

申請日期：88.8.26

案號：88114627

類別：
co7c 5705

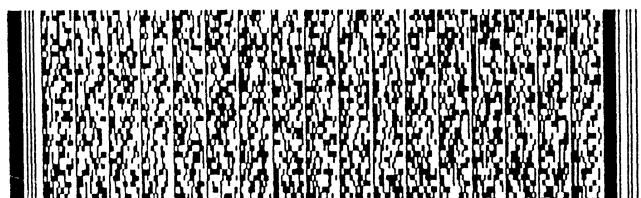
(以上各欄由本局填註)

公 告 本

發明專利說明書

509671

| | | |
|------------|---------------------|--|
| 一、 發明名稱 | 中 文 | 選擇性氫化烴流中不飽和化合物之催化劑及方法 |
| | 英 文 | CATALYST AND PROCESSES FOR THE SELECTIVE HYDROGENATION OF UNSATURATED COMPOUNDS IN HYDROCARBON STREAMS |
| 二、 發明人 | 姓 名 (中文) | 1. 澤瑞德 美勒 2. 依凱哈德 史瓦貝 3. 麥克 海斯 4. 彼特 屈本貝奇 |
| | 姓 名 (英文) | 1. GERALD MEYER 2. EKKEHARD SCHWAB 3. MICHAEL HESSE 4. PETER TRUBENBACH |
| | 國 籍 | 1. 德國 2. 德國 3. 德國 4. 德國 |
| | 住、居所 | 1. 德國來恩河勞域沙芬市艾多夫-迪斯特路75號 2. 德國那斯泰德市柏瓦斯坦街4號 3. 德國沃姆士市威比特街10號 4. 德國來恩河勞域沙芬市林登街18號 |
| 三、 申請人 | 姓 名 (名稱) (中文) | 1. 德商巴地斯顏料化工廠 |
| | 姓 名 (名稱) (英文) | 1. BASF AKTIENGESELLSCHAFT |
| | 國 籍 | 1. 德國 |
| | 住、居所 (事務所) | 1. 德國來恩河勞域沙芬市 |
| | 代表人 姓 名 (中文) | 1. 安德瑞斯·拜伯拜奇 2. 維拉·史塔克 |
| | 代表人 姓 名 (英文) | 1. ANDREAS BIEBERBACH 2. VERA STARK |

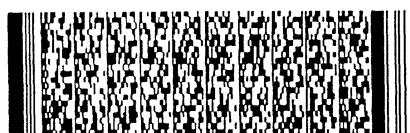


| | |
|-------|-----|
| 申請日期： | 案號： |
| 類別： | |

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

| | | |
|------------|--------------------|------------------------|
| 一、 發明名稱 | 中文 | |
| | 英文 | |
| 二、 發明人 | 姓名 (中文) | 5. 漢斯-喬奇姆 米勒 |
| | 姓名 (英文) | 5. HANS-JOACHIM MULLER |
| | 國籍 | 5. 德國 |
| | 住、居所 | 5. 德國格魯斯泰德市波弗米勒街52號 |
| 三、 申請人 | 姓名 (名稱) (中文) | |
| | 姓名 (名稱) (英文) | |
| | 國籍 | |
| | 住、居所 (事務所) | |
| | 代表人 姓名 (中文) | |
| | 代表人 姓名 (英文) | |



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期 案號

主張優先權

德國 DE

1998/08/29 19839459.4

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無

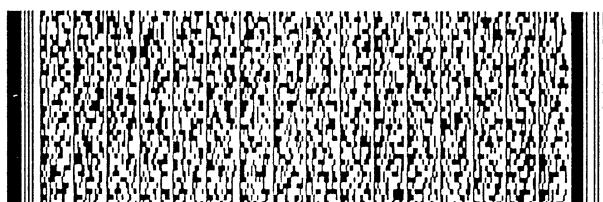
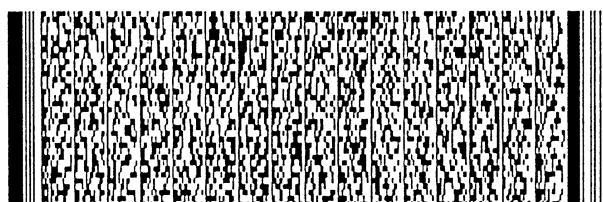


五、發明說明 (1)

本發明係關於在鋁氧化撐體上之含貴重金屬催化劑及不飽和化合物在含該化合物之煙流中以這些催化劑之使用之選擇性氫化方法。

在煉油廠與石油化工廠，以大規模製造，儲存及處理煙流。這些煙流經常含不飽和化合物，已知其存在引起問題，特別是在處理及 / 或處理時，或其並非所欲之產物，因此其為對應煙流之不欲成份。蒸汽裂解之問題及習知解答之一般回顧示於，例如，H.-M. Allmann, Ch. Herion 與 P. Polanek 在 1993 年 11 月 11 與 12 日在德國 Kassel 之 DGMK 會議 "Selective Hydrogenation and Dehydrogenation" 之文獻 "Selective Hydrogenation and Purifications in the Steamcracker Downstream Treatment"，此手稿亦已出現在 DGMK Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., Hamburg 之會議報告 9305，第 1-30 頁 (ISSN 0938-068X, ISBN 3-928164-61-9)，及 M.L. Derrien 之 L. Cerveny (編者)，Stud. Surf. Sci. Catal., 第 27 卷，第 613-666 頁，Elsevier, Amsterdam 1986。

通常，如果要得到 1,3-丁二烯作為需要之產物且進一步處理，則在蒸汽裂解器中 C2 流之副產物乙炔為不需要的，在 C3 流之副產物丙炔與丙二烯為不需要的，及在 C4 流之副產物 1-與 2-丁炔，1,2-丁二烯與乙烯基乙炔為不需要的，而在 1-丁烯，2-丁 (順及 / 或反式) 或異丁烯為需要之產物之處，該副產物與 1,3-丁二烯本身為需要的。在 C5 流

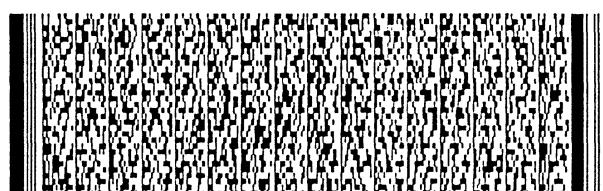
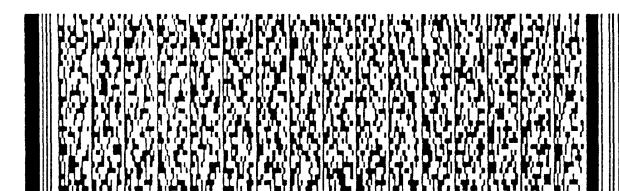


五、發明說明 (2)

(C₅₊:具有至少 5 個碳原子之烴，熱解汽油)之處理中，二與多烯，如戊二烯與環戊二烯，炔屬烴及 / 或具有不飽和取代基之芳族，如苯基乙炔與苯乙烯，在芳族或化油器燃料之製造與處理為不需要的。

在源自 FCC 裂解器或重組器而非蒸汽裂解器之烴流中，發生類似之問題。此問題之一般回顧，特別是在得自 FCC 裂解器之 C₄與 C₅流之情形，示於，例如，J. P. Boitiaux, C. J. Cameron, J. Cosyns, F. Eschard 與 P. Sarrazin 在 1993 年 11 月 11 與 12 日在德國 Kassel 之 DGMK 會議 "Selective Hydrogenation and Dehydrogenation" 之文獻 "Selective Hydrogenation Catalysts and Processes: Bench to Industrial Scale"，此手稿亦已出現在 DGMK Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e. V., Hamburg 之會議報告 9305，第 49-57 頁 (ISSN 0938-068X, ISBN 3-928164-61-9)。

通常，因此必須自烴流去除具有三鍵 (炔屬烴) 之不飽和化合物及 / 或二不飽和化合物 (二烯) 及 / 或其他二不飽和化合物或多不飽和化合物 (多烯，丙二烯，炔烯屬烴) 及 / 或具有一或更多個不飽和取代基之芳族 (苯基烯屬烴與苯基炔屬烴)，以得到所需品質之所需產物，如乙烯，丙烯，1-丁烯，異丁烯，1,3-丁二烯，芳族或化油器燃料。然而，並非每種必須自考慮之烴流去除之不飽和化合物始終為不需要成份。例如，如上所示，1,3-丁二烯視應用而為



補充

五、發明說明 (3)

不欲副產物或所需產物。

不欲不飽和化合物自含其之煙流之去除經常藉對應煙流中之些或全部不欲不飽和化合物之選擇性氫化進行，較佳為藉選擇性氫化以產生無問題存在之較高度飽和化合物，在特佳之方式中，產生組成所需產物之煙流成份。例如，在C₂流中乙炔被氫化成乙烯，在C₃流中丙炔與丙二烯成為丙烯，在C₄流中丁炔成為丁烯，乙烯基乙炔成為1,3-丁二烯及/或1,3-丁二烯成為丁烯，及在C₅₊流中苯基乙炔與苯乙烯成為乙基苯，環戊二烯成為環戊烯，及戊二成為戊烯。

一般而言，此化合物必須去除至數ppm重量比之殘餘含量。然而，由於伴隨之價值損失，應儘可能地避免產生比所需產物較高度飽和之化合物之(過度)氫化及/或產生對應較高度或完全飽和化合物之含一或多個多鍵之所需產物之平行氫化。因此，不欲不飽和化合物之氫化之選擇性必須儘可能地高。此外，充份高之催化劑活性及長期流通通常為希望的。同時，催化劑應儘可能地不引起任何其他不欲之二級反應；例如，應儘可能地避免1-丁二烯成為2-丁二烯之異構化之催化，除非是特殊情形。通常，使用支撐之常貴重金屬催化劑，其中貴重金屬沉積在催化劑支撐體上。常用之貴重金屬為鈀及支撐體通常為多孔性無機氧化物，例如，矽石，鋁矽酸鹽，二氧化鈦，二氧化鋯，鋁酸鋅，鈦酸鋅及/或此種支撐體之混合物，但是通常使用鋁氧或矽石，此外，可存在促進劑或其他添加物。不飽和化合物在



