[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02807199.9

[51] Int. Cl.
B01J 23/89 (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
C07C 7/167 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1289191C

[22] 申请日 2002.3.13 [21] 申请号 02807199.9
[30] 优先权
[32] 2001.4.6 [33] US [31] 09/827,411
[86] 国际申请 PCT/US2002/007811 2002.3.13
[87] 国际公布 WO2002/081416 英 2002.10.17
[85] 进入国家阶段日期 2003.9.24
[73] 专利权人 催化蒸馏技术公司
地址 美国得克萨斯州
[72] 发明人 J·荣·刘 加里·R·吉尔德特
审查员 许 俊

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 樊卫民 杨 青

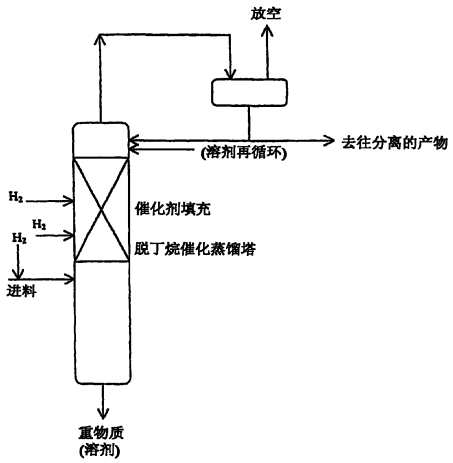
权利要求书 6 页 说明书 23 页 附图 15 页

[54] 发明名称

炔烃的选择性加氢方法及使用的催化剂

[57] 摘要

烯烃流如混合 1，3－丁二烯中的炔属化合物在孔隙率极高的载体如氧化铝、氧化硅等上的负载铜催化剂上选择性加氢。优选载体的平均孔径大于约 200 Å，无微孔，总孔隙容积大于约 0.65cc/g，优选 BET 表面积低于约 230m^2/g。该铜催化剂优选用 VIII 族金属如钯促进，以改善铜催化剂的低活性。产物流通常含有低于 20ppm 总炔烃。另外，铜催化剂和钯促进的铜催化剂可以用氧化锌改性，以改善催化剂的性能。反应器加载两种以上用不同级别的钯促进的铜催化剂。优选铜催化剂也用银、金、或二者改性，以减少催化剂的铜成分引起的聚合物形成，提高烯烃如 1，3－丁二烯产率，并防止由于溶入烃液相中引起的铜和/或钯损失。



1. 炔属化合物的选择性加氢用催化剂，其在氧化铝载体上含有0.1-25 重量%的铜成分和选自由至多 2 重量%的至少一种 VIII 族金属成分、至多 15 重量%的 Ag 成分、至多重量 15%的 Au 成分和它们的混合物组成的组中的一员，所述的氧化铝载体具有低于 0.70g/cm^3 的表观松密度，无直径小于约 30Å 的孔，由氮孔隙率测定法测定 90%的孔具有大于 100Å 的孔径，BET 表面积为 30 至小于 230m^2/g，以及总孔隙容积大于 0.65cc/g。

2. 权利要求 1 的催化剂，其含有 Ag 成分、Au 成分或其混合物中之一。

3. 权利要求 1 的催化剂，其含有至少一种 VIII 族金属成分。

4. 权利要求 1 的催化剂，其含有一种混合物，该混合物为至少一种 VIII 族金属成分与 Ag 成分、Au 成分或其混合物的混合物。

5. 权利要求 1 的催化剂，其含有至少一种 VIII 族金属成分或 Ag 成分与 Au 成分的混合物中之一。

6. 权利要求 2、3、4 或 5 的催化剂，其中 VIII 族成分包括 Pd。

7. 权利要求 2、3、4、或 5 的催化剂，其进一步含有至多 25 重量%的 Zn 成分。

8. 权利要求 1 的催化剂，其中所述氧化铝载体的平均孔径大于 200Å。

9. 权利要求 1 的催化剂，其进一步含有 Ni、Cr、Co 或它们的混

合物。

10. 炔属化合物的选择性加氢用催化剂，含有沉积在氧化铝载体上的 0.1-25 重量%的铜成分、至多 2 重量%的至少一种 VIII 族金属成分和至多 25 重量%的 Zn 成分，所述的氧化铝载体具有大于 200Å 的平均孔径，无直径小于 30Å 的孔，由氮孔隙率测定法测定 90%的孔具有大于 100Å 的孔径，BET 表面积为 30 至小于 230m^2/g，以及总孔隙容积大于 0.65cc/g。

11. 权利要求 10 的催化剂，其进一步含有至多 15 重量%的 Ag、Au 成分或其混合物。

12. 炔属化合物的选择性加氢方法，包括将至少部分为液相的含有炔属化合物的进料与催化剂在所述炔属化合物的选择性加氢条件下接触，所述的催化剂在氧化铝载体上含有 0.1-25 重量%的铜成分和选自由至多 2 重量%的至少一种 VIII 族金属成分、至多 15 重量%的 Ag 成分、至多 15 重量%的 Au 成分和它们的混合物组成的组中的一员，所述的氧化铝载体具有低于 0.70g/cm^3 的表观松密度，无直径小于 30Å 的孔，由氮孔隙率测定法测定 90%的孔具有大于 100Å 的孔径，BET 表面积为 30 至小于 230m^2/g，以及总孔隙容积大于 0.65cc/g。

13. 权利要求 12 的方法，其中催化剂含有 Ag 成分、Au 成分或其混合物中之一。

14. 权利要求 12 的方法，其中催化剂含有至少一种 VIII 族金属成分。

15. 权利要求 12 的方法，其中催化剂含有一种混合物，该混合物为至少一种 VIII 族金属成分与 Ag 成分、Au 成分或其混合物的混合物。

16. 权利要求 12 的方法，其中催化剂含有至少一种 VIII 族金属成分或 Ag 成分与 Au 成分的混合物中之一。

17. 权利要求 13、14、15 或 16 的方法，其中 VIII 族金属成分包括 Pd。

18. 权利要求 13、14、15 或 16 的方法，其中催化剂进一步含有 Zn 成分。

19. 权利要求 12 的方法，其中所述氧化铝载体的平均孔径大于 200Å。

20. 权利要求 12 的方法，其中催化剂进一步含有 Ni、Cr、Co 或它们的混合物。

21. 权利要求 12 的方法，其中在所述的加氢过程中可溶聚合物连续沉积在所述催化剂上使所述炔属化合物选择性加氢用催化剂的活性降低，并且所述的加氢间歇地中断，将用于溶解所述可溶聚合物的溶剂与所述催化剂接触，除去部分所述聚合物，并恢复所述选择性加氢用所述催化剂的部分活性。

22. 权利要求 21 的方法，其中所述的溶剂包括四氢呋喃、呋喃、1,4-二氧六环、醚类、γ-丁内酯、苯或甲苯的至少一种。

23. 炔属化合物的选择性加氢方法，包括将至少部分为液相的含有炔属化合物的进料与催化剂在所述炔属化合物的选择性加氢条件下接触，所述的催化剂含有沉积在氧化铝载体上的 0.1-25 重量%的铜成分、至多 2 重量%的至少一种 VIII 族金属成分和至多 25 重量%的 Zn 成分，所述的氧化铝载体具有大于 200Å 的平均孔径，无直径小于 30Å

的孔，由氮孔隙率测定法测定 90%的孔具有大于 100Å 的孔径，BET 表面积为 30 至小于 230m^2/g，以及总孔隙容积大于 0.65cc/g。

24. 权利要求 23 的方法，其中催化剂含有表观松密度小于 0.70g/cm^3 的氧化铝载体。

25. 权利要求 23 的方法，其中催化剂含有 Ag 成分、Au 成分或其混合物。

26. 权利要求 23 的方法，其中在所述的加氢过程中可溶聚合物连续沉积在所述催化剂上使所述炔属化合物选择性加氢用催化剂的活性降低，并且所述的加氢间歇地中断，将用于溶解所述可溶聚合物的溶剂与所述催化剂接触，除去部分所述聚合物，并恢复所述选择性加氢用所述催化剂的部分活性。

27. 权利要求 26 的方法，其中所述的溶剂包括四氢呋喃、呋喃、1,4-二氧六环、醚类、γ-丁内酯、苯或甲苯的至少一种。

28. 炔属化合物选择性加氢用催化剂，其在氧化铝载体上含有 0.1-25 重量%的铜成分和选自由至多 2 重量%的至少一种 VIII 族金属成分、至多 15 重量%的 Ag 成分、至多 15 重量%的 Au 成分和它们的混合物组成的组中的一员，所述的氧化铝载体具有大于 200Å 的平均孔径，无直径小于 30Å 的孔，由氮孔隙率测定法测定 90%的孔具有大于 100Å 的孔径，BET 表面积为 30 至小于 230m^2/g，以及总孔隙容积大于 0.65cc/g。

29. 权利要求 28 的催化剂，其含有 Ag 成分、Au 成分或其混合物。

30. 权利要求 29 的催化剂，其进一步含有至少一种 VIII 族金属

成分。

31. 权利要求 30 的催化剂，其含有 Ag 成分和 Au 成分的混合物。

32. 权利要求 28 的催化剂，其进一步含有至多 25 重量%的 Zn 成分。

33. 权利要求 32 的催化剂，其含有至少一种 VIII 族金属成分。

34. 权利要求 10 的催化剂，其含有 Ag、Au 成分或其混合物。

35. 权利要求 28 的催化剂，其中所述的氧化铝载体具有低于 0.70g/cm^3 的表观松密度。

36. 权利要求 28 的催化剂，其进一步含有 Ni、Cr、Co 或它们的混合物。

37. 炔属化合物的选择性加氢方法，包括将至少部分为液相的含有炔属化合物的进料与催化剂在所述炔属化合物的选择性加氢条件下接触，所述的催化剂在氧化铝载体上含有 0.1-25 重量%的铜成分和选自由至多 2 重量%的至少一种 VIII 族金属成分、至多 15 重量%的 Ag 成分、至多 15 重量%的 Au 成分和它们的混合物组成的组中的一员，所述的氧化铝载体具有大于 200Å 的平均孔径，无直径小于 30Å 的孔，由氮孔隙率测定法测定 90%的孔具有大于 100Å 的孔径，BET 表面积为 30 至小于 230m^2/g，以及总孔隙容积大于 0.65cc/g。

38. 权利要求 37 的方法，其中在所述的加氢过程中可溶聚合物连续沉积在所述催化剂上使所述炔属化合物选择性加氢用催化剂的活性降低，并且所述的加氢间歇地中断，将用于溶解所述可溶聚合物的溶剂与所述催化剂接触，除去部分所述聚合物，并恢复所述选择性加

氢用所述催化剂的部分活性。

39. 权利要求 37 的方法，其中催化剂含有 Ag 成分、Au 成分或其混合物中之一。

40. 权利要求 39 的方法，其中催化剂含有至少一种 VIII 族金属成分。

41. 权利要求 40 的方法，其中催化剂含有 Ag 成分与 Au 成分的混合物。

42. 权利要求 37 的方法，其中催化剂进一步含有至多 25 重量%的 Zn 成分。

43. 权利要求 42 的方法，其中催化剂含有至少一种 VIII 族金属成分。

44. 权利要求 37 的方法，其中所述的氧化铝载体具有小于 0.70g/cm^3 的表观松密度。

45. 权利要求 37 的方法，其中催化剂进一步含有 Ni、Cr、Co 或它们的混合物。

炔烃的选择性加氢方法及使用的催化剂

发明领域

本发明涉及从不饱和化合物的混合物中选择性除去不饱和度更高的化合物。更具体地，本发明涉及选择性加氢含有二烯如 1,3-丁二烯的混合物中的炔属(acetylenic)化合物。本发明提供对与其它不饱和化合物混合的炔属化合物(acetylenes)选择性加氢的新型催化剂和方法。

相关信息

负载铜催化剂和钯催化剂是通过选择性加氢清除烯烃流中的炔属杂质的优选催化剂。铜催化剂选择性氢化炔属化合物，同时基本不氢化烯烃和二烯烃（此处称为保留烯烃的选择性），但主要由于聚合物在催化剂表面沉积而造成其活性较低且循环时间短。钯催化剂具有优异的活性和更长的循环时间，但对于炔属化合物的选择性比铜基催化剂低。为改进钯催化剂的烯烃选择性，在钯催化剂中加入少量银或金作为改性剂。

Fr 1 253 947(1960)公开了二烯烃或单烯烃流中的炔属化合物的选择性加氢铜催化剂。选择性加氢以气相进行。99.9-99.999%纯的铜负载在大表面积（25-300m^2/g）载体如γ-氧化铝上。催化剂的铜含量在5-20%范围内。催化剂可以含有低于 0.1%的其它金属（以催化剂的金属含量为基础）如 Fe、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir 或 Pt 作为促进剂(promotor)。选择性加氢以气液两相进行。美国专利 4,440,956 (1984)和 4,493,906 (1985)公开了改良的铜催化剂，负载在由醇铝制备的极特殊的氧化铝如γ-氧化铝上，该催化剂用于除去烃液流中的炔烃。专利权人对γ-氧化铝特性的描述是孔隙率为 60-90%，孔的孔径在约 40Å-120Å 之间，孔径在 1000Å-10,000Å 之间的不多于 25%也不低于 2%。该氧化铝的氮表面积为约 68-350m^2/g。催化剂含有 3-13 重量%Cu。催化剂含有少

量的至少一种多价活化剂金属，选自银、锰、钴、镍和铬。据称特别是以钠（应低于 0.15 重量%）和 Fe_2O_3（低于 0.06 重量%）的含量来衡量的氧化铝高纯度是十分关键的，原因是频繁的催化剂再生引起表面积减小。

Ger 2 109 070(1970)公开了对气相 1,3-丁二烯流中的炔属化合物选择性加氢的铜(26%)-氧化锌催化剂。

美国专利 4,174,355(1979)公开了通过非选择性加氢除去二烯烃流中的(α-炔属化合物的方法。通过在不存在氢或氧的条件下将进料流（feed stream）与负载在(α-氧化铝上的 CuO 和或 Ag_2O 接触除去炔烃。

美国专利 4,533,779(1985)公开了负载在载体如氧化铝（1-100m^2/g）上的钯/金催化剂，用于对炔属化合物进行选择性加氢。催化剂中钯和金的含量分别在 0.03-1 重量%范围内，和 0.003-0.3 重量%范围内。

美国专利 4,831,200(1989)公开了对烯烃流如含有 1,3-丁二烯的混合物中的炔烃选择性加氢的方法。选择性加氢分两步顺序进行。第一步，至少部分为液相的烃进料与氢气一起通过钯催化剂（如上述美国专利 4,533,779 中公开的钯催化剂）上方。第二步，至少部分为液相的第一步的产物流再次与氢气一起通过铜催化剂（如上述美国专利 4,493,906 和 4,440,956 中公开的铜催化剂）上方，使终产物流中的炔烃浓度显著降低。

