

申請日期	89 12 7
案 號	89120068
類 別	B01J 23/56, C01C 5/08, 5/02

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	用於炔類及二烯類之選擇性氫化作用之經承載觸媒
	英 文	SUPPORTED CATALYST FOR THE SELECTIVE HYDROGENATION OF ALKYNES AND DIENES
二、發明人 創作	姓 名	1. 安德亞 佛瑞哲 2. 麥克 海斯 3. 安德亞斯 安斯曼 4. 伊克哈德 史瓦柏
	國 籍	1.-4. 均德國
三、申請人	住、居所	1. 德國李姆柏格哈佛市凡-丹尼斯街10A號 2. 德國沃姆斯市文比街10號 3. 德國威斯拉市伊姆克菲爾街6號 4. 德國納斯泰特市柏瓦斯坦街4號
	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國來恩河勞域沙芬市
	代 表 人 姓 名	1. 安德瑞斯·拜伯拜奇 2. 維拉·史塔克

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權

德國 1999年12月08日 19959064.8 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

## 五、發明說明( 1 )

本發明係關於催化作用。更特定言之，本發明係關於一種新穎的氫化觸媒，其能夠選擇性地氫化藉裂解法而得到之烯烴化合物中之不飽和度更高的烴，如：乙炔和二烯。本發明另係關於用以製備這樣的觸媒的方法及藉這樣的觸媒之助而選擇性地將烯烴混合物中的炔類和二烯類加以氫化的方法。

工業上的裂解程序(如：蒸汽裂解或藉FCC的催化性裂解)中常製得烯烴。特定的礦油餾出物加熱至約900°C，其中有來自烷類的烯烴形式存在。之後藉蒸餾分離所得粗製混合物，分離出C<sub>2</sub>至C<sub>5</sub><sup>+</sup>烯烴餾份。之後，所得烯烴用於進一步加工。但在裂解條件下，也會形成炔類(乙炔)和二烯形式，其量視所選用的程序和實驗條件而定。但是，這些炔類和二烯常會在進一步加工和儲存時造成問題。這有一方面是因為會低聚合和聚合。因此，常必須自進一步加工而得的產物中移除進一步加工期間內形成的產物。另一方面，炔類和二烯極易形成錯合物。在烯烴用於進一步加工步驟的催化程序中時特別是如此。炔類或二烯之後可能會與觸媒反應及使其鈍化或改變其活性，不希望見到這樣的情況。

例如，含乙烯、乙炔的此C<sub>2</sub>餾份以非所欲副產物形式存在。大量乙烯進一步催化加工得到聚乙烯。用於聚合反應的乙烯之乙炔含量通常低於約1 ppm。於C<sub>3</sub>流的情況中亦然，其除了丙烯以外，亦含有丙二烯和丙炔。同樣地，丙烯在進行與乙烯類似之進一步催化加工時會形成聚丙烯。

## 五、發明說明 ( 2 )

可用於聚合反應的丙烯中的丙二烯和丙炔含量通常低於約 10 ppm。

同樣地，裂解法的其他餾份中也有不欲用於進一步加工的產物。視在 C4 餾份乙烯基乙炔中整體構成有用鏈的情況，在萃出丁二烯之前先將雜質予以氫化。或者，丁二烯可以特定地轉化成丁烯，希望精煉此 C4 流。C5<sup>+</sup>餾份中含有環狀戊烯和戊二烯，其應可轉化成不會造成問題的產物，得到直鏈 C5 構築團塊和不飽和 C5<sup>+</sup>組份。

用以移除副產物的方法是這些炔類和二烯的選擇性氫化反應。雜質在進一步加工中轉化成不會造成問題的組份，或者以轉化成烴餾份所欲產物為佳。主要問題在於，一方面，所用觸媒活性須足以將副產物予以完全氫化，事實上，相對於烯烴，副產物存在量相當少，並因此使得雜質降至進一步加工的容忍範圍內。一些情況中，雜質量必須達到低於 1 ppm(如：聚乙烯的情況)，顯然選擇性氫化反應所用觸媒的活性必須要非常高。

