



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107530685 B

(45) 授权公告日 2021.04.13

(21) 申请号 201680013814.6

(73) 专利权人 IFP 新能源公司

(22) 申请日 2016.02.09

地址 法国吕埃一马迈松

(65) 同一申请的已公布的文献号

(72) 发明人 A.卡比亚 A.于贡

申请公布号 CN 107530685 A

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(43) 申请公布日 2018.01.02

代理人 郭佩 黄念

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

1551872 2015.03.05 FR

B01J 23/52 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C10G 45/40 (2006.01)

2017.09.05

审查员 李素燕

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/052695 2016.02.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02016/139033 FR 2016.09.09

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

包含分散的金和钯的催化剂及其在选择性
氢化中的用途

(57) 摘要

包含金、钯和至少一种粒料形式的多孔载体
的催化剂，其中：-相对于催化剂的总重量，所述
催化剂中的金含量为0.5重量%-3重量%；-通过透
射电子显微镜(TEM)估算的金的平均颗粒尺寸为
0.5nm-5nm；-所述金均匀地分布在所述多孔载体
中；-至少80重量%的钯分布在所述多孔载体的外
周处的蛋壳中；-金/钯摩尔比大于2。

1. 制备包含金、钯和至少一种粒料形式的多孔载体的催化剂的方法,所述方法包括以下步骤:

-称为步骤1的步骤,其中将钯引至载体上,其包括以下步骤:

1a) 制备氧化钯或氢氧化钯的水溶液;

1b) 将所述溶液浸渍于多孔载体的至少一种粒料上;

1c) 熟化步骤1b) 中获得的经浸渍的多孔载体0.5至40小时,以获得催化剂前体;

1d) 在50°C-250°C的温度下干燥步骤1c) 中获得的催化剂前体;

1e) 在250°C-900°C的温度下煅烧步骤1d) 中获得的催化剂前体;

-称为步骤2的步骤,其中将金引至载体上,其包括以下步骤:

2a) 制备含有金的前体的水溶液;

2b) 采用步骤2a) 中获得的所述溶液浸渍所述多孔载体;

2c) 熟化步骤2b) 中获得的经浸渍的多孔载体0.5至40小时,以获得催化剂前体;

2d) 使步骤2c) 中获得的催化剂前体与含有脲的溶液接触;

2e) 在50°C-300°C的温度下干燥步骤2d) 中获得的催化剂前体。

2. 如权利要求1所述的方法,其中在步骤1a) 中,在含水相中制备氧化钯或氢氧化钯的胶体悬浮液。

3. 如权利要求1或权利要求2所述的方法,其中在步骤1b) 和/或步骤2b) 中进行干法浸渍。

4. 如权利要求1或权利要求2所述的方法,其特征在于,在步骤2c) 和步骤2d) 之间,在50°C-300°C的温度下进行将步骤2c) 中获得的所述催化剂前体干燥的步骤。

5. 如权利要求1或权利要求2所述的方法,其特征在于,在步骤2d) 中制备的含有脲的水溶液的体积为成型的多孔载体的总孔体积的0.9-20倍。

6. 如权利要求1或权利要求2所述的方法,其特征在于,脲/金摩尔比为1-1000。

7. 如权利要求1或权利要求2所述的方法,其特征在于,还进行步骤2f),其中通过与还原气体接触对由步骤2e) 获得的经干燥的催化剂进行还原处理。

8. 如权利要求7所述的方法,其特征在于,在40°C-500°C的温度下进行还原步骤2f)。

9. 根据权利要求1-8中任一项制备的包含金、钯和至少一种粒料形式的多孔载体的催化剂,其中:

- 相对于催化剂的总重量,所述催化剂中的金含量为0.5重量%-3重量%;

- 通过透射电子显微镜(TEM)估算的所述金的平均颗粒尺寸为0.5nm-5nm;

- 所述金均匀地分布在所述多孔载体中;

- 至少80重量%的钯分布在所述多孔载体的外周处的蛋壳中;

- 金/钯摩尔比大于2。

10. 如权利要求9所述的催化剂,其特征在于,通过透射电子显微镜估算的所述金的平均颗粒尺寸为0.5nm-3nm。

11. 如权利要求9或权利要求10所述的催化剂,其特征在于,所述金的金属分散度D为30%-100%。

12. 如权利要求9或权利要求10所述的催化剂,其特征在于,相对于催化剂的总重量,钯含量为0.01重量%-0.6重量%。

13. 如权利要求9或权利要求10所述的催化剂，其特征在于，所述多孔载体的外周处的所述蛋壳的厚度小于300μm。

14. 采用根据权利要求1-8中任一项制备的催化剂或根据权利要求9-13中任一项的催化剂将C2-C4馏分选择性氢化的方法，其中温度为0℃-500℃，压力为0.1-20MPa，液体进料的时空间速度为0.1-50h⁻¹，气态进料的时空间速度为500-30000h⁻¹。

包含分散的金和钯的催化剂及其在选择性氢化中的用途

技术领域

[0001] 本发明特别涉及多相催化剂领域,更具体地涉及包含钯和金的负载型催化剂。本发明的目的是提出一种催化剂,特别是用于选择性氢化的催化剂,以及制备该催化剂的方式。

现有技术

[0002] 选择性氢化方法可用于通过将大部分不饱和化合物转化成相应的烯烃,避免完全饱和以及因此形成相应的烷烃来转化油馏分的多不饱和化合物。选择性氢化催化剂通常基于钯,其为沉积于可以是高熔点氧化物的载体上的小的金属颗粒的形式。钯含量和钯颗粒的尺寸构成了对于催化剂的活性和选择性而言重要的标准的一部分。

[0003] 基于钯的催化剂广泛用于轻质C2-C4馏分的选择性氢化反应。通常,钯分布在催化剂的外周处的壳中(蛋壳型催化剂)。近年来已经看到引入双金属催化剂,其可以提供乙炔和二烯烃的氢化中的活性方面、但更特别是选择性方面的显著增益。通常,加入至钯的元素是银或金。

[0004] 文献US2006/025302公开了用于乙炔和二烯烃的选择性氢化的催化剂,该催化剂包含相对于总催化剂重量的含量为0.01重量%-0.1重量%的钯和相对于总催化剂重量的含量为0.005重量%-0.06重量%的来自第IB族的金属。该金属优选为银。钯以使得引入该催化剂中的90%的钯在小于250μm的蛋壳中的方式分布。

