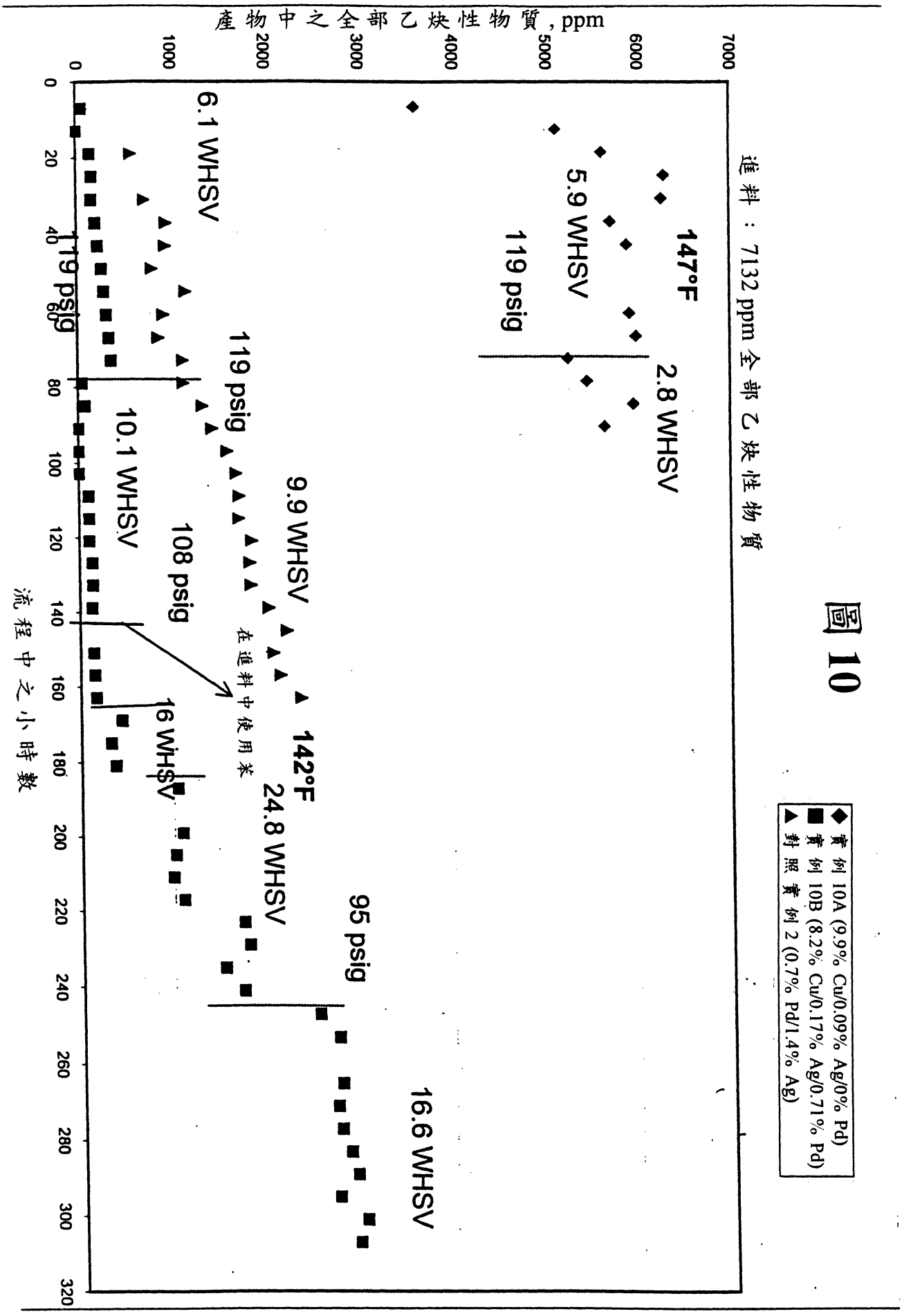

產物中之全部乙炔性物質，ppm
進料：7132 ppm 全部乙炔性物質
◆ 實例 10A (9.9% Cu/0.09% Ag/0% Pd)
■ 實例 10B (8.2% Cu/0.17% Ag/0.71% Pd)
▲ 對照實例 2 (0.7% Pd/1.4% Ag)
147°F
2.8 WHSV
5.9 WHSV
119 psig
6.1 WHSV
119 psig
10.1 WHSV
119 psig
108 psig
9.9 WHSV
142°F
24.8 WHSV
95 psig
16.6 WHSV
16 WHSV
在進料中使用苯
流程中之小時數