另一方面，這樣的觸媒的選擇率必須要非常高或者，換言之，與欲進一步加工之烯烴相關的比活性低，使得烯烴不會被氫化或者即使氫化成相關烷的氫化程度也非常低，目前沒有這樣的觸媒可供利用。

此外，選擇性氫化反應中所用觸媒也必須具有不會催化炔類和二烯之低聚反應的性質。事實上，此反應形成油狀殘渣，其累積於觸媒表面上。此使得觸媒被鈍化，視形成的副產物量而定地，有時即使僅不到一個月就會發生這樣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( 3 )

的情況。

根據以前技術所述的方法，選擇性氫化反應通常使用固定於載體上並包含常用於氫化反應之金屬的觸媒(主要是週期表第10族(即，Ni、Pd和Pt)的非均相觸媒)進行。大部分情況使用Pd。

所用載體通常是多孔無機氧化物，如：二氧化矽、鋁矽酸鹽、二氧化鈦、二氧化鋯、鋁酸鋅、鈦酸鋅、尖晶石和/或這樣的載體之混合物；但通常使用氧化鋁或二氧化矽。此外，可以有促進劑或其他添加物存在。用於煙流中之不飽和化合物之選擇性氫化反應的方法包含藉涓流(trickle)床或液相步驟進行之液相氫化反應或混合的氣/液相氫化反應及純氣相氫化反應形式。

欲達到所欲選擇性，修飾該觸媒。一般知道：在前述金屬的例子中，在氫化反應期間內添加CO，常能夠提高選擇性。但是，因為CO具有毒性，所以此須要特殊安全裝置。此外，此得到含CO的產物，用於一些進一步用途時，必須先加以純化以移除CO。

以前的技術中，有許多參考文獻描述將經負載的鈀觸媒用於煙流中之炔類和二烯之選擇性氫化反應，其藉由添加促進劑而修飾。使用氧化鋁作為載體材料的下列文獻與本發明特別有關。

EP-A-0 064 301描述一種用於乙炔之選擇性氫化反應的觸媒，其包含以Ag修飾的Pd；所用載體是 $\alpha$ -氧化鋁。Pd含量是0.01至0.025重量%，Ag存在量是Pd的2至10

## 五、發明說明( 4 )

倍。製得的觸媒中，銀分佈於所有觸媒顆粒上，90%鈀存在於300微米邊緣區內。

兩篇專利申請案EP-A-0 686 615和EP-A-0 780 155描述用於C2或C3流中之炔類之選擇性氣相氫化反應的觸媒。此觸媒是加有第11族金屬的鈀。所用載體材料是氧化鋁。至少80%的這兩種金屬存在於自觸媒顆粒尺寸至觸媒外半徑之80%半徑範圍內。鈀含量是以觸媒計之0.01至0.5重量%，第11族金屬和鈀的比例由0.05至0.4(686 615)或由0.4至3(780 155)。這兩篇專利申請案中之較佳的第11族金屬都是銀。

1998年8月28日提出申請的德國專利申請案第198 39 459.4號描述一種用於選擇性氫化反應的觸媒，其含有載於氧化鋁載體上之至少一種處於未使用狀態之氫化反應活性金屬，此金屬的X射線繞射形式顯示其平面內間隔(單位是 $10^{-10}$ 米)：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和1.39，各者具特定相對強度。較佳實施例中，氫化反應活性金屬是鉑和/或鈀，其中摻有銅和/或銀。

1998年9月3日提出申請的德國專利申請案第198 40 373.9號描述一種方法，其中，煙流中的不飽和化合物在載於氧化鋁載體上之至少一種元素週期表第10族之金屬和至少一種元素週期表第11族之金屬的觸媒上被氫化，此一或多種第10族金屬位於接近觸媒顆粒表面的邊緣層處，一或多種第11族金屬基本上均勻地分散於觸媒顆粒上，一或多種第