[0005] 文献US6 509 292公开了用于乙炔的选择性氢化的催化剂,该催化剂包含相对于催化剂的总重量的含量为0.001重量%-0.028重量%的钯和相对于催化剂的总重量的含量为0.18重量%-1重量%的金。金/钯之比为6:1-50:1。

[0006] 钯以使得金属的90%在小于250μm的蛋壳中的方式分布。

[0007] 文献US 6 350 717描述了一种催化剂,其包含由铝氧化物(氧化铝)形成的载体上的至少一种属于来自根据IUPAC分类的第10列的金属的金属(例如钯)和至少一种属于来自第11列的金属的金属(例如金),属于第10列的金属基本上集中在该载体的表面处,属于第11列的金属基本上均匀地遍布催化剂的体积分布,来自第11族的金属和来自第10族的金属之间的重量比不超过1.95。

[0008] 更具体地,这些类型的催化剂用于反应器的顶部(在前端(front end)配置中)的轻质C2-C4馏分的选择性氢化。该配置的特征在于进料中存在大量过量的氢和约100摩尔ppm-2000摩尔ppm的可变的量的一氧化碳。一氧化碳(CO)被部分地吸附在钯上。当C2-C4进料中的CO含量增加或降低时,选择性氢化催化剂、特别是含钯的催化剂的活性被改变。

[0009] 本申请人已经确定,可以提供基于钯和金的负载型催化剂,金和钯主要为独立的颗粒形式(即钯-金合金的量很小),金为以均匀的方式分布在载体中的小颗粒的形式,钯分布在载体的外周处的蛋壳中,以改善所述催化剂对进料中的CO浓度变化的稳定性。此外,对含有按重量计大量的金的催化剂获得的大量的金属金位点的存在有利于根据本发明的催化剂的稳定性;金以纳米级别分散在载体内。

[0010] 发明目的

[0011] 在第一方面,本发明涉及包含金、钯和至少一种粒料(grain)形式的多孔载体的催化剂,其中:

[0012] -相对于催化剂的总重量,所述催化剂中的金含量为0.5重量%-3重量%;

[0013] -通过透射电子显微镜(TEM)估算的金的平均颗粒尺寸为0.5nm-5nm;

[0014] -所述金均匀地分布在所述多孔载体中;

[0015] -至少80重量%的钯分布在所述多孔载体的外周处的蛋壳中;

[0016] -金/钯摩尔比大于2。

[0017] 优选地,通过透射电子显微镜估算的所述金的平均颗粒尺寸为0.5nm-3nm。

[0018] 有利地,所述金的金属分散度D为30%-100%。

[0019] 优选地,相对于催化剂的总重量,钯含量为0.01重量%-0.6重量%。

[0020] 有利地,所述多孔载体的外周处的所述蛋壳的厚度小于300μm。

[0021] 在另一方面,本发明涉及制备根据本发明的催化剂的方法,所述催化剂包含金、钯和至少一种粒料形式的多孔载体,所述方法包括以下步骤:

[0022] -称为步骤1的步骤,其中将钯引至载体上,其包括以下步骤:

[0023] 1a) 制备氧化钯或氢氧化钯的水溶液;

[0024] 1b) 将所述溶液浸渍于多孔载体的至少一种粒料上;

[0025] 1c) 熟化步骤1b) 中获得的经浸渍的多孔载体,以获得催化剂前体;

[0026] 1d) 在50°C-250°C的温度下干燥步骤1c) 中获得的催化剂前体;

[0027] 1e) 在250°C-900°C的温度下煅烧步骤1d) 中获得的催化剂前体;

[0028] -称为步骤2的步骤,其中将金引至载体上,其包括以下步骤:

[0029] 2a) 制备含有金的前体的水溶液;

[0030] 2b) 采用步骤2a) 中获得的所述溶液浸渍所述多孔载体;

[0031] 2c) 熟化步骤2b) 中获得的经浸渍的多孔载体,以获得催化剂前体;

[0032] 2d) 使步骤2c) 中获得的催化剂前体与含有脲的溶液接触;

[0033] 2e) 在50°C-300°C的温度下干燥步骤2d) 中获得的催化剂前体。

[0034] 优选地,在步骤1a) 中,在含水相中制备氧化钯或氢氧化钯的胶体悬浮液。

[0035] 有利地,在步骤1b) 和/或步骤2b) 中进行干法浸渍。

[0036] 有利地,熟化步骤1c) 和/或熟化步骤2c) 进行0.5-40小时。

[0037] 优选地,在步骤2c) 和步骤2d) 之间,在50°C-300°C的温度下进行将步骤2c) 中获得的所述催化剂前体干燥的步骤。

[0038] 有利地,在步骤2d) 中制备的含有脲的水溶液的体积为成型的多孔载体的总孔体积的0.9-20倍。

[0039] 优选地,脲/金摩尔比为1-1000。

[0040] 优选地,还进行步骤2f),其中通过与还原气体接触对由步骤2e) 获得的经干燥的催化剂进行还原处理。

[0041] 有利地,在40°C-500°C的温度下进行还原步骤2f)。

[0042] 另一方面,本发明涉及采用根据本发明的催化剂或根据本发明的方法制备的催化剂将C₂-C₄馏分选择性氢化的方法,其中温度为0°C-500°C,压力为0.1-20MPa,液体进料的

时空间速度为 $0.1\text{-}50\text{h}^{-1}$,气态进料的时空间速度为 $500\text{-}30000\text{h}^{-1}$ 。

[0043] 发明详述

[0044] 下文提供的化学元素的族根据CAS分类(CRC Handbook of Chemistry and Physics,由CRC Press出版,主编D.R. Lide,第81版,2000-2001)。作为示例,CAS分类中的第IB族对应于来自新IUPAC分类的第11列的金属。

[0045] 催化剂

[0046] 本发明涉及包含至少一种粒料形式的多孔载体、金和钯的催化剂,其中:

[0047] -相对于催化剂的总重量,所述催化剂中的金含量为0.1重量%-5重量%,优选0.2重量%-4重量%,更优选0.3重量%-3重量%,还更优选0.5重量%-3重量%;

[0048] -通过透射电子显微镜(TEM)估算的金的平均颗粒尺寸为 $0.5\text{nm}\text{-}5\text{nm}$,优选小于4nm,更优选小于3.5nm,还更优选小于3nm;

