(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 34 206 T2** 2006.01.12

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 110 606 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 34 206.1**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 100 090.8**
(96) Europäischer Anmeldetag: **30.06.1995**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.06.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **11.05.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.01.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***B01J 37/16*** (2006.01)
B01J 23/50 (2006.01)
C07C 5/08 (2006.01)
C07C 7/167 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
B01J 23/66 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
269723 **01.07.1994** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, ES, FR, GB, GR, IT, NL

(73) Patentinhaber:
ConocoPhillips Co., Bartlesville, Okla., US

(74) Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, 81679 München

(72) Erfinder:
Tin-Tack, Peter Cheung, Bartlesville, Oklahoma 74006, US; Johnson, Marvin M., Bartlesville, Oklahoma 74006, US; Brown, Scott H., Bartlesville, Oklahoma 74006, US; Zisman, Stan A., Bartlesville, Oklahoma 74006, US; Kimble, James B., Bartlesville, Oklahoma 74006, US

(54) Bezeichnung: **Selektive Acetylenhydrierung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

[0001] In einem Aspekt betrifft diese Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von trägergebundenen Palladium/Silber-Zusammensetzungen, welche eine verbesserte Acetylenhydrierungs-Katalysatorleistungsfähigheit aufweisen. In einem anderen Aspekt betrifft diese Erfindung ein Verfahren zum selektiven Hydrieren von Acetylen zu Ethylen, wobei trägergebundene Palladium/Silber-Katalysatoren eingesetzt werden, die durch die Herstellungsverfahren dieser Erfindung hergestellt wurden.

[0002] Das selektive Hydrieren von Acetylen, welches als Verunreinigung in monoolefinhaltigen Strömen (z.B. Ethylenströmen aus thermischen Ethancrackern) vorliegt, wird wirtschaftlich mit einem an einen Aluminiumoxidträger gebundenen Palladium/Silber-Katalysator im Wesentlichen gemäß der Offenbarung in U.S. Patent 4,404,124 und seiner Unteranmeldung U.S. Patent 4,484,015 durchgeführt. Die Betriebstemperatur für dieses Verfahren ist so ausgewählt, dass im Wesentlichen das gesamte Acetylen zu Ethylen hydriert wird (und folglich aus dem Zufuhrstrom entfernt wird), während nur eine unbedeutende Ethylenmenge zu Ethan hydriert wird (um Ethylenverluste zu minimieren und eine „außer Kontrolle geratene" Reaktion zu vermeiden, welche, wie in den vorstehend bezeichneten Patenten aufgezeigt, schwierig zu steuern ist). Das selektive Acetylenhydrierungsverfahren kann am wirksamsten gesteuert werden, wenn ein großer Unterschied zwischen der Temperatur, bei welcher im Wesentlichen das gesamte Acetylen hydriert wird, und einer höheren Temperatur, bei welcher eine übermäßige Ethylenzu-Ethan-Umwandlung stattfindet, vorliegt. Selbst wenn der in den vorstehend bezeichneten Patenten beschriebene $Pd/Ag/Al_2O_3$-Katalysator ein ausgezeichneter Katalysator ist, verkörpert die vorliegende Erfindung eine Verbesserung bei der Herstellung dieses Katalysators und verwandter Katalysatoren und ihrer Verwendung für die selektive Acetylenhydrierung. EP-A-0 382 588 betrifft ein Verfahren zum Inkontaktbringen eines Pd enthaltenden Veredelungskatalysators mit einer Reduktionsmittelslösung vor seiner Verwendung.

Zusammenfassung der Erfindung

[0003] Es ist eine Aufgabe dieser Erfindung, verbesserte Palladium/Silber enthaltende Katalysatorzusammensetzungen herzustellen, welche zum Katalysieren der selektiven Hydrierung von Acetylen zu Ethylen geeignet sind. Es ist eine andere Aufgabe dieser Erfindung, die selektive Hydrierung von Acetylen zu Ethylen in Gegenwart verbesserter Palladium/Silber-Katalysatoren durch Zuführen. Es ist eine weitere Aufgabe dieser Erfindung, diese verbesserten Katalysatoren zur Hydrierung von in kleinen Mengen in ethylenhaltigen Strömen vorliegendem Acetylen einzusetzen. Andere Aufgaben und Vorteile sind aus der detaillierten Beschreibung und anhängenden Ansprüchen ersichtlich.

[0004] Erfindungsgemäß umfasst ein wie in Anspruch 1 definiertes Herstellungsverfahren das Inkontaktbringen einer Feststoffzusammensetzung (auch als „Basiskatalysatorzusammensetzung" oder „Ausgangskatalysatorzusammensetzung" bezeichnet), umfassend Palladium, Silber und ein anorganisches Trägermaterial, mit einer flüssigen Zusammensetzung, umfassend mindestens ein wirksames Reduktionsmittel, bei einer Temperatur von bis zu etwa 60°C bei Kontaktbedingungen, die zum Verbessern der Selektivität der festen Katalysatorzusammensetzung beim Einsatz als Katalysator zum Hydrieren von Acetylen zu Ethylen wirksam sind, wobei das Inkontaktbringen mit einem Reduktionsmittel in Gegenwart von mindestens einer Alkalimetallverbindung, stärker bevorzugt einem Alkalimetallhydroxid und/oder einem Alkalimetallfluorid durchgeführt wird.