## 五、發明說明 ( 5 )

11族金屬與一或多種第10族金屬之重量比不超過1.95。

所有前述專利申請案大多描述使用氧化鋁作為載體。僅有少數參考文獻提出使用氧化鋁以外的載體作為選擇性氫化反應觸媒的載體。

因此，DE-A-2 156 544揭示一種用以自烯烴製備的C2餾份中之乙炔的選擇性催化性氣相氫化反應得到乙烯的方法，其使用載於二氧化矽載體上的鈀觸媒。此觸媒經鋅修飾。

但此方法的缺點在於：就目前的要求而言，低聚物形成程度過高。此外，選擇率常不足且必須添加CO。

EP-A-0 764 463描述一種選擇性氫化反應，其包含鈀，所含的鈀經週期表第1或2族金屬促進劑修飾。此處，觸媒亦用於以二氧化矽為基礎的載體上。

此處亦觀察到低聚物形成並因此而常有觸媒的投產時間降低的情況。

DE-P-31 19 850描述一種方法，其包含含丁-1-烯的C4餾份中之丁二烯之選擇性氫化反應。所用觸媒施用於比表面積由10至200平方米/克的氧化鋁或二氧化矽上，觸媒由鈀和銀之混合物或這些金屬之化合物構成。鈀含量由0.05至5重量%，銀含量由0.05至1重量%。但此文獻所述觸媒僅適用於C4流中的丁二烯之選擇性氫化反應。

1998年9月3日提出申請的德國專利申請案第198 40 372.0號描述一種觸媒，其含有0.05至1.0重量%至少一種元素週期表第10族金屬或金屬化合物和0.05至1.0重量%至少一

## 五、發明說明(6)

種元素週期表第11族金屬或金屬化合物作為活性材料，所存在之第11族金屬與第10族金屬之間之重量比是0.95至1.05，且其中含有含二氧化矽觸媒載體作為載體，此載體的BET表面積為2至400平方米/克，觸媒總孔隙體積中之至少20%源自孔徑高於100奈米者。觸媒用以自材料流中移除炔類、二烯和/或單不飽和烴。

可謂目前並無使用除了氧化鋁以外的載體材料(如：二氧化矽)且觸媒效能與使用氧化鋁作為載體材料之觸媒相同之用於炔類和二烯的選擇性氫化反應觸媒。

本發明的一個目的是要提出一種用於C2-C5<sup>+</sup>-烯烴混合物中之炔類和二烯之選擇性氫化反應的觸媒，其用於氧化鋁以外的載體上且觸媒效能與使用氧化鋁作為載體材料之觸媒相同。此外，這樣的觸媒之產製極易。較佳情況中，此觸媒比使用氧化鋁作為載體材料之觸媒來得輕。

吾等發現到：藉由用於C2-C5<sup>+</sup>-烯烴混合物中之炔類和二烯之選擇性氫化反應的觸媒可達到此目的，此觸媒含有：

- (a) 週期表第10族金屬，
- (b) 週期表第11族金屬，和
- (c) 視情況須要而使用之週期表第1或2族金屬之化合物，

這些金屬用於載體上，此載體選自二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋯、尖晶石、鋁酸鋅、鈦酸鋅或這些物質之混合物，且第11族金屬均勻分佈於觸媒顆粒截面上，第10族金屬存在於接近觸媒顆粒表面的邊緣層中。藉由以適當金屬鹽



## 五、發明說明( 7 )

之溶液浸泡，以施用第11族金屬(以於製備觸媒本身時施用為佳)而製得這樣的觸媒。

吾等發現到，另可藉由用以製備這樣的觸媒的方法達到此目的，其中，第11族金屬先均勻地施用於載體上，之後，施用第10族金屬。較佳情況中，在模製載體之前摻雜第11族金屬，以相關金屬的鹽溶液浸泡的方式施用第10族金屬。