[0049] -金均匀地分布在所述多孔载体中;

[0050] -至少80重量%的钯分布在所述多孔载体的外周处的蛋壳中;

[0051] -金/钯摩尔比大于2,优选大于4,更优选大于5。

[0052] 根据本发明,术语“粒料”是指成型的多孔载体。

[0053] 有利的,多孔载体的外周处的所述蛋壳的厚度小于 $300\mu\text{m}$,优选小于 $250\mu\text{m}$ 。

[0054] 有利地,相对于催化剂的总重量,钯含量为0.01重量%-0.6重量%,优选0.01重量%-0.3重量%,更优选0.03重量%-0.3重量%;还更优选0.035重量%-0.2重量%,甚至更优选0.04重量%-0.2重量%。

[0055] 相对于催化剂的总重量,残余氯含量小于200重量ppm,优选小于100重量ppm,更优选小于50重量ppm。

[0056] 所述金均匀地分布在多孔载体中,系数R(如下文所述)为0.8-1.2。

[0057] 对于金而言的分散度D(如下文所述),即相比于引入的全部金的表面金的量,为30%-100%,优选35%-100%,并且高度优选38%-100%。

[0058] 所述催化剂还可以包含来自第IB族的元素(金以外),优选选自银和铜。优选地,来自第IB族的元素是银。相对于催化剂的总重量,来自第IB族的元素的量为0.01重量%-0.3重量%,优选0.015重量%-0.2重量%。

[0059] 所述催化剂可以包含至少一种选自碱金属和碱土金属的金属。相对于催化剂的总重量,选自碱金属和碱土金属的金属的量有利地为0.02重量%-0.5重量%。

[0060] 碱金属通常选自锂、钠、钾、铷和铯,优选锂、钠和钾,更优选钠和钾。

[0061] 碱土金属通常选自镁、钙、锶和钡,优选镁和钙,更优选镁。

[0062] 当存在碱金属时,其均匀地分布在载体中,系数R(如下文所述)为0.8-1.2。

[0063] 当存在碱土金属时,其均匀地分布在载体中,系数R(如下文所述)为0.8-1.2。

[0064] 所述多孔载体选自镁、铝、硅、锆、钍、钛或铈的氧化物,单独或作为其混合物使用。优选地,所述载体是铝的氧化物(氧化铝)或硅的氧化物(二氧化硅)。更优选地,所述载体是氧化铝。氧化铝可以以任何可能的结晶形式存在: α 、 δ 、 θ 、 x 、 γ 等,单独或作为混合物。优选地,所述载体选自 α 氧化铝、 δ 氧化铝和 θ 氧化铝。更优选地,选择 α 氧化铝。

[0065] 所述多孔载体的比表面积为 $1\text{-}300\text{m}^2/\text{g}$,优选 $2\text{-}200\text{m}^2/\text{g}$,更优选 $3\text{-}150\text{m}^2/\text{g}$ 。通过氮物理吸附测量BET比表面积。如Rouquerol F; Rouquerol J.; Singh K.在“Adsorption by

Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications”, Academic Press, 1999中所述,根据ASTM标准D3663-03,通过氮物理吸附测量BET比表面积。

[0066] 所述载体的总孔体积为 $0.1\text{-}1.5\text{cm}^3/\text{g}$,优选 $0.2\text{-}1.4\text{cm}^3/\text{g}$,还更优选 $0.25\text{-}1.3\text{cm}^3/\text{g}$ 。根据ASTM标准D4284-92,采用 140° 的润湿角,例如使用来自Microméritics®的Autopore® III型仪器通过水银测孔法测量总孔体积。

[0067] 根据本发明,所述多孔载体的粒料是珠粒、三叶形(trilobes)、挤出物、丸粒或不规则和非球形的聚集体(其具体的形状可以由破碎步骤产生)的形式。高度有利地,所述载体粒料是珠粒或挤出物的形式。还更有利地,所述载体粒料是珠粒的形式。粒料尺寸为 $1\text{mm}\text{-}10\text{mm}$,优选 $2\text{-}8\text{mm}$ 。

[0068] 本发明的催化剂可以通过下文将要描述的若干个参数表征,具体而言是:

[0069] -系数R,其表示金在多孔载体的粒料中的均匀分布;

[0070] -在多孔载体的粒料的外周处形成的钯蛋壳的厚度;

[0071] -可用于推导金属金颗粒的平均尺寸的金属分散度D。

颗粒的金属分散度

[0073] 颗粒分散度是无量纲数字,通常表示为%。随着颗粒变小,分散度变大。它被定义在R. Van Hardeveld和F. Hartog的出版物“*The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals*”,Surface Science 15,1969,189-230中。

系数R的定义

[0075] 通过Castaing微探针获得催化剂粒料中的元素的分布曲线。沿珠粒或挤出物的直径记录至少30个分析点,以活性元素(在本发明情形下为金)的蛋壳上约十个点和粒料的中心处约十个点的比例。由此产生对于 $x \in [-r;+r]$ 而言的分布曲线 $c(x)$,其中c是元素的局部浓度,r是珠粒或挤出物的半径,x是相对于该粒料的中心沿粒料的直径的分析点的位置。

[0076] 元素的分布通过无量纲系数R表征,其通过作为直径上的位置的函数而增加的重量来衡量局部浓度。根据定义:

$$[0077] R = \frac{\int_{-r}^r c(x)x^2 dx}{\frac{r^2}{3} \int_{-r}^r c(x)dx}$$

[0078] 因此,具有均匀的浓度的元素具有等于1的系数R,以圆顶形曲线(载体的核处的浓度高于载体的边缘处的浓度)沉积的元素具有大于1的系数,并且以蛋壳型曲线(载体的边缘处的浓度高于载体的核处的浓度)分布的元素具有小于1的系数。通过Castaing微探针的分析为x的有限数量的值提供了浓度值,因此使用本领域技术人员公知的积分方法对R进行数值估算。优选地,使用梯形法确定R。

[0079] 当如上定义的分布系数R为 $0.8\text{-}1.2$ 时,则金的分布定义为均匀的。

[0080] 当如上定义的分布系数R为 $0.8\text{-}1.2$ 时,则碱金属元素的分布定义为均匀的。

[0081] 当如上定义的分布系数R为 $0.8\text{-}1.2$ 时,则碱土金属元素的分布定义为均匀的。

钯的蛋壳厚度的定义

[0083] 为了分析载体上的金属相的分布,通过Castaing微探针(或电子微探针微量分析)测量蛋壳厚度。使用的设备是CAMECA XS100,其配备有允许同时分析四种元素的四个晶体单色器。Castaing微探针分析技术包括用高能电子束激发固体的元素后检测固体发射的X