美国专利 5,877,363(1999)公开了使用负载的加氢催化剂如 Pt 和 Pd，对富含 C_4 的混合烯烃流中的炔属杂质和 1,2-丁二烯选择性加氢的方法。

一般来说，对于烯烃流中的炔属化合物的选择性加氢而言，钯催

化剂比铜催化剂的活性高得多。但是当试图将流中的总炔烃浓度（>2000ppm）降至约 500ppm 总炔烃时，特别是当将炔属化合物减至低于 200ppm 时，钯催化剂对于保留二烯烃如 1,3-丁二烯的选择性低。钯催化剂的无选择性在商业实践上是不可取的，因为这导致 1,3-丁二烯损失。

另一方面，由于铜催化剂对炔属化合物加氢的选择性很高，因此在保留二烯烃如 1,3-丁二烯方面选择性很高。但铜催化剂的活性低。对于含有超过约 2000ppm 总炔烃的进料流而言，由于快速失活造成催化剂循环时间不合需要地短，快速失活是由聚合材料沉积在催化剂表面上造成的。即使加氢在液相中进行，某些沉积在铜催化剂上的聚合物在选择性加氢条件下在液态产物流中几乎无溶解性。由于这两个原因，为对含有较高浓度总炔烃的混合烯烃原料加氢，需要对铜催化剂进行改良。

发明概述

本发明包括含有铜成分的催化剂，含有约 0.1-25 重量%、优选 0.2-20 重量%的 Cu；0-2 重量%、优选 0-1 重量%的钯促进剂；0-15 重量%、优选 0-10 重量%的银或金改性剂；和 0-25 重量%、优选 0-约 15 重量%的氧化锌改性剂。银改性剂缓和催化剂活性，并改善烯烃产率和循环时间。氧化锌改性剂改善烯烃产率如 1,3-丁二烯产率，以及少量改善催化剂活性。氧化锌改性的铜催化剂对于除去乙烯基乙炔杂质，以极高产率获得 1,3-丁二烯特别有效。在一个优选实施方案中，催化剂成分沉积在载体上。

优选的载体具有超过约 200Å 的平均孔径，无微孔，超过约 0.65cc/g 的总孔隙容积，以及优选低于约 230m^2/g 的 BET 表面积。铜催化剂优选用 VIII 族金属如钯促进，以改善铜催化剂的低活性。产物流通常含有低于 20ppm 的总炔烃。另外，铜催化剂和钯促进的铜催化剂可以用氧化锌改性，以改善催化剂的性能。反应器加载两种或两种以上用不

同级别的钯促进的铜催化剂。优选铜催化剂也用银、金或银和金两者改性，以减少由于催化剂的铜成分导致的聚合物形成，改善烯烃如 1,3-丁二烯的产率，并防止由于铜和钯溶出到烃液相中引起的损失。

通过将含有少量炔属化合物的烃流与本发明的各种布置和结构的催化剂接触除去炔属化合物的方法也是本发明的一部分。

附图简述

图 1 是上部具有本发明的用于炔属化合物选择性加氢的铜催化剂的 CD 反应器的示意图。

图 2 是上部具有本发明的用于炔属化合物选择性加氢的铜催化剂，下部具有用于反应硫醇和二烯烃的 VIII 族催化剂的 CD 反应器的示意图。

图 3 是表示实施例 5 的氧化铝载体和催化剂的孔径分布的图。

图 4 是表示对照例 1、实施例 5 和 6 的产物中总炔烃产物的图。

图 5 是表示对照例 1、实施例 5 和 6 的总 1,3-丁二烯产率的图。

图 6 是表示 CD 中进行的实施例 7 的结果图。

图 7 是表示实施例 5（非 CD）和实施例 8（CD）的产物中的总炔烃的图。

图 8 是表示实施例 5（非 CD）和实施例 8（CD）的 1,3-丁二烯产率的比较图。

图 9 是表示用过的催化剂的溶剂处理的收益图。

图 10 是表示比较实施例 10A 和 10B，显示 Pd 促进的 Cu 的收益的图。

图 11 是表示比较实施例 10A 和 10B，显示 Pd 促进的 Cu 对 1,3-丁二烯产物的收益的图。

图 12 是表示比较对照例 1 和 4 以及实施例 11 关于本发明的 ABD 对炔属化合物去除的收益的图。

图 13 是表示比较对照例 1 和 4 以及实施例 11 关于本发明的 ABD 对于 1,3-丁二烯产物的收益的图。

图 14 是表示比较实施例 12 和对照例 3 关于钯促进的铜催化剂的收益的图。

图 15 是表示通过比较实施例 12 与对照例 3，将钯促进的铜催化剂与传统的钯催化剂进行区分的化学指纹图。

详细说明

选择性加氢优选至少部分在液相中进行，例如通过利用催化蒸馏（CD）单元。因此，提供新方法和改良的铜催化剂以使选择性加氢可以一步高处理量进行并维持将烯烃如二烯烃保留的高选择性和长催化剂时间是十分可取的。在本发明中，该目的通过在具有高活性、高选择性铜催化剂的单一反应器中进行选择性加氢来实现的。选择性加氢优选通过利用催化蒸馏（CD）单元至少部分在液相中进行。蒸馏塔加载两种或两种以上用不同级别的 VIII 元素如钯、钌、镍等促进并同时用氧化锌和一种 IB 族元素改性的铜催化剂。优选的促进剂是钯。用钯促进铜催化剂对处理炔属杂质含量高的原料是十分理想的。本发明的数据表明，通过与钯合金化，铜变得更活泼，并且保留烯烃如 1,3-丁二烯或 1-丁烯的选择性损失很小。通过将铜与钯合金化，铜-钯催化剂的化学性质与传统的钯或钯-银催化剂不同。性质的改变在实施例 12 中得到验证。本发明的产物流中乙基乙炔与乙烯基乙炔的比例比用传统钯催化剂催化的产物高许多，因为铜-钯催化剂与传统的钯或钯-银催化剂对于乙烯基乙炔和乙基乙炔具有极为不同的化学反应性。因此，C_4 炔属化合物转化率给定时比例的不同就是区分铜-钯催化剂与传统的钯催化剂的催化性质的指纹。

铜催化剂可以加载在脱丁烷蒸馏塔上变成 CD 反应器，用于处理混合 C_4 进料流，生产纯净的富 1,3-丁二烯产物。供给催化剂蒸馏塔的进料流优选进给到催化剂床以下的塔的中段。产物作为塔顶产物回收。重产物作为塔底产物回收。加载在 CD 反应器中的铜催化剂中钯含量随着催化剂床从底段向上段上移逐渐下降。催化剂加载在蒸馏塔的进料点以上。氢与烃原料一起或分别进给到蒸馏塔的底段某位置。

催化反应区氢与总炔烃的最佳比例取决于催化剂的 Cu 含量以及 Cu/Pd 重量比。因此，优选根据反应器中催化剂的组成，将氢进给到沿着催化蒸馏塔或固定床的两个或两个以上位置上。另外，催化剂的钯成分改善催化剂循环时间。尽管还不知道用 Pd 促进的铜催化剂的这种额外的收益是如何发生的，但推测可能是聚合材料的不饱和前体更有效地加氢，导致聚合材料更慢或极少沉积在铜催化剂上。聚合材料在产物流中的溶解性可能比未促进的铜催化剂上形成的聚合物更高。因此，前体和聚合材料被有效地从催化剂上冲掉，到达催化蒸馏塔底部，导致催化剂表面被连续更新且更干净。优选催化剂的铜成分用 IB 族元素如银和/或金或二者改性，以进一步减少聚合物形成，从而改善二烯的选择性以及改善铜和钯金属从催化剂中缓慢溶出。

催化剂可以进一步用氧化锌改性以改善催化剂活性，烯烃如 1,3-丁二烯的产率，催化剂循环时间，以及减少由于铜和钯从催化剂中缓慢溶出所造成的损失。对于通过硝酸盐的混合溶液共沉淀制备的 Cu-Zn-Al 甲醇合成催化剂，Cu(II)离子溶入铜-氧化锌-氧化铝催化剂（通过共沉淀技术制备）的氧化锌相中，其浓度可能高达约 25 原子%（T. M. Yurieva 等，React. Kinet. Catal. Lett., 29, 55-61 页，1985）。据观察，本发明公开的所有铜催化剂都具有高含量的活泼氢物质，它们在不存在氢的条件下，无论催化剂含与不含氧化锌都可以将烯烃氢化。

加氢可以分两步进行。例如，如图 2 所示，选择性加氢可以用两个 CD 反应器，或者一个 CD 反应器与一个固定床反应器组合，或者两个固定床反应器来进行。固定床反应器运转时，可能需要两个或两个以上反应器，以通过在第一反应器来的反应器流出气流进入第二反应器之前将其冷却除去加氢反应放出的热。可以在固定床反应器运转时循环反应器流出物，以冲淡加氢反应的热。无论反应蒸馏模式还是直通模式(straight pass mode)，可以任选使用能够溶解沉积在催化剂表面上的聚合物的物质将聚合物从催化剂上洗掉。这样的溶剂的例子包括四氢呋喃、呋喃、1,4-二氧六环、醚类、γ-丁内酯、苯、甲苯或它们

的混合物。从溶剂中分离产物后，溶剂再循环回到反应器，如图 1 所示。另一种延长催化剂寿命的技术是用液体溶剂在约 40℃-350℃的温度下间歇地冲洗催化剂，除去催化剂上沉积的聚合物。在从催化剂上冲洗聚合物时，任选少量氢气通过含有溶剂的催化剂床。当 C_4 流中的炔属化合物的选择性加氢以 CD 模式进行时，如果溶剂的沸点高于约 100 ，溶剂可以加到催化剂蒸馏反应器的催化剂区的顶部，溶剂向下流向塔底。在直通反应器(straight pass reactor)中，溶剂可以与反应物进料流一起进给到反应器中。两种操作模式时，施加足够的压力以使进料流中炔属化合物的至少 0.2 摩尔%处于含有反应区中的溶剂和烃的液相是理想的。

用于制备本发明的催化剂的优选载体是中孔性材料，应具有较大的孔隙容积。随载体材料平均孔径的增加，孔隙容积也增大，但材料的表面积和 ABD（表观松密度，通常称为填充密度）减小。优选载体不具微孔，优选无孔径低于约 30Å 的孔。当重质材料在催化剂表面上沉积因过度反应造成催化剂失活以及所需材料的选择性劣化时，孔径分布和孔径一般对催化剂性能起着重要的作用。本发明优选的载体之一是过渡型氧化铝。所需的氧化铝的孔主要由孔径超过 100Å 的孔组成。约 85%、优选约 90%的孔具有超过 100Å 的氮孔隙度测定法测定的孔径。优选的氧化铝具有超过约 100Å、优选超过 120Å 的平均孔径，超过约 0.65cc/g（氮孔隙度测定法测定）、优选超过 0.70cc/g 的总孔隙容积，以及优选 BET 表面积小于约 230m^2/g，最优选为约 30-200m^2/g，以及表观松密度（ABD）低于约 0.70g/cm^3。氧化铝的孔由各种孔径的孔组成。在特定的氧化铝表面积范围内，氧化铝的孔径分布可以根据氧化铝的制备和煅烧方法进行控制。与美国专利 4,440,956 公开的氧化铝不同，本发明的优选氧化铝中孔径超过 100Å 的孔的比例至少 30%，优选至少 50%，总孔隙容积超过约 0.65cc/g，优选约 0.75cc/g。

本发明公开的优选氧化铝可通过许多本领域技术人员公知的制备所谓的活性氧化铝的技术制备。本发明公开的一种优选氧化铝可以通

过所谓的滴油凝胶化技术（oil dropping gelation technique）来制备。现有技术的例子公开在美国专利 2,620,314（1952）和 4,273,735(1981)中。球形氧化铝从通过在盐酸水溶液中消化铝金属制备的羟基氯化铝溶胶来制备。液滴形式的球形氧化铝溶胶材料在碱性液态油相中凝胶化，然后老化、洗涤、干燥并根据氧化铝的期望性质在各种温度下煅烧至过渡态氧化铝。或者，优选的球形氧化铝也可以通过滴油凝胶化技术，使用分散的勃姆石或假勃姆石氧化铝溶胶来制备。现有技术的例子公开在美国专利 4,179,408(1979)中。氧化铝溶胶通过将合适的勃姆石、假勃姆石或勃姆石与假勃姆石的混合物分散在酸性水中进行制备。假勃姆石或勃姆石原料通过水解醇铝并结晶、或者将铝酸钠与铝盐如硫酸铝反应并结晶获得。各种勃姆石氧化铝或分散的勃姆石氧化铝溶胶在市场上都有售。Condea 是其中一个供应商。为制备具有本发明公开的孔结构优选球形氧化铝，可以使用 Disperal HP14/2、Dispal 11N7-80、Dispal 23N4-20、Disperal HP14、Deperal 40、Pural 200、Pural 100、Pural NG 等或者它们的混合物。其它的勃姆石氧化铝如 Catapal C1、Pural SB、Disperal P2 等不是制备本发明公开的优选氧化铝的优选原料。这些材料产生与美国专利 4,493,906 和 4,440,956 所公开的类似的氧化铝。

挤出物形式的优选氧化物也可以通过将上述优选勃姆石氧化铝挤出，并在约 550℃-1200℃的温度下煅烧来制备。一般而言，过渡型氧化铝是结晶氧化铝如无定形、γ、χ、δ、η、ρ、θ、α等的各种混合物，通过反复暴露在高温环境下，由于缓慢结晶成更稳定的晶形而使它们的表面积易于减小。特别地，在环境中存在水气、或氧化铝中存在微量钠、或者这两种条件下，这种表面积减小会加速。如果γ-氧化铝为希望的形式，煅烧通常在约 550℃至 700℃的温度下进行。与美国专利 4,493,906 和 4,440,956 公开的氧化铝不同，使用羟基氯化铝溶胶通过这种滴油凝胶化技术制备的载体含有极少量的氯。本发明公开的氧化铝中的少量钠或氯对于催化蒸馏操作或采用溶剂的固定床操作通常不会造成严重的问题，因为催化剂的循环时间长。

本发明的优选氧化铝的物理形状为球形、挤出物、小球和颗粒，对于挤出物或小球，直径小于约 1/4 英寸、优选 1/8 英寸，长度小于约 1/2 英寸、优选小于 1/4 英寸。