這樣的觸媒可以有利地用於C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub><sup>+</sup>-烯烴混合物中之炔類和二烯之選擇性氫化反應。本發明中，烯烴混合物以烴流(即，裂解礦油餾出物或天然氣所得產物，其含大量烯烴)為佳。但此新方法亦可用於嫻於此技術者已知的其他程序得到之烯烴混合物中之炔類和二烯之選擇性氫化反應。

訝異地發現到：選擇性地施用第11族金屬和第10族金屬使得炔類和二烯得以進行選擇性氫化反應，這些金屬施用於氧化鋁以外的載體材料上。但是，所得觸媒效能與施用於氧化鋁載體上者相同。

本發明中之適當載體材料特別是二氧化矽，其能夠達到最佳結果。二氧化矽有著實質上重量比氧化鋁來得低的優點。整體密度低之經負載的觸媒通常比整體密度高的觸媒來得經濟。但其他載體材料亦適用於此新穎的氫化觸媒。其為，如，二氧化鈦、氧化鋯、鋁酸鋅、鈦酸鋅或該材料之混合物。

本發明中所用載體材料的BET表面積是20至400平方米/克，以100至160平方米/克為佳，孔隙體積是0.1至1.5

## 五、發明說明(8)

毫升/克，以0.7至1.2毫升/克為佳。

以新觸媒的總重計，第10族金屬的存在量是0.005至1重量%，以0.02至0.6重量%為佳。已經發現到，此族金屬(即，鎳、鈮和鉑)中，使用鈮可得最佳結果。因此以使用鈮為佳。

第10族金屬基本上聚集在接近載體表面的邊緣層中。通常，超過80(以超過90為佳，超過95更佳)重量%的金屬含於厚度不超過0.6毫米的層中且被觸媒顆粒的幾何表面所束縛。較佳情況中，此層不超過0.45毫米厚。

根據本發明之觸媒的一個重要構件是金屬促進劑，其為週期表第11族金屬，即，銅、銀或金。根據本發明地添加此金屬及使其位於氫化觸媒的特定位置使得炔類和二烯之選擇性氫化反應具有高活性和選擇性。同時，形成低聚物的潛能及使觸媒鈍化的能力降低。

以新觸媒的總重計，第11族金屬的存在量是0.005至1重量%，以0.05至0.6重量%為佳。以第10族金屬計，第11族金屬與第10族金屬之間的比值是0.01至100。較佳情況中，此比值為0.5至30，以1.5至20為佳，此時可達最佳結果。第11族金屬是銀時更佳。

根據本發明之觸媒中，可以僅有一種第11族金屬和一種第10族金屬存在。但是，也可以有二或多種第11族和第10族金屬或它們的化合物存在於觸媒中。

特別佳的情況是：根據本發明之觸媒含鈮和銀。

第11族金屬分佈於此新觸媒之觸媒顆粒的整個截面上。

## 五、發明說明( 9 )

此可藉嫻於此技術者已知的方法達成，如：利用浸泡模製載體的初步潤濕法。較佳情況中，在模製觸媒之前施用第11族金屬。此處，也可以使用嫻於此技術者知道的方法，如：

- 以第11族金屬或其化合物浸泡沉澱的載體材料，
- 使載體化合物和第11族金屬或其化合物一起沉澱，
- 載體材料與第11族金屬或其混合物以乾燥或潤濕狀態混合，
- 第11族金屬蒸鍍於載體材料上。

藉此先得到有第11族金屬均勻地分佈於載體截面上的載體。

各情況中，在施用第10族金屬之前的一個步驟中施用第11族金屬。第10族金屬也可以藉嫻於此技術者已經知道的傳統方式固定於載體上。但再次強調地，以適當相關金屬鹽之溶液浸泡的方式施用為佳。較佳施用方式是使得溶液幾乎完全被載體的孔隙所吸收(初步潤濕法)。但用於浸泡液的載體吸收力不須完全耗盡，因此，浸泡液用量低於欲浸泡的載體吸收之液體體積的100體積%，如，不及95體積%，不及90體積%，不及85體積%。溶液中的鹽濃度使得浸泡過的載體浸泡和轉變成最終觸媒之後，欲沉澱的組份以所欲濃度存在於載體上。選擇鹽類，使得它們不會留下任何會在觸媒製備或後續使用期間內造成問題的殘渣。通常使用硝酸鹽或銨鹽。