射线。出于这种表征的目的,将催化剂的珠粒涂覆环氧树脂点(dots)。这些点被抛光(polished)直到它们到达珠粒的直径部分,然后通过使用金属蒸发器沉积碳进行金属化。电子探针沿着五个珠粒的直径扫描,从而获得固体的组成元素的平均分布曲线。

[0084] 当钯作为蛋壳分布时,当从催化剂粒料的边缘起向内部测量时,其局部浓度通常逐渐降低。距粒料的边缘的距离(在此处的局部钯浓度变为零)通常不能被准确和可重复地确定。为了测量对于大多数钯颗粒而言重要的蛋壳厚度,将蛋壳厚度定义为距含有80%的元素的粒料的边缘的距离。

[0085] 为了测量对于大多数钯颗粒而言重要的蛋壳厚度,或者可以将蛋壳厚度定义为距含有80重量%的钯的粒料的边缘的距离。由通过Castaing微探针获得的分布曲线($c(x)$)开始,可以计算作为距半径为 r 的粒料的边缘的距离 y 的函数的粒料中的钯的累积量 $Q(y)$ 。

[0086] 对于珠粒而言:

$$[0087] Q(y) = \int_{-r}^{-y} c(x) 4\pi x^2 dx + \int_y^r c(x) 4\pi x^2 dx$$

[0088] 对于挤出物而言:

$$[0089] Q(y) = \int_{-r}^{-y} c(x) 2\pi x dx + \int_y^r c(x) 2\pi x dx$$

[0090] 因此, $Q(r)$ 对应于粒料中的元素的总量。然后,对于 y 而言,对以下方程进行数学求解:

$$[0091] \frac{Q(y)}{Q(r)} = 0.8$$

[0092] 由于 c 是严格的正函数,则 Q 是严格递增的函数,该方程只有单一的解,即蛋壳的厚度。

[0093] 催化剂制备方法

[0094] 通常,催化剂制备方法包括以下步骤:

[0095] -称为步骤1的第一步骤,其中将钯引至多孔载体的至少一种粒料上,使用本领域技术人员已知的任何方法以获得小于300μm的蛋壳的方式沉积钯,然后干燥和煅烧;

[0096] -称为步骤2的第二步骤,其中引入金。

[0097] 重要的是强调该制备方法在两个不同的步骤中进行,包括在两个金属沉积步骤之间的中间煅烧步骤。

[0098] 步骤1和步骤2可以以任何顺序进行。优选地,步骤1在步骤2之前进行。如果步骤2在步骤1之前进行,则还原步骤2f)是必需的。

[0099] 步骤1包括制备通过以使得钯分布在所述载体粒料的外周处的蛋壳中的方式将钯浸渍于多孔载体的至少一种粒料上而浸渍的多孔载体,所述蛋壳的厚度小于250μm。可以使用本领域技术人员已知的任何技术将钯溶液沉积在载体上。优选地,使用胶体法沉积钯溶液。

[0100] 优选地,步骤1)包括以下步骤:

[0101] 1a) 在含水相中制备含有钯的前体的溶液,优选氧化钯或氢氧化钯的胶体悬浮液;

- [0102] 1b) 将所述溶液浸渍于多孔载体的至少一种粒料上；
[0103] 1c) 熟化步骤1b) 中获得的经浸渍的多孔载体，以获得催化剂前体；
[0104] 1d) 在50°C - 250°C的温度下干燥步骤1c) 中获得的催化剂前体；
[0105] 1e) 在250°C - 900°C的温度下煅烧步骤1d) 中获得的催化剂前体。
[0106] 步骤2) 包括以下步骤：
[0107] 2a) 制备含有金的前体的水溶液；
[0108] 2b) 采用步骤2a) 中获得的所述溶液浸渍所述多孔载体；
[0109] 2c) 熟化步骤2b) 中获得的经浸渍的多孔载体，以获得催化剂前体；
[0110] 2d) 使步骤2c) 中获得的催化剂前体与含有脲的溶液接触；
[0111] 2e) 在空气中在50°C - 300°C的温度下干燥步骤2d) 中获得的催化剂前体；
[0112] 2f) 任选地，通过与还原气体接触对由步骤2e) 获得的经干燥的催化剂进行还原处理。
[0113] 根据本发明，步骤2) 不包括催化剂前体的非还原的氧化或中性热处理，以避免形成粗大的金的颗粒(即大于5nm)。
[0114] 在下文详细说明各步骤1和步骤2。
[0115] 用于干燥步骤2c) 中获得的前体的任选步骤可以通过在50°C - 300°C的温度下干燥所述前体来进行。
[0116] 用于沉积来自第IB族的金属(金以外)(优选银或铜)的任选步骤也可以在步骤1和步骤2之间或与步骤1同时进行。
[0117] 所述催化剂可以包含至少一种选自碱金属和碱土金属的金属。可以在用于沉积钯的任何步骤之前、期间或之后，任选地在沉积来自第IB族的金属(金以外)之后单独地引入添加的碱金属/碱土金属。
[0118] 总是在步骤2之前进行氧化热处理(煅烧)。在步骤2之后不再进行煅烧。
[0119] 步骤1：沉积钯
[0120] 步骤1a) 在含水相中制备氧化钯或氢氧化钯的胶体悬浮液
[0121] 胶体悬浮液通常通过钯阳离子在含水介质中的水解而获得，这导致形成悬浮液中的氧化钯或氢氧化钯的颗粒。
[0122] 碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物的水溶液通常选自氢氧化钠的水溶液和氢氧化镁的水溶液。优选地，所述水溶液是氢氧化钠的水溶液。
[0123] 钯前体盐通常选自氯化钯、硝酸钯和硫酸钯。高度优选地，所述钯前体盐是硝酸钯。
[0124] 通常，将包含至少一种钯的前体盐的水溶液[在本文也称为溶液(II)]置于合适的装置中，然后放入包含至少一种碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物的水溶液[在本文也称为溶液(I)]。或者，可以将溶液(I)和溶液(II)同时倒入装置中。优选地，将水溶液(II)倒入装置中，然后倒入水溶液(I)。
[0125] 胶体悬浮液通常在装置中保留0-20小时的停留时间。
[0126] 通常选择溶液(I)和溶液(II)的浓度以获得pH为1.0-3.5的胶体溶液。因此，在该停留时间期间，胶体悬浮液的pH可以通过加入与胶体悬浮液的稳定性相容的量的酸或碱来改变。