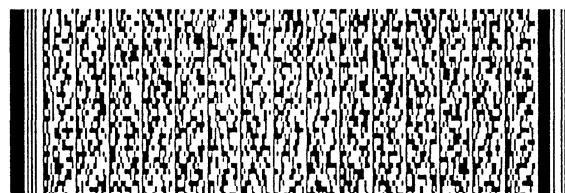
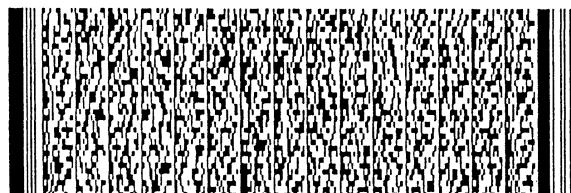
五、發明說明 (4)

含其之煙流中之選擇性氫化方法以藉水淋床或液相步驟之液相氫化或混合氣 / 液相氫化之形式，及純氣相氫化之形式而已知，已公布各種方法設計方式以改良選擇性。

例如，EP-A 87980專利敘述一種在固定床反應器中之方法，其中用於氫化之氫在沿反應器之二或更多點進料，結果得到較高之選擇性。EP-A 523482專利揭示在串列連接之二反應區進行此方法，結果實質上抑制成為正丁烯之不欲過度氫化，而且總選擇性亦增加。EP-A 81041專利敘述一氧化碳之加成降低作為催化劑金屬之鈀之氫化及異構化活性，因此增加選擇性。JP-A 01-110594專利敘述其他電子予體化合物之加成，其藉由，例如，以鹼金屬摻染催化劑，或者，例如，醇，醚或含氮化合物對反應混合物之加成。

除了實際上具有氫化活性之催化劑金屬，促進劑或摻染劑之使用為已知的。

因此，J. P. Boitiaux, J. Cosyns, M. Derrien與G. Leger在 Hydrocarbon Processing, 3 1985, 51-59敘述二金屬催化劑之使用，特別是含元素週期表第 VIII族（現今 IUPAC命名法：第 8, 9與 10族），特別是鈀，及第 IB族（現今 IUPAC命名法：第 11族）金屬者。EP-A 564328與 EP-A 564329專利敘述含第 VIII族，特別是鈀，及第 IIIA族（現今 IUPAC命名法：第 3族），特別是銨是鎵之金屬之催化劑之使用，及其用途。EP-A 89252專利揭示一種含鈀與金之支撐催化劑之製備方法，及該催化劑之用途。US-A



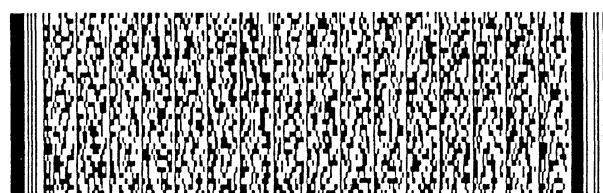
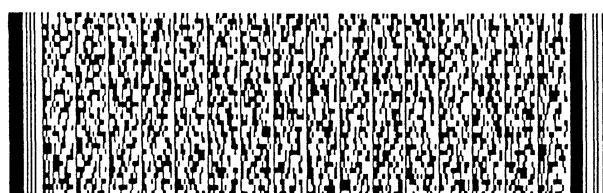
五、發明說明 (5)

5,475,173 專利揭示一種含鈀，銀與鹼金屬氯化物之催化劑。EP-A 722776 專利揭示一種催化劑，其特別抗硫之污染而且其包括鈀，至少一種鹼金屬氯化物及視情況之銀於無機撐體上，如 TiO_2 ， ZrO_2 或較佳為 Al_2O_3 。EP-A 211381 專利敘述一種催化劑之使用，其包含元素週期表第VIII族金屬，較佳為 Pt，至少一種選自鉑，錫與鋅之金屬及無機撐體。較佳之催化劑為鉑於鋅尖晶石撐體($ZnAl_2O_4$)上。US-A 4,260,840 專利敘述含鈀與鎢且具有特別低之異構化趨勢之催化劑。

不僅方法設計方式或特定添加物之使用，撐體之型式與活性物質在撐體之內與外表面上之分布方法亦可影響所使用催化劑之性質。

因此，DE-A 31 19 850 專利揭示一種催化劑之使用，其包括鈀與銀於具有 10 至 200 平方米/克之 BET 表面積之 SiO_2 搪體或具有低於 100 平方米/克之 BET 表面積之 Al_2O_3 搪體上。DE-A 20 59 978 專利敘述鈀催化劑於鋁氧撐體上(鋁氧為氧化鋁之常用同義字)。撐體具有約 120 平方米/克之 BET 表面積，而且在鈀之沉積之前，先在 110-300 °C 接受蒸汽處理然後在 500-1200 °C 煅燒。

在 1993 年 11 月 11 與 12 日在德國 Kassel 之 DGMK 會議 "Selective Hydrogenation and Dehydrogenation" 之文獻 "The Hüls Process for Selective Hydrogenation of Butadiene in crude C4s-Development and Technical Application" 中，此手稿亦已出現在上述之會



五、發明說明 (6)

議報告，第 31-48 頁，K. H. Walter, W. Droste, D. Maschmeyer 與 F. Nierlich 指出，催化劑顆粒之擴散與反應速率間之符合對此方法及其中鈀實質上完全濃縮在撐體顆粒外表面上之所述催化劑(塗覆催化劑)之重要性。EP-A 780155 專利揭示一種催化劑，其包括鈀與元素週期表第 IB 族金屬在 Al_2O 擇體上，至少 80% 之 Pd 與 80% 之第 IB 族金屬濃縮在催化劑顆粒之被催化劑顆粒半徑與距中點為對應此半徑之 0.8 倍之距離所圍繞之體積部份。EP-A 653243 專利敘述一種催化劑，其中活性成份主要存在於撐體之內 - 及巨孔中。

EP-A 576828 專利敘述用於煙流中不飽和化合物之選擇性氫化之催化劑，其包括貴重金屬或貴重金屬化合物於特殊 Al_2O 擇體上，催化劑以特定 X-射線繞射圖樣定義。此 X-射線繞射圖樣主要由撐體決定，而且在此情形一般為 η - Al_2O 及 / 或 γ - Al_2O 修改。US 3,615,207 與 US 3,635,841 專利敘述鈀催化劑於包含 δ -與 θ -鋁氧之撐體上，其無 α -與 γ -鋁氧，及其用於烷基蔥醣之氫化之用途。

關於用於不欲不飽和化合物在含該化合物之煙流中之選擇性氫化之催化劑及方法，以在氫化後降低不欲不飽和化合物之殘餘含量及增加選擇性之需求持續地成長。雖然已知方法及催化劑已以非常高之技術程度操作，其關於增加之需求仍不令人滿意。

本發明之目的為提供一種用於不飽和化合物在含其之煙流中之選擇性氫化之改良催化劑及改良方法。



五、發明說明 (7)

已發現此目的可藉一種催化劑完成，其包含至少一種具有氫化活性之金屬在鋁氧載體上，其在未使用狀態顯示對應以下晶格平面間隔之X-射線繞射圖樣之反射：

| 晶格平面間隔 d [10^{-10} m] | 相對強度 I/I ₀ |
|-----------------------------|-----------------------|
| 4.52 | 0.05 至 0.1 |
| 2.85 | 0.35 至 0.45 |
| 2.73 | 0.65 至 0.8 |
| 2.44 | 0.45 至 0.55 |
| 2.31 | 0.35 至 0.45 |
| 2.26 | 0.35 至 0.45 |
| 2.02 | 0.45 至 0.6 |
| 1.91 | 0.3 至 0.4 |
| 1.80 | 0.1 至 0.25 |
| 1.54 | 0.25 至 0.35 |
| 1.51 | 0 至 0.35 |
| 1.49 | 0.2 至 0.3 |
| 1.45 | 0.25 至 0.35 |
| 1.39 | 1 |

亦已發現一種此催化劑之製備方法及不飽和化合物於含其之煙流中以此新穎催化劑之使用之選擇性氫化方法。

X-射線繞射圖樣為所調查物質之特定結構之特徵。新穎催化劑之結構完全由上述反射之發生決定，而且異於已知之催化劑。除了上述之特徵性反射，在X-射線繞射圖樣可發生一或多個任何強度之晶格平面間隔之反射（均為單位 [$\text{in } 10^{-10} \text{ m}$]：3.48, 2.55, 2.38, 2.09, 1.78, 1.74,

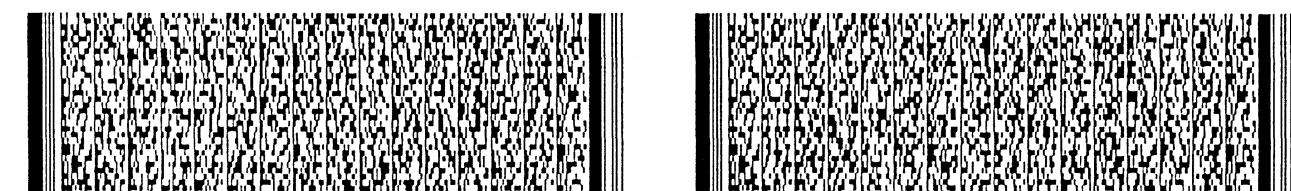


五、發明說明 (8)

1.62, 1.60, 1.57, 1.42, 1.40及 /或 1.37。此外，在新穎催化劑之 X-射線繞射圖樣可發生任何其他反射。

特別是在炔屬烴成為烷二烯之選擇性氫化，在炔屬烴，炔烯烴與烷二烯成為烯屬烴之選擇性氫化及 /或在苯基炔屬烴成為苯基烯屬烴及 /或苯基烷屬烴之選擇性氫化及 /或苯基烯屬烴成為苯基烷屬烴之選擇性氫化，此新穎催化劑具有優良之性質，特別是在起始物質在液相或混合液與氣相及在氣相進行方法時之高選擇性。在使用此新穎催化劑時，成為飽和烴之不欲過度氫化，例如，丙烷，正丁烷或 C5 烷屬烴，及 1-丁烯成為 2-丁烯之異構化，其在 C4 流之選擇性氫化為不希望的，僅發生令人驚奇之低程度。此外，催化劑為相當活性且可相當長期地操作。此新穎催化劑亦無需進一步之方法設計方式而具有這些有利性質，例如，無需一氧化碳或醇，醚或含氮化合物之加成。