已經發現先均勻地施用第11族金屬，可以達到第10族

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( 10 )

金屬的此新穎的所欲分佈情況。

此新觸媒亦可含有其他金屬促進劑，選自週期表第1或2族金屬。以使用鈉、鉀、鈣和鋇為佳。藉關於此技術者已知的適當方法(如：浸泡)施用，並同時施用第10和11族金屬，此與所選用的施用順序無關。

施用金屬之後，於慣用溫度乾燥及鍛燒所得粗製觸媒，此可以單一步驟或分兩個步驟進行。此乾燥於50至250°C進行，以70至100°C為佳。於250至700°C鍛燒，以300至650°C為佳，也可以使用，如：旋轉管、輪帶鍛燒器或裹爐。模製物具一般形狀，如：壓出粒、球形、環或粒，藉，如：載體之造粒或壓出製得。

此新觸媒適用於幾乎所有與烯烴構成混合物之具2至5個碳原子的炔類和二烯(通常是得自裂解反應的烴流)之選擇性氫化反應。此氫化反應可於氣相和液相進行，與已知之在雜相催化情況下的氫化法類似。氫化反應可以純氣相法或氣/液相法進行。關於此技術者知道這些方法。以與已知方法類似地選擇反應參數，如：烴輸出、溫度和壓力。

氫用量是完全反應所須化學計量的0.8至5倍，以0.95至2倍為佳。

可使用此新觸媒之氫化法的例子如下

- C2流中的乙炔轉化成乙烯之選擇性氫化反應(下文中稱為方法A)
- C3流中的丙炔和/或丙二烯轉化成丙烯的選擇性氫化反應(方法B)

## 五、發明說明 ( 11 )

- C4 流中的 1-丁炔、2-丁炔、1,2-丁二烯和 / 或乙烯基乙炔轉化成 1,3-丁二烯、1-丁烯、順-和 / 或反-2-丁烯之選擇性氫化反應(方法 C)
- 富含丁二烯的 C4 流(C4 粗餾份)或丁二烯含量低的 C4 流(精餾物 I)之 C4 流中的 1-丁炔、2-丁炔、1,2-丁二烯和 / 或乙烯基乙炔轉化成 1-丁烯、順-和 / 或反-2-丁烯之選擇性氫化反應(方法 D)
- C5<sup>+</sup>流中的不飽和化合物和 / 或芳族化合物的不飽和取代基轉化成飽和度較高的化合物和 / 或取代基飽和度較高之芳族化合物之選擇性氫化反應(方法 E)。

方法 A 通常於 0 至 250°C、0.01 至 50 巴以單階段或多階段氣相程序於 C2 氣流的空間速度由 500 至 10,000 立方米 / 立方米觸媒體積·小時的條件下進行。

方法 B 通常於 0 至 180°C、0.01 至 50 巴以單階段或多階段氣相程序於 C3 氣流的空間速度由 500 至 10,000 立方米 / 立方米觸媒體積·小時的條件下進行，或者，以氣 / 液相程序於 C3 液流的空間速度由 1 至 50 立方米 / 立方米觸媒體積·小時的條件下進行。

方法 C 通常於 0 至 180°C、2 至 50 巴以氣 / 液相程序於 C4 氣流的空間速度由 1 至 50 立方米 / 立方米觸媒體積·小時的條件下進行。方法 C 可以作為，如，萃取丁二烯之前的選擇性前置乙烯乙炔氫化反應。

方法 D 通常以單階段或二階段氣 / 液相程序於 C4 液流空間速度由 0.1 至 60 (以 1 至 50 為佳) 立方米 / 立方米觸媒體積

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( 12.)