圖 10

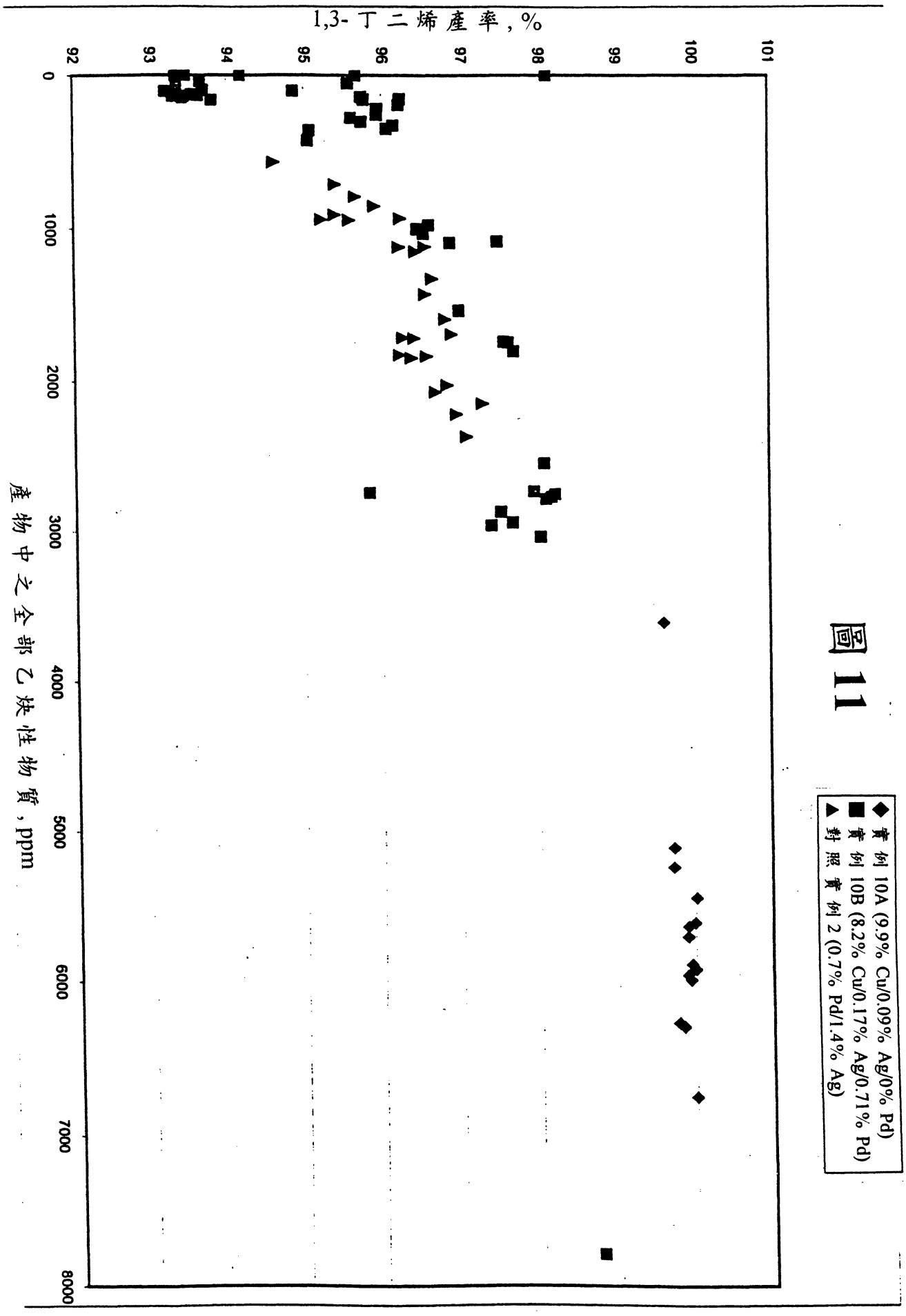

1,3-丁二烯產率，%
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
產物中之全部乙炔性物質，ppm
◆實例 10A (9.9% Cu/0.09% Ag/0% Pd)
■實例 10B (8.2% Cu/0.17% Ag/0.71% Pd)
▲對照實例 2 (0.7% Pd/1.4% Ag)