撐體本質上包括鋁氧，其除了無可避免之雜質，亦可含特定量之其他添加物，其條件為以上述 X-射線繞射特徵為之催化劑結構不因而改變。例如，可存在其他之無機氧化物，如元素週期表第 2, 3, 4, 13 與 14 族金屬之氧化物，特別是矽石，二氧化鈦，二氧化鋯，氧化鋅，氧化鎂與氧化鈣。撐體中鋁氧以外之氧化物之最大含量視實際上存在之氧化物而定，但是在特定情形可易於基於 X-射線繞射圖樣決定，因為結構之變化伴隨 X-射線繞射圖樣之重大變化。通常，鋁氧以外之氧化物之含量低於 50，較佳為低於 30，特佳為低於 10 重量 %。

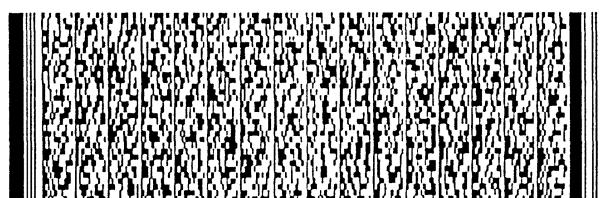
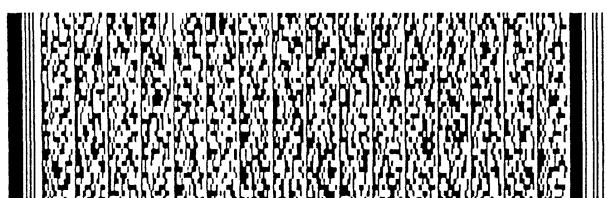


五、發明說明 (9)

對於撐體之製備，適合之含鋁原料，例如，纖維狀氧化鋁，以膠化劑膠化，如水，稀酸或稀鹼。使用之酸為，例如，礦物酸，例如，硝酸，或有機酸，如甲酸，而且使用之鹼為無機鹼，如氨。酸或鹼通常溶於水中。較佳地使用之膠化劑為水或稀水性硝酸。膠化劑之非水性部份之濃度通常為0至10，較佳為0至7，特佳為0至5重量%。在膠化後，撐體模塑且模具然後乾燥及煅燒。

纖維狀氧化鋁(α -Al₂O₃(OH))為廣泛可得之商業產品，但是亦可恰在撐體之實際製備之前以已知方式製備，其藉由以鹼自鋁鹽之溶液沉澱，例如，硝酸鋁，沉澱固體之隔離，清洗，乾燥及煅燒。有利地使用粉末形式之纖維狀氧化鋁。適合之商業纖維狀氧化鋁粉末為，例如，Versal 250，其得自Amsterdam之Euro Support公司。纖維狀氧化鋁以膠化劑處理，其藉由以膠化劑濕潤之並且完全地混合之，例如，在捏合器，混合器或邊際研磨器。膠化持續直到物質易於模塑。物質然後藉習知方法模塑以產生所需之撐體模具，例如，藉擠製，片化或黏聚。任何已知方法適用於模製，如果需要，可使用習知添加物。此添加物之實例為擠製或片化助劑，如聚二醇或石墨。

在模塑之前更可混合原始支撐物質與作為開口物質添加物，其在煅燒後以已知方式影響撐體之孔結構，例如，聚合物，纖維，天然開口物質，如堅果殼肉，或其他習知添加物。較佳為以其中50-90%體積比之總孔體積為具有0.01至0.1微米平均直徑之孔之形式，及10至50%體積比之總孔



五、發明說明 (10)

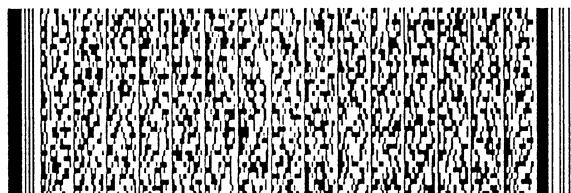
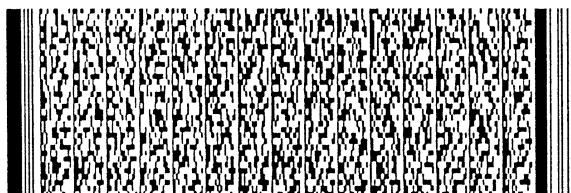
體積為具有 0.1 至 1 微米平均直徑之孔之形式之粒度分布使用纖維狀氧化鋁，及加入造成所製備撐體之孔半徑分布之開放物質。用於此目的所需之測量對熟悉此技藝者為已知的。

在模塑之後，模具以習知方式乾燥，其通常為高於 60 °C，較佳為高於 80 °C，特佳為高於 100 °C，例如，120 °C 至 300 °C。乾燥持續直到存在於模具之水本質上完全自模具散逸，其通常為數小時後之情形。習用乾燥時間為 1 至 30 小時而且視設定之乾燥溫度而定，較高之溫度減少乾燥時間。乾燥可藉由使用低壓而進一步加速。

乾燥後，模具藉煅燒轉化成最終撐體。煅燒溫度為 900 °C 至 1100 °C，較佳為 950 °C 至 1050 °C，特佳為 980 °C 至 1030 °C。煅燒時間通常為 0.5 至 5，較佳為 1 至 4，特佳為 1.5 至 3 小時。煅燒在習知爐中進行，例如，轉動爐，帶煅燒器或槽爐。煅燒可直接在乾燥後，無中間冷卻。如此製備之撐體之 BET 表面積通常為 30-120 平方米 / 克。此表面積可藉已知方法（特別是較細微分割或較粗起始物質之使用，煅燒時間與煅燒溫度）改變。BET 表面積較佳為 40 至 100，特佳為 60 至 90 平方米 / 克。如同 BET 表面積，孔體積亦可以已知方式改變；通常，其藉汞多孔計測量為 0.3 至 1.0 毫升 / 克。其較佳為 0.4 至 0.9，特佳為 0.5 至 0.8 毫升 / 克。

在煅燒後，活性物質，如果需要，及其他添加物，沉積在如此製備之撐體上。

催化劑可含一或更多種具有氫化活性之金屬，添加物及



五、發明說明 (11)

/或促進劑。

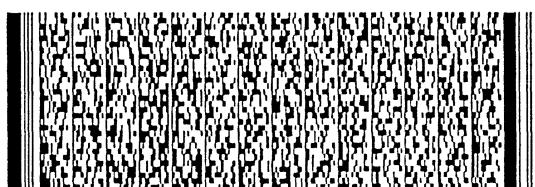
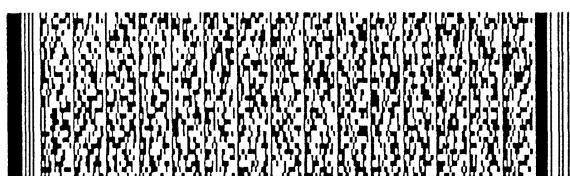
元素週期表之第 8, 9與 10族金屬特別適合在此新穎催化劑中作為具有氫化活性之金屬，特別是釤，銠，鈀及 /或鉑。鉑及 /或鈀特別適合而且鈀為非常特佳。催化劑更可含已知用於多不飽和化合物之選擇性氫化之催化劑之所有添加物與促進劑。例如，除了元素週期表之第 8, 9與 10族金屬，此新穎催化劑亦可含至少一種元素週期表之第 11族金屬。在此情形，銅與銀作為第 11族元素較佳較佳，以銀特佳。此外，在此情形，催化劑非常特佳地含鈀與銀。

金屬可以純金屬形式但亦可以化合物之形式存在，例如，金屬氧化物之形式。在氫化方法之操作條件下，其通常以金屬之形式存在。在催化劑用於氫化方法之前，任何氧化物成為金屬之轉化可以已知方式進行，其藉預備還原，如果需要，以預先還原之催化劑控制，繼而表面純化。

元素週期表之第 8, 9與 10族金屬，特別是鈀，在催化劑中之含量通常基於催化劑之總質量為至少 0.05重量%，較佳為至少 0.08，特佳為至少 0.1重量%。通常，此含量不超過 2，較佳為不超過 1，特佳為不超過 0.5重量%。更低或更高之含量為可能的，但是通常由於過低之活性或過高之原料成本而在經濟上不令人滿意。

例如，新穎催化劑可含 0.3重量%之鈀。

元素週期表之第 8, 9與 10族以外之金屬，特別是第 11族金屬，非常特別是銀及 /或銅，在催化劑中之含量 -如果存



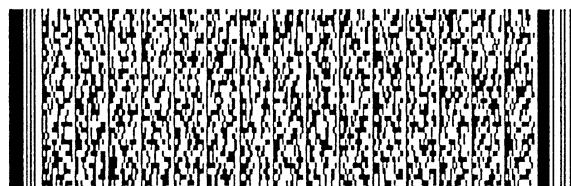
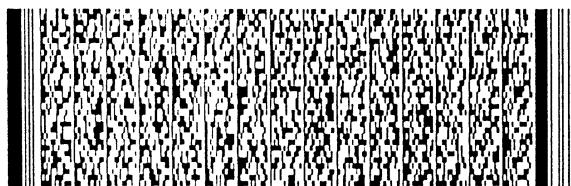
五、發明說明 (12)

在此種金屬 - 通常基於催化劑之總質量為至少 0.01重量%，較佳為至少 0.03，特佳為至少 0.05重量%。通常，此含量不超過 1，較佳為不超過 0.7，特佳為不超過 0.5重量%。更低或更高之含量為可能的，但是通常由於過低之活性或過高之原料成本而在經濟上不令人滿意。

具有氫化活性且屬於元素週期表之第 8, 9與 10族之金屬之量對添加物或摻染劑之量之比例為在特定情形中最適化之參數。如果催化劑含鈀及銀或銅，銀或銅對鈀之質量比例通常為 0.1至 5，較佳為 0.15至 2，特佳為 0.2至 1。如果催化劑含鈀及銀與銅，通常銀與銅以 0.1至 5，較佳為 0.15至 2，特佳為 0.2至 1之相對鈀之質量比例存在。