積·小時的條件下進行，此處的反應器入口溫度由20至90°C，以20至70°C為佳，壓力是5至50巴，以10至30巴為佳。例如，此方法以二階段進行，丁二烯含量(其為來自蒸汽裂解器的典型C4流)是以總流體計之20至80重量%，於第一個階段降至0.1至20重量%，於第二個階段降至所欲殘量(由幾ppm至約1重量%)。也可以總反應於超過兩個反應器(如：三或四個反應器)進行。各個反應器階段可以部分循環烴流的方式操作，迴餾比通常是0至30。實施方法D時，異丁烯基本上維持不變，且可藉已知方法在實施方法D之前或之後，自C4流中分離異丁烯。方法D可用來作為，如：C4流之丁二烯氫化反應(如果丁二烯並非所欲產物)或者作為萃出C4流中的丁二烯之後的選擇性尾餾乙烯基乙炔氫化反應。

方法E以氣/液相法實施為佳，C5+液流的空間速度由0.5至30立方米/立方米觸媒體積·小時，溫度是0至180°C，壓力是2至50巴。方法E可以作為，如：熱解汽油之選擇性氫化反應，重整流中的烯烴或煤焦爐凝結物之選擇性氫化反應和作為苯乙烯轉化成乙基苯的氫化反應。

藉由添加第11族金屬，載體於新觸媒中調整條件，使得氫化反應期間內形成的低聚物量比使用其他使用相同載體之氫化觸媒時來得少。藉此實質上提高觸媒的投產時間。

此外，不必添加CO作為控制選擇性的物劑。新觸媒中，使用第10族的氫化反應活性金屬，即使有大量過量的第11族金屬促進劑存在，也不會損及於氫化反應期間內之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( 13 )

活性。

以下列實例說明本發明。

### 實例1(新觸媒A)

製得壓出粒形式的二氧化矽載體(4毫米壓出粒，BET表面積由120至140平方米/克，孔隙體積由0.8至0.95毫升/克)，使得在邊緣研磨步驟期間內，硝酸銀形式的銀以相對於SiO<sub>2</sub>用量之0.05重量%的量加至邊緣研磨材料中。壓出之後得到4毫米壓出粒，鍛燒此載體並之後以相對於載體材料用量之0.025重量%的硝酸鈾鹽形式的鈾於室溫浸泡。所用溶液體積相當於載體吸水性的90%。觸媒於80°C乾燥，之後於500°C鍛燒。

### 實例2(新觸媒B)

製得壓出粒形式的二氧化矽載體(4毫米壓出粒，BET表面積由120至140平方米/克，孔隙體積由0.8至0.95毫升/克)，使得在邊緣研磨步驟期間內，硝酸銀形式的銀以相對於SiO<sub>2</sub>用量之0.2重量%的量加至邊緣研磨材料中。壓出之後得到4毫米壓出粒，鍛燒此載體並之後以相對於載體材料用量之0.06重量%的硝酸鈾鹽形式的鈾於室溫浸泡。所用溶液體積相當於載體吸水性的90%。觸媒於80°C乾燥，之後於500°C鍛燒。

### 比較例1(比較用觸媒C)

氧化鋁載體以BET表面積8平方米/克的壓出粒形式以相對於所用載體材料之0.045重量%硝酸銀形式的銀和相對於所用載體材料之0.025重量%硝酸鈾形式的鈾之含硝酸水溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( 14 )

液於室溫浸泡(整體 Ag/Pd 比 = 6.7 : 1)。所用溶液體積相當於載體吸水性的 90%。載體於 80°C 乾燥，之後於 400°C 鍛燒，藉此製得比較用觸媒。

### 比較例 2 (比較用觸媒 D)

類似於申請案 DE 2156544 的實例 8，製得另一比較用觸媒，此觸媒有 0.025 鈀和 0.01% 鋅載於 4 毫米壓出粒形式的矽膠載體上。

### 實例 3

#### 觸媒 A 至 D 的效能

在含約 1% 炔類的 C<sub>2</sub> 流中的乙炔於 20 巴之選擇性氫化反應中測試觸媒 A 至 D，此時，載量是 3000 升/小時，相對於化學計量，有 80% H<sub>2</sub> 過量。測定並比較活性(依反應溫度測定)、反應安定性(依反應的鈍化速率測定)和選擇性(依低聚物形式傾向測定)。附表 1 列出觸媒 A 至 D 的試驗結果。