圖 11

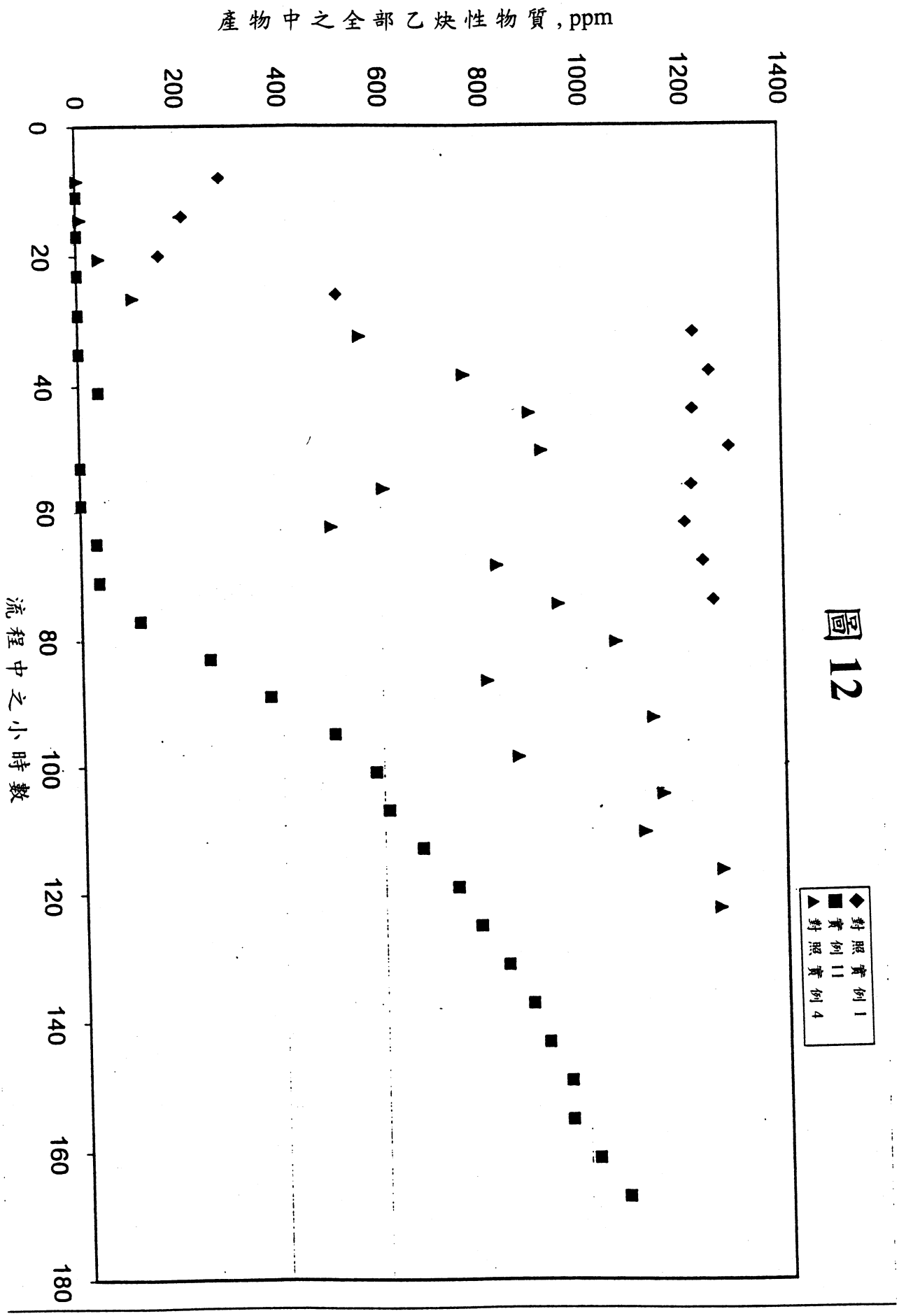

產物中之全部乙炔性物質，ppm
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
流程中之小時數
◆對照實例1
■實例11
▲對照實例4