[0005] In einer spezifischen Ausführungsform wird die Ausgangskatalysatorzusammensetzung mit einer Alkalimetallborhydridlösung reduziert, getrocknet und dann (vorzugsweise in einer oxidierenden Gasatmosphäre) bei einer Temperatur im Bereich von etwa 300°C bis etwa 700°C für eine Dauer von mindestens 10 Minuten erwärmt. In einer anderen spezifischen Ausführungsform wird die Ausgangskatalysatorzusammensetzung mit einer Hydrazinlösung reduziert und getrocknet und wahlweise anschließend (vorzugsweise in einer oxidierenden Gasatmosphäre) bei einer Temperatur im Bereich von etwa 300°C bis etwa 700°C für eine Dauer von mindestens 10 Minuten erwärmt. In einer weiteren spezifischen Ausführungsform wird die Ausgangskatalysatorzusammensetzung mit einer Lösung, die Formaldehyd und/oder Alkalimetallfluorid und mindestens ein Alkalimetallhydroxid enthält, reduziert und getrocknet und vorzugsweise anschließend (vorzugsweise in einer oxidierenden Gasatmosphäre) bei einer Temperatur im Bereich von etwa 300°C bis etwa 700°C für eine Dauer von mindestens 10 Minuten erwärmt. In noch einer anderen spezifischen Ausführungsform wird die Ausgangskatalysatorzusammensetzung mit einer Lösung, die Dextrose und mindestens ein Alkalimetallhydroxid enthält, reduziert, getrocknet und anschließend (vorzugsweise in einer oxidierenden Gasatmosphäre) bei einer Temperatur von etwa 300°C bis etwa 700°C für eine Dauer von mindestens 10 Minuten erwärmt.

[0006] Ebenso werden erfindungsgemäß durch die vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellte Katalysatorzusammensetzungen bereitgestellt.

[0007] Ferner wird erfindungsgemäß ein Verfahren zum selektiven Hydrieren von Acetylen (das vorzugsweise in einem ethylenhaltigen Gasstrom in einer kleinen Menge vorliegt) mit einem durch eines der vorstehend beschriebenen Verfahren dieser Erfindung hergestellten Katalysator mit Wasserstoffgas zu Ethylen durchgeführt.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0008] Bei dem Ausgangsmaterial (auch als „Basiskatalysator" bezeichnet), welches erfindungsgemäß nass reduziert wird, kann es sich um eine beliebige trägergebundene Palladium und Silber enthaltende Katalysatorzusammensetzung handeln. Diese Katalysatorzusammensetzung kann frisch sein (z.B. von United Catalyst, Inc., Louisville, KY, mit der Produktbezeichnung „G-83C" geliefert), oder sie kann eine gebrauchte und danach oxidativ regenerierte Katalysatorzusammensetzung sein. Der Basiskatalysator kann ein beliebiges geeignetes anorganisches festes Trägermaterial enthalten. Vorzugsweise ist das Trägermaterial aus der Gruppe, bestehend aus Aluminiumoxid (stärker bevorzugt alpha-Aluminiumoxid), Titandioxid, Zirkoniumdioxid und Gemischen davon ausgewählt. Derzeit ist die in U.S. Patent 4,404,124 beschriebe Palladium/Silber/Aluminiumoxid-Zusammensetzung besonders bevorzugt. Dieser hautartige Katalysator enthält im Allgemeinen etwa 0,01 – 1 (vorzugsweise etwa 0,01 – 0,2) Gew.-% Palladium und etwa 0,01 – 10 (vorzugsweise etwa 0,02 – 2) Gew.-% Silber mit einem Ag:Pd-Gewichtsverhältnis von etwa 1:1 bis etwa 10:1, stärker bevorzugt etwa 5:1 bis etwa 8:1. Die Teilchengröße des trägergebundenen Pd/Ag-Basiskatalysators beträgt im Allgemeinen etwa 1–10 mm, besonders bevorzugt 2–6 mm. Die trägergebundenen Pd/Ag-Basiskatalysatorteilchen können eine beliebige geeignete Form aufweisen und sind vorzugsweise Kugeln oder zylinderförmige Pellets. Im Allgemeinen beträgt der Oberflächenbereich des trägergebundenen Pd/Ag-Basiskatalysators (durch das BET-Verfahren unter Einsatz von N_2 bestimmt) etwa 1–100 m^2/g.

[0009] Die vorstehend beschriebenen Basiskatalysatorteilchen werden erfindungsgemäß mit einer Reduktionszusammensetzung (hier nachstehend als „Nassreduktionszusammensetzung" bezeichnet) in Kontakt gebracht, welche mindestens ein Reduktionsmittel, und falls das Reduktionsmittel nicht flüssig ist, auch mindestens einen flüssigen Bestandteil enthält. Geeignete Reduktionsmittel schließen (sind jedoch nicht darauf beschränkt) Alkalimetallborhydride (wie $NaBH_4$, KBH_4), Hydrazin, 1–6 Kohlenstoffatome pro Molekül enthaltende Aldehyde (vorzugsweise Formaldehyd), 1–6 Kohlenstoffatome pro Molekül enthaltende Ketone, 1–6 Kohlenstoffatome pro Molekül enthaltende Carbonsäuren (vorzugsweise Ameisensäure, Ascorbinsäure), reduzierende Zucker, welche eine Aldehydgruppe oder in einer anderen Ausführungsform eine α-Hydroxyketongruppe enthalten (vorzugsweise Dextrose), Aluminiummetall (vorzugsweise Pulver), Zinkmetall (vorzugsweise Pulver) und dergleichen und Gemische davon ein. Im Falle der vorstehend aufgelisteten Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, reduzierenden Zuckern, Zinkmetall und Aluminiummetall sind diese Reduktionsmittel am wirksamsten, wenn auch ein alkalisches Mittel (vorzugsweise ein Alkalimetallhydroxid und/oder -fluorid) in der Nassreduktionszusammensetzung vorliegt. Ist das Reduktionsmittel ein Feststoff (z.B. Al-Pulver), liegt auch eine flüssige Substanz, die als Lösungsmittel oder in einer anderen Ausführungsform als dispergierendes Medium dient, in der Nassreduktionszusammensetzung vor. Wasser oder ein niederalipahtischer Alkohol (insbesondere Methanol) oder Gemische davon können als der nicht reduzierende flüssige Bestandteil dienen. Im Allgemeinen liegt die Gewichtsprozentualität des mindestens einen Reduktionsmittels in der Nassreduktionszusammensetzung im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 50 Gew.-%, kann jedoch noch höher sein. Vorzugsweise beträgt der pH-Wert der Nassreduktionszusammensetzung, insbesondere dann, wenn sie wässrig ist, etwa 8–14.