- [0127] 通常,制备温度为5°C-40°C,优选15°C-35°C。
- [0128] 钯的浓度优选为5-150毫摩尔/升(mmol/L),更优选8-80毫摩尔/升。
- [0129] 步骤1b) 将步骤1a) 中制备的胶体悬浮液通过浸渍沉积于载体上,优选沉积于氧化铝上。
- [0130] 然后将步骤1a) 中制备的胶体悬浮液浸渍于载体上。
- [0131] 可以任选地在浸渍步骤之前对所述载体进行一系列的处理,例如煅烧或水合(hydration)步骤。在浸渍胶体悬浮液之前,所述载体还可以已包含一种或多种金属元素。也可以将金属元素引入胶体悬浮液中。可以使用常规技术或使用根据本发明的方法引入这些金属元素。
- [0132] 优选将胶体悬浮液倒于载体上。该方法可以间歇地进行,即制备胶体悬浮液的步骤先于浸渍于载体上的步骤,并将胶体悬浮液的主要部分一次性地送至浸渍步骤,或者该方法可以连续地进行,即在步骤1b) 中调节胶体悬浮液的停留时间后,将步骤1a) 中获得的产物连续地送出。
- [0133] 可以引用的连续方法的实例是其中将溶液1和溶液2同时倒入连续地溢流到包含待浸渍的载体的区域中的槽中的方法。
- [0134] 步骤1c) 将步骤b) 期间经浸渍的载体熟化0.5-40小时
- [0135] 在浸渍后,通常将经浸渍的多孔载体熟化0.5-40小时,优选1-30小时,优选在环境温度下熟化。
- [0136] 优选地,所述熟化步骤在空气中进行,优选在相对湿度为20%-100%、优选70%-100%的湿空气中进行。
- [0137] 步骤1d) 干燥步骤c) 中获得的催化剂前体
- [0138] 通常对催化剂前体进行干燥,以消除在浸渍期间引入的全部或一部分的水,优选在50°C-250°C、更优选70°C-200°C的温度下进行干燥。干燥时间为0.5-20小时。
- [0139] 干燥通常在烃燃烧空气(combustion air)、优选甲烷中或在包含0-80克水/kg燃烧空气,氧含量为5体积%-25体积%,二氧化碳含量为0-10体积%的经加热的空气中进行。
- [0140] 步骤1e) 在燃烧空气中煅烧步骤1d) 中获得的经干燥的催化剂
- [0141] 在干燥后,通常在燃烧空气中,优选包含40-80克水/kg燃烧空气,氧含量为5体积%-15体积%,CO₂含量为4体积%-10体积%的来自甲烷的燃烧的空气中煅烧催化剂。煅烧温度通常为250°C-900°C,优选约300°C-约500°C。煅烧时间通常为0.5h-5h。
- [0142] 在一个变型中,所述催化剂可以含有一种或多种助催化剂金属。可以在制备载体的过程中,在步骤1a) 期间或步骤1b)、步骤1c)、步骤1d) 或步骤1e) 结束时将一种或多种助催化剂金属引至预成型的载体上。
- [0143] 步骤2:沉积金
- [0144] 步骤2a) 在含水相中制备浸渍溶液
- [0145] 通过溶解金前体盐来制备所述溶液。
- [0146] 使用的金的前体盐具有大于0的金属的氧化值,并且可溶于水溶液中。所述金前体盐可以是例如卤化物。它可优选选自金的氯化物,例如三氯化金、四氯金酸、四氯金酸钠或四氯金酸钾。优选地,使用的前体是四氯金酸。
- [0147] 通常,制备温度为5°C-40°C,优选15°C-35°C。所述溶液中的金的浓度优选为

1mmol/L-1mol/L、即0.2g/L-200g/L。

[0148] 步骤2b) 沉积步骤2a) 中制备的溶液

[0149] 然后将步骤2a) 中制备的溶液浸渍于多孔载体上。所述载体可以在静态或动态模式下通过干法浸渍、过量浸渍或耗尽浸渍(depleted impregnation)来浸渍。干法浸渍是优选的。所述浸渍可以在一个或多个连续的浸渍步骤中进行。

[0150] 所述干法浸渍步骤包括使所述多孔载体与至少一种含有至少一种金的前体的溶液接触；体积等于待浸渍的所述载体的孔体积。该溶液含有为获得催化剂上所需的最终金含量所需的浓度的金属金前体。

[0151] 所述多孔载体具有1-300m²/g、优选2-200m²/g、更优选3-150m²/g的比表面积。

[0152] 可以任选地在所述浸渍步骤之前对所述载体进行一系列处理，例如煅烧或水合步骤。

[0153] 步骤2c) 熟化步骤2b) 中获得的经浸渍的载体

[0154] 在浸渍后，通常将经浸渍的多孔载体熟化0.5-40小时，优选1-30小时，优选在环境温度下熟化。优选地，所述熟化步骤在空气中且优选在相对湿度为20%-100%、优选70%-100%的湿空气中进行。

[0155] 任选地，可以干燥催化剂前体，以消除在浸渍期间引入的所有或一部分的水，优选在50°C-300°C、更优选70°C-250°C的温度下干燥。干燥时间为0.5h-20h。干燥通常在烃燃烧空气、优选甲烷中或在包含0-80克水/kg燃烧空气，氧含量为5体积%-25体积%，二氧化碳含量为0-10体积%的经加热的空气中进行。