圖12

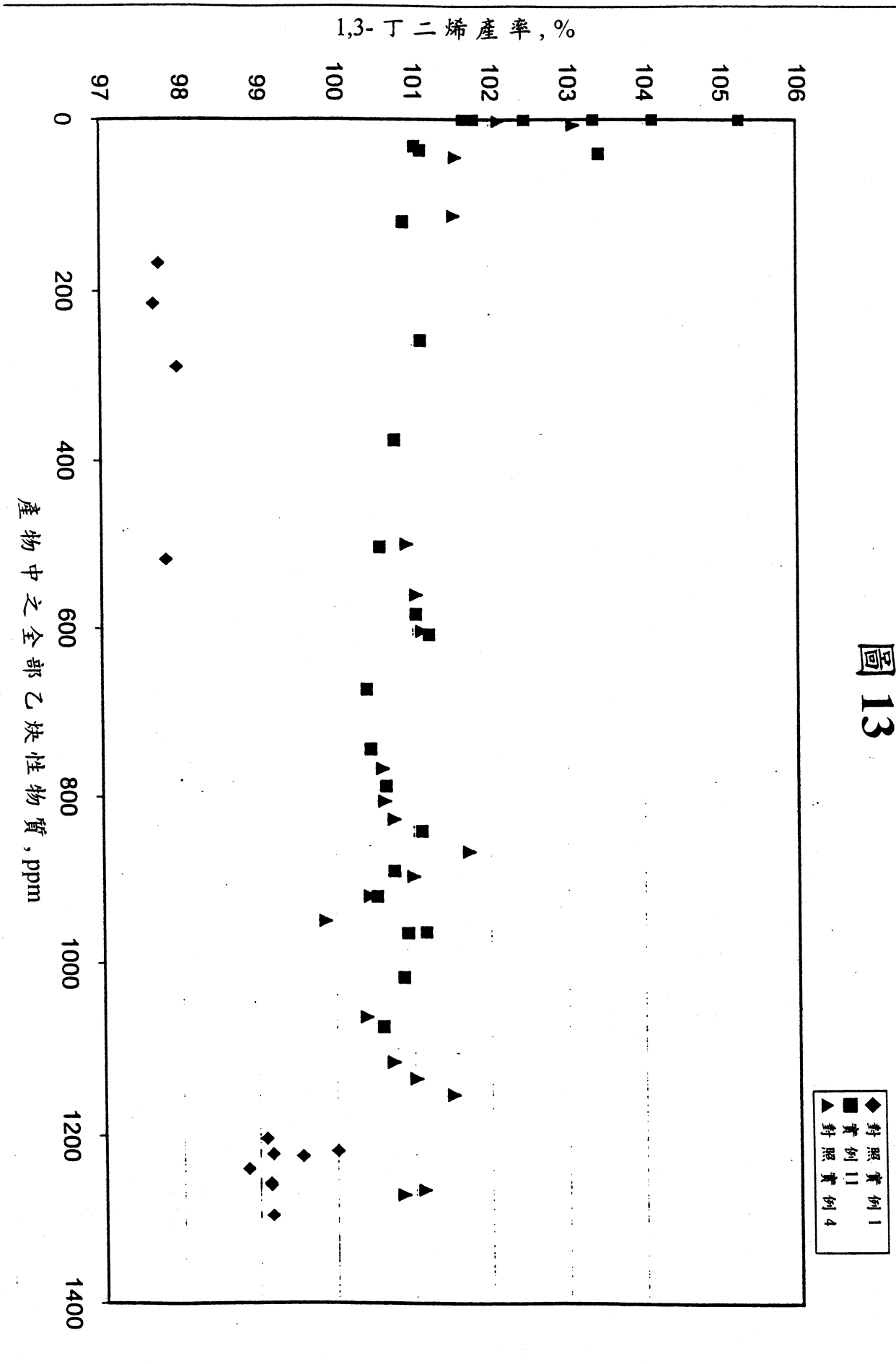

1,3-丁二烯產率，%
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
產物中之全部乙炔性物質，ppm
◆ 對照實例 1
■ 實例 11
▲ 對照實例 4