[0010] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung enthält die Nassreduktionszusammensetzung zusätzlich zumindest eine gelöste Verbindung von mindestens einem Alkalimetall (vorzugsweise ausgewählt aus der aus Gruppe, bestehend aus Kalium, Rubidium und Cäsium). Derzeit bevorzugte Alkalimetallverbindungen sind Halogenide, Hydroxide, Carbonate, Bicarbonate, Nitrate, Carboxylate (wie Acetate, Oxalate, Citrate und dergleichen). Fluoride und Hydroxide von Kalium, Rubidium und Cäsium sind besonders bevorzugt, insbesondere, wenn das Reduktionsmittel ein Aldehyd oder Keton oder Carbonsäure oder reduzierender Zucker oder Zink oder Aluminium ist. Im Allgemeinen sind die Konzentration der Alkalimetallverbindung in der Nassreduktionszusammensetzung und das Gewichtsverhältnis der Alkalimetallverbindung zur Basiskatalysatorverbindung so ausgewählt, dass etwa 0,05–5 Gew.-% Alkalimetall (auf Elementarbasis) in die Katalysatorzusammensetzung eingebracht werden. Es ist natürlich ebenso möglich (dennoch derzeit nicht bevorzugt), das Inkontaktbringen mit der (den) Alkalimetallverbindung(en) sowohl vor der Nassreduktion als auch gleichzeitig mit der Nassreduktion oder sowohl gleichzeitig mit der Nassreduktion als auch nach der Nassreduktion oder vor, gleichzeitig mit und nach der Nassreduktion durch Zuführen.

[0011] Das Inkontaktbringen der trägergebundenen Pd/Ag-Basiskatalysatorzusammensetzung mit der Nassreduktionszusammensetzung kann in einer beliebigen geeigneten Weise durchgeführt werden. Im Allgemeinen werden die Katalysatorzusammensetzung und die Nassreduktionszusammensetzung für eine Zeitdauer von mindestens etwa 1 Sekunde, vorzugsweise etwa 10 Sekunden bis etwa 10 Stunden bei einer relativ niedrigen Temperatur von etwa 10–60°C in Kontakt gebracht (gemischt). Stärker bevorzugt beträgt die Zeitdauer etwa 0,02 bis etwa 2 Stunden und liegt die Temperatur im Bereich von etwa 20°C bis etwa 50°C. Der Druck während des Nassreduktionsschritts ist in etwa atmosphärisch (etwa 0 psig). Dieser Schritt des Inkontaktbringens kann als Vorgang vom Chargentyp (Mischen oder Eintauchen) oder kontinuierlich (z.B. unter Verwendung einer Mischschnecke oder eines feststehenden Mischers, der mit inneren Leitblechen versehen ist, oder durch Besprühen der Basiskatalysatorzusammensetzung, welche auf einem sich bewegenden Förderband platziert ist, mit der Nassreduktionszusammensetzung) durchgeführt werden.

[0012] Die nass reduzierte Katalysatorzusammensetzung wird dann durch eine beliebige herkömmliche Fest-Flüssig-Trenntechnik, wie Filtrieren (derzeit bevorzugt), Dekantieren der Flüssigkeit, Zentrifugieren und dergleichen weitgehend von der Nassreduktionszusammensetzung abgetrennt. Danach wird die weitgehend abgetrennte, nass reduzierte Katalysatorzusammensetzung im Allgemeinen für eine Zeitdauer von etwa 0,2–20 Stunden (vorzugsweise etwa 2–6 Stunden) bei einer Temperatur von etwa 50–150°C (vorzugsweise etwa 100–130°C) getrocknet. Es wird bevorzugt, dann die getrocknete, nass reduzierte Katalysatorzusammensetzung im Allgemeinem für eine Zeitdauer von etwa 0,2–20 Stunden (vorzugsweise etwa 1–6 Stunden) bei einer Temperatur von etwa 300–700°C (vorzugsweise etwa 400–600°C) zu erwärmen (calcinieren). Sowohl der Trocknungsschritt, als auch der Calcinierungsschritt können in einer oxidierenden (d.h. O_2-entaltenden) Gasatmosphäre oder in einer inerten Gasatmosphäre (z.B. unter N_2, He, Ar und dergleichen), vorzugsweise an Luft, durchgeführt werden. Dieser Calcinierungsschritt ist besonders bevorzugt, wenn ein Alkalimetallhydroxid als Reduktionsmittel verwendet wurde.