催化剂的铜成分通过各种浸渍技术用铜盐水溶液如硝酸铜、乙酸铜等覆盖到优选的氧化铝上。浸渍产物在约 100-500℃、优选 200-400℃煅烧以分解盐，产生铜氧化物-氧化物产物。银和氧化锌改性剂通过银盐如硝酸银和锌盐如硝酸锌与铜盐共浸渍合并到铜催化剂中。任选地，它们可以通过双重浸渍（double impregnation）合并到铜催化剂中。氧化锌、或银和氧化锌改性剂两者在浸渍铜化合物溶液之前覆盖到氧化铝载体上。浸渍产物在约 100-650℃、优选 100-600℃煅烧，得到氧化铜-氧化银-氧化铝催化剂或氧化铜-氧化银-氧化锌-氧化铝催化剂。另外一种技术可以用来制备氧化锌改性的铜催化剂，是将含有希望量锌盐或锌和铜盐两者的氧化铝溶胶滴到碱性油相中形成凝胶，然后老化、洗涤并在 450-1200℃的温度下煅烧。

钯促进剂通过将钯化合物溶液如硝酸钯(III)、乙酸钯(II)、乙酰丙酮钯(II)等与铜盐溶液或含有铜盐和银盐的溶液共浸渍而合并到催化剂中。尽管可以使用各种浸渍技术，但钯化合物溶液或钯化合物与铜化合物、或钯化合物、铜化合物和银化合物、或钯化合物、铜化合物、银化合物和锌化合物的混合溶液的优选浸渍技术是通过使用喷雾器喷涂浸渍。非常理想的是将溶液均匀地喷雾到载体上。使用压缩气喷雾器产生钯溶液细雾也是十分理想的。各种钯溶液喷涂到载体如氧化铝上时，希望的溶液体积为低于被浸渍载体的总孔隙容积（载体重量与每单位载体重量的孔隙容积的乘积）的约 90 体积%，优选低于约 85 体积%。

当制备用钯促进的极高活性的铜催化剂时，催化剂成分的浸渍可以分一步或两步进行。在两步浸渍时，第一步的浸渍技术是：通过使

用通常初始的孔浸渍技术用铜化合物溶液、或含有铜和锌化合物或铜、锌和银化合物或锌和银化合物的混合溶液浸渍氧化铝载体，然后在约 100-250℃的温度下干燥，在 250-700、优选 300-550℃的温度下煅烧。第二步，通过使用喷雾器的喷涂技术，用钯化合物溶液，优选钯和铜化合物、或钯、铜和银化合物、或钯、铜、锌和银化合物、或钯、银和锌化合物的混合溶液浸渍第一步的产物，然后在 100-250℃的温度下干燥，在 250-650、优选 300-550℃的温度下煅烧。

另一将钯合并到铜催化剂中的优选技术是：铜催化剂球在倾斜适当角度的平面上滚下的同时，在氧化铜-氧化铝催化剂、氧化铜-氧化铝、氧化铜-氧化锌-氧化铝催化剂或氧化铜-氧化银-氧化锌-氧化铝催化剂上喷涂浸渍钯化合物溶液，或钯化合物如硝酸钯与银化合物如硝酸银的混合溶液。对于处理含有较高含量（>~4000ppm）总炔属化合物的进料流而言，希望铜催化剂上较高的钯加载量（>0.15 重量%）。为实现催化剂上的高钯载量，共浸渍与喷涂浸渍的组合是最理想的技术。产生钯溶液的细雾对喷涂浸渍来说是十分重要的。如果希望用超过约 0.15 重量%钯促进的铜催化剂，共浸渍与喷涂浸渍的组合通常是优选的。浸渍产物在空气中约 100-400℃、优选 100-350℃的温度下煅烧，制备用钯促进的铜、铜-银或铜-银-锌催化剂。

任选地，可以通过在具有上述优选载体的物理特性的氧化铝粉末上浸渍金属盐的混合溶液来制备催化剂。制备这样的氧化铝粉末的原料是合适的勃姆石粉末和假勃姆石粉末，如 Disperal HP 14/2。原料在约 400℃至约 750℃的温度下煅烧，然后浸渍。浸渍产物在约 250℃至 550℃的温度下在空气中煅烧，并成形为所需尺寸的挤出物或小球。任选地，将浸渍产物成形为挤出物或小球，然后在约 250℃至 550℃的高温下在空气中煅烧成形的材料。

催化剂活化在约 60-400℃、优选 100-350℃下，在含氢气流中进行。活化时气体中的氢含量在惰性气体如氮中从约 5 体积%逐渐上升

至 50 体积%以上。催化剂活化时，优选足量的气流，从而没有水气在催化剂上凝结。活化时间长度取决于反应器中催化剂的量、气体中的氢含量以及活化温度。在实验室中，对于少于约 100 克催化剂来说，30 分钟至约 10 小时是足够的。在工业实践中，一般需要更长的活化时间。催化剂活化后，反应区中残余的氢用惰性气体吹洗掉。在选择性加氢开始时，进料流中不饱和化合物的含量通过使用惰性稀释剂如饱和氢保持在催化反应区中极低的水平，直到活化的催化剂中的大部分氢含量被消耗。由于催化剂中较高的铜含量，活化的催化剂含有较大量的活泼氢，这将引起催化剂床的温度失控。

工业实践中，处理实际的进料流时保护选择性加氢催化剂如铜催化剂不受硫化合物如烷基硫醇的毒害是必要的。为保护选择性加氢催化剂免受进料流中烷基硫醇的毒害，通过在 Pd、Ni 等催化剂或任选本发明公开的催化剂上与烯烃、炔属化合物或二烯烃反应将硫杂质转变为更重的硫化合物，但最好与选择性加氢催化剂不同以使硫醇反应进行到最大程度。通过简单蒸馏将更重的硫产物从轻组分中除去。特别重要的是在除硫醇作业时不能由硫化合物产生 H_2S，因为 H_2S 会毒害选择性加氢铜催化剂。在 CD 单元中，硫醇的去除可以在一个蒸馏塔中与选择性加氢同时进行。从硫醇生成高沸点有机硫化物的催化剂如美国专利 5,510,568、5,595,643、5,597,476 或 5,807,477 中公开的那些，它们加载在 CD 塔中选择性加氢催化剂床的底部。更重的硫化合物在进入选择性加氢反应区之前作为塔底产物除去，从而保护了选择性加氢催化剂免受硫杂质毒害。保护硫醇反应区最小量的氢以不生成硫化氢是重要的。如果有太多的氢存在，一些硫醇可能通过烷基硫醇或硫化物的加氢脱硫转变成硫化氢。为防止硫化氢的生成，将硫醇反应区的氢含量与催化选择性加氢反应区的氢含量进行不同调节可能是必要的。

对照例 1

根据美国专利 4,440,956 的实施例 1 制备铜催化剂。γ-氧化铝（CS

331-1，得自 UCI，1/16 英寸的挤出物，表面积 265m^2/g）使用前在环境气氛中 700℃下煅烧 3 小时。煅烧前后 ABD 几乎没有变化。煅烧氧化铝的 ABD 为 0.792g/cc。制备 28.7 克 $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$、$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、0.04 克 $AgNO_3$、0.34 克 $Cr(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ 和 0.34 克 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 在 110ml 去离子水中的溶液。使用旋转蒸发器用上述溶液浸渍 60gUCI 氧化铝。将浸渍产物在真空烘箱中 110℃干燥过夜，然后在马弗炉中在 400℃下煅烧 3 小时。催化剂的 ABD 为 0.87g/cc。将 22 克催化剂与 100ml 直径 3mm 的玻璃球混合并加载在用作常规反应器的立式不锈钢反应器（直径 1 英寸×长 20 英寸）中。通过下面的步骤活化催化剂：(1)在 100cc/min N_2 气流中将反应器加热到 230°F，(2)在 N_2 气流中加入 200cc/min H_2，然后在 230°F 保持 3 小时，(3)切断 N_2 气并将 H_2 气流增至 300cc/min，(4)将反应器温度升到 662°F 并在 662°F 保持 3 小时，然后将反应器在 30cc/min H_2 气流中冷却到 147°F。

在 119psig 压力下将由 28 重量 ppm 甲基乙炔、1034 重量 ppm 乙烯基乙炔和 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% 反 2-丁烯、4.22 重量%顺 2-丁烯、15.36 重量%1-丁烯、18.05 重量%异丁烯、9.34 重量%正丁烷、1.30 重量%异丁烷和 0.19 重量%其它成分的混合 C_4 流选择性加氢，除去炔属杂质。在运转期间的最初 26 小时中，进料烃和氢的流速分别为 2.2 cc/min（3.6 WHSV）和 31.4 scc/min。然后，在运转的下一 24 小时中烃的进料速率变为 3cc/min（5.0 WHSV），氢变为 27 scc/min。然后，烃进料速率为 2.2cc/min（3.6 WHSV），氢变为 31.4 scc/min，直到运转结束。

对照例 2

将 18 克钯催化剂（0.7%Pd/1.4%Ag，载体为氧化铝，得自 UCI 的 2464F）与 110ml 直径 3mm 的玻璃球混合并加载在与对照例 1 同样的反应器中。通过在 200psig 压力下通过 1ml/min（在环境温度下测定）异丁烷和 10cc/min 10 体积% H_2 气（He 中）1 小时，在 180°F 将催化剂活化。将由 39 重量 ppm 甲基乙炔、5974 重量 ppm 乙烯基乙炔和 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%反 2-丁烯、3.95 重量%顺 2-丁烯、14.38 重量%1-丁烯、17.98 重量%异丁烯、9.24 重量%正丁烷、1.32 重量%异丁烷和 0.54 重量%其它成分的混合 C_4 流选择性加氢，除去其中的炔属杂质。选择性加氢在 147°F 恒温下进行。但是，在运转的最初 79 小时中，反应器压力为 119psig，烃和氢的进料速率分别为 3ml/min（6.1 WHSV）和 36.8 scc/min，然后反应器压力为 108psig，速率分别变为 4.9ml/min（9.9 WHSV）和 60 scc/min。

对照例 3

将 18 克钯催化剂（0.2%Pd/0.1%Ag，载体为氧化铝，得自 UCI 的 CDT-3）与 110ml 直径 3mm 的玻璃球混合并加载在与对照例 1 同样的反应器中。通过在 200psig 压力下通过 1ml/min（在环境温度下测定）异丁烷和 10cc/min 10 体积% H_2 气（He 中）1 小时，在 180°F 将催化剂活化。

将由 39 重量 ppm 甲基乙炔、5974 重量 ppm 乙烯基乙炔和 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%反 2-丁烯、3.95 重量%顺 2-丁烯、14.38 重量%1-丁烯、17.98 重量%异丁烯、9.24 重量%正丁烷、1.32 重量%异丁烷和 0.54 重量%其它成分的混合 C_4 流选择性加氢。

对照例 4

将活性氧化铝（α31268，3.2mm 小球；90m^2/g 表面积）粉碎成 10-20 目(mesh)的颗粒。该粒状氧化铝的 ABD 为约 1g/cc。制备 28.7 克 $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$、$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 0.04 克 $AgNO_3$ 在 100ml 去离子水中的溶液。使用旋转蒸发器用上述溶液浸渍 60g 粒状氧化铝。将浸渍产物在真空烘箱中 110℃干燥过夜，然后在在马弗炉中 400℃下煅烧 3 小时。将 18 克催化剂与 110ml 直径 3mm 的玻璃球混合并加载在与对照例 1 同样的反应器中。通过下面的步骤活化催化剂：(1)在 100cc/min

N_2气流中将反应器加热到230°F，(2)在N_2气流中加入200cc/min H_2，然后在230°F保持3小时，(3)切断N_2气并将H_2气流增至300cc/min，(4)将反应器温度升到662°F并在662°F保持3小时，然后将反应器在30cc/min H_2气流中冷却到147°F。

在119psig压力下对与对照例1使用的同样进料进行选择性加氢，除去炔属杂质。在运转期间的最初26.5小时中，进料烃和氢流速分别为1.8 cc/min（3.6 WHSV）和25.7 scc/min。然后，在运转的下一24小时中烃的进料速率变为2.4cc/min（4.9 WHSV），氢变为22.1 scc/min。然后，烃进料速率再变为1.8cc/min（3.6 WHSV），氢变为25.7scc/min。

实施例5

使用氧化铝（直径1/16”，球形），通过滴油凝胶化技术制备本发明的铜催化剂。氧化铝的物理性质总结在表1中。氧化铝的孔径分布如图1所示。超过约90%的孔直径大于100Å。制备28.7克$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$、$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、0.04克$AgNO_3$、0.34克$Cr(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$和0.34克$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$在110ml去离子水中的溶液。使用旋转蒸发器用上述溶液浸渍60g氧化铝。将浸渍产物在真空烘箱中110℃干燥过夜，然后在在马弗炉中400℃下煅烧3小时。催化剂的物理特性总结在表2中。如图1所示，铜催化剂的孔结构与氧化铝载体间仅有小的不同。将22克催化剂与100ml直径3mm的玻璃球混合并加载在与对照例1同样的反应器中。通过与对照例1同样的方式活化催化剂。

在119psig压力下对与对照例1使用的同样进料进行选择性加氢，除去炔属杂质。在运转期间的最初26小时中，进料烃和氢流速分别为2.2 cc/min（3.6 WHSV）和31.4 scc/min。然后，在运转的下一24小时中烃的进料速率变为3cc/min（5.0 WHSV），氢变为27scc/min。然后，烃进料速率为2.2cc/min（3.6 WHSV），氢保持为27scc/min，直到运转结束。

实施例 5 和对照例 1 的铜催化剂的试验结果如图 4 和 5 所示。图 3 证明了本发明公开的催化剂在催化剂活性和稳定性方面优于现有技术。图 5 证明了本发明的丁二烯产率比现有技术优。在本发明公开的催化剂上，总炔烃的转化率相同时的 1,3-丁二烯产率比现有技术高。实施例 5 还表明，如果转化了进料流中的所有炔属化合物后还有过量氢存在，过量氢因过度氢化引起 1,3-丁二烯损失，这说明在选择性加氢区过量氢应保持最少。

表 1

ABD，g/cc	0.53
单点 BET，m^2/g	157.5
多点 BET，m^2/g	170.2
中孔面积，m^2/g	170.2
微孔面积，m^2/g	0
累积吸附表面积，m^2/g	172.6
累积脱附表面积，m^2/g	230.4
P/P_0=0.9801 时半径小于 493Å	
的孔的总孔隙容积(cc/g)	0.912
孔(半径 20-300Å)的累积吸附孔隙容积	0.852
孔(半径 17.5-300Å)的累积脱附孔隙容积	0.930
平均孔径，Å	214.4

表 2

ABD，g/cc	0.58
单点 BET，m^2/g	137.5
中孔面积，m^2/g	147.7
微孔面积，m^2/g	0
孔(半径 17.5-300Å)的累积脱附孔隙容积	0.790