圖 13

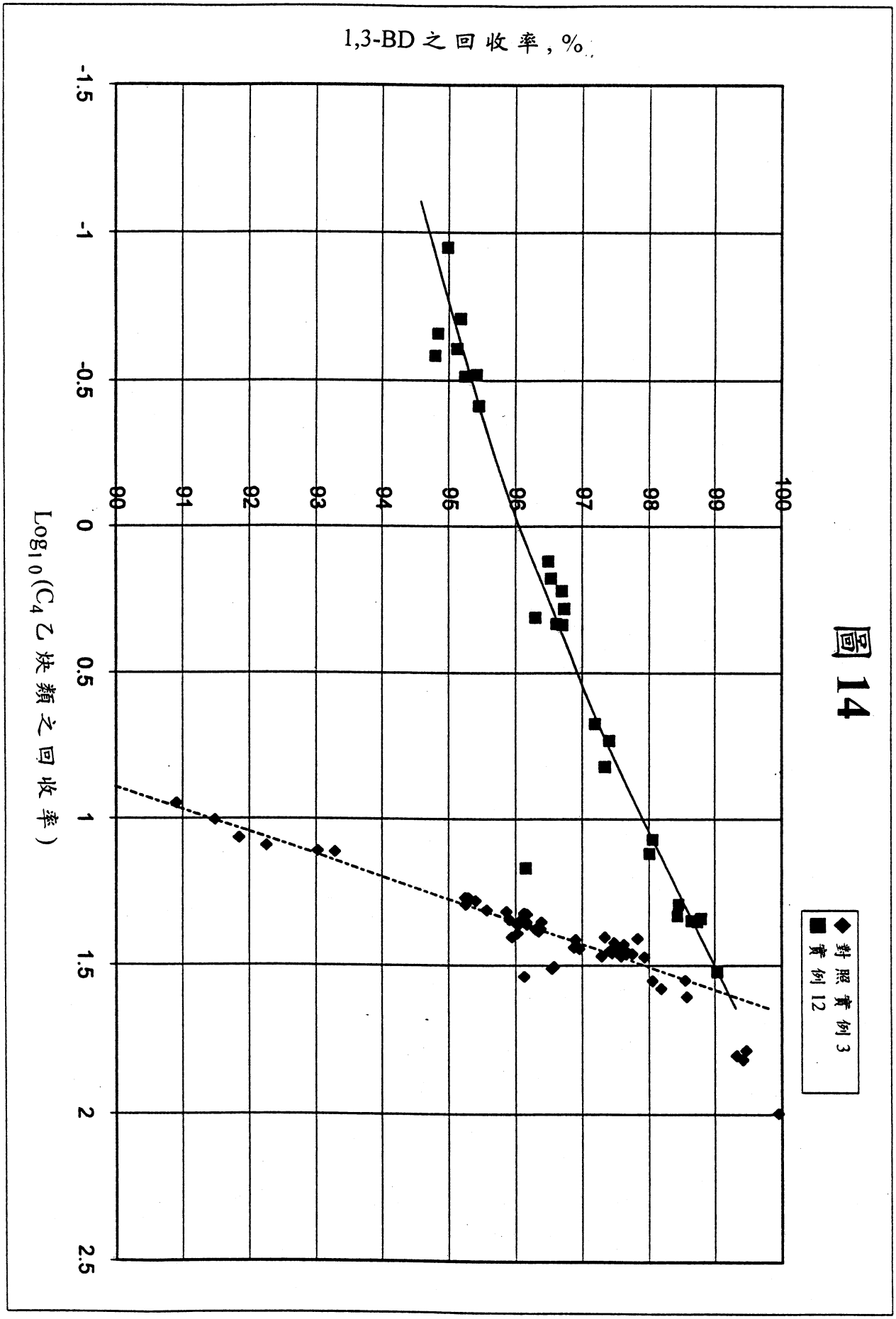

1,3-BD 之回收率，%
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
-1.5
-1
-0.5
0
0.5
1
1.5
2
2.5
Log10 (C4 乙炔類之回收率)
◆對照實例 3
■實例 12