[0013] Die so hergestellte Katalysatorzusammensetzung, welche getrocknet und wahlweise calciniert wurde, kann dann in einem Verfahren zur Hydrierung von Acetylen hauptsächlich zu Ethylen eingesetzt werden. Wahlweise wird der Katalysator zuerst vor der Acetylenhydrierung mit Wasserstoffgas, oder mit einem gasförmigen Kohlenwasserstoff im Allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von etwa 30°C bis etwa 100°C für eine Zeitdauer von etwa 4 bis etwa 20 Stunden in Kontakt gebracht. Während dieses Inkontaktbringens mit H_2, oder Kohlenwasserstoff(en) vor dem Starten der selektiven Acetylenhydrierung werden Palladium- und Silberverbindungen (hauptsächlich Oxide), welche in der nass reduzierten Katalysatorzusammensetzung nach dem Trocknungsschritt und dem wahlweisen Calcinierungsschritt (vorstehend beschrieben) vorliegen können, weitgehend zu Palladium- und Silbermetall reduziert. Wird dieser wahlweise Reduktionsschritt nicht durchgeführt, bewerkstelligt das in dem Reaktionsgemisch vorliegende Wasserstoffgas diese Oxidreduktion von Pd und Ag während der anfänglichen Phase der Acetylenhydrierungreaktion dieser Erfindung.

[0014] Das selektive Hydrierungsverfahren dieser Erfindung wird durch Inkontaktbringen (a) eines Acetylen umfassenden Zufuhrgases, vorzugsweise eines Ethylenstroms, welcher Acetylen als Verunreinigung (im Allgemeinen in einer Höhe von etwa 1 ppm bis etwa 50.000 ppm C_2H_2) enthält und (b) von Wasserstoffgas mit (c) der (den) Katalysatorzusammensetzung(en) der vorliegenden Erfindung durchgeführt. Um die beste, weitgehend vollständige Entfernung des Acetylens zu erreichen, sollte zumindest ein mol Wasserstoff für jedes Mol Acetylen vorliegen. Die Gase (a) und (b) werden im Allgemeinen vor ihrem Kontakt mit der Katalysa torzusammensetzung (c) vorgemischt. Es liegt innerhalb des Umfangs dieser Erfindung, dass zusätzliche Gase (wie Methan, Ethan, Propan, Propen, Butan, Butene, Kohlenmonoxid, Schwefelwasserstoff) im Zufuhrgas vorliegen, sofern sie die selektive Hydrierung von Acetylen zu Ethylen nicht beträchtlich stören. Im Allgemeinen liegen CO und H_2S in Spurenmengen (vorzugsweise weniger als etwa 0,5 Gew.-% CO und weniger als etwa 50 ppm H_2S) vor.

[0015] Die für die selektive Hydrierung von Acetylen zu Ethylen erforderliche Temperatur hängt größtenteils von der Aktivität des Katalysators und dem Ausmaß der erwünschten Acetylenentfernung ab. Im Allgemeinen werden Temperaturen im Bereich von etwa 0°C bis etwa 150°C verwendet. Jeder beliebige geeignete Reaktionsdruck kann eingesetzt werden. Im Allgemeinen liegt der Gesamtdruck im Bereich von etwa 0,79 bis etwa 7,0 MPa (100 bis etwa 1000 pounds per square inch gauge (psig)). Die stündliche Raumgeschwindigkeit (GHSV) des Gases kann ebenso über einen breiten Bereich variieren. Typischerweise liegt die Raumgeschwindigkeit in einem Bereich von etwa 1000 bis etwa 10.000 m^3 Zufuhr pro m^3 Katalysator pro Stunde, stärker bevorzugt etwa 2000 bis etwa 8000 m^3/m^3/Stunde.

[0016] Die Regenerierung der Katalysatorzusammensetzung kann durch Erwärmen der Katalysatorzusammensetzung an Luft (bei einer Temperatur, welche vorzugsweise etwa 700°C nicht überschreitet) durchgeführt

werden, um jegliche organische Materie und/oder verkohltes Material, welches auf der Katalysatorzusammensetzung angesammelt wurde abzubrennen. Wahlweise wird die oxidativ regenerierte Zusammensetzung mit H_2 oder einem geeigneten Kohlenwasserstoff (wie vorstehend beschrieben) vor seinem Wiedereinsatz in der selektiven Acetylenhydrierung reduziert. Es liegt auch innerhalb des Umfangs dieser Erfindung, die oxidativ regenerierte Katalysatorzusammensetzung mit einer Nassreduktionszusammensetzung zu behandeln, gefolgt von einem Trocknungsschritt und einem wahlweisen Calcinierungsschritt (d.h. erfindungsgemäß), bevor der Katalysator in der selektiven Acetylenhydrierung (entweder direkt, oder nach dem Reduzieren mit H_2, oder einem geeigneten Kohlenwasserstoff, wie vorstehend beschrieben) wieder eingesetzt wird.

[0017] Die folgenden Beispiele sind zur weiteren Veranschaulichung dieser Erfindung dargelegt, und sollen ihren Umfang nicht übermäßig beschränken.

Beispiel I

[0018] Dieses Beispiel veranschaulicht die Reduktion von trägergebundenen Palladiumkatalysatoren mit einem gelösten Alkalimetallborhydrid und unter Verwendung dieses „nass reduzierten" Katalysators für die selektive Hydrierung von Acetylen zu Ethylen.