例如，新穎催化劑可含 0.2重量%之鈀與 0.1重量%之銀。沉積在撐體上之金屬，添加物及 / 或摻染劑可藉任何已知方法應用於撐體，例如，由氣相塗覆（化學或物理蒸氣沉積），但是較佳方法為以被沉積之物質及 / 或化合物之溶液浸漬，其在進一步之催化劑製備時轉化成為被沉積之物質。被沉積之個別物質可個別地及 / 或在多個處理步驟中分部，或在單一處理步驟一起及完全地沉積。在單一浸漬階段之結合沉積較佳。在浸漬後或在個別浸漬階段後，浸漬之撐體乾燥並且藉煅燒，如果需要，及其他已知後處理方法（例如，活化及以後之表面鈍化），轉化成為已可使用催化劑。

將活性成份，添加物及 / 或摻染劑沉積於撐體上之浸漬方法為已知的。通常，撐體以被沉積成份之鹽之溶液浸



五、發明說明 (13)

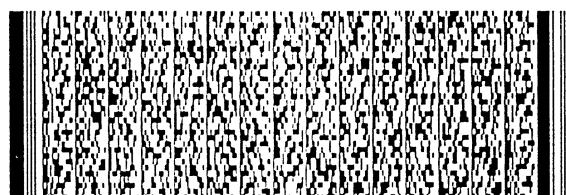
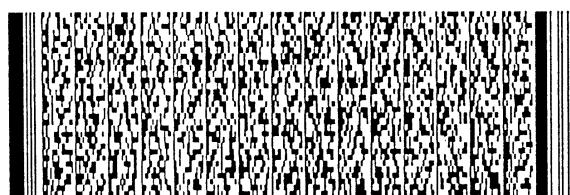
漬，溶液之體積為使得溶液實際上完全被撐體之孔體積吸收（早期濕化法）。鹽在溶液中之濃度為使得在浸漬及浸漬撐體成為最終催化劑之轉化後，被沉漬之成份以所需濃度存在於催化劑上。選擇鹽使得其不留下任何殘渣，其在催化劑製備時或以後之催化劑使用時存在問題。通常使用硝酸鹽或銨鹽。

如果需要，催化劑亦可以塗覆催化劑之形式製備，而且用於此目的之方法為已知的。在此情形，活性成份，添加物及/或染色劑較佳為主要濃縮在塗料中，其被催化劑模具之外表面圍繞而且不超過 2000，特佳為不超過 1000微米厚。

此新穎催化劑較佳為以撐體藉早期濕化法用被沉積金屬於硝酸之硝酸鹽溶液之單階段浸漬。所使用硝酸之濃度為至少高達存在透明溶液。通常，溶液之 pH 不超過 5，較佳為不超過 2，特佳為不超過 1。

浸漬後，浸漬之撐體以習知方式乾燥，其通常為高於 60°C，較佳為高於 80°C，特佳為高於 100°C，例如，120°C 至 300°C。乾燥持續直到存在於浸漬撐體之水本質上完全散逸，其通常為數小時後之情形。習用乾燥時間為 1 至 30 小時而且視設定之乾燥溫度而定，較高之溫度減少乾燥時間。乾燥可藉由使用低壓而進一步加速。

乾燥後，催化劑藉煅燒以習知方式製備。此煅燒本質上用以將藉浸漬應用之鹽轉化成為被沉積之成份或此成份之先質，而且異於上述用於撐體物質與撐體結構之製備之煅



五、發明說明 (14)

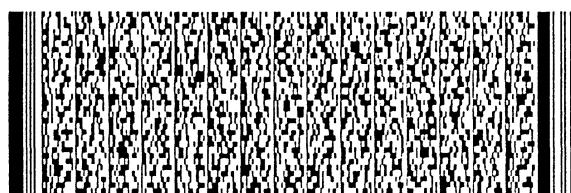
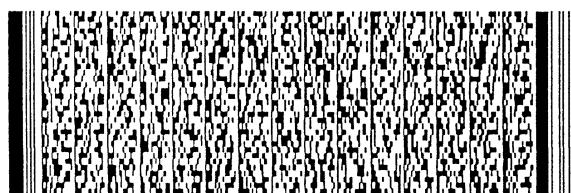
燒程度。在金屬硝酸鹽藉浸漬應用之處，在此煅燒中本質上硝酸鹽分解成保留在催化劑中之金屬及 / 或金屬氧化物，及散逸之含硝氣體。

煅燒溫度通常為 250°C 至 900°C ，較佳為 280°C 至 800°C ，特佳為 300°C 至 700°C 。煅燒時間通常為 0.5 至 20，較佳為 0.5 至 10，特佳為 0.5 至 5 小時。煅燒在習知爐中進行，例如，轉動爐，帶煅燒器或槽爐。煅燒可在乾燥後直接進行，無需浸漬及乾燥撐體之中間冷卻。

煅燒後，催化劑原則上已可使用。如果需要或希望，其在用於選擇性氫化之前藉預備還原而以已知方式活化，如果需要，亦表面鈍化。

此選擇性氫化之新穎方法獨特之處為新穎催化劑之使用。使用此新穎催化劑之新穎氫化方法通常在用於相同目的之異質催化劑下，以如已知氫化方法之完全相同方式進行。其可在異質催化下如氣相方法進行，其中煙流與用於氫化之氫存在於氣相中，或在異質催化下如氣 / 液相方法進行，其中煙流至少部份地存在於液相及氫存在於氣相及 / 或在液相之溶解形式。類似已知方法選擇設定之參數，如煙流之輸出，其基於催化劑體積，溫度與壓力以單位 [立方米 / 立方米 * 小時] 之空間速度表示。溫度通常為 0°C 至 180°C 及壓力為 2 至 50 巴。

使用之氫量基於進料之煙流量視煙流中不欲不飽和化合物之含量及該心合物之型式而定。通常，氫以通過反應器之完全氫轉化之化學計量所需量之 0.8 至 5，較佳為 0.95 至



五、發明說明 (15)

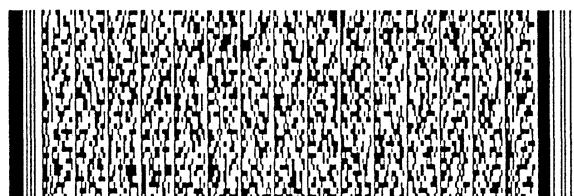
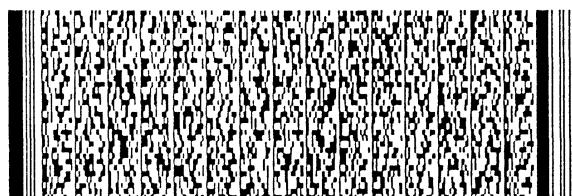
2倍之量加入。三鍵之氫化通常比共軛雙鍵更快速地發生，而且其依序比未共軛雙鍵更快速。如此可基於氫之加入量對應地控制方法。例如，在特殊之情形，如果需要1-丁烯成為順-或反-2-丁烯之高度異構化，已知其亦可使用大為過量之氫，例如，十倍氫過量。氫可含惰性物質，例如，貴重氣體，如氮，氖或氬，其他之惰氣，如氮，二氧化碳及/或低碳烷屬烴，例如，甲烷，乙烷，丙烷及/或丁烷。此惰氣在氫中較佳為以低於30體積%之濃度存在。較佳為，氫無一氧化碳。

此方法可在一個反應器或在多個平行或串列連接之反應器中，在各情形以單一路徑或藉循環步驟進行。在此方法在氣/液相中進行時，煙流通過反應器後通常在分離中無氣體，而且一部份得到之液體再循環至反應器。再循環煙流對進料至第一次進料至反應器中之煙流之比例，即，回流比例，設為使得在其他反應條件下，如壓力，溫度，輸出及氫量，得到所需之轉化。

此新穎方法之意圖用途為，例如，炔屬烴成為烷二烯，炔屬烴，炔烯烴與烷二烯成為烯屬烴，苯基炔屬烴成為苯基烯屬烴及/或苯基烯屬烴成為苯基烷屬烴之氫化。

此新穎方法之實例為：

- 用於C₂流中之乙炔以最少量之乙烷形成成為乙烯之選擇性氫化(以下簡稱為方法A)，
- 用於C₃流中之丙炔及/或丙二烯以最少量之丙烷形成成為丙烯之選擇性氫化(方法B)，



五、發明說明 (16)

• 用於 C4流 中之 1-丁 烷， 2-丁 烷， 1, 2-丁 二 烯 及 / 或 乙 烯 基 乙 烷 成 為 1, 3-丁 二 烯， 1-丁 烯， 順 -2-丁 烯 及 / 或 反 -2-丁 烯 之 選 擇 性 氢 化 (方 法 C)，

• 在 富 丁 二 烯 C4流 (粗 C4部 份) 或 低 丁 二 烯 C4流 (精 製 產 物 I) 之 情 形， 用 於 C4流 中 之 1-丁 烷， 2-丁 烷， 1, 2-丁 二 烯， 1, 3-丁 二 烯 及 / 或 乙 烯 基 乙 烷 成 為 1-丁 烯， 順 -2-丁 烯 及 / 或 反 -2-丁 烯 之 選 擇 性 氢 化 (方 法 D)，

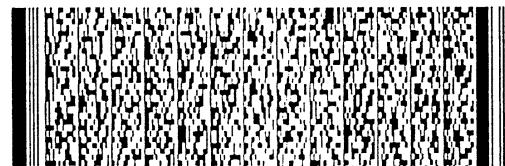
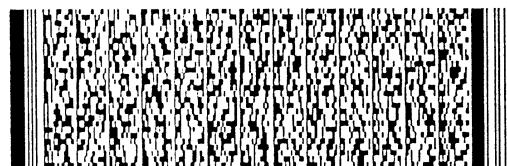
• 用 於 C5流 中 之 不 飽 和 化 合 物 及 / 或 芳 族 化 合 物 之 不 飽 和 取 代 基 以 最 少 之 芳 族 核 氢 化 成 為 較 高 度 飽 和 化 合 物 及 / 或 具 有 較 高 度 飽 和 取 代 基 之 芳 族 化 合 物 之 選 擇 性 氢 化 (方 法 E)，

在 各 情 形 使用 此 新 穎 催 化 劑。

方法 A 通 常 在 0°C 至 250°C 及 0.01 至 50 巴， 基 於 催 化 劑 體 積 以 500 立 方 米 / 立 方 米 * 小 時 至 10,000 立 方 米 / 立 方 米， 小 時 之 氣 態 C2 流 空 間 速 度， 如 氣 相 方 法 進 行， C2 流 中 每 莫 耳 之 乙 烷 加 入 一 莫 耳 之 氢。