圖 14

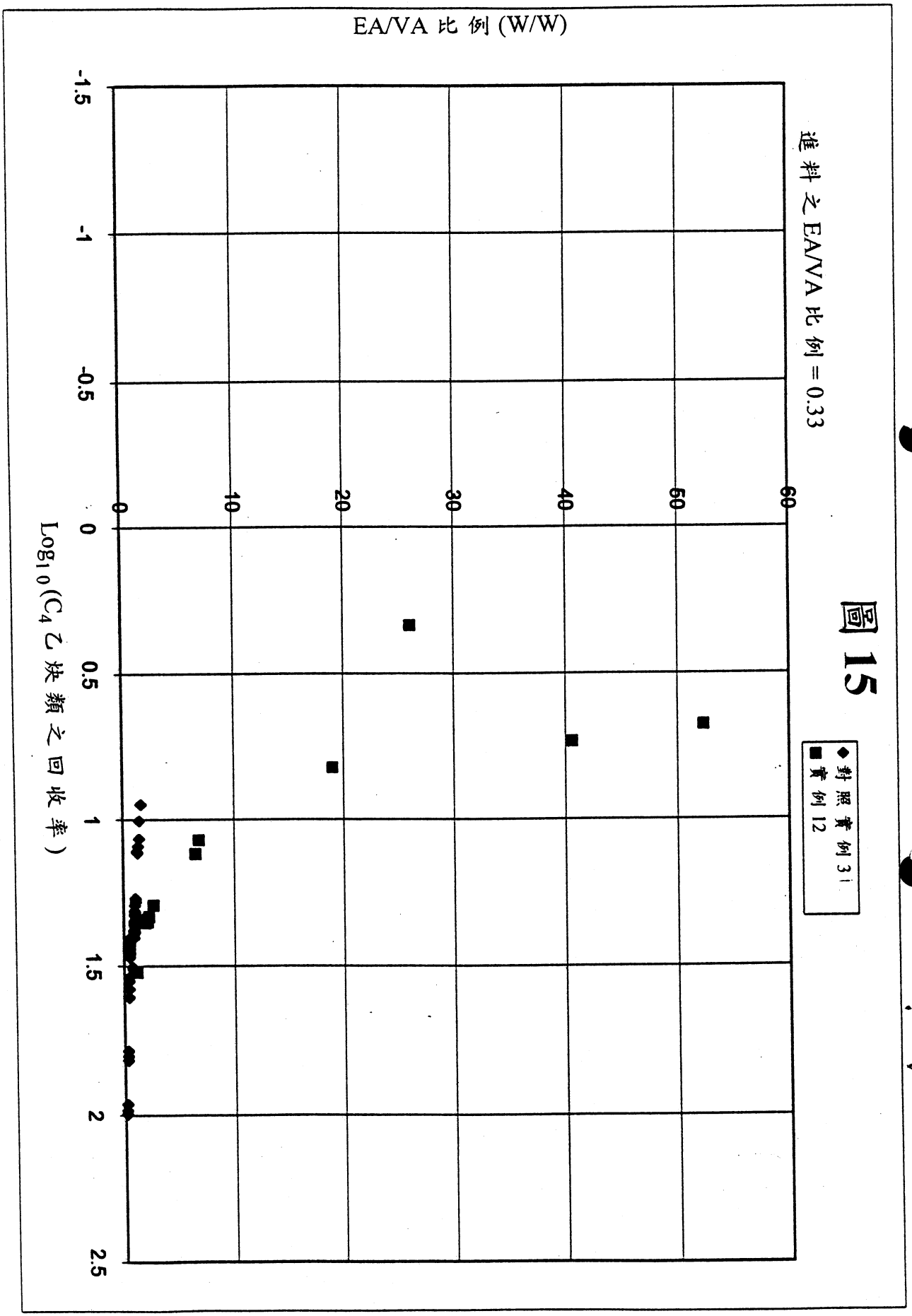

EA/VA 比例 (W/W)
進料之 EA/VA 比例 = 0.33
◆對照實例 31
■實例 12
60
50
40
30
20
10
0
-1.5
-1
-0.5
0
0.5
1
1.5
2
2.5
Log10 (C4 乙炔類之回收率)