[0156] 步骤2d) 用脲处理

[0157] 在搅拌下使所述催化剂与至少含有脲的水溶液接触。

[0158] 所述至少含有脲的水溶液的体积为成型的催化剂的孔体积的0.9-20倍。

[0159] 脲/金摩尔比为1-1000，优选2-700，更优选3-300。

[0160] 通常，所述溶液的温度保持恒定并且为5°C-120°C，优选15°C-100°C。所述水溶液在装置中的停留时间为0.5-20小时。

[0161] 将脲稀释在有机溶剂(例如乙醇)和/或含水溶剂中；优选地，所述溶剂为水。

[0162] 所述含有脲的溶液也可以含有其他有机化合物，例如氨。优选地，所述溶液仅含有脲和水。

[0163] 过滤/洗涤

[0164] 任选地，可以使用本领域技术人员已知的任何技术来过滤步骤d) 中获得的催化剂前体。

[0165] 任选地，优选用水洗涤所述催化剂前体。一个或多个洗涤步骤使用的水的总体积为使用的催化剂体积的1-30倍。洗涤可以在一个或多个步骤中进行。洗涤所述催化剂前体意味着可以消除所述催化剂前体中存在的脲和氯。

[0166] 洗涤时间通常为1分钟-10小时，优选5分钟-8小时，更优选10分钟-7小时。洗涤可以用于减少可能存在于所述催化剂前体中的元素氯的量。

[0167] 步骤2e) 干燥步骤2d) 中获得的催化剂前体

[0168] 通常干燥催化剂，以消除在浸渍期间引入的全部或一部分的水，优选在50°C-300°C，更优选在70°C-250°C的温度下干燥。干燥时间为0.5-20小时。

[0169] 干燥通常在烃燃烧空气、优选甲烷中或在包含0-80克水/kg燃烧空气,氧含量为5体积%-25体积%,二氧化碳含量为0-10体积%的经加热的空气中进行。

[0170] 步骤2f) 在还原气氛中将步骤2e) 中获得的经干燥的催化剂热处理

[0171] 任选地,在干燥后将所述催化剂还原。该步骤优选在还原气体的存在下原位(即在其中进行催化转化的反应器中)进行或非原位进行。通常,还原温度为40°C-500°C,优选约100°C-约400°C。

[0172] 所述还原在包含25体积%-100体积%的氢、优选100体积%的氢的还原气体的存在下进行。氢任选地补充有对于还原而言是惰性的气体(优选氩、氮或甲烷)。所述还原通常包括温度升高阶段,随后是恒温阶段。

[0173] 用于还原的恒温阶段的持续时间通常为0.5-10小时,优选2-8小时。

[0174] HSV通常为150-3000升还原气体每小时每升催化剂,优选300-1500升还原气体每小时每升催化剂。在本发明的上下文中使用的术语“HSV”是指时空间速度,其定义为待处理的进料的体积流量与装入反应器中的催化剂的体积之间的比。所述时空间速度以 h^{-1} 表示。

[0175] 在其中在步骤1之前进行步骤2的实施方案中,步骤2f) 是必需的。

[0176] 根据本发明的催化剂的用途

[0177] 根据本发明的催化剂可用于包含乙炔、二烯烃和烯烃官能团的化合物的氢化反应中。

[0178] 具体而言,本发明涉及使根据本发明的催化剂与选自蒸汽裂化和/或催化裂化的C2馏分、C3馏分、C4馏分、C5馏分和来自蒸汽裂化的汽油(也称为裂解汽油)的进料接触;优选地,所述进料是来自蒸汽裂化和/或催化裂化的C2馏分、C3馏分或C4馏分。

[0179] 取决于蒸汽裂化下游的单元的布置,研究用于选择性氢化的进料的组成将变化。烃的性质和量、 H_2/HC 比、杂质(硫、CO、 CO_2)的性质和量随着配置的类型变化而变化。

[0180] 在反应器顶部的选择性氢化(也称为“前端”配置中的选择性氢化)通常在气相中操作。“前端”配置中的选择性氢化进料的典型组成包括0.15%-0.5%的乙炔含量、20%-50%的乙烯含量、5%-15%的乙烷含量、5%-20%的氢含量、20%-40%的甲烷含量、50-3000摩尔ppm的CO含量。因此,在“前端”情况下,在进料中存在相对于乙炔非常过量的氢。CO含量可以变化。已知CO被吸附到催化剂的金属活性位点上,降低其活性。CO的突然减少将释放用于氢化的位点,从而导致过度活性并且可能导致反应器失控。相反地,CO含量的增加导致催化剂性能下降。高度优选地,在“前端”情况下使催化剂与作为C2或C2/C3馏分的进料接触。

[0181] 在“前端”情况下的选择性氢化的操作条件如下:30°C-200°C的温度,1.5-4.0MPa的压力以及 1000h^{-1} - 30000h^{-1} 的时空间速度。

实施例

[0182] 下文给出的实施例旨在显示选择性氢化的催化活性的改善。实施例1至实施例4和实施例7和实施例8涉及制备不根据本发明的催化剂的方法,实施例5和实施例6涉及制备根据本发明的催化剂的方法。

[0183] 实施例9涉及这些催化剂在选择性氢化反应中的应用。这些实施例以举例说明的方式给出,并不以任何方式限制本发明的范围。

[0184] 实施例1:催化剂C1:0.06重量%的Pd/ δ - Al_2O_3 (不根据本发明) 的制备

[0185] 该实施例显示了 δ 氧化铝上的钯催化剂的制备。

[0186] 通过在25°C下、在搅拌下用45mL的去矿物质水稀释0.60克的含有8.5重量%的钯的硝酸钯Pd (NO₃)₂的溶液,然后加入约10mL的氢氧化钠溶液来制备氧化钯的胶体悬浮液。然后用去矿物质水将悬浮液稀释至相当于氧化铝载体的孔体积的体积。然后将该溶液浸渍于80克的比表面积为140m²/g并被成型为2-4mm的珠粒形式的氧化铝上。在干燥前在密闭和潮湿的介质中在空气中对经浸渍的载体进行熟化步骤20小时。在空气中在120°C下将得到的固体干燥2小时。然后在空气流中在450°C下将催化剂煅烧2小时。

[0187] 催化剂C1含有相对于催化剂的总重量为0.06重量%的钯。通过Castaing微探针对催化剂C1的表征表明80%的钯遍布厚度小于250μm的蛋壳分布。

[0188] 实施例2:催化剂C2:0.06重量%的Pd/ α -Al₂O₃(不根据本发明) 的制备

[0189] 该实施例显示了 α 氧化铝上的钯催化剂的制备。

[0190] 通过在25°C下、在搅拌下用约45mL的去矿物质水稀释0.60克的含有8.5重量%的钯的硝酸钯Pd (NO₃)₂的溶液,然后加入约10mL的氢氧化钠溶液来制备氧化钯的胶体悬浮液。然后用去矿物质水将悬浮液稀释至相当于氧化铝载体的孔体积的体积。然后将该溶液浸渍于80克的比表面积为10m²/g并被成型为2-4mm的珠粒形式的氧化铝上。在干燥前在密闭和潮湿的介质中在空气中对经浸渍的载体进行熟化步骤20小时。在空气中在120°C下将得到的固体干燥2小时。然后在空气流中在450°C下将催化剂煅烧2小时。