[0019] Katalysator A1 (Kontrolle) war ein im Handel erhältlicher Pd/Al_2O_3-Katalysator, welcher 0,018 Gew.-% Pd und etwa 99 Gew.-% Aluminiumoxid enthielt. Er wies einen Oberflächenbereich (bestimmt durch das BET-Verfahren unter Einsatz von N_2) von 3–5 m^2/g auf und wurde durch United Catalyst Inc. (UCI), Louisville, KY unter der Produktbezeichnung „G-83A" bereitgestellt.

[0020] Katalysator A2 (Kontrolle) wurde hergestellt durch Eintauchen von 20 cc Katalysator A1 in 150 cc destilliertes Wasser (welches durch Durchblasen von N_2-Gas luftfrei gemacht wurde), Zusetzen von 0,130 Gramm $NaBH_4$ zum Katalysator/Wasser-Gemisch, und Rühren des gesamten Gemischs (enthaltend den Katalysator, Wasser und $NaBH_4$) für eine Dauer von etwa 1 Stunde bei Raumtemperatur. Dann wurde die überschüssige Flüssigkeit abgelassen und der getränkte Katalysator mehrmals mit luftfreiem Wasser gewaschen. Der nasse Katalysator wurde in einer Wasserstoffgasatmosphäre bei 90°C für eine Dauer von 2 Stunden getrocknet und man ließ ihn unter fließendem H_2 auf Raumtemperatur abkühlen.

[0021] Katalysator A3 (Kontrolle) wurde hergestellt durch Eintauchen von 23,65 Gramm Katalysator A1 in 100 cc Methanol (welches mit fließendem N_2 luftfrei gemacht wurde), Zusetzen von etwa 1 Gramm festem $NaBH_4$ zum Katalysator/Methanol-Gemisch und Rühren des gesamten Gemischs (enthaltend den Katalysator, Methanol und $NaBH_4$) für eine Dauer von etwa 1 Stunde bei Raumtemperatur, Ablassen der überschüssigen Flüssigkeit, dreimaligem Waschen des getränkten Katalysators mit frischem Methanol, Trocknen des gewaschenen Katalysators bei 180°F (82°C) übernacht, und Calcinieren des getrockneten Katalysators bei 370°C für eine Dauer von etwa 4 Stunden.

[0022] Katalysator B1 (Kontrolle) war ein im Handel erhältlicher $Pd/Ag/Al_2O_3$-Katalysator, welcher 0,023 Gew.-% Pd, 0,065 Gew.-% Ag und etwa 99 Gew.-% Aluminiumoxid enthielt. Er wies einen BET/N_2-Oberflächenbereich von 3–5 m^2/g auf, wurde im Wesentlichen gemäß dem in U.S. Patent 4,404,124 (Spalte 4 Zeilen 32–45) beschriebenen Verfahren hergestellt und durch UCI (vorstehend angegeben) unter der Produktbezeichnung „G-83C" bereitgestellt.

[0023] Katalysator B2 (Erfindung) wurde hergestellt durch Eintauchen von etwa 20 cc Katalysator B1 in 150 cc luftfreies Methanol, Zusetzen von etwa 1,0 Gramm festem $NaBH_4$ zum Katalysator/Methanol-Gemisch, Rühren des gesamten Gemischs (enthaltend den Katalysator, Methanol und $NaBH_4$) für eine Dauer von etwa 90 Minuten bei Raumtemperatur, Ablassen der überschüssigen Flüssigkeit, dreimaligem Waschen des getränkten Katalysators mit luftfreiem Methanol, und Trocknen des gewaschenen Katalysators unter Vakuumbedingungen.

[0024] Katalysator B3 (Erfindung) wurde hergestellt durch Eintauchen von etwa 20 cc Katalysator B1 in 100 cc luftfreies Methanol, Zusetzen von etwa 1,0 Gramm festem $NaBH_4$ zum Katalysator/Methanol-Gemisch, Rühren des gesamten Gemischs (enthaltend den Katalysator, Methanol und $NaBH_4$) für eine Dauer von etwa 1 Stunde bei Raumtemperatur, Ablassen der überschüssigen Flüssigkeit, dreimaligem Waschen des getränkten Katalysators mit luftfreiem Methanol, Trocknen des gewaschenen Katalysators bei 180°F (82°C) übernacht und Calcinieren des getrockneten Katalysators bei 370°C an Luft für eine Dauer von etwa 3 Stunden.

[0025] Katalysator B4 (Erfindung) wurde durch Calcinieren des Katalysators B2 nach dessen Testen auf seine

Acetylenhydrierleistungsfähigkeit bei 370°C an Luft für eine Dauer von etwa 4 Stunden hergestellt.

[0026] Etwa 20 cc von jedem der vorstehend beschriebenen Katalysatoren wurden in ein rostfreies Stahlreaktorrohr mit einem Innendurchmesser von 12,7 mm (0,5 Zoll) und einer Länge von etwa 0,45 m (18 Zoll) gegeben. Jeder Katalysator wurde mit fließendem Wasserstoffgas unter einem Druck von 1,48 MPa (200 psig), einer Temperatur von etwa 43,3–54,4°C (110–130°F) für eine Dauer von etwa 16 Stunden behandelt. Danach wurde das Reaktorrohr auf etwa 43,3°C (110°F) abgekühlt, und ein kohlenwasserstoffhaltiges Zufuhrgas, enthaltend 1,98 Gew.-% Wasserstoff, 21,40 Gew.-% Methan, 21,18 Gew.-% Ethan, 55,09 Gew.-% Ethylen, 0,35 Gew.-% Acetylen und 0,03 Gew.-% Kohlenmonoxid, wurde mit einer Geschwindigkeit von etwa 900 cc/Minute in das Reaktorrohr geleitet. Die Reaktortemperatur wurde stufenweise auf die erwünschte Reaktionstemperatur erhöht, und Proben des gebildeten Produkts wurden mittels eines Gaschromatographen in verschiedenen Zeitabständen analysiert.