附表 1

觸媒	A	B	C	D
整體密度	470	470	1100	470
鈀[重量%]	0.025	0.06	0.025	0.025
Ag/Pd 比	2	3.3	1.8	—
為使效能穩定而添加 CO	不需要	不需要	不需要	需要
反應溫度[°C]	65	50	45	65
反應鈍化速率[% / 小時]	-0.048	-0.002	-0.001	-0.159
低聚物形成[克 / 升]	0.024	0.012	0.014	0.051

所得結果顯示在載體中添加銀能夠改善所有性質(A 和 B

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線



## 五、發明說明 ( 15 )

相較於D)。此外，顯然在載體中添加銀就不須藉添加CO來提高選擇率(A和B相較於D)及Ag/Pd比值較高比較不會形成焦炭且鈍化速率較低(A相較於D)。此外，提高鈀量可以實質上提高活性(A相較於B和D)。

相較於觸媒C，觸媒A和特別是觸媒B實質上較輕，因此就操作者而言較為經濟且相較於以前的技術(觸媒C)，其效能極佳。

### 實例4

藉下列方法和附表2所列的各製備參數之變化，得到新穎的觸媒E至U。

藉由使二氧化矽因添加硫酸而於pH 6自含氫的鈉水玻璃溶液中沉澱、濾出水相中的該二氧化矽，以水清洗以去除其導電性及噴灑以得到粉末(整體密度依產製變數而定，是350至450克/升，水含量約25%)的方式，製得4毫米壓出粒形式之摻有銀的SiO<sub>2</sub>載體。以水捏和所得之噴霧乾燥的粉末(即，以邊緣研磨機處理)及添加定義量(以所用固體材料計)之硝酸銀水溶液形式的銀達一小時，以得可壓出材料。此在邊緣研磨機中處理的材料模製成4毫米壓出粒。此壓出粒於120°C乾燥並於定義溫度鍛燒。得到BET表面積由110至160平方米/克、整體密度由440至480克/升的產物。確實表面積值和整體密度值列於附表2。

此觸媒材料之後以定義量(以所用載體材料為基礎)硝酸鈀水溶液形式的鈀於室溫攪拌浸泡。所用溶液體積相當於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

## 五、發明說明 ( 16 )

載體吸水性的95%。所得材料於定義溫度於有空氣流通時攪拌乾燥，之後於定義溫度攪拌鍛燒1小時。確實製備參數示於附表2。

### 觸媒E至U的效能試驗

觸媒E至U於1巴試驗。GHSV是3000升/小時。流體由在乙烯中的1體積%乙炔構成，並添加1.8當量(相對於所用 $C_2H_2$ ) $H_2$ 。轉化90%乙炔所須溫度和所得選擇率值列於附表2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 ( 17 )

附表 2

觸媒	E	F	G	H	I	J	K	L	N1	N	O	P	Q	R	S	T	U
觸媒 重量[%]	0.025	0.025	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.04	0.065	0.025
水 重量[%]	0.15	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
A <sub>2</sub> /Pd 比	6	8	3.33	5	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	5	3.1	8
載體性質																	
煅燒溫度 [°C]	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850
整體密度 [克/升]	470	430	430	400	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470
表面積 [平方米/克]	144	124	124	112	140	140	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159
吸水量 [毫升/克]	1.06	0.98	0.98	0.82	0.89	0.89	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.86
觸媒乾燥條件																	
溫度 [°C]	80	80	80	200	200	200	100	200	300	200	200	200	200	200	200	200	200
時間 [小時]	2	2	2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
乾燥之前的水氣 停留時間 [小時]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	188	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
觸媒煅燒條件																	
溫度 [°C]	360	500	500	500	500	500	500	500	500	300	350	400	450	500	500	500	500
效能試驗																	
90%轉化之 溫度 [°C]	119	104	73	81	64	54	61	63	57	81	69	62	67	63	71	68	103
90%轉化之 擇率 [%]	63	40	19	41	28	38	42	27	31	40	38	18	35	26	15	6	49