方法 B 通 常 在 0°C 至 180°C 及 0.01 至 50 巴， 基 於 催 化 劑 體 積 以 1 立 方 米 / 立 方 米 * 小 時 至 50 立 方 米 / 立 方 米 * 小 時 之 液 態 C3 流 空 間 速 度， 如 氣 相 方 法 或 如 氣 / 液 相 方 法 進 行， C3 流 中 每 莫 耳 之 丙 烷 與 丙 二 烯 加 入 二 莫 耳 之 氢。

方法 C 通 常 在 0°C 至 180°C 2 至 50 巴， 基 於 催 化 劑 體 積 以 1 立 方 米 / 立 方 米 * 小 時 至 50 立 方 米 / 立 方 米 * 小 時 之 液 態 C4 流 空 間 速 度， 如 氣 / 液 相 方 法 進 行， C4 流 中 每 莫 耳 之 丁 烷， 1, 2-丁 二 烯 與 乙 烯 基 乙 烷 加 入 一 至 二 莫 耳 之 氢。方 法 C 可

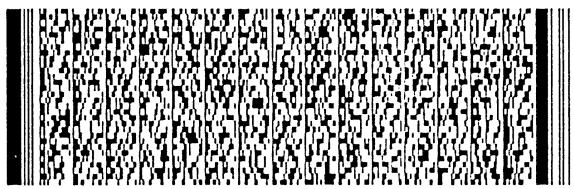
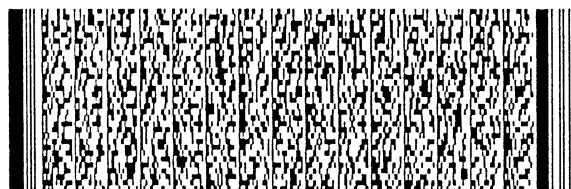


五、發明說明 (17)

作為，例如，丁二烯萃取前之所謂之選擇性前端 -乙 烯 基
乙 烷 氢 化。

方法 D通常在 20°C 至 90°C，較佳為 20°C 至 70°C 之反應器
入口溫度，及 5至 50巴，較佳為 10至 30巴之壓力，基於催化劑體積以 0.1立方米 /立方米 *小時至 60立方米 /立方米 *
小時液態 C4流空間速度，如單階段或二階段氣 /液相方法
進行，C4流中每莫耳之丁炔，丁二烯與乙 烯 基乙 烷 加入一
莫耳之氫。例如，此方法以二階段進行，在來自蒸汽裂解
器之典型 C4流中基於總流為 20至 80重量 %之丁二烯含量在
第一階段被還原至 0.1至 20重量 %之含量，而且在第二階段
被還原至數 ppm重量比至約 1重量 %之所需殘餘含量。亦可
將總反應分布在超過兩個反應器，例如，三或四個。個別
反應階段可部份再循環煙流而操作，而且回流比例通常為
0至 30。在進行方法 D時，得到本質上不變之異丁烯，而且
可在進行方法 D之前或之後藉已知方法自 C4流分離。例
如，方法 D可作為 C4流中之丁二烯氫化(如果丁二烯並非如
所需產物而得到)或在丁二烯自 C4流萃取後作為所謂之選
擇性尾端 -乙 烯 基乙 烷 氢 化。

方法 E較佳為在 0°C 至 180°C 及 2至 50巴，基於催化劑體積
以 0.5立方米 /立方米 *小時至 30立方米 /立方米 *小時之液
態 C5+流空間速度，如氣 /液相方法進行，C5+流中每莫耳
被氫化之鍵加入一至二莫耳之氫。例如，方法 E可作為熱
解氣體之選擇性氫化，作為重組油流或焦炭爐冷凝液中之
烯烴之選擇性氫化，用於苯基乙 烯 成為苯乙 烯 之氧化，或



五、發明說明 (18)

用於苯乙烯成為乙基苯之氫化。

實例

所述之所有 X-射線繞射數據以 Siemens 繞射儀，D 5000 型測量，其使用 $\text{Cu}-\text{K}_\alpha$ 輻射，對 2θ 之測量範圍為 10° 至 70° ，其對應 $5 \cdot 10^{-10}\text{m}$ 至 $1.35 \cdot 10^{-10}\text{m}$ 之晶格平面間隔範圍。對晶格平面間隔所得值之正確性為 $\pm 0.02 \cdot 10^{-10}\text{m}$ 。

關於丁二烯，丁烯炔與丁炔之轉化 C，選擇性及 1-丁烯保留率（催化劑異構化活性之測量）如下定義：

$$U = [X_s(1,3\text{-丁二烯}) + X_s(1,2\text{-丁二烯}) + X_s(1\text{-丁炔}) + X_s(\text{丁烯炔}) - X_p(1,3\text{-丁二烯}) - X_p(1,2\text{-丁二烯}) - X_p(1\text{-丁炔}) - X_p(\text{丁烯炔})] / [X_s(1,3\text{-丁二烯}) + X_s(1,2\text{-丁二烯}) + X_s(1\text{-丁炔}) + X_s(\text{丁烯炔})]$$

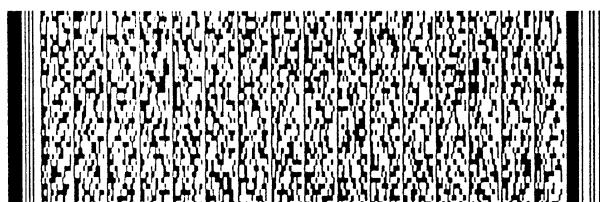
總丁烯選擇性 $S_{IB} =$

$$1 - \{ [X_p(\text{正丁烷}) - X_s(\text{正丁烷})] / [X_s(1,3\text{-丁二烯}) + X_s(1,2\text{-丁二烯}) + X_s(1\text{-丁炔}) + X_s(\text{丁烯炔}) - X_p(1,3\text{-丁二烯}) - X_p(1,2\text{-丁二烯}) - X_p(1\text{-丁炔}) - X_p(\text{丁烯炔})] \}$$

1-丁烯選擇性 $S_{IB} =$

$$[X_p(1\text{-丁烯}) - X_s(1\text{-丁烯})] / [X_s(1,3\text{-丁二烯}) + X_s(1,2\text{-丁二烯}) + X_s(1\text{-丁炔}) + X_s(\text{丁烯炔}) - X_p(1,3\text{-丁二烯}) - X_p(1,2\text{-丁二烯}) - X_p(1\text{-丁炔}) - X_p(\text{丁烯炔})]$$

$$1\text{-丁烯保留率 } R_{IB} = 1 + \{ [X_p(1\text{-丁烯}) - X_s(1\text{-丁烯})] / [X_s(1\text{-丁烯})] \}$$



五、發明說明 (19)

其中 $X_s(A)$ 為成份 A 在起始物質之質量比率，及
 $X_p(A)$ 為成份 A 在產物之質量比率。

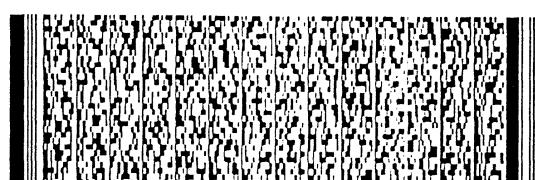
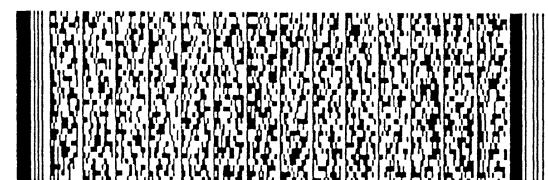
比較例與實例 1至 8:用於得自蒸裂解器之粗 C4部份之液相
 氢化之催化劑及方法 (方法 D, 富丁二烯 C4流)

比較例 1:比較性催化劑 1之製備

在混合器中，纖維狀氧化鋁 (Versat[®] 250，其得自 Amsterdam 之 Euro Support 公司) 以水濕潤，在邊緣研磨器中完全加工直到物質易於模塑，然後擠製而產生 3 毫米 挤製物。然後，擠製物在 120°C 乾燥 2 小時及在 1200°C 煅燒 4 小時。擠製物然後藉早期濕化法以 $Pd(NO_3)_2$ 於 HNO_3 之溶液 ($pH=1.3$) 浸漬。浸漬之撐體然後在 120°C 乾燥 12 小時及在 330°C 煅燒 6 小時。完成催化劑之鈀含量為 0.3 重量 %，及其體密度為 1150 克 / 公升。比較新穎催化劑，比較性催化劑 1 之撐體在過高之溫度煅燒太久。

催化劑具有以下之 X-射線繞射圖樣 (僅顯示 $I/I_0 \geq 5\%$ 之線)：

| 晶格平面間隔 d [$10^{-10} m$] | 相對強度 I/I_0 |
|--------------------------------|--------------|
| 3.48 | 0.45 |
| 2.55 | 0.83 |
| 2.38 | 0.34 |
| 2.08 | 1 |
| 1.74 | 0.46 |
| 1.60 | 0.99 |
| 1.51 | 0.09 |
| 1.40 | 0.37 |
| 1.38 | 0.52 |



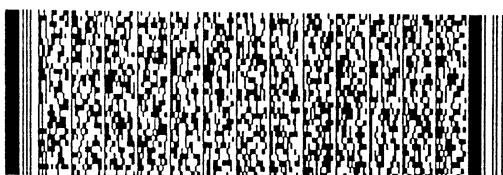
五、發明說明 (20)

比較例2：比較性催化劑2之製備

在混合器中，70重量%之纖維狀氧化鋁(Versal^B250，其得自Amsterdam之Euro Support公司)與30重量%之 α -Al₂O₃粉末(得自Alcoa公司之CT 3000 SG型)以水濕潤，在邊緣研磨器中完全加工直到物質易於模塑，然後擠製而產生3毫米擠製物。然後，擠製物在120°C乾燥2小時及在900°C煅燒2小時。擠製物然後藉早期濕化法以Pd(NO₃)₂於硝酸之溶液(pH=0.2)浸漬。浸漬之撐體然後在120°C乾燥12小時及在330°C煅燒6小時。完成催化劑之鈀含量為0.3重量%，及其體密度為890克/公升。比較新穎催化劑，比較性催化劑2之撐體在過低之溫度煅燒不足之時間。