[0027] Zwei Schlüsseltestergebnisse sind in Tabelle I zusammengefasst: T_1, welche die „Aufreinigungs"-Temperatur ist, bei welcher Acetylen weitgehend zu Ethylen hydriert wird (um ein Produkt, enthaltend weniger als etwa 10 ppm (ppm = Teile pro Million Teile Gewicht) Acetylen, zu erhalten); und T_2, welche die Temperatur „für eine außer Kontrolle geratene Reaktion" ist, bei welcher ein wesentlicher Anteil an Ethylen zu Ethan umgewandelt wird (exotherme „außer Kontrolle geratene" Reaktion) und das Molverhältnis von Ethylen zu Ethan in dem Produkt auf etwa 2,3 (von etwa 2,8 bei niedrigeren Temperaturen erzielt) gesunken ist. Je höher die mit einem einzelnen Katalysator erzielte Temperaturdifferenz (T_1–T_2) ist, desto zufrieden stellender arbeitet dieser Katalysator als ein selektiver Hydrierungskatalysator. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefasst.

Tabelle I

Durchgang	Katalysator	T_1 (°C(°F))	T_2 (°C(°F)	T_2-T_1
1 Kontrolle	A1 (Pd/Al_2O_3, nicht nass reduziert)	45,5 (114)	61,7 (143)	16,2 (29)
2 Kontrolle	A2 (Pd/Al_2O_3, nass reduziert mit $NaBH_4$)	46,6 (116)	62,8 (145)	16,2 (29)
3 Kontrolle	A2 (Pd/Al_2O_3, nass reduziert mit $NaBH_4$ und calciniert)	56,1 (133)	73,3 (164)	17,2 (31)
4 Kontrolle	B1 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nicht nass reduziert)	48,9 (120)	68,3 (155)	19,4 (35)
5 Erfindung	B2 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit $NaBH_4$)	88,9 (192)	111,1 (232)	22,2 (40)
6 Erfindung	B3 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit $NaBH_4$ und calciniert)	56,7 (134)	83,9 (183)	27,2 (49)
7 Erfindung	B4 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit $NaBH_4$ und calciniert)	60,6 (141)	87,8 (190)	27,2 (49)

[0028] Die Testergebnisse in Tabelle I zeigen, dass die Nassreduktion von Pd/Al_2O_3-Katalysatoren mit gelöstem Natruimborhydrid entweder mit oder ohne nachfolgende Calcinierung, keine bedeutende Wirkung auf T_2–T_1 (d.h. die vorstehend definierte Temperaturdifferenz) aufweist Andererseits resultierte die Nassreduktion der Pd/Al_2O_3-Katalysatoren in einer erhöhten Temperaturdifferenz, insbesondere wenn nach der Nassreduktion eine Calcinierung an Luft durchgeführt wurde. Die Gegenwart von Spuren gebildeter C_4-Kohlenwasserstoffe (etwa 0,02 Gew.-%) im Hydrierungsprodukt wurde beobachtet.

Beispiel II

[0029] Dieses Beispiel veranschaulicht die Nassreduktion eines trägergebundenen Palladium/Silber-Katalysators mit gelöstem Hydrazin.

[0030] Katalysator C1 (Kontrolle) war weitgehend derselbe wie der in Beispiel I beschriebene Katalysator B1.

[0031] Katalysator C2 (Kontrolle) wurde hergestellt durch Tränken von 23,3 Gramm Katalysator C1 mit einer Lösung von 5 cc $N_2H_4 \cdot H_2O$ in 45 cc destillierten Wasser für eine Dauer von etwa 1 Stunde. Die überschüssige Flüssigkeit wurde abgegossen, und der nasse Katalysator wurde in einem Gebläsekonvektionsofen auf 125°C für eine Dauer von etwa 4 Stunden erwärmt.

[0032] Beide Katalysatoren wurden auf ihre selektive Acetylenhydrierungsaktivität, im Wesentlichen gemäß dem in Beispiel I beschriebenen Verfahren getestet, außer dass die kohlenwasserstoffhaltige Zufuhr etwa 33,2 Gew.-% Methan, etwa 0,08 Gew.-% Ethan, etwa 63,1 Gew.-% Ethylen, etwa 0,35 Gew.-% Acetylen, etwa 0,05 Gew.-% Kohlenmonoxid und etwa 3,2 Gew.-% H_2 enthielt. Die Testergebnisse sind in Tabelle II zusammengefasst.

Tabelle II

Durchgang	Katalysator	T_1 (°C(°F))	T_2 (°C(°F))	T_2-T_1	ppm Ethan gebildet bei T_1
8 (Kontrolle)	C1 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nicht nass reduziert)	41,7 (107)	62,8 (145)	21,1 (38)	2970
9 (Kontrolle)	C1 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit N_2H_4)	50,6 (123)	74,4 (166)	23,8 (43)	2290

[0033] Die Testdaten in Tabelle II zeigen, dass die Nassreduktion eines $Pd/Ag/Al_2O_3$-Katalysators bezüglich der Erhöhung der Temperaturdifferenz T_2–T_1 (in Beispiel I definiert) förderlich war. Die Gegenwart an Spurenmengen von gebildeten Butenen (0,03–0,05 Gew.-%) im Hydrierungsprodukt wurde beobachtet.