四、中文發明摘要 (發明之名稱：用於炔類及二烯類之選擇性氫化作用之經承載觸媒。)

描述一種用於 C2-C5<sup>+</sup> 烯烴混合物中之炔類和二烯之選擇性氫化反應的觸媒。

這些觸媒含有

- (a) 週期表第 10 族金屬，
- (b) 週期表第 11 族金屬，和
- (c) 視情況須要而使用之週期表第 1 或 2 族金屬之化合物，

這些金屬用於載體上，此載體選自二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋯、尖晶石、鋁酸鋅、鈦酸鋅或這些物質之混合物，且第 11 族金屬均勻分佈於觸媒顆粒截面上，第 10 族金屬存在於接近觸媒顆粒表面的邊緣層中。藉由以適當金屬鹽之溶液浸泡，以施用第 11 族金屬 (以於製備觸媒本身時施用為佳) 而製得這樣的觸媒。

文發明摘要 (發明之名稱： SUPPORTED CATALYST FOR THE SELECTIVE HYDROGENATION OF ALKYNES AND DIENES )

A catalyst for the selective hydrogenation of alkynes and dienes in C2-C5<sup>+</sup>-olefin mixtures is described.

These catalysts contain

- (a) a metal of the tenth group of the Periodic Table,
- (b) a metal of the eleventh group of the Periodic Table and
- (c) if required, a compound of a metal of the first or second group of the Periodic Table,

these metals being applied to a support which is selected from the group consisting of silica, titanium dioxide, zirconium oxides, spinels, zinc aluminates, zinc titanates or mixtures of these substances, and the metal of the eleventh group being distributed homogeneously over the cross section of the catalyst particle and the metal of the tenth group being present in the edge layer close to the surface of the catalyst particle. Such a

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱: )

英文發明摘要 (發明之名稱: )

catalyst is prepared by applying the metal of the eleventh group, preferably during the preparation of the support itself, by impregnation with a solution of a suitable metal salt.

## 六、申請專利範圍

1. 一種用於 C2-C5<sup>+</sup> 烯烴混合物中之炔類和二烯之選擇性氫化反應之觸媒，此觸媒含有
  - (a) Pd，其存在量為總量計之 0.005 至 1 重量%；
  - (b) Ag，其存在量為總量計之 0.005 至 1 重量%；
  - (c) 視情況須要而使用之週期表第 1 或 2 族金屬之化合物，  
這些金屬用於二氧化矽之載體上，且 Ag 均勻分佈於觸媒顆粒截面上，Pd 存在於接近觸媒顆粒表面的邊緣層中。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中 Pd 的存在量是以總量計之 0.02 至 0.6 重量%。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之觸媒，其中 Ag 與 Pd 的比值是 0.01 至 100。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之觸媒，其中 Ag 的存在量是以總量計之 0.05 至 0.6 重量% 且 Ag 與 Pd 的比值是 0.5 至 30。
5. 根據申請專利範圍第 4 項之觸媒，其中 Ag 與 Pd 的比值是 1.5 至 20。
6. 一種用以製備根據申請專利範圍第 1 或 2 項之觸媒之方法，其中在模製載體之前，先將 Ag 施用於載體上，其施用方式使其均勻分佈，之後施用 Pd。
7. 根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中 Ag 係藉由在邊緣研磨步驟期間內捏入載體材料中而施用。
8. 一種用於 C2-C5<sup>+</sup> 烯烴混合物中之炔類和二烯之選擇性

## 六、申請專利範圍

氫化反應之方法，其中使用根據申請專利範圍第1或2項之觸媒於氫化反應且該氫化反應於0至250°C與0.01至50巴進行。

9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中C2-C5<sup>+</sup>烯烴混合物係藉裂解製備烯烴的C2-或C3-流。