催化劑具有以下之X-射線繞射圖樣(僅顯示 $I/I_0 \geq 5\%$ 之線)：

| 晶格平面間隔 d [10 ⁻¹⁰ m] | 相對強度 I/I ₀ |
|--------------------------------|-----------------------|
| 3.84 | 0.48 |
| 2.84 | 0.06 |
| 2.72 | 0.08 |
| 2.55 | 0.86 |
| 2.44 | 0.09 |
| 2.38 | 0.43 |
| 2.31 | 0.07 |
| 2.28 | 0.07 |
| 2.09 | 1 |
| 2.02 | 0.08 |
| 1.99 | 0.10 |



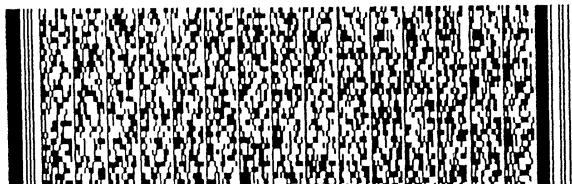
五、發明說明 (21)

| 晶格平面間隔 d [10 ⁻¹⁰ m] | 相對強度 I/I_0 |
|----------------------------------|--------------|
| 1.97 | 0.08 |
| 1.74 | 0.49 |
| 1.60 | 0.96 |
| 1.55 | 0.08 |
| 1.54 | 0.06 |
| 1.52 | 0.10 |
| 1.51 | 0.14 |
| 1.40 | 0.50 |
| 1.39 | 0.19 |
| 1.37 | 0.62 |

比較例3：比較性催化劑3之製備

藉早期濕化法以 $Pd(NO_3)_2$ 於硝酸之溶液 ($pH=0.2$) 浸漬商業可得之 Al_2O_3 撐體 (得自 Rhone-Poulenc 公司之 Sphericalite 508F)。然後，浸漬之撐體在 $120^\circ C$ 乾燥 12 小時及在 $330^\circ C$ 煅燒 6 小時。完成催化劑之鉑含量為 0.3 重量%，及其體密度為 640 克 / 公升。比較性催化劑3大概相當於 DE-A 20 59 978 揭示之催化劑。

催化劑具有以下之 X-射線繞射圖樣 (僅顯示 $I/I_0 \geq 5\%$ 之線)：



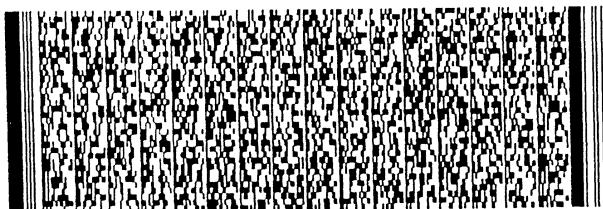
五、發明說明 (22)

| 晶格平面間隔 d [10 ⁻¹⁰ m] | 相對強度 I/I ₀ |
|-----------------------------------|-----------------------|
| 4.55 | 0.07 |
| 2.73 | 0.25 |
| 2.43 | 0.35 |
| 2.28 | 0.35 |
| 1.99 | 0.63 |
| 1.95 | 0.40 |
| 1.79 | 0.10 |
| 1.53 | 0.21 |
| 1.41 | 0.67 |
| 1.39 | 1 |

實例4(依照本發明): 催化劑4之製備

在混合器中，纖維狀氧化鋁(Versal^B250，其得自Amsterdam之Euro Support公司)以水濕潤，在邊緣研磨器中完全加工直到物質易於模塑，然後擠製而產生3毫米擠製物。然後，擠製物在120 °C 乾燥2小時及在1000 °C 煅燒2小時。擠製物然後藉早期濕化法以Pd(NO₃)₂於HNO₃之溶液(pH=0.5)浸漬。然後，浸漬之撐體然後在120 °C 乾燥12小時及在330 °C 煅燒6小時。完成催化劑之鈀含量為0.3重量%，及其體密度為620克/公升。

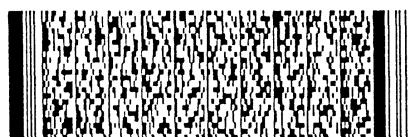
催化劑具有以下之X-射線繞射圖樣(僅顯示I/I₀ ≥ 5%之線)：

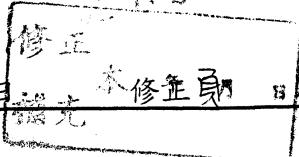


五、發明說明 (23)

| 晶格平面間隔 d [10^{-10} m] | 相對強度 I/I_0 |
|-------------------------------|--------------|
| 5.47 | 0.05 |
| 4.54 | 0.10 |
| 3.48 | 0.27 |
| 2.85 | 0.38 |
| 2.73 | 0.68 |
| 2.55 | 0.62 |
| 2.44 | 0.47 |
| 2.38 | 0.39 |
| 2.31 | 0.39 |
| 2.26 | 0.35 |
| 2.09 | 0.62 |
| 2.02 | 0.48 |
| 1.91 | 0.33 |
| 1.80 | 0.15 |
| 1.74 | 0.33 |
| 1.60 | 0.56 |
| 1.54 | 0.28 |
| 1.51 | 0.20 |
| 1.49 | 0.23 |
| 1.45 | 0.32 |
| 1.40 | 0.71 |
| 1.39 | 1 |
| 1.38 | 0.49 |

進行得自蒸汽裂解器之粗 C4 部份之液相氫化之實驗。
 實驗在實驗廠進行，其裝有 16 毫米直徑及 2 米長度之電





五、發明說明 (24)

熱固定床反應器，預熱器，分離器，反應器排出物之冷凝器及液體循環。使用之催化劑量為200毫升。粗C4部份經進料泵計量，而且在混合點與流速控制進料之氫混合。在分離器中，反應器排出物分離成氣與液相，並且棄置氣相。大部份之液相再循環至反應器。自分離器連續地去除相當於第一次進料至反應器之粗C4部份之量之較小部份作為產物。分析藉氣相層析術進行。

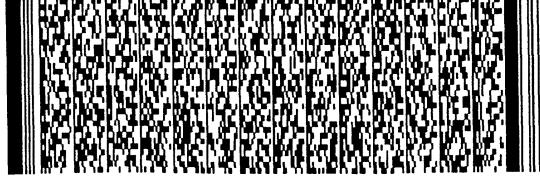
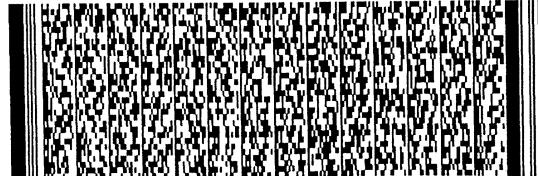
在煙第一次進料至反應器之前，催化劑在120 °C 及5巴以氫處理12小時。廠然後充填選押性氫化C4部份，加熱至60 °C 且開始操作，而且在已得到操作條件(壓力，溫度，輸出)之後將粗C4部份與氫進料。

經過反應器之輸出，以第一次進料至反應器之液態煙每小時，及新鮮進料之溫度以預熱器設為60 °C。調整回流比例使得反應器之溫度增加為20 °C 至50 °C。在各情形設定之回流比例示於以下。壓力為15±1巴，而且使加入之氫對存在於粗C4部份之丁二烯之莫耳比例為1.00至1.02。

比較例5：使用比較性催化劑1之氫化

回流比例為8.2且粗C4部份與氫化產物之組合物：

| | C4部份 | 產物 |
|--------------|------|------|
| 丁二烯+丁烯炔[重量%] | 43.7 | 1.1 |
| 1-丁烯[重量%] | 14.3 | 36.3 |
| 反-2-丁烯[重量%] | 4.5 | 20.3 |
| 順-2-丁烯[重量%] | 3.3 | 7.3 |
| 異丁烯[重量%] | 23.7 | 23.8 |
| 異丁烷[重量%] | 3.0 | 3.0 |
| 正丁烷[重量%] | 7.2 | 7.8 |
| C5 煙[重量%] | 0.3 | 0.4 |



五、發明說明 (25)

比較例6：使用比較性催化劑2之氫化

回流比例為11且粗C4部份與氫化產物之組合物：

| | C4部份 | 產物 |
|--------------|------|------|
| 丁二烯+丁烯炔[重量%] | 43.2 | 1.3 |
| 1-丁烯[重量%] | 14.4 | 38.4 |
| 反-2-丁烯[重量%] | 4.4 | 19.0 |
| 順-2-丁烯[重量%] | 3.0 | 5.7 |
| 異丁烯[重量%] | 23.9 | 23.8 |
| 異丁烷[重量%] | 3.0 | 3.1 |
| 正丁烷[重量%] | 8.0 | 8.6 |
| C5烴[重量%] | 0.1 | 0.1 |

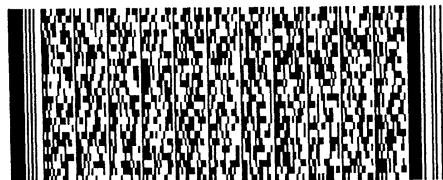
比較例7：使用比較性催化劑3之氫化

回流比例為8.2且粗C4部份與氫化產物之組合物：

| | C4部份 | 產物 |
|--------------|------|------|
| 丁二烯+丁烯炔[重量%] | 43.7 | 1.5 |
| 1-丁烯[重量%] | 14.3 | 38.4 |
| 反-2-丁烯[重量%] | 4.5 | 19.7 |
| 順-2-丁烯[重量%] | 3.3 | 6.1 |
| 異丁烯[重量%] | 23.6 | 23.6 |
| 異丁烷[重量%] | 2.9 | 2.9 |
| 正丁烷[重量%] | 7.2 | 7.4 |
| C5烴[重量%] | 0.5 | 0.4 |

實例8：使用催化劑4之氫化

回流比例為8.2且粗C4部份與氫化產物之組合物：



五、發明說明 (26)

| | C4 部份 | 產物 |
|--------------|-------|------|
| 丁二烯+丁烯炔[重量%] | 46.3 | 1.5 |
| 1-丁烯[重量%] | 15.3 | 41.6 |
| 反-2-丁烯[重量%] | 5.1 | 20.4 |
| 順-2-丁烯[重量%] | 3.8 | 6.6 |
| 異丁烯[重量%] | 23.9 | 23.9 |
| 異丁烷[重量%] | 1.0 | 1.0 |
| 正丁烷[重量%] | 4.4 | 4.5 |
| C5 細[重量%] | 0.2 | 0.5 |