[0034] Tabelle II stellt auch Testdaten über die hergestellte Ethanmenge (in Gewichtsppm) bei der „Aufreinigungs"-Temperatur T_1 dar, welche ein Maß der durch einen bestimmten Katalysator bei der „Aufreinigungs"-Temperatur (in Beispiel I definiert) gezeigte Selektivität für Ethylen ist. Diese Testdaten wurden durch Subtraktion der in der Zufuhr vorliegenden Ethanmenge von der bei T_1 hergestellten, im Hydrierungsprodukt vorliegenden Ethanmenge erhalten. Tabelle II zeigt eindeutig, dass mit dem nass reduzierten Katalysator C_2 (verglichen mit dem unbehandelten Katalysator C_1) weniger des unerwünschten Ethans gebildet wurde. Folglich wurde mehr erwünschtes Ethylen mit dem Katalysator C_2 (verglichen mit dem unbehandelten Katalysator C_1) hergestellt.

Beispiel III

[0035] Dieses Beispiel veranschaulicht die erfindungsgemäße Nassreduktion eines $Pd/Ag/Al_2O_3$-Katalysators mit Formaldehyd in Gegenwart eines Alkalimetallhydroxids.

[0036] Katalysator D1 (Erfindung) wurde hergestellt durch Mischen von 20 cc Kontroll-Katalysator B1 (in Beispiel I beschrieben) mit etwa 110 cc einer Lösung, welche etwa 38 Gew.-% Formaldehyd, etwa 12 Gew.-% Methanol und etwa 50 Gew.-% Wasser enthielt, und 1,13 Gramm NaOH. Das gesamte Gemisch wurde bei Raumtemperatur für eine Dauer von etwa 2 Stunden gerührt, die überschüssige Flüssigkeit abgegossen, der getränkte Katalysator drei mal mit frischem Methanol gespült, der gewaschene Katalysator übernacht bei etwa 88°C getrocknet und der getrocknete Katalysator dann an Luft bei 370°C für eine Dauer von 4,5 Stunden calciniert.

[0037] Katalysator D2 (Erfindung) wurde hergestellt durch Mischen von 20 cc Kontroll-Katalysator C1 (in Beispiel II beschrieben) mit 110 cc einer Lösung, welche etwa 37 Gew.-% Formaldehyd, etwa 17 Gew.-% Methanol und etwa 46 Gew.-% Wasser enthielt, und 1,18 Gramm NaOH. Das gesamte Gemisch wurde bei Raum-

temperatur für eine Dauer von etwa 2 Stunden gerührt. Die überschüssige Flüssigkeit wurde abgegossen. Der nasse Katalysator wurde dreimal mit 150 cc frischem Methanol gespült und unter H_2 bei 60–100°C für eine Dauer von einigen Stunden getrocknet.

[0038] Katalysator D3 (Erfindung) wurde hergestellt durch Mischen von 20 cc Katalysator C1 mit 75 cc einer Lösung, welche etwa 37 Gew.-% Formaldehyd, etwa 17 Gew.-% Methanol und etwa 46 Gew.-% Wasser enthielt, und 0,6 Gramm KOH.

[0039] Das gesamte Gemisch wurde bei Raumtemperatur für eine Dauer von etwa 40 Minuten gerührt, die überschüssige Flüssigkeit abgegossen, der nasse Katalysator bei etwa 88°C getrocknet und dann bei 200°C für eine Dauer von einigen Stunden calciniert.

[0040] Die so hergestellten Katalysatoren wurden im Wesentlichen gemäß dem in Beispiel I beschriebenen Verfahren auf selektive Acetylenhydrierungsaktivität getestet. Die kohlenwasserstoffhaltige Zufuhr wies im Wesentlichen dieselbe Zusammensetzung wie die in den Tests aus Beispiel I eingesetzte Zufuhr auf. Die Ergebnisse für die drei in diesem Beispiel beschriebenen Katalysatoren sind in Tabelle III zusammengefasst. Auch sind in dieser Tabelle die Ergebnisse des Tests, der aus Durchgang 4 (siehe Tabelle I) unter Einsatz von Kontroll-Katalysator B1 (zum Vergleich mit Durchgang 10 unter Einsatz von Erfindungs-Katalysator D1) erhalten wurde, eingeschlossen. Die Ergebnisse eines anderen Kontrolldurchgangs (Durchgang 11 unter Einsatz von Katalysator C1) sind zum Vergleich mit den Erfindungs-Katalysatoren D2 und D3 (Durchgänge 12 und 13) aufgelistet.

Tabelle III

Durchgang	Katalysator	T_1 (°C(°F))	T_2 (°C(°F))	T_2-T_1
4 (Kontrolle)	B1 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nicht nass reduziert)	48,9 (120)	68,3 (155)	19,4 (35)
10 (Erfindung)	D1 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von NaOH, und calciniert)	51,7 (125)	77,2 (171)	25,5 (46)
11 (Kontrolle)	C1 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nicht nass reduziert)	56,7 (134)	75,0 (167)	21,1 (33)
12 (Erfindung)	D2 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von NaOH)	53,9 (129)	83,3 (182)	29,4 (53)
13 (Erfindung)	D3 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von KOH, und calciniert)	61,7 (143)	98,3 (209)	36,6 (66)

[0041] Die Testergebnisse in Tabelle III zeigen eindeutig, dass die Nassreduktion eines $Pd/Ag/Al_2O_3$-Katalysators mit Formaldehyd in Gegenwart eines Alkalimetallhydroxids (mit oder ohne nachfolgender Calcinierung) bei der Erhöhung der Temperaturdifferenz T_2–T_1 (in Beispiel I definiert) ziemlich wirksam war. Die Gegenwart von Spurenmengen an C_4-Kohlenwasserstoffen (0,01–0,02 Gew.-%) im Hydrierungsprodukt wurde beobach-

tet.