实施例 6

将实施例 5 使用的氧化铝在 700℃下空气中煅烧 3 小时。使用该煅烧氧化铝制备铜催化剂。制备 30 克 $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$、$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、0.047 克 $AgNO_3$、0.396 克 $Cr(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ 和 0.396 克 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 在 128ml 去离子水中的溶液。使用旋转蒸发器用上述溶液浸渍 70g 氧化铝。将浸渍产物在真空烘箱中 110℃干燥过夜，然后在 400℃下在马弗炉中空气中煅烧 3 小时。催化剂的 ABD 为 0.57g/cc。将 18 克催化剂与 100ml 直径 3mm 的玻璃球混合并加载在与对照例 1 同样的反应器中。通过与对照例 1 同样的方式活化催化剂。

在 119psig 压力下将由 444 重量 ppm 甲基乙炔、825 重量 ppm 乙烯基乙炔和 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% 反 2-丁烯、4.13 重量%顺 2-丁烯、16.84 重量%1-丁烯、12.38 重量%异丁烯、3.53 重量%正丁烷、0.97 重量%异丁烷和 0.09 重量%其它成分的混合 C_4 流选择性加氢，除去炔属杂质。在该例中，烃和氢流速保持恒定速率，烃 3cc/min，氢 27 scc/min。实施例 6 和对照例 1 的铜催化剂的试验结果以及实施例 5 的结果如图 4 和图 5 所示。

图 4 和图 5 清楚地表明，本发明公开的铜催化剂的性能优于现有技术。

实施例 7

在该例中，使用催化蒸馏塔对混合 C_4 流中的炔属杂质进行选择性加氢。通过与实施例 5 完全相同的方式，使用 240 克氧化铝制备更大一批催化剂。将催化剂（99.88 克）加载在催化蒸馏塔（直径 1"×长度 25'）上。塔中催化剂床的高度为 6 英尺。催化剂床的 80 英寸顶部和底部填充 1/4"鞍形填料。通过与对照例 1 同样的方式活化催化剂，不同之处在于气体流速基于催化剂重量成比例增加。

通过在催化蒸馏塔中进行选择性加氢除去实施例 6 使用的同样进

料中的炔属杂质。烃进料速率为 1.2 磅/小时。氢流速在运转开始时为 1 scf/小时，但在运转期间变为更高的速率。烃和氢进料在位于鞍形填料下方的点进给。结果如图 6 所示。氢流速为 3 scf/小时或更高时，进料中的乙基乙炔和乙烯基乙炔几乎完全除去。几乎完全回收了 1,3-丁二烯。如图 6 所示，催化剂以催化蒸馏作业模式比固定床作业模式更稳定。

实施例 8

进行该实验验证在本发明公开的铜催化剂中加入氧化锌在改善铜催化剂性能方面的有益效果。根据与实施例 5 同样的步骤制备铜催化剂。制备 22.6 克 $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$、$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、0.04 克 $AgNO_3$、和 4.0 克 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 在 100ml 去离子水中的溶液。使用旋转蒸发器用上述溶液浸渍 60g 与实施例 5 同样的氧化铝。将浸渍产物在真空烘箱中 110℃干燥过夜，然后在马弗炉中在 400℃下煅烧 3 小时。将 18 克催化剂与 100ml 直径 3mm 的玻璃球混合并加载在与对照例 1 同样的反应器中。通过与对照例 1 同样的方式活化催化剂。

将由 475 重量 ppm 甲基乙炔、959 重量 ppm 乙烯基乙炔和 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% 反 2-丁烯、4.16 重量%顺 2-丁烯、16.76 重量%1-丁烯、12.53 重量%异丁烯、3.56 重量%正丁烷、1.27 重量%异丁烷和 0.09 重量%其它成分的混合 C_4 流选择性加氢，除去其中的炔属杂质。进行选择性加氢时温度恒为 147°F，压力 119psig。运转过程中烃和氢流速始终保持恒定速率，烃 3ml/min（6.1 WHSV），氢 27.1 scc/min。该运转的结果总结在图 7 和图 8 中。该例中清楚地证明了在铜催化剂中加入氧化锌对催化剂性能的有益效果。

实施例 9

在该例中，验证了本发明公开的优选溶剂之一四氢呋喃（THF）的有用性。将实施例 5 制备的铜催化剂（36 克）加载在与对照例 1 同

样的反应器中。该例使用的混合 C_4 进料的组成如下：20 重量 ppm 甲基乙炔、588 重量 ppm 乙烯基乙炔和 599 重量 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% 反 2-丁烯、4.33 重量%顺 2-丁烯、15.97 重量%1-丁烯、18.04 重量%异丁烯、9.36 重量%正丁烷、1.30 重量%异丁烷和 0.01 重量%其它成分。运转 176 小时后，先用 N_2 气吹洗反应器，然后用 THF 洗涤催化剂以除去沉积在催化剂上的聚合物：147°F，压力 200psig 下，10cc/min THF，66.9 scc/min H_2，时间 1 小时，然后 157°F 5 小时。用 N_2 气吹洗反应器后，继续选择性加氢。运转过程中保持恒温（147°F）和恒压（119psig）。该实验的运转条件列在表 3 中。

该实验的结果以图 9 说明。如图 9 所示，炔属杂质的漏出（break through）发生在运转 128 小时的时候。但用 THF 洗涤催化剂后，相同突破条件下得到的产物不含可测量的炔属杂质。因此，THF 是催化剂再生用的一种优选溶剂。另外，THF 也是使用催化蒸馏塔进行选择性加氢时的一种优选溶剂。当 THF 用作 CD 选择性加氢的溶剂时，THF 可以在催化剂床上方进给到蒸馏塔中或者可以与混合 C_4 进料流一起进给到塔中。这两种情况下将需要不同的塔操作条件。后者在有关 THF 的全内回流（total internal reflux）条件下操作塔。两种情况下 THF 均作为塔底产物从塔中回收并再循环至塔中。但是，部分再循环 THF 流将在分离器中进行纯化，以避免在返回塔之前重成分在再循环流中积累。

表 3

147°F 和 119psig

运转的小时数	0-26	26-50	50-74	74-98	98-128	128-152	152-176	THF	176-188.5
HC 进料流速,ml/min	2.9	5.8	2.9	2.9	5.8	7	7	冲洗	7
H_2 流速,scc/min	45	45	45	15	10	45	45	54.	45
炔属化合物的漏出									

实施例 10A

在对照例 2 使用的混合 C_4 进料中的炔属杂质（7132ppm 总炔属化合物）的选择性加氢中试验实施例 5 制备的铜催化剂。将 18 克催化剂与 100ml 直径 3mm 的玻璃球混合并加载在与对照例 1 同样的反应器中。通过与对照例 1 同样的方式活化催化剂。进行选择性加氢时温度恒为 147°F，压力 119psig。运转的最初 66.5 小时中烃和氢的进料速率分别为 2.9ml/min（5.87 WHSV）和 45 scc/min，然后分别变为 1.4ml/min（2.83 WHSV）和 24.1 scc/min。

实施例 10B

制备本发明的用钯促进的铜催化剂。将实施例 5 用的氧化铝在空气中 900℃下煅烧 3 小时。制备 28.7 克 $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$、$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、0.04 克 $AgNO_3$、0.34 克 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 0.34 克 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 在 110ml 去离子水中的溶液。使用旋转蒸发器用上述溶液浸渍 60g 上述煅烧氧化铝。将浸渍产物在真空烘箱中 110℃干燥过夜，然后在 400℃下在马弗炉中空气中煅烧 3 小时。铜催化剂球在平面上滚动的同时，使用喷雾器将 5.469 克硝酸钯(II)水溶液（Aldrich 38,004-0；10 重量% $Pd(NO_3)_2$，在 10 重量%硝酸中）喷雾到铜催化剂球（29.762 克）上，用钯溶液均匀覆盖球。产生钯盐溶液的细雾是十分重要的。将喷有钯溶液的产物在空气中 250℃下煅烧 2 小时。Cu/Pd 催化剂的 ABD 为 0.52g/cc。催化剂分析表明各元素含量为：8.20%Cu、0.71% Pd、0.20% Ni、0.11%Cr、和 0.17% Ag。

将 22 克催化剂与 100ml 直径 3mm 的玻璃球混合并加载在与对照例 1 同样的反应器中。通过下面的步骤活化催化剂：(1)在 100cc/min N_2 气流中将反应器加热到 230°F，(2)在 N_2 气流中加入 200cc/min H_2，并在 230°F 保持 3 小时，(3)切断 N_2 气并将 H_2 气流增至 300cc/min，(4)将反应器温度升到 572°F 并在 572°F 保持 3 小时，然后将反应器在 30cc/min H_2 气流中冷却到 147°F。

通过选择性加氢除去实施例 10A 中使用的同样进料中的炔属杂质。选择性加氢在 142°F 恒温下进行。但是，在运转的最初 73 小时中，反应器压力为 119psig 烃和氢的进料速率分别为 3.7ml/min（6.1 WHSV）和 45 scc/min，然后分别变为 108psig 压力下 6.1ml/min（10.1 WHSV）和 74.2 scc/min。运转 145 小时后，用苯（10ml/min）在 100℃、108psig 条件下，在 74.2scc/min H_2 气流中洗涤催化剂 5 小时。临苯洗涤前，在同样的条件下进行选择性加氢 24 小时，但是苯（0.6ml/min）与混合 C_4 进料共同进给到反应器中。然后，在下一个 18 小时中，进料速率变为 10ml/min 混合 C_4 进料，1ml/min 苯和 90 scc/min H_2。然后，在下一 30 小时中，在反应器压力 95psig 条件下，进料速率增至 15ml/min 混合 C_4 进料，1.5ml/min 苯和 112 scc/min H_2。然后，保持相同条件下的其它工艺参数的同时以还原氢速率 95 scc/min 进行选择性加氢 24 小时。然后，保持相同条件下的其它工艺参数的同时，在下一 60 小时中，进料速率减为 10ml/min 混合 C_4 进料，1ml/min 苯和 54 scc/min H_2。

实施例 10A、10B 的结果以及对照例 2 的结果表示在图 10 和 11 中。如图 8 所示，未用钯促进的铜催化剂在处理高浓度炔属杂质方面活性极低。但当在本发明公开的技术中用钯促进铜催化剂时，催化剂活性大幅改善。意外的是，钯促进的铜催化剂的活性远远优于市售的 Pd 选择性加氢催化剂。更令人意外的是，本发明的钯促进的催化剂在相同的炔属化合物转化率的条件下 1,3-丁二烯的产率也优于市售 Pd 催化剂，尽管它具有高得多的活性。另外，钯促进的催化剂的失活速度也比市售的钯催化剂或未促进的铜催化剂好很多。该例清楚地表明，对于高浓度炔属进料的选择性加氢而言，钯促进的铜催化剂的性能要优于钯催化剂或未促进的铜催化剂。

实施例 11

将γ-氧化铝（得自 UCI；1/8 英寸挤出物，约 260m^2/g 表面积）粉碎成 10-20 目的颗粒。按照该氧化铝的供应商，该氧化铝的原料与对

照例 1 使用的氧化铝相同。该粒状氧化铝的 ABD（0.50g/cc）比对照例 1 中使用的氧化铝（0.792g/cc ABD）低。制备 30 克 $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、0.93 克 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、0.047 克 $AgNO_3$、0.396 克 $Cr(NO)_3 \cdot 9H_2O$ 和 0.396 克 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 在 128ml 去离子水中的溶液。使用旋转蒸发器用上述溶液浸渍 70g 粒状氧化铝。将浸渍产物在真空烘箱中 110℃干燥过夜，然后在马弗炉中在 400℃下煅烧 3 小时。将 18 克催化剂与 110ml 直径 3mm 的玻璃球混合并加载在与对照例 1 同样的反应器中。通过下面的步骤活化催化剂：(1)在 100cc/min N_2 气流中将反应器加热到 230°F，(2)在 N_2 气流中加入 200cc/min H_2，然后在 230°F 保持 3 小时，(3)切断 N_2 气并将 H_2 气流增至 300cc/min，(4)将反应器温度升到 662°F 并在 662°F 保持 3 小时，然后将反应器在 30cc/min H_2 气流中冷却到 147°F。

在 119psig 下对与对照例 1 同样的进料选择性加氢，除去其中的炔属杂质。在运转的最初 29 小时中，进料烃和氢的速率分别为 1.8cc/min（3.6 WHSV）和 25.7sc./min。然后，在运转的下一 42 小时中，烃进料速率增至 2.4cc/min（4.9 WHSV），氢增至 34.3sc./min。然后，烃的进料速率进一步增至 3cc/min（6.1 WHSV），但氢的进料速率降至 30sc./min，直到运转结束。

该实验的试验结果与对照例 1 和 4 的结果的比较表示在图 12 和 13 中，以显示载体氧化铝的 ABD 对催化剂性能的影响。该例中使用 ABD 更低即孔隙率更高的氧化铝制备的催化剂的性能优于对照例 1 和 4 使用的 ABD 更高的氧化铝。该例和对照例 1 中的氧化铝是由同样的原料制备的。但本例中使用的 ABD 更低的氧化铝得到除去炔属杂质方面更有效的催化剂。本例的催化剂的 1,3-丁二烯产率比对照例 1 好。用于制备对照例 4 的催化剂的氧化铝的表面积在本发明公开的表面积的优选范围内。但是对照例 4 中的氧化铝的 ABD 为 0.98g/cc，这高于本发明公开的优选 ABD（$<0.65g/cm^3$）。对照例 4 的催化剂在除去炔属杂质方面的效能大致在对照例 4 和实施例 11 之间。实施例 11 与对

照例 4 在 1,3-丁二烯产率上几乎没有区别。

实施例 12

为验证钯促进的铜催化剂在含有较高浓度炔属杂质的进料的选择性加氢中的性能，进行了该实施例。

制备本发明的用钯促进的铜催化剂。将实施例 5 使用的氧化铝在空气中 900℃煅烧 3 小时。通过用 6.378 克去离子水稀释 10%硝酸中的 10 重量%$Pd(NO_3)_2$ 溶液（Aldrich 38,004-0：10 重量% $Pd(NO_3)_2$）4.61 克制备硝酸钯溶液，在该溶液中溶解 1.866 克 $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ 制备混合溶液。氧化铝球在平面上滚动的同时使用喷雾器将 5.56 克该混合溶液喷到 30 克煅烧氧化铝上，然后将喷雾的产物在真空烘箱中 115℃干燥。将干燥的产物在空气中 250℃煅烧 2 小时。

将 18 克催化剂与 110ml 直径 3mm 的玻璃球混合并加载在与对照例 1 同样的反应器中。通过与实施例 11 同样的方式活化催化剂。进行选择性加氢除去与对照例 3 使用的同样的进料中的炔属化合物。在恒温 142°F 和 108psig 条件下进行选择性加氢。将烃进料速率保持 10ml/min（20.2 WHSV），直到运转结束。但是，运转过程中，氢流速在 44 scc/min 和 90 scc/min 的范围内变化。