比較例與實例1-8之討論

在氫化實驗中得到之轉化與選擇性具有以下之值，莫耳%：

| | C | S _{TB} | S _{IB} |
|----------|------|-----------------|-----------------|
| 比較性催化劑 1 | 97.5 | 98.6 | 51.6 |
| 比較性催化劑 2 | 97.0 | 98.6 | 57.3 |
| 比較性催化劑 3 | 96.6 | 99.5 | 57.1 |
| 催化劑 4 | 96.8 | 99.8 | 58.7 |

比較性催化劑1產生不令人滿意之總丁烯選擇性及目前最低且完全不令人滿意之1-丁烯選擇性。比較性催化劑2類似地產生不令人滿意之總丁烯選擇性及最低之轉化，但是非常高之1-丁烯選擇性，雖然不令人滿意。比較性催化劑3產生實質上非常改良之總丁烯選擇性與相同之1-丁烯選擇性，及最低之轉化。新穎催化劑4產生更為改良之總丁烯選擇性及對可比擬之轉化為實質上改良之1-丁烯選擇



五、發明說明 (27)

性。使用新穎催化劑將成為正丁烷之不欲過度氫化抑制至最大程度，而且以最佳之產率得到所需產生1-丁烯。

比較例與實例9至14：用於得自蒸汽裂解器之C4流在丁二烯萃取後之液相氫化之催化劑及方法(方法D，低丁二烯C4流)

實例9：比較性催化劑5之製備

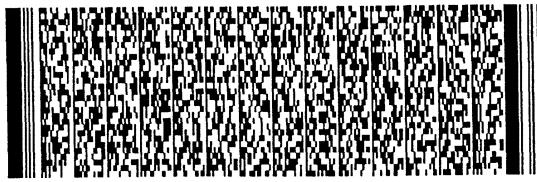
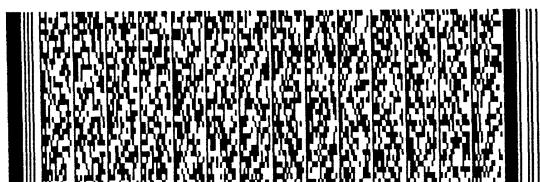
將得自EP-A 653243專利之實例1加工，但是鈀含量為0.3重量%。催化劑具有380克/公升之體密度。

催化劑具有以下之X-射線繞射圖樣(僅顯示 $I/I_0 \geq 5\%$ 之線)：

| 晶格平面間隔 d [10^{-10}m] | 相對強度 I/I_0 |
|------------------------------------|--------------|
| 2.64 | 0.43 |
| 2.42 | 0.56 |
| 2.29 | 0.50 |
| 1.97 | 0.67 |
| 1.52 | 0.34 |
| 1.40 | 1 |

實例10：比較性催化劑6之製備

藉早期濕化法以 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 與 AgNO_3 於硝酸之溶液($\text{pH}=0.2$)浸漬商業可得之 Al_2O_3 撐體(得自Rhone-Poulenc公司之Spheralite 508F)。然後，浸漬之撐體在 120°C 乾燥12小時及在 330°C 煅燒6小時。所製備催化劑之鈀含量為0.2重量%，其銀含量為0.1重量%，及其體密度為640克/公升。



五、發明說明 (28)

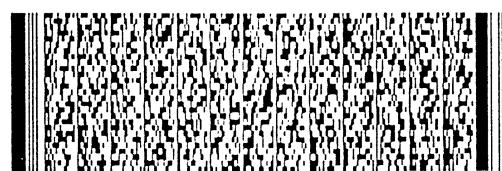
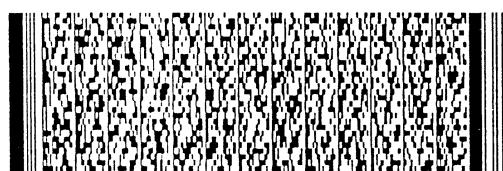
比較性催化劑 3大概相當於 DE-A 31 19 850專利揭示之催化劑。

催化劑具有以下之 X-射線繞射圖樣 (僅顯示 $I/I_0 \geq 5\%$ 之線) :

| 晶格平面間隔 d [10^{-10} m] | 相對強度 I/I_0 |
|-----------------------------|--------------|
| 4.50 | 0.06 |
| 2.74 | 0.23 |
| 2.43 | 0.37 |
| 2.28 | 0.35 |
| 1.99 | 0.64 |
| 1.95 | 0.42 |
| 1.79 | 0.11 |
| 1.52 | 0.24 |
| 1.40 | 0.76 |
| 1.39 | 1 |

實例 11(依照本發明):催化劑 7之製備

在混合器中，纖維狀氧化鋁 (Versal[®] 250，其得自 Amsterdam 之 Euro Support 公司) 以水濕潤，在邊緣研磨器中完全加工直到物質易於模塑，然後擠製而產生 3 毫米擠製物。然後，擠製物在 120°C 乾燥 2 小時及在 1000°C 煅燒 2 小時。擠製物然後藉早期濕化法以 Pd(NO₃)₂ 與 AgNO₃ 於硝酸之溶液 (pH = 0.5) 浸漬。然後，浸漬之撐體然後在 120°C 乾燥 12 小時及在 330°C 煅燒 6 小時。所製備催化劑之鈀含量為 0.2 重量 %，其銀含量為 0.1 重量 %，及其體密度為 620 克 / 公升。

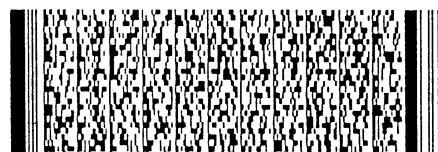


五、發明說明 (29)

催化劑具有以下之 X-射線繞射圖樣 (僅顯示 $I/I_0 \geq 5\%$ 之線) :

| 晶格平面間隔 d [10^{-10} m] | 相對強度 I/I_0 |
|-------------------------------|--------------|
| 5.47 | 0.05 |
| 4.54 | 0.10 |
| 3.48 | 0.27 |
| 2.85 | 0.38 |
| 2.73 | 0.68 |
| 2.55 | 0.62 |
| 2.44 | 0.47 |
| 2.38 | 0.39 |
| 2.31 | 0.39 |
| 2.26 | 0.35 |
| 2.09 | 0.62 |
| 2.02 | 0.48 |
| 1.91 | 0.33 |
| 1.80 | 0.15 |
| 1.74 | 0.33 |
| 1.60 | 0.56 |
| 1.54 | 0.28 |
| 1.51 | 0.20 |
| 1.49 | 0.23 |
| 1.45 | 0.32 |
| 1.40 | 0.71 |
| 1.39 | 1 |
| 1.38 | 0.49 |

進行得自蒸汽裂解器之粗 C4 部份之液相氫化之實驗。
實驗以如實例 5 至 8 之實驗之相同方式，在實例 5 之前所



五、發明說明 (30)

述，而且用於粗 C₄部份之液相氫化之實驗之實驗廠進行，除了使用習知萃取無丁二烯之 C₄流（精製產物 I）取代粗 C₄部份，其空間速度為 15 立方米 / 立方米每小時及壓力為 12 巴（除了在實例 14:9 巴），而且氫對不同丁二烯之比例敘述於個別之實例中。此比例設定為使得在其他反應條件下生成 99.8% 之丁二烯轉化，其對應 10 ppm 之殘餘丁二烯含量。在所有之情形使回流比例為 1.0；其在所有之實驗實質上低於實例 5 至 8，因為產生實質上較少之氫化熱。

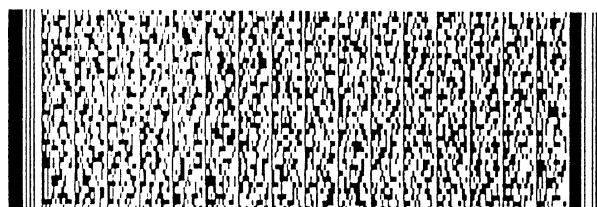
比較例 12: 使用比較性催化劑 5 之氫化

在精製產物 I 中之氫對丁二烯之莫耳比例為 5.2，而且精製產物 I 與氫化產物之組合物為：

| | 精製產物 I | 產物 |
|-----------------------|--------|-------|
| 丁二烯+丁烯炔[重量%] | 0.53 | 0.001 |
| 1-丁烯[重量%] | 27.0 | 11.0 |
| 反-2-丁烯[重量%] | 10.0 | 18.7 |
| 順-2-丁烯[重量%] | 5.2 | 11.2 |
| 異丁烯[重量%] | 42.8 | 42.6 |
| 異丁烷[重量%] | 3.1 | 3.0 |
| 正丁烷[重量%] | 11.0 | 13.2 |
| C ₅ 經[重量%] | 0.4 | 0.3 |

比較例 13: 使用比較性催化劑 6 之氫化

在精製產物 I 中之氫對丁二烯之莫耳比例為 2.9，而且精製產物 I 與氫化產物之組合物為：



案號 88114627

91年7月26日

修正
稿充修正頁

五、發明說明 (31)

| | C4 部份 | 產物 |
|--------------|-------|-------|
| 丁二烯+丁烯炔[重量%] | 0.43 | 0.001 |
| 1-丁烯[重量%] | 25.1 | 20.8 |
| 反-2-丁烯[重量%] | 7.8 | 10.2 |
| 順-2-丁烯[重量%] | 5.4 | 7.2 |
| 異丁烯[重量%] | 42.3 | 42.2 |
| 異丁烷[重量%] | 4.8 | 4.6 |
| 正丁烷[重量%] | 14.0 | 14.8 |
| C5 煙[重量%] | 0.2 | 0.2 |

實例14：使用催化劑7之氫化

在精製產物I中之氫對丁二烯之莫耳比例為1.4，而且精製產物I與氫化產物之組合物為：

| | C4 部份 | 產物 |
|--------------|-------|-------|
| 丁二烯+丁烯炔[重量%] | 0.55 | 0.001 |
| 1-丁烯[重量%] | 23.9 | 23.4 |
| 反-2-丁烯[重量%] | 8.1 | 8.7 |
| 順-2-丁烯[重量%] | 5.7 | 6.0 |
| 異丁烯[重量%] | 43.6 | 43.7 |
| 異丁烷[重量%] | 4.5 | 4.4 |
| 正丁烷[重量%] | 13.5 | 13.6 |
| C5 煙[重量%] | 0.15 | 0.2 |