Beispiel IV

[0042] Dieses Beispiel veranschaulicht die Nassreduktion von trägergebundenen Palladiumkatalysatoren mit Formaldehyd in Gegenwart von Alkalimetallverbindungen, und die Leistungsfähigkeit dieser Materialien als Katalysatoren bei der selektiven Hydrierung von Acetylen.

[0043] Katalysator E1 (Kontrolle) war ein in Beispiel I (Katalysator A1) beschriebener im Handel erhältlicher Pd/Al_2O_3-Katalysator des Typs „G-83A".

[0044] Katalysator E2 (Kontrolle) wurde hergestellt durch Tränken unter gelegentlichem Rühren von 30 Gramm Katalysator E1 mit einer Lösung von 0,42 Gramm 88 Gew.-%igen KOH-Pellets in 26 Gramm destillierten Wasser für eine Dauer von etwa 1 Stunde bei Raumtemperatur, gefolgt vom Ablassen der überschüssigen Lösung, Trocknen für eine Dauer von 16 Stunden bei 125°C und Calcinieren an Luft für eine Dauer von 2 Stunden bei 1000°F (538°C).

[0045] Katalysator E3 (Kontrolle) wurde gemäß dem Verfahren für den Katalysator E2 hergestellt, außer dass der Katalysator E1 mit einem Gemisch von 0,42 Gramm 88%igen KOH-Pellets und 26 Gramm einer im Handel erhältlichen Formaldehydlösung, enthaltend 38 Gew.-% CH_2O, 12 Gew.-% CH_3OH und 50 Gew.-% H_2O, getränkt wurde.

[0046] Katalysator E4 (Kontrolle) war ein in Beispiel I (Katalysator B1) beschriebener im Handel erhältlicher $Pd/Ag/Al_2O_3$-Katalysator des Typs „G-83C".

[0047] Katalysator E5 (Kontrolle) wurde hergestellt durch Tränken unter gelegentlichem Rühren von 30 Gramm Katalysator E4 mit einer Lösung von 0,48 Gramm 88%igen KOH-Pellets in 26 Gramm Wasser für eine Dauer von etwa 1 Stunde bei Raumtemperatur, gefolgt vom Ablassen der überschüssigen Lösung, Trocknen für eine Dauer von 8 Stunden bei 125°C, und Calcinieren an Luft für eine Dauer von 2 Stunden bei 1000°F (538°C).

[0048] Katalysator E6 (Erfindung) wurde gemäß dem Verfahren für den Katalysator E5 hergestellt, außer dass der Katalysator E4 mit einem Gemisch aus 0,48 Gramm 88%igen KOH-Pellets und 26 Gramm der vorstehend beschriebenen Formaldehydlösung getränkt wurde.

[0049] Die Katalysatoren E1 bis einschließlich E6 wurden im Wesentlichen gemäß dem in Beispiel I beschriebenen Verfahren getestet. Jeder Katalysator wurde für eine Dauer von 1 Stunde mit fliesenden Wasserstoffgas bei 37,8°C/1,48 MPa (100°F/200 psig), und dann für eine Dauer von 1 Stunde mit der kohlenwasserstoffhaltigen Zufuhr (enthaltend Methan, Ethan, Ethylen, Acetylen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff, ähnlich der in Beispiel II beschriebenen Zufuhr) bei 37,8°C/1,48 MPa (100°F/200 psig) vorgewärmt. Danach wurde die Temperatur schrittweise erhöht, während die Zufuhr durch den Reaktor geleitet wurde. Die Testergebnisse sind in Tabelle IV zusammengefasst.

Tabelle IV

Durchgang	Katalysator	T_1 (°C(°F))	T_2 (°C(°F))	T_2-T_1	ppm Ethan, gebildet bei T_1
14 (Kontrolle)	E1 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nicht nass reduziert)	46,1 (115)	56,7 (134)	10,6 (19)	8850
15 (Kontrolle)	E2 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert, jedoch mit KOH behandelt, calciniert)	53,3 (128)	82,8 (181)	29,5 (53)	3400
16 (Kontrolle)	E3 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von KOH, calciniert)	57,2 (135)	85,6 (186)	28,4 (51)	3440
17 (Kontrolle)	E4 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nicht nass reduziert)	43,3 (110)	70,0 (158)	26,7 (48)	1830
18 (Kontrolle)	E5 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert, jedoch mit KOH behandelt, calciniert)	50,6 (123)	87,8 (190)	37,2 (67)	1900
19 (Erfindung)	E6 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von KOH, calciniert)	56,1 (133)	99,4 (211)	43,3 (78)	840

[0050] Die Testdaten in Tabelle IV zeigen, dass die Nassreduktion eines Pd/Al_2O_3-Katalysators (ohne Ag) mit Formaldehyd in Gegenwart einer Alkalimetallverbindung (KOH) keine Verbesserung (bezüglich T_2–T_1 und von bei T_1 gebildetem Ethan) gegenüber der Behandlung mit KOH alleine (vergleiche Durchgang 16 mit Durchgang 15