圖 15

六、申請專利範圍

公告本

1. 一種供乙炔類選擇性氫化用之觸媒，其包含銅成份與選自由至少一種第VIII族金屬成份，Ag成份、Au成份及其混合物組成之群之組份於氧化鋁擔體上，其具表觀體密度小於0.70 g/cc，無孔隙小於30Å，90%孔隙具備由氮孔隙度測定法測定之直徑大於100Å之孔隙，BET表面積為30至小於230 m^2/g及總孔隙體積大於0.65 cc/g。
2. 根據申請專利範圍第1項之觸媒，其包含為Ag成份、Au成份或其混合物之組份。
3. 根據申請專利範圍第1項之觸媒，其包含至少一種第VIII族金屬成份。
4. 根據申請專利範圍第1項之觸媒，其包含至少一種第VIII族金屬成份，及Ag、Au或其混合物之組份。
5. 根據申請專利範圍第1項之觸媒，其包含至少一種第VIII族金屬成份或Ag成份及Au成份混合物之組份。
6. 根據申請專利範圍第2、3、4或5項之觸媒，其中第VIII族成份包括Pd。
7. 根據申請專利範圍第2、3、4或5項之觸媒，其更包含Zn成份。
8. 根據申請專利範圍第1項之觸媒，其更包含鎳、鉻、鈷或其混合物。
9. 根據申請專利範圍第1項之觸媒，其包含具有表觀體密度小於0.70克／立方公分之氧化鋁擔體。
10. 一種供乙炔類選擇性氫化用之觸媒，其包含銅成份，至少一種第VIII族金屬成份，及Zn成份，其沈積於氧化鋁載體上，其具備大於200Å之平均孔隙直徑，無孔隙小

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

六、申請專利範圍

於30Å，90%孔隙具備由氮孔隙度測定法測定之直徑大於100Å之孔隙，BET表面積為30至小於230 m^2/g及總孔隙體積大於0.65 cc/g。

11. 根據申請專利範圍第10項之觸媒，其更包含Ag成份、Au成份或其混合物。

12. 根據申請專利範圍第10項之觸媒，其包含0.1至25重量% Cu。

13. 一種使乙炔類選擇性氫化之方法，其包括使含有乙炔類之進料，在至少部份液相中與觸媒在選擇性氫化該乙炔類之條件下接觸，該觸媒包含銅成份與選自由至少一種第VIII族金屬成份，銀成份，金成份及其混合物組成之群之組份於氧化鋁擔體上，其具小於0.70 g/cc之表觀體密度，無孔隙小於30Å，90%孔隙具備由氮孔隙度測定法測定之直徑大於100Å之孔隙，BET表面積為30至小於230 m^2/g及總孔隙體積大於0.65 cc/g。

14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中可溶性聚合體係於該氫化作用期間連續沉積在該觸媒上，而降低該觸媒對於選擇性氫化乙炔類之活性，使該氫化作用間歇性地中斷，並使該可溶性聚合體用之溶劑與該觸媒接觸，且移除一部份該聚合體，及恢復該觸媒對該選擇性氫化作用之一部份活性。

15. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中該溶劑包括至少一種四氫呋喃、呋喃、1,4-二氧陸圜、醚類、γ-丁內脂、苯或甲苯。

16. 一種使乙炔類選擇性氫化之方法，其包括使含有乙炔

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂

六、申請專利範圍

類之進料在至少部份液相中與觸媒於選擇性地氫化該乙炔類之條件下接觸，該觸媒包含銅成份，至少一種第VIII族金屬成份及鋅成份而沈積於氧化鋁擔體上，其平均孔隙直徑大於200Å，無孔隙小於30Å，90%孔隙具備由氮孔隙度測定法測定之直徑大於100Å之孔隙，BET表面積為30至小於230 m^2/g及總孔隙體積大於0.65 cc/g。

17. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中可溶性聚合體係於該氫化作用期間連續沉積在該觸媒上，而降低該觸媒對於選擇性氫化乙炔類之活性，使該氫化作用間歇性地中斷，並使該可溶性聚合體用之溶劑與該觸媒接觸，且移除一部份該聚合體，及恢復該觸媒對該選擇性氫化作用之一部份活性。

18. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中該溶劑包括至少一種四氫呋喃、呋喃、1,4-二氧陸圜、醚類、γ-丁內脂、苯或甲苯。