实施例 12 与对照例 3 结果表示在图 14 和 15 中。清楚地表明，钯促进的铜催化剂的催化活性优于传统的钯催化剂。尽管实施例 12 的进料速率至少比对照例 3 高 4 倍，但钯促进的铜催化剂能够产生含有低于 20ppm C_4 炔属化合物的产物，1,3-丁二烯产率（以图 14 中的回收率表示）优于对照例 3 的传统钯催化剂。C_4 炔属化合物的回收率定义为 100%比 C_4 炔属化合物的百分比转化率；例如，C_4 炔属化合物的 0%回收率等价于 100%除去炔属化合物，100% 1,3-丁二烯回收率等价于 1,3-丁二烯的 0%转化。

产物中乙基乙炔与乙烯基乙炔属的比表示在图 15 中。钯促进的铜催化剂对乙烯基乙炔的反应性比传统的钯催化剂高很多。钯促进的铜催化剂的活性几乎比未促进的铜催化剂高一个数量级。钯促进的铜催化剂具有数倍于传统 Pd 催化剂的活性，且仍具有保留 1,3-丁二烯的优异选择性，这是非常意外的。

图1

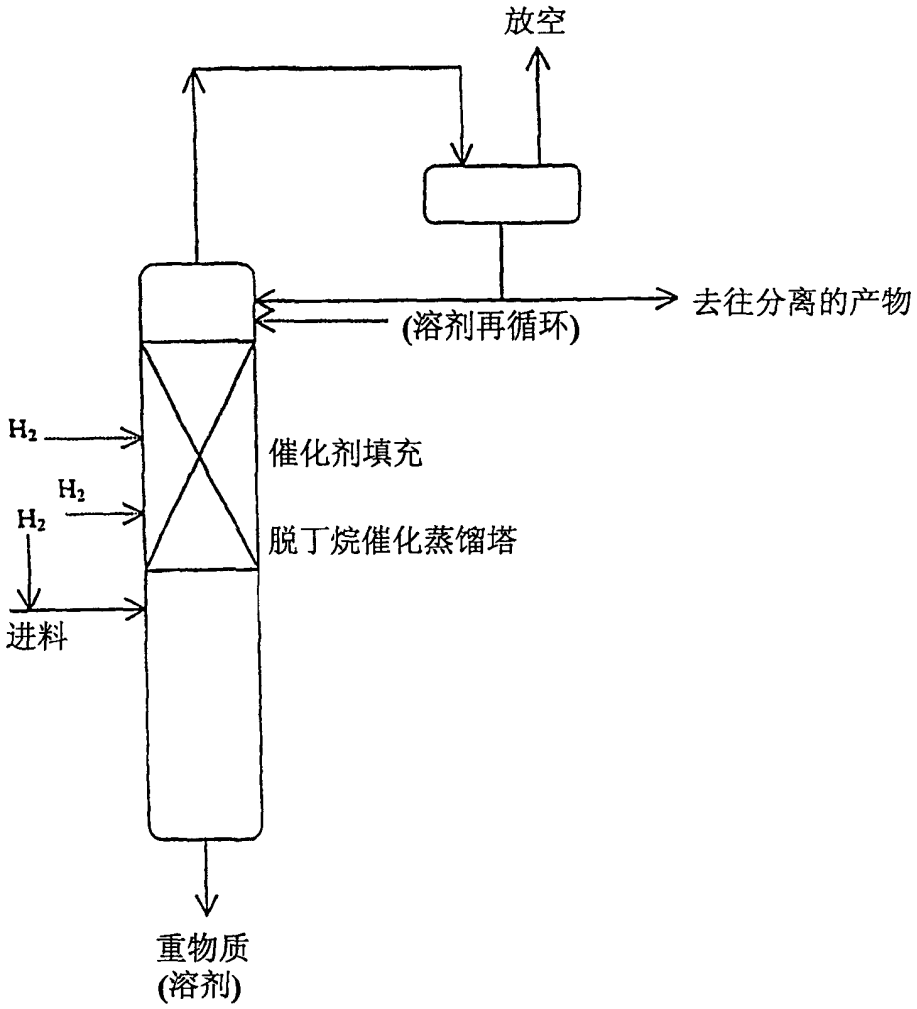
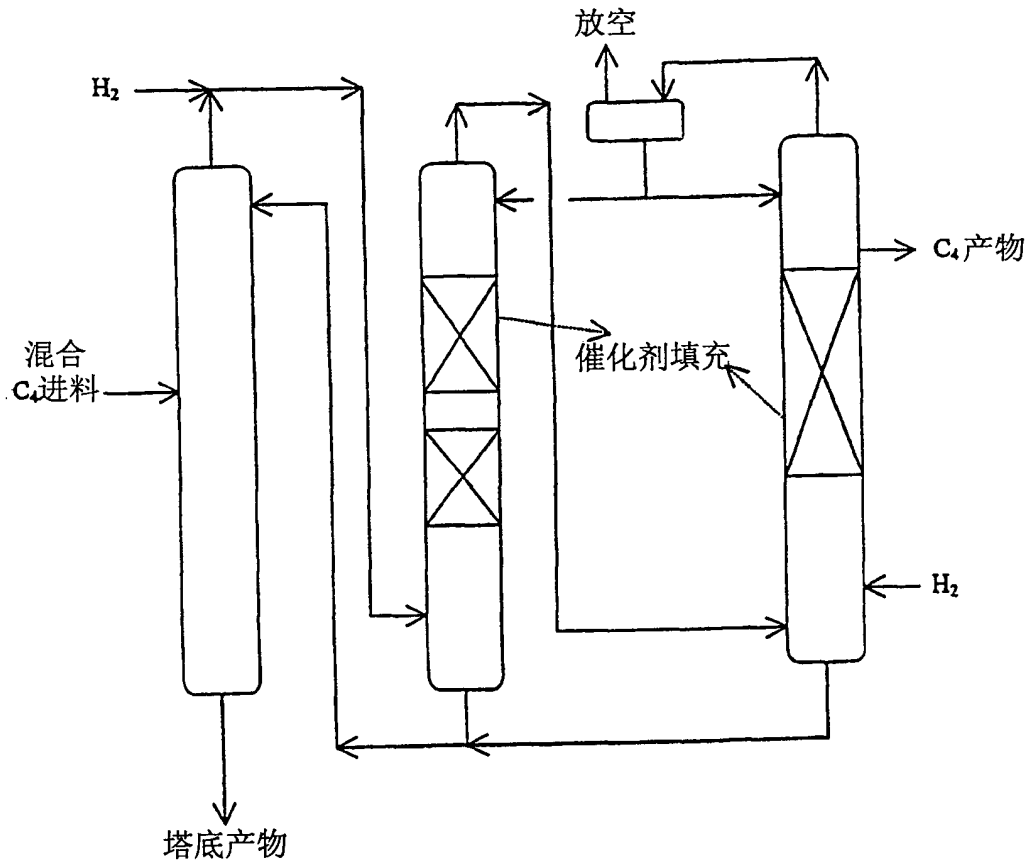


图2



所有反应物仅以气相进入催化剂段
可以有两种或两种以上氢进料

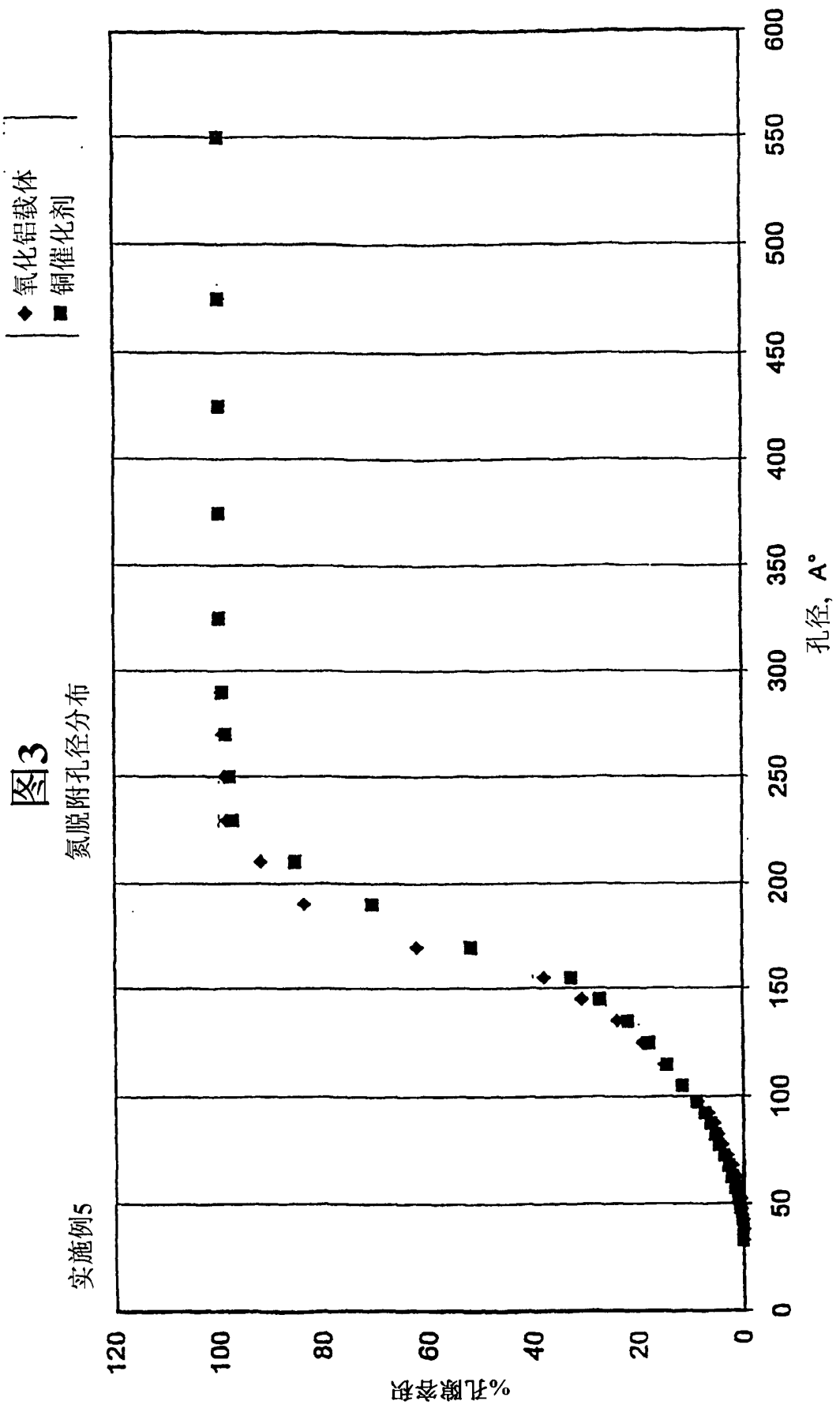


图3
氮脱附孔径分布
实施例5

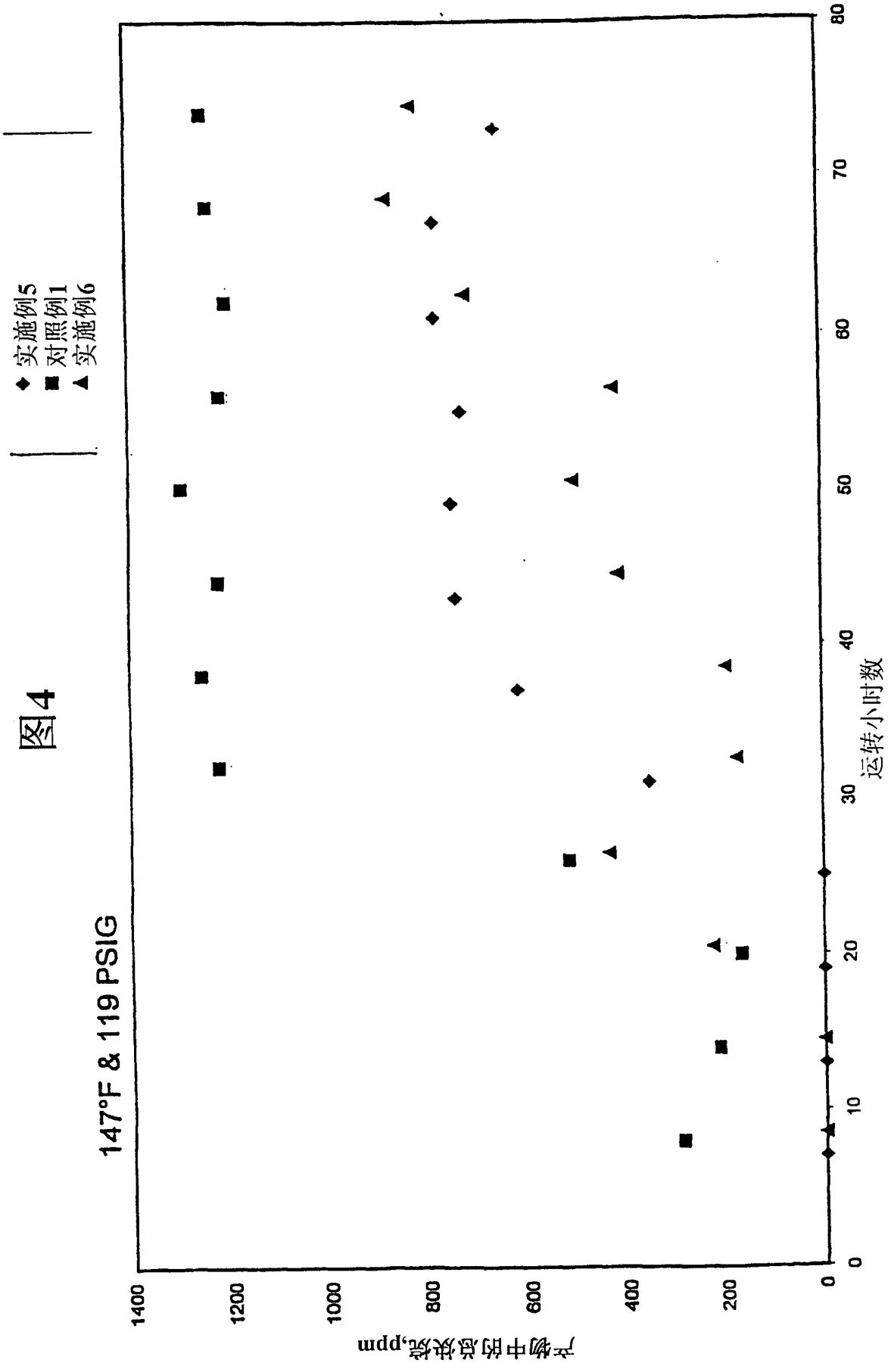

◆ 实施例5
■ 对照例1
▲ 实施例6
147°F & 119 PSIG
产物中的总挥发物,ppm
运转小时数
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
0
10
20
30
40
50
60
70
80