[0191] 催化剂C2含有相对于催化剂的总重量为0.06重量%的钯。通过Castaing微探针对催化剂C2的表征表明80%的Pd遍布厚度小于250μm的蛋壳分布。

[0192] 实施例3:催化剂C3:Pd (0.06重量%) +Au (2重量%) / δ -Al₂O₃(不根据本发明) 的制备

[0193] 该实施例显示了仅通过干法浸渍(因此不用脲洗涤)的包含钯和金的催化剂的常规制备。

[0194] 通过在25°C下、在搅拌下用约50mL的去矿物质水稀释两克的HAuCl₄.3H₂O来制备浓度为20g/L (102mmol/L) 的储备溶液。然后将该悬浮液的一部分浸渍于20克的催化剂C1上。在干燥前在密闭和潮湿的介质中在空气中对经浸渍的载体进行20小时的熟化步骤。在空气中在100°C下将得到的固体干燥2小时。然后在氢气流中在300°C下将催化剂还原2小时。

[0195] 催化剂C3含有相对于催化剂的总重量为2重量%的金、1.4重量%的氯和0.06重量%的钯。催化剂的Au/Pd重量比为33。

[0196] 通过Castaing微探针对催化剂的表征表明金分布均匀,分布系数R (Au)=0.91。

[0197] 通过Castaing微探针对催化剂的表征表明氯分布均匀,分布系数R (Cl)=0.89。

[0198] 通过透射电子显微镜测量的金颗粒的平均尺寸为30nm。相应的平均分散度为4%。

[0199] 通过Castaing微探针对催化剂C3的表征表明80%的钯遍布厚度小于250μm的蛋壳分布。

[0200] 实施例4:催化剂C4:Pd (0.06重量%) +Au (2重量%) / δ -Al₂O₃(不根据本发明) 的制备

[0201] 该实施例显示了通过沉积-沉淀将金引入催化剂的催化剂的制备,并且其中将金和脲同时以溶液形式引入,例如如文献FR 2 932 177中所述。

[0202] 将含有20克的被成型为珠粒的催化剂C1和150mL的水的悬浮液置于反应器中并加热至80°C。将20mL的20g/L (102mmol/L) 金溶液引入该反应器中。接着,加入12克被稀释在20mL的去矿物质水中的脲。脲/金摩尔比为100。将悬浮液搅拌6小时。通过布氏漏斗过滤固

体,然后用150mL的水洗涤三次。

[0203] 在空气中在100℃下将得到的固体干燥2小时。然后在氢气流中在300℃下将催化剂还原2小时。

[0204] 催化剂C4含有相对于催化剂的总重量为1.7重量%的金,小于300重量ppm的氯含量,以及相对于催化剂的总重量为0.06重量%的钯。催化剂的Au/Pd重量比为28。

[0205] 通过Castaing微探针对催化剂C4的表征表明金分布在催化剂的外周处,分布系数R(Au)=0.49。

[0206] 通过透射电子显微镜测量的金的平均颗粒尺寸为4nm。相应的平均分散度为33%。

[0207] 通过Castaing微探针对催化剂C4的表征表明80%的钯遍布厚度小于250μm的蛋壳分布。

[0208] 实施例5:根据本发明的催化剂C5的制备

[0209] 通过在25℃下、在搅拌下用约50mL的去矿物质水稀释2克的HAuCl₄.3H₂O来制备浓度为20g/L(102mmol/L)的储备溶液。然后将该悬浮液的一部分浸渍于20克的被成型为2-4mm珠粒形式的催化剂C1上。在干燥前在密闭和潮湿的介质中在空气中对经浸渍的载体进行20小时的熟化步骤。在空气中在100℃下将得到的固体干燥2小时。

[0210] 然后用浓度为80g/L的脲溶液浸渍催化剂。将悬浮液在70℃下搅拌4小时。脲/金摩尔比为13。然后将固体过滤并用150mL水洗涤4次。在空气中在120℃下将得到的固体干燥2小时。然后在氢气流中在300℃下将催化剂还原2小时。

[0211] 催化剂C5含有相对于催化剂的总重量为1.9重量%的金,小于0.03重量%的氯含量,以及相对于催化剂的总重量为0.06重量%的钯。催化剂的Au/Pd重量比为32。

[0212] 通过Castaing微探针对催化剂的表征表明金分布均匀,分布系数R(Au)=1.12。

[0213] 通过透射电子显微镜测量的金的平均颗粒尺寸为2.6nm。相应的平均分散度为44%。

[0214] 催化剂C5含有0.06重量%的钯。通过Castaing微探针对催化剂C5的表征表明80%的Pd遍布厚度小于250μm的蛋壳分布。

[0215] 实施例6:根据本发明的催化剂C6的制备

[0216] 通过在25℃下、在搅拌下用约35mL的去矿物质水稀释2克的HAuCl₄.3H₂O来制备浓度为30g/L(153mmol/L)的储备溶液。然后将该悬浮液的一部分浸渍于20克的被成型为珠粒形式的催化剂C2上。在干燥前在密闭和潮湿的介质中在空气中对经浸渍的载体进行20小时的熟化步骤。在空气中在100℃下将得到的固体干燥2小时。

[0217] 然后用浓度为100g/L的脲溶液浸渍催化剂。将悬浮液在70℃下搅拌4小时。脲/金摩尔比为12。

[0218] 然后将固体过滤并用150mL水洗涤4次。然后在氢气流中在300℃下将催化剂还原2小时。

[0219] 催化剂C6含有相对于催化剂的总重量为1.7重量%的金,小于0.03重量%的氯含量,以及相对于催化剂的总重量为0.06重量%的钯。催化剂的Au/Pd重量比为26。