19. 一種供乙炔類選擇性氫化用之觸媒，其包含銅成份與選自由至少一種第VIII族金屬成份，Ag成份、Au成份及其混合物組成之群之組份於氧化鋁擔體上，其具平均孔隙直徑大於200Å，0.70 g/cc，無孔隙小於30Å，90%孔隙具備由氮孔隙度測定法測定之直徑大於100Å之孔隙，BET表面積為30至小於230 m^2/g及總孔隙體積大於0.65 cc/g。

20. 根據申請專利範圍第19項之觸媒，其包含Ag成份、Au成份或其混合物。

21. 根據申請專利範圍第20項之觸媒，其更包含至少一種第

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

六、申請專利範圍

VIII族金屬成份。

22. 根據申請專利範圍第21項之觸媒，其包含Ag成份及Au成份之混合物。

23. 根據申請專利範圍第19項之觸媒，其更包含Zn成份。

24. 根據申請專利範圍第23項之觸媒，其包含至少一種第VIII族金屬成份。

25. 根據申請專利範圍第10項之觸媒，其包含Ag成份及Au成份或其混合物。

26. 根據申請專利範圍第19項之觸媒，其中該氧化鋁擔體具表觀體密度小於0.70克／立方公分。

27. 根據申請專利範圍第19項之觸媒，其更包含鎳，鉻，鈷或其混合物。

28. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中該觸媒包含Ag成份、Au成份或其混合物之組份。

29. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中觸媒包含至少一種第VIII族金屬成份。

30. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中觸媒包含至少一種第VIII族金屬成份、Ag成份及Au成份之混合物。

31. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中觸媒包含至少一種第VIII族金屬成份或Ag成份及Au成份之混合物之組份。

32. 根據申請專利範圍第28、29、30或31項之方法，其中第VIII族金屬成份包含Pd。

33. 根據申請專利範圍第28、29、30或31項之方法，其中觸媒更包含Zn成份。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂

六、申請專利範圍

34. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中觸媒包含平均孔隙直徑大於200Å之氧化鋁擔體。

35. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中觸媒包含表觀體密度小於0.70 g/cc之氧化鋁擔體。

36. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中觸媒包含0.1至25重量%之Cu。

37. 一種使乙炔類選擇性氫化之方法，其包括使含有乙炔類之進料在至少部份液相中與觸媒在選擇性氫化該乙炔類之條件下接觸，該觸媒包含銅成份與選自由至少一種第VIII族金屬成份，銀成份，金成份及其混合物組成之群之組份於氧化鋁擔體上，其具平均孔隙直徑大於200Å，無孔隙小於30Å，90%孔隙具備由氮孔隙度測定法測定之直徑大於100Å之孔隙，BET表面積為30至小於230 m^2/g及總孔隙體積大於0.65 cc/g。

38. 根據申請專利範圍第37項之方法，其中可溶性聚合體係於該氫化作用期間連續沉積在該觸媒上，而降低該觸媒對於選擇性氫化乙炔類之活性，使該氫化作用間歇性地中斷，並使該可溶性聚合體用之溶劑與該觸媒接觸，且移除一部份該聚合體，及恢復該觸媒對該選擇性氫化作用之一部份活性。

39. 根據申請專利範圍第37項之方法，其中該觸媒包含Ag成份、Au成份或其混合物之組份。

40. 根據申請專利範圍第39項之方法，其中觸媒包含至少一種第VIII族金屬成份。

41. 根據申請專利範圍第40項之方法，其中觸媒包含Ag成份

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂

六、申請專利範圍

及Au成份之混合物。

42. 根據申請專利範圍第37項之方法，其中觸媒更包含Zn成份。

43. 根據申請專利範圍第42項之方法，其中觸媒包含至少一種第VIII族金屬成份。

44. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中觸媒包含Ag成份、Au成份或其混合物。

45. 根據申請專利範圍第37項之方法，其中氧化鋁擔體之表觀體密度小於0.70 g/cc。

46. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中觸媒更包含Ni、Cr、Co或其混合物。

47. 根據申請專利範圍第37項之方法，其中觸媒更包含Ni、Cr、Co或其混合物。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)