比較例與實例9-14之討論

在氫化實驗中得到之轉化，總丁烯選擇性與1-丁烯保留



五、發明說明 (32)

率之值，莫耳%，及正丁烷之增加 I_{nB} ，重量%，其為過度氫化之測量，具有以下之值：

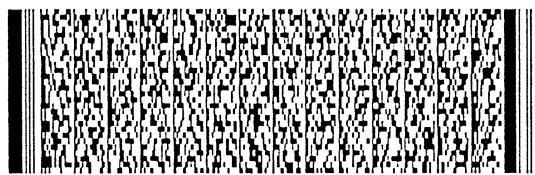
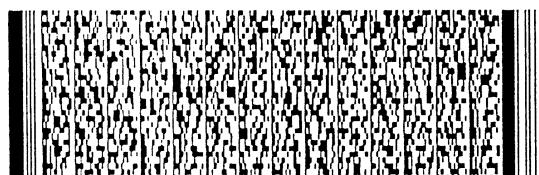
| | C | S_{TB} | S_{IB} | I_{nB} |
|----------|------|----------|----------|----------|
| 比較性催化劑 5 | 99.8 | -310 | 40.6 | 2.2 |
| 比較性催化劑 6 | 99.8 | -91 | 82.8 | 0.8 |
| 催化劑 7 | 99.8 | 76 | 98.0 | 0.1 |

比較性催化劑 5具有相當低之 1-丁烯保留率及 2.2 重量% 之相當高之成為正丁烷之過度氫化。比較性催化劑 6 在相同之轉化具有實質上較高但不令人滿意之 1-丁烯保留率及實質上降低但不令人滿意之過度氫化。另一方面，新穎催化劑 7 具有良好之選擇性及低程度之過度氫化。

實例 15：藉選擇性二階段液相氫化自粗 C4 部份去除丁二烯之方法（方法 D，富丁二烯 C4 流）

粗 C4 部份在實例 5 之前所述之實驗廠且以所述之方式進行，但是使用催化劑 4，以 9.0 立方米 / 立方米每小時之空間速度及 8.2 之回流比例，而且在 60°C 與 15 巴及使用 100 之氫對含於粗 C4 流之丁二烯之莫耳比例。產物然後在無再循環而異於第一個之另一個廠以相同方式氫化，但是使用催化劑 7，以 15 立方米 / 立方米每小時之空間速度，在 60°C 與 9 巴及使用 1.4 之氫對含於第一階段產物之丁二烯之莫耳比例。

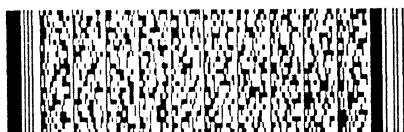
粗 C4 部份與產物之組合物為：



五、發明說明 (33)

| [重量%] | C4 部份 | 第一階段 | 第二階段 |
|------------|-------|------|-------|
| 丁二烯+丁烯炔+丁炔 | 46.3 | 0.48 | 0.001 |
| 1-丁烯 | 15.3 | 39.5 | 38.7 |
| 反-2-丁烯 | 5.1 | 22.4 | 23.0 |
| 順-2-丁烯 | 3.8 | 7.7 | 8.3 |
| 異丁烯 | 23.9 | 23.9 | 23.9 |
| 異丁烷 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 正丁烷 | 4.4 | 4.7 | 4.8 |
| C5 烴 | 0.2 | 0.3 | 0.3 |

在兩個階段，99.8%之轉化 C，99.1%之選擇性 S_{1B} ，及
50.5%之選擇性 S_{1B} ，及 0.4%之正丁烷形成 I_{nB} 。



509671

案號 88114627

91年1月26日

修正

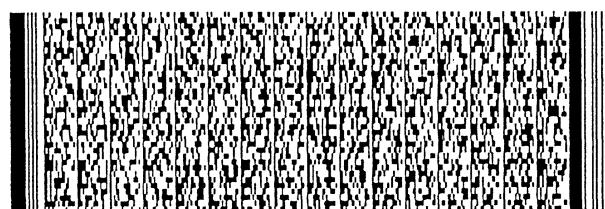
圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：選擇性氫化烴流中不飽和化合物之催化劑及方法)

以一種催化劑將烴流中不飽和化合物催化，其在未使用狀態，在X-射線繞射圖樣下顯示對應以下之晶格平面間隔之反射 [in 10^{-10} m]: 4.52, 2.85, 2.73, 2.44, 2.31, 2.26, 2.02, 1.91, 1.80, 1.54, 1.51, 1.49, 1.45與1.39，並且具有特定之相對強度。

英文發明摘要 (發明之名稱：CATALYST AND PROCESSES FOR THE SELECTIVE HYDROGENATION OF UNSATURATED COMPOUNDS IN HYDROCARBON STREAMS)

Unsaturated compounds in hydrocarbon streams are hydrogenated over a catalyst which, in the unused state, shows reflections which correspond to the following lattice plane spacings in the X-ray diffraction pattern [in 10^{-10} m]: 4.52, 2.85, 2.73, 2.44, 2.31, 2.26, 2.02, 1.91, 1.80, 1.54, 1.51, 1.49, 1.45 and 1.39 and have specific relative intensities.



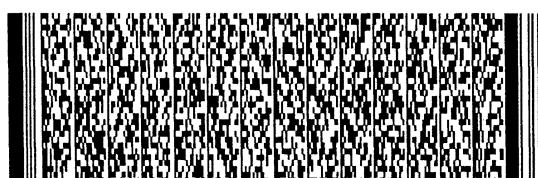
六、申請專利範圍

1. 一種催化劑，其包含至少一種具有氫化活性之金屬在鋁氧載體上，而且在未使用狀態下，顯示對應以下晶格平面間隔之X-射線繞射圖樣之反射：

| 晶格平面間隔 d [10^{-10} m] | 相對強度 I/I ₀ |
|-----------------------------|-----------------------|
| 4.52 | 0.05 至 0.1 |
| 2.85 | 0.35 至 0.45 |
| 2.73 | 0.65 至 0.8 |
| 2.44 | 0.45 至 0.55 |
| 2.31 | 0.35 至 0.45 |
| 2.26 | 0.35 至 0.45 |
| 2.02 | 0.45 至 0.6 |
| 1.91 | 0.3 至 0.4 |
| 1.80 | 0.1 至 0.25 |
| 1.54 | 0.25 至 0.35 |
| 1.51 | 0 至 0.35 |
| 1.49 | 0.2 至 0.3 |
| 1.45 | 0.25 至 0.35 |
| 1.39 | 1 |

2. 根據申請專利範圍第1項之催化劑，其在未使用狀態下，在X-射線繞射圖樣顯示至少一個額外之反射，其對應以下之晶格平面間隔之一 [10^{-10} m]：3.48, 2.55, 2.38, 2.09, 1.78, 1.74, 1.62, 1.60, 1.57, 1.42, 1.40與1.37。

3. 根據申請專利範圍第1或2項之催化劑，具有氫化活性



六、申請專利範圍

之金屬為元素週期表第8，9或10族金屬。

4. 根據申請專利範圍第1或2項之催化劑，具有氫化活性之金屬為鉑及/或鈀。

5. 根據申請專利範圍第4項之催化劑，具有氫化活性之金屬為鈀，而且基於催化劑之總重量係包含至少0.05重量%及不超過2重量%之量。

6. 根據申請專利範圍第1或2項之催化劑，除了具有氫化活性之金屬，催化劑包含至少一種元素週期表第11族金屬。

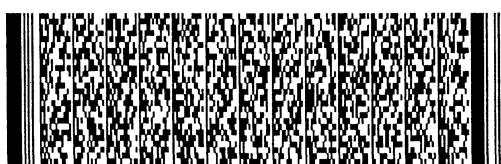
7. 根據申請專利範圍第6項之催化劑，元素週期表第11族金屬為銅及/或銀。

8. 根據申請專利範圍第7項之催化劑，元素週期表第11族金屬為銀，而且基於催化劑之總重量係包含至少0.01重量%及不超過1重量%之量。

9. 一種製備根據申請專利範圍第1或2項之催化劑之方法，其藉由以水、稀酸或稀鹼處理含鋁原料，成型以產生模具，乾燥模具，煅燒乾燥之模具，以含被沉積金屬之溶液浸漬煅燒之模具，乾燥浸漬之模具，及藉由將浸漬與乾燥模具煅燒而完成催化劑，其中乾燥模具在高於900°C及低於1100°C下煅燒。

10. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中乾燥模具係煅燒至少0.5小時及不超過5小時之時間。

11. 根據申請專利範圍第1或2項之催化劑，其係用於不飽和化合物之氫化作用。



六、申請專利範圍

12. 根據申請專利範圍第1或2項之催化劑，其係用於炔屬烴成為烷二烯之選擇性氫化，炔屬烴、炔烯烴與烷二烯成為烯屬烴之選擇性氫化，苯基炔屬烴成為苯基烯屬烴及/或苯基烷屬烴之選擇性氫化及/或苯基烯屬烴成為苯基烷屬烴之選擇性氫化。

13. 一種選擇性氫化煙流中不飽和化合物之方法，其係在液或氣相中，在0 °C至180 °C及2至50巴下，其中選擇性氫化在一或多個反應階段進行，而且根據申請專利範圍第1或2項之催化劑係用於至少一個反應階段。

14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中在C2流中之乙炔蒸汽選擇性地氫化成為乙烯。

15. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中在C3流中之丙炔及/或丙二烯選擇性地氫化成為丙烯。

16. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中在C4流中之1-丁炔，2-丁炔，1,2-丁二烯及/或乙烯基乙炔選擇性地氫化成為1,3-丁二烯，1-丁烯，順-2-丁烯及/或反-2-丁烯。

17. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中在C4流中之1-丁炔，2-丁炔，1,2-丁二烯，1,3-丁二烯及/或乙烯基乙炔選擇性地氫化成為1-丁烯，順-2-丁烯及/或反-2-丁烯。

18. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中在C5+流中之不飽和化合物及/或芳族化合物之不飽和取代基選擇性地氫化成為較高度飽和化合物及/或具有較高度飽和取代基



案號 88114627

91年7月26日

修正

六、申請專利範圍
之芳族化合物。