[0220] 通过Castaing微探针对催化剂的表征表明金分布均匀,分布系数R(Au)=0.95。

[0221] 通过透射电子显微镜测量的金的平均颗粒尺寸为3.1nm。相应的平均分散度为40%。

[0222] 催化剂C6含有0.06重量%的钯。通过Castaing微探针对催化剂C6的表征表明80%的钯遍布厚度小于250μm的蛋壳分布。

[0223] 实施例7: 催化剂C7: 0.02重量%的Pd/α-Al₂O₃ (不根据本发明) 的制备

[0224] 该实施例显示了制备包含α-氧化铝上的钯的催化剂的方法。

[0225] 通过在25°C下、在搅拌下用约45mL的去矿物质水稀释0.20克的含有8.5重量%的钯的硝酸钯Pd(NO₃)₂的溶液来制备钯盐前体的悬浮液。然后用去矿物质水将悬浮液稀释至相当于氧化铝载体的孔体积的体积。然后将该溶液浸渍于80g的比表面积为10m²/g并被成型为2-4mm的珠粒的α-氧化铝上。在空气中在120°C下将得到的固体干燥2小时。然后在空气流中在450°C下将催化剂煅烧2小时。

[0226] 催化剂C7含有相对于催化剂的总重量为0.02重量%的钯。通过Castaing微探针对催化剂C2的表征表明80%的Pd遍布厚度小于250μm的蛋壳分布。

[0227] 实施例8: 催化剂C8: Pd (0.02重量%) + Au (0.8重量%) / α-Al₂O₃ (不根据本发明) 的制备

[0228] 该实施例显示了通过干法浸渍(但不用脲洗涤)制备包含钯和金的催化剂,如例如文献US 6 506 292中所述。

[0229] 通过在25°C下、在搅拌下用约25mL的去矿物质水稀释一克的HAuCl₄·3H₂O来制备浓度为20g/L(102mmol/L)的储备溶液。然后将该溶液的一部分浸渍于20克的被成型为2-4mm珠粒形式的催化剂C7上。在空气中在450°C下将得到的固体煅烧3小时。

[0230] 然后在70°C下在含水相中在甲酸钠溶液的存在下将催化剂还原1h。然后在70°C下用水洗涤催化剂,然后在120°C下干燥过夜。

[0231] 催化剂C8含有相对于催化剂的总重量为0.8重量%的金,具有小于0.01重量%的氯含量,以及相对于催化剂的总重量为0.02重量%的钯。催化剂的Au/Pd重量比为40。

[0232] 通过Castaing微探针对催化剂的表征表明金以分布系数R(Au)=0.90分布。

[0233] 通过透射电子显微镜测量的金的平均颗粒尺寸为30nm。相应的平均分散度为4%。

[0234] 催化剂C8含有0.02重量%的钯。通过Castaing微探针对催化剂C8的表征表明80%的钯遍布厚度小于250μm的蛋壳分布。

[0235] 下表1总结了各催化剂C1至催化剂C8的特征。

[0236] 表1

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
载体	δ-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃	δ-Al ₂ O ₃	δ-Al ₂ O ₃	δ-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃
R(金)	/	/	0.91	0.49	1.12	0.95	/	0.90
金的尺寸(nm)	/	/	30	4	2.6	3.1	/	30
金的分散度(%)	/	/	4	33	44	40	/	4
金/钯	/	/	33	28	32	26	/	40
钯蛋壳(nm)	80% (250μm)							

[0238] 将观察到,只有将采用钯前体浸渍、采用金前体浸渍、随后是熟化步骤、以及通过洗涤与脲接触进行组合的制备才能产生包含具有非常好的分散度并且以均匀的方式遍布多孔载体的粒料分布的小尺寸的金的颗粒,同时获得在所述多孔载体的外周处的蛋壳中的钯的分布的催化剂。

[0239] 实施例9: 催化剂C1、催化剂C2、催化剂C3、催化剂C4、催化剂C5、催化剂C6和催化剂C8用于“前端”配置中的C2馏分的选择性氢化

[0240] 采用催化剂C1、催化剂C2、催化剂C3、催化剂C4、催化剂C5、催化剂C6和催化剂C8处理包含0.31%的乙炔、40%的乙烯、6重量%的乙烷、30%的甲烷、16%的氢气和250摩尔ppm的CO含量以及补充的氮气的进料。

[0241] 在反应之前，在纯氢气流中在160°C下将催化剂C1、催化剂C2、催化剂C3、催化剂C4、催化剂C5、催化剂C6和催化剂C8活化2小时。将5mL的催化剂置于下流式的管式反应器中。反应器的压力保持在3MPa。采用 3000h^{-1} 的时空间速度(GHSV)。通过气相色谱法在反应器出口处连续测量进料和流出物的组成。

[0242] 性能被表示为温度T1，其被定义为获得98%的乙炔转化率所需的温度。催化剂C1、催化剂C2、催化剂C3、催化剂C4、催化剂C5、催化剂C6和催化剂C8的温度T1报告在表2(下文)中。

[0243] 反应器温度在温度T1下保持恒定。突然改变进料中的CO含量。CO的浓度从250摩尔ppm减少到80摩尔ppm。在反应器出口处测量流出物中的CO含量。时间“t”表示在反应器出口处测量的CO含量降至低于150摩尔ppm所需的时间。各催化剂的t值总结在表2(下文)中。

[0244] 表2

[0245]

催化剂	温度(°C)	获得小于150摩尔ppm的CO含量的时间“t”(以分钟表示)
C1(不根据本发明)	43	< 1
C2(不根据本发明)	51	< 1
C3(不根据本发明)	42	2
C4(不根据本发明)	47	4
C5(根据本发明)	50	9
C6(根据本发明)	55	8
C8(不根据本发明)	51	2

[0246] 对于使用单金属Pd/A₁₂O₃催化剂C1和催化剂C2(不根据本发明)进行的试验而言，在流出物中观察到150ppm的CO含量所需的时间非常短，小于一分钟。

[0247] 当催化剂中存在金时，该时间增加。

[0248] 对于不根据本发明的催化剂C3、催化剂C4和催化剂C8而言，该时间分别为2-4分钟。

[0249] 根据本发明并含有以纳米级别分散并均匀地分布在催化剂载体中的金并含有分布在多孔载体的外周处的蛋壳中的钯的催化剂C5和催化剂C6是其中以最长的时间观察到小于150摩尔ppm的CO含量的那些催化剂。因此，根据本发明的催化剂充当CO的缓冲剂并防止与所述催化剂接触的CO的突然变化。因此，它们可用于为“前端”配制中的C2馏分的选择性氢化提供改善的催化性能。