图4

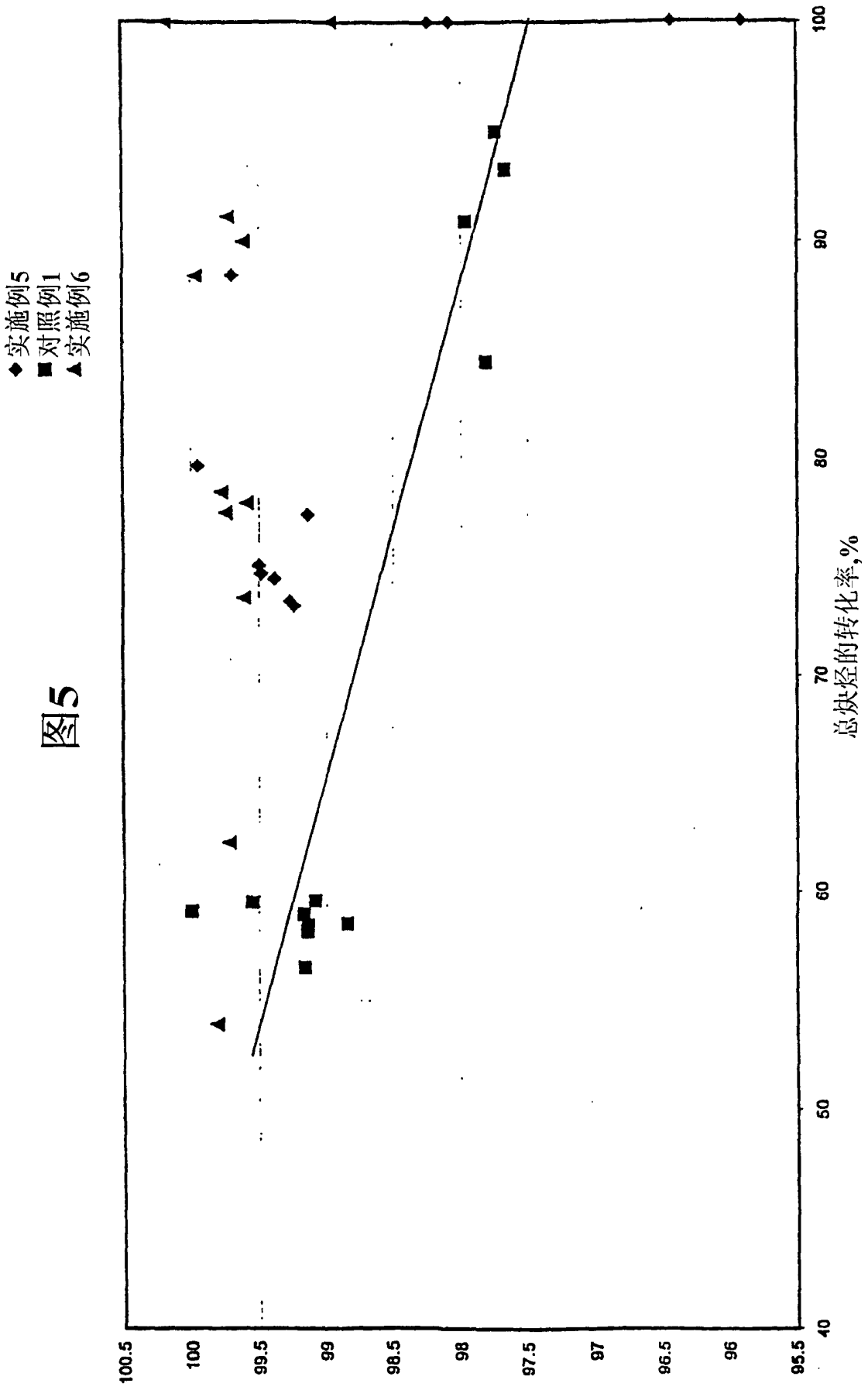
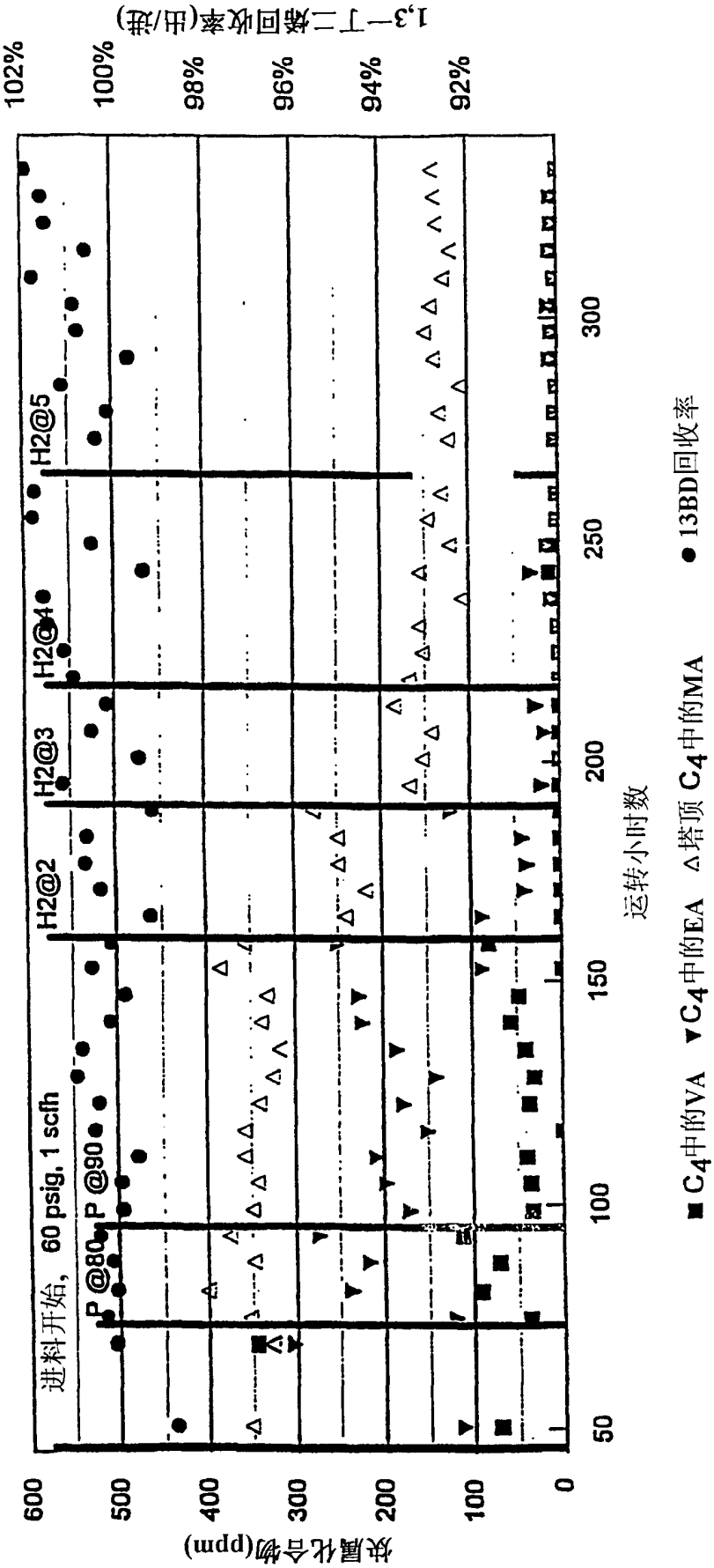

◆实施例5
■对照例1
▲实施例6
总炔烃的转化率,%
100.5
100
99.5
99
98.5
98
97.5
97
96.5
96
95.5
100
90
80
70
60
50
40

图5

图6


实施例7
进料开始，60 psig, 1 scfh
P @80
P @90
H2@2
H2@3
H2@4
H2@5
炔属化合物(ppm)
1,3—丁二烯回收率(出/进)
运转小时数
■ C4中的VA ▼C4中的EA △塔顶 C4中的MA ● 13BD回收率

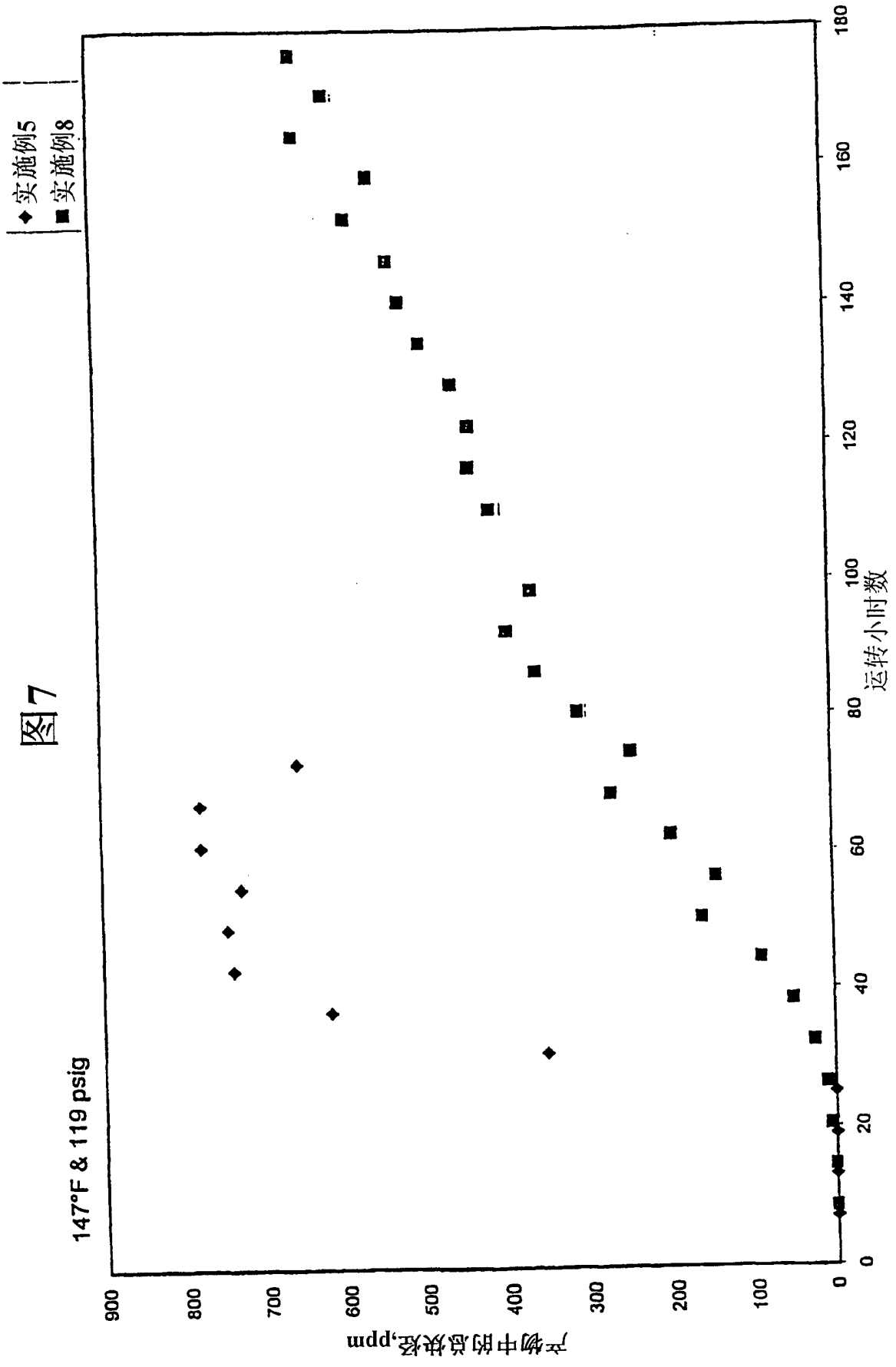

◆实施例5
■实施例8
147°F & 119 psig
产物中的总烷烃,ppm
运转小时数
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180

图7

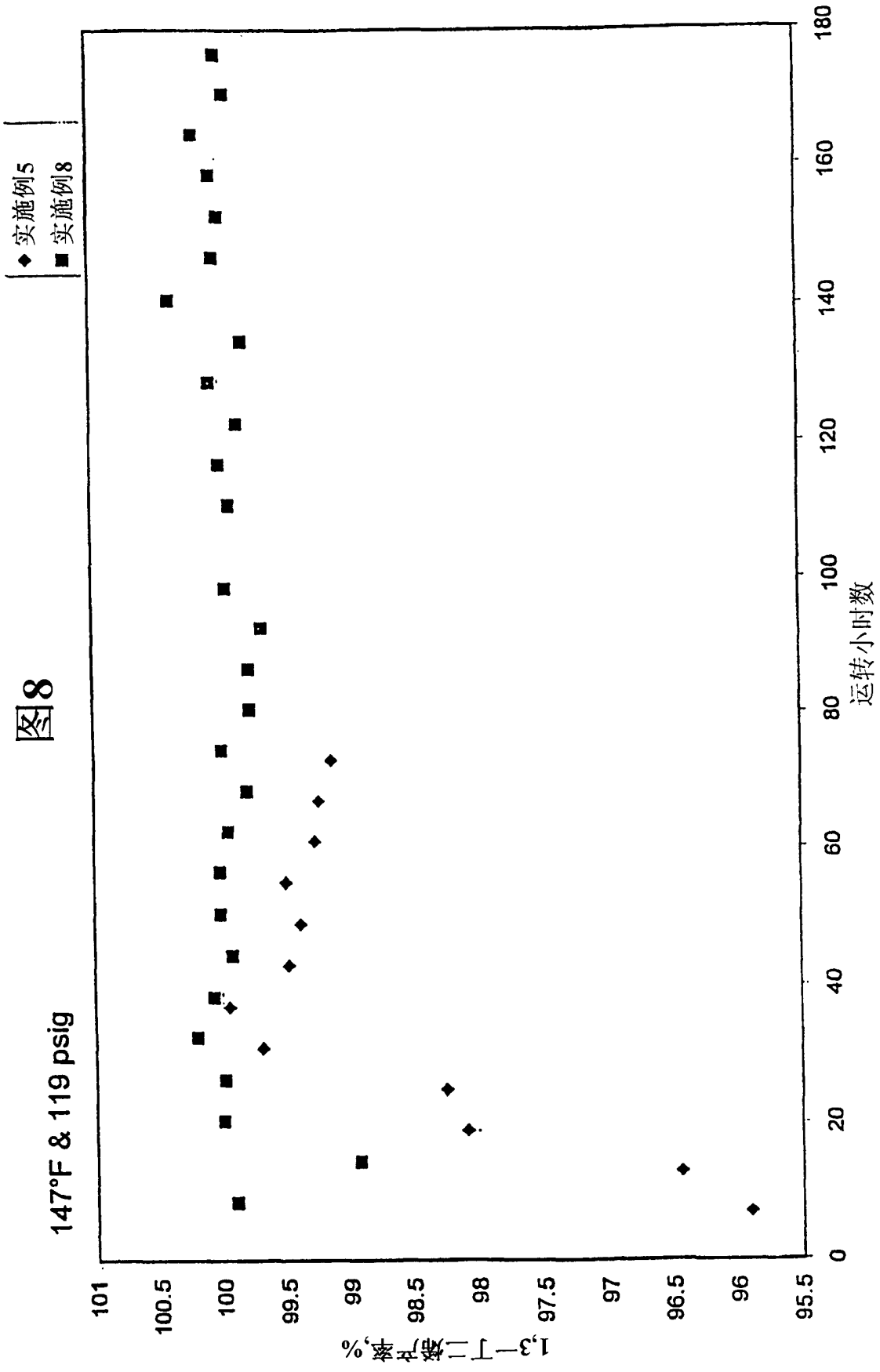

◆实施例5
■实施例8
147°F & 119 psig
1,3—丁二烯产率,%
运转小时数
101
100.5
100
99.5
99
98.5
98
97.5
97
96.5
96
95.5
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180

图8

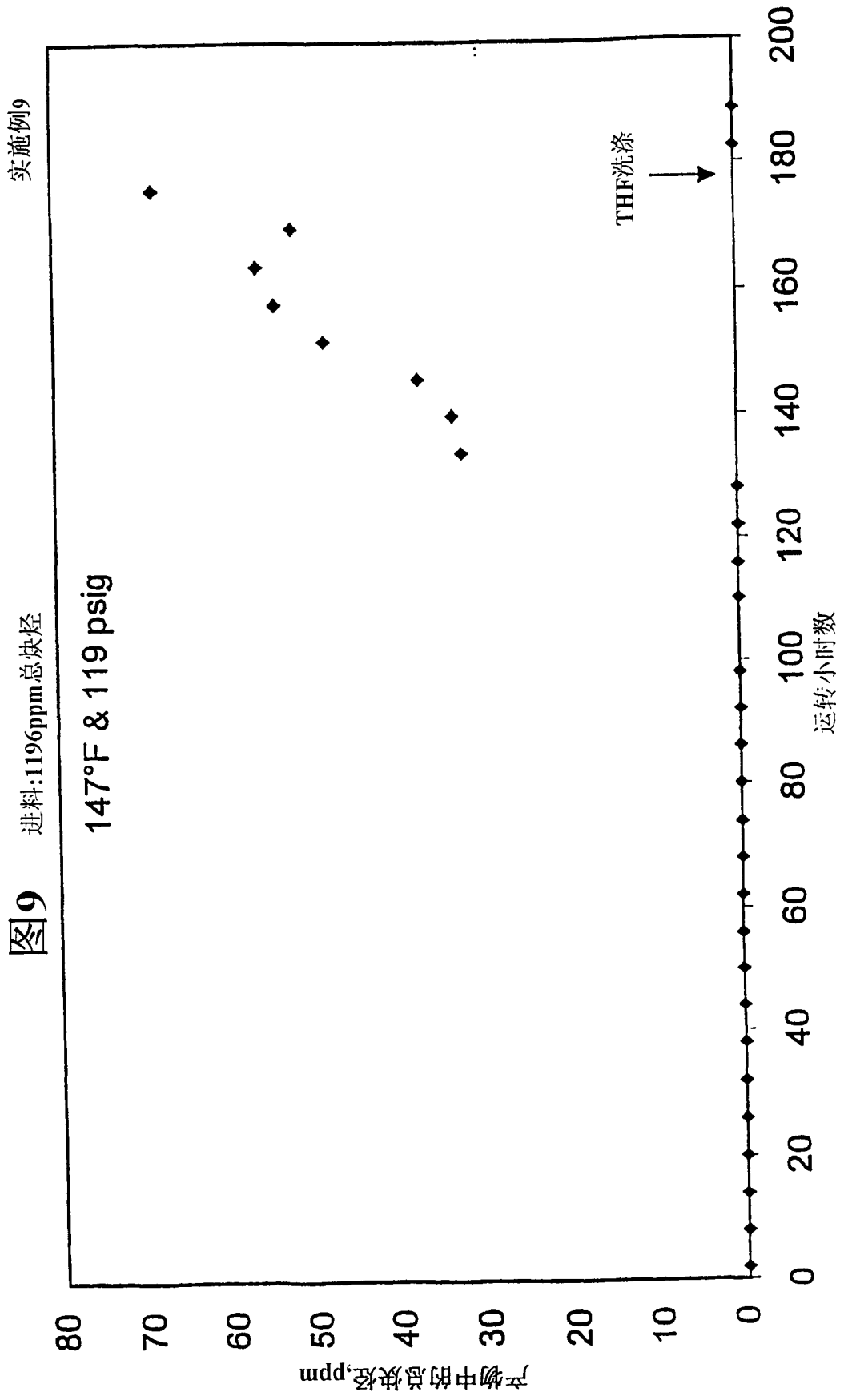

实施例9
进料:1196ppm总炔烃
147°F & 119 psig
THF洗涤
产物中的总炔烃,ppm
运转小时数
0
10
20
30
40
50
60
70
80
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200

图9

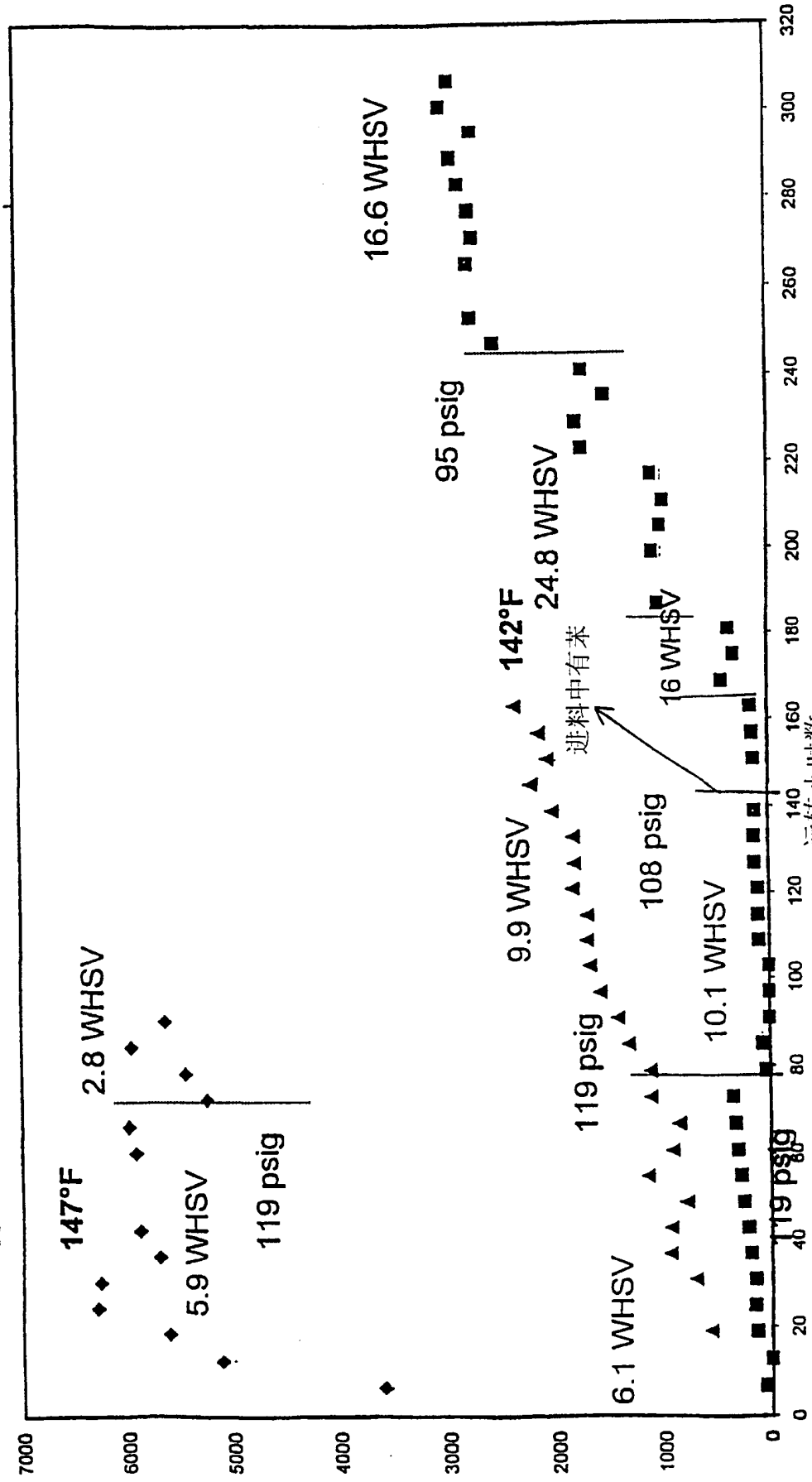
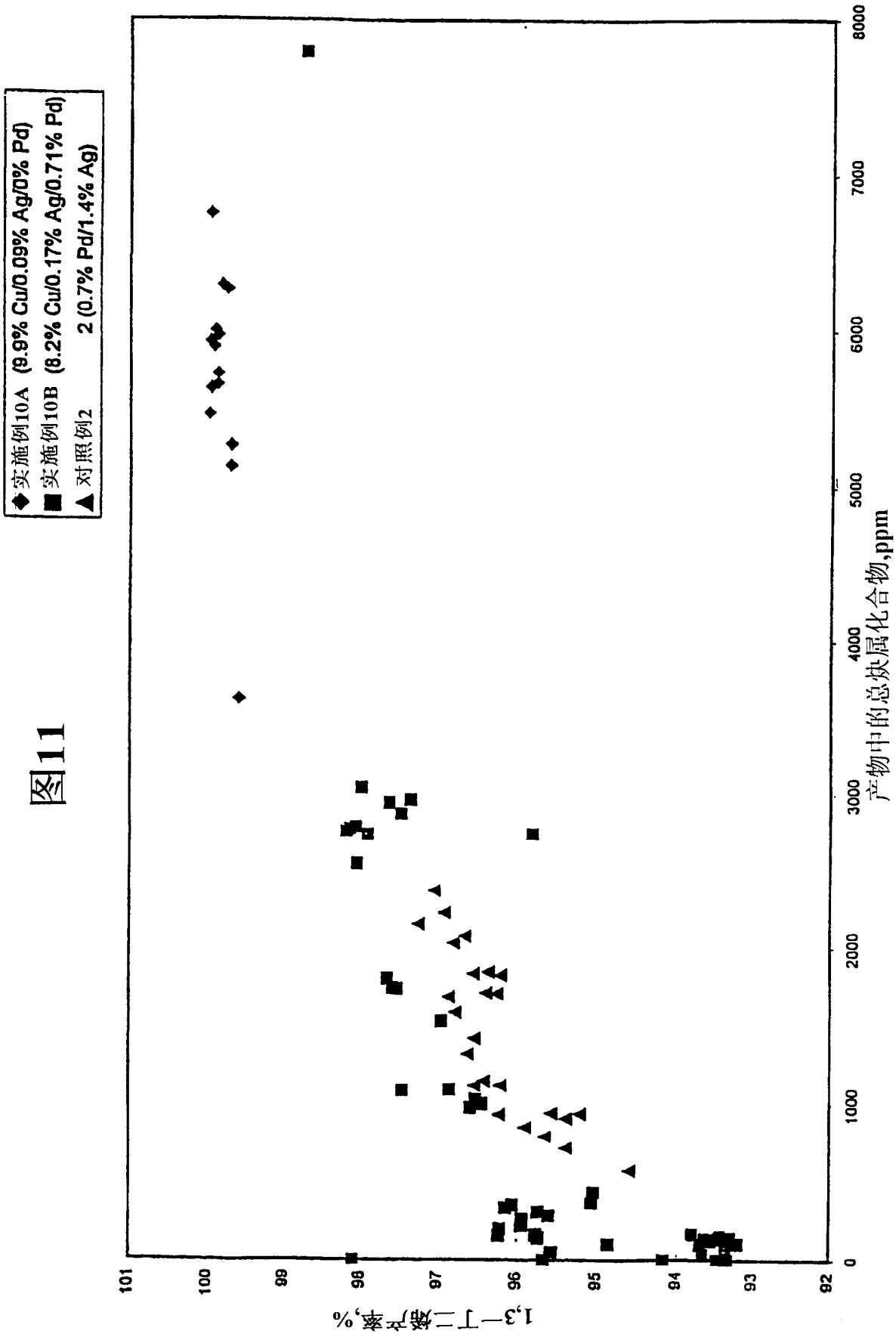

◆实施例10A (9.9% Cu/0.09% Ag/0% Pd)
■实施例10B (8.2% Cu/0.17% Ag/0.71% Pd)
▲对照例2 (0.7% Pd/1.4% Ag)
进料:7132ppm总炔属化合物
147°F
2.8 WHSV
5.9 WHSV
119 psig
6.1 WHSV
119 psig
9.9 WHSV
142°F
24.8 WHSV
进料中有苯
108 psig
16 WHSV
10.1 WHSV
119 psig
16.6 WHSV
95 psig
运转小时数
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320

图10

图11


◆实施例10A (9.9% Cu/0.09% Ag/0% Pd)
■实施例10B (8.2% Cu/0.17% Ag/0.71% Pd)
▲对照例2 2 (0.7% Pd/1.4% Ag)
1,3—丁二烯产率,%
101
100
99
98
97
96
95
94
93
92
产物中的总炔属化合物,ppm
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000

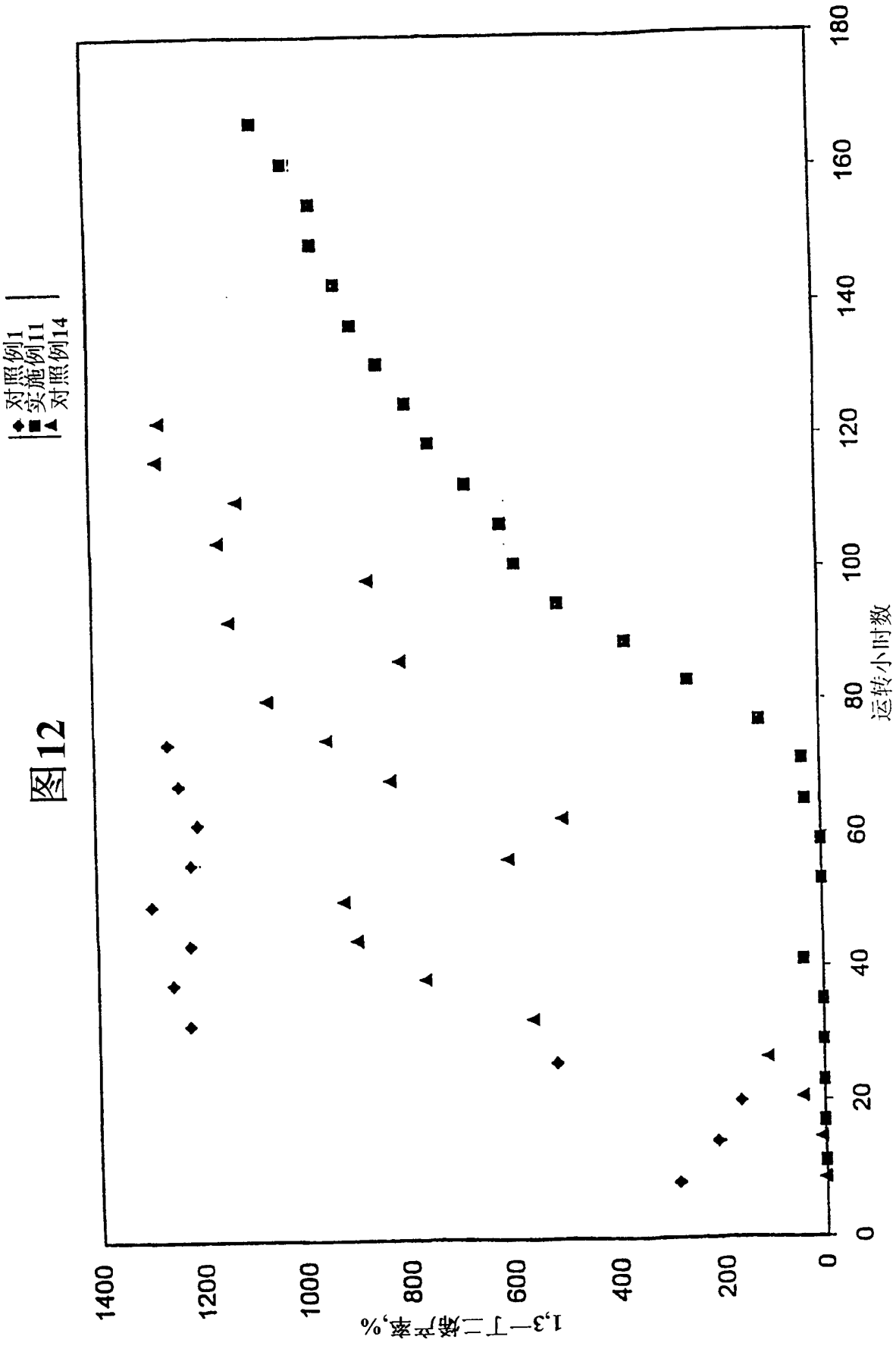

◆对照例1
■实施例11
▲对照例14
1,3—丁二烯产率,%
运转小时数
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180

图12

图13

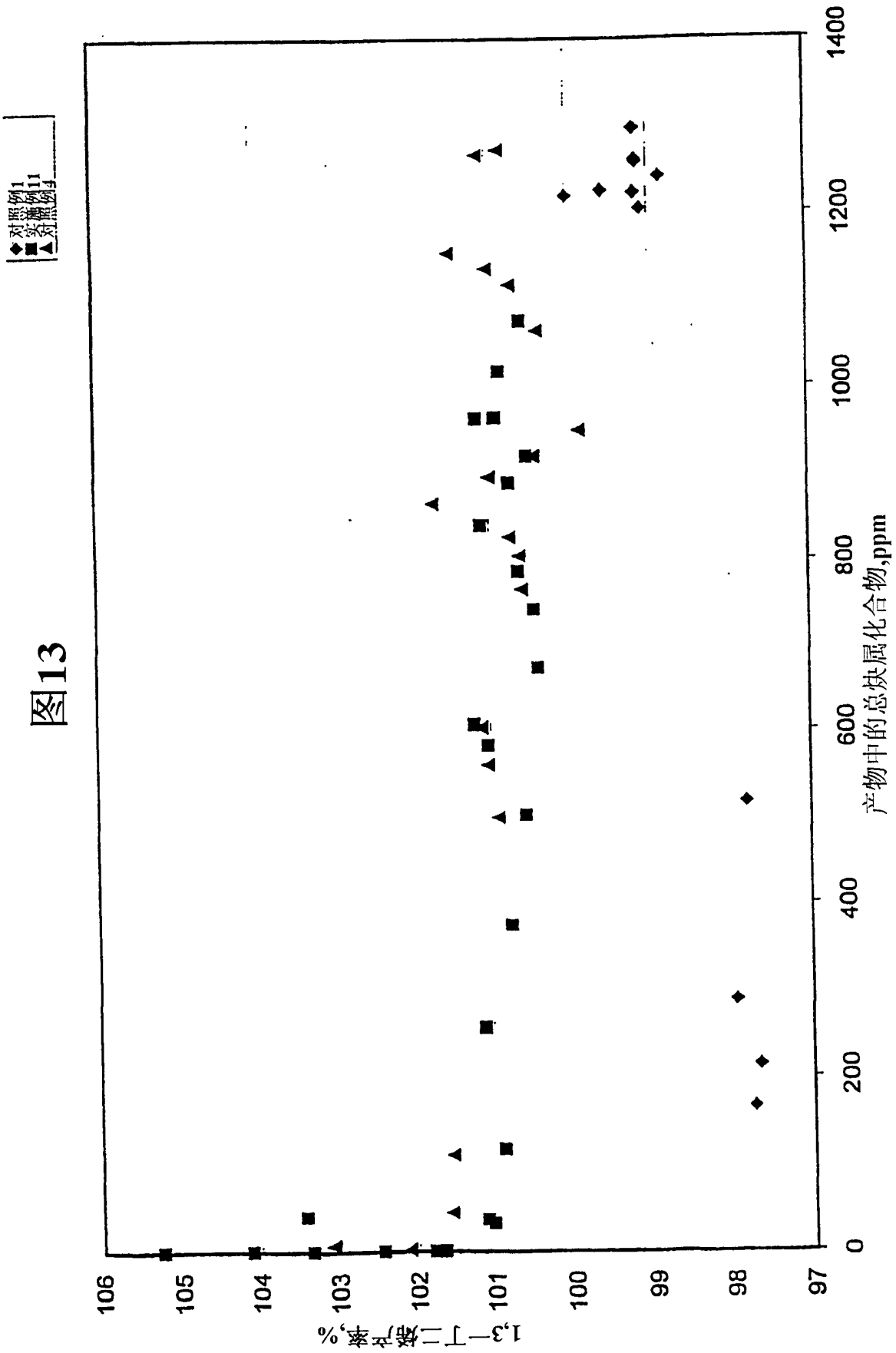
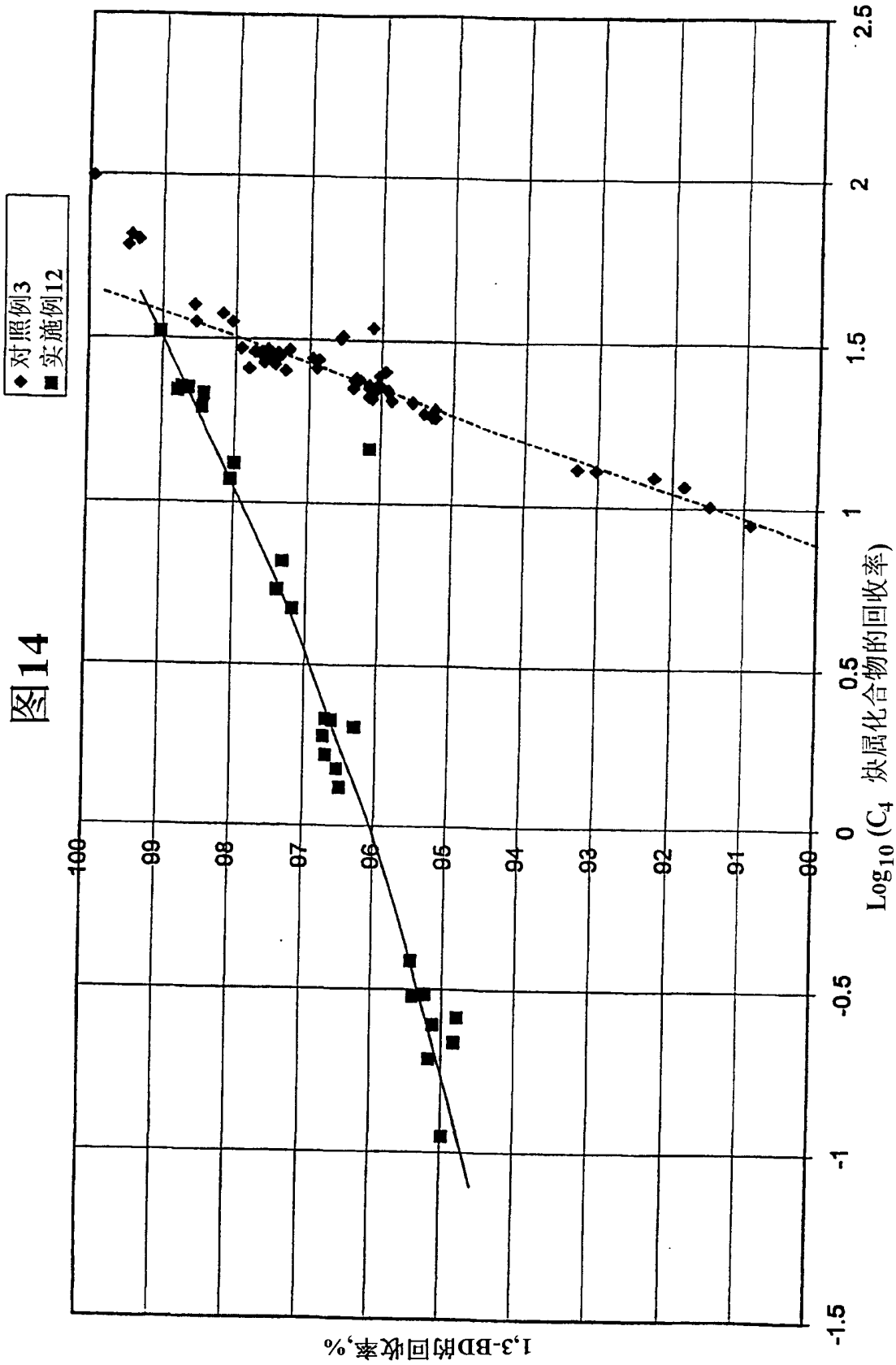

◆对照例1
■实施例11
▲对照例4
1,3—丁二烯产率,%
106
105
104
103
102
101
100
99
98
97
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
产物中的总炔属化合物,ppm

图14


◆对照例3
■实施例12
1,3-BD的回收率,%
100
99
98
97
96
95
94
93
92
91
90
2.5
2
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
Log10 (C4 炔属化合物的回收率)

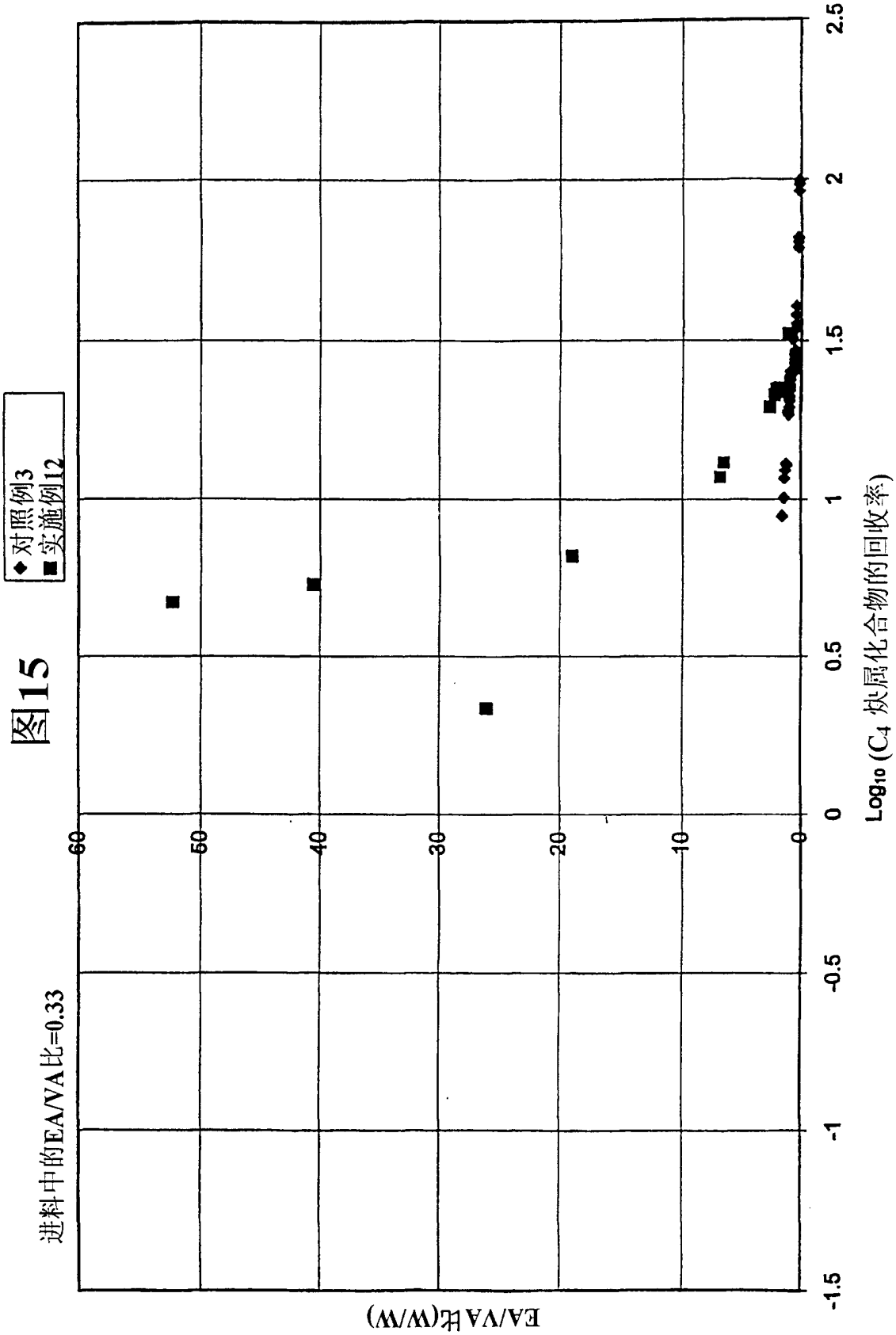


图15
◆对照例3
■实施例12
进料中的EA/VA比=0.33
EA/VA比(W/W)
60
50
40
30
20
10
0
-1.5
-1
-0.5
0
0.5
1
1.5
2
2.5
Log10 (C4 炔属化合物的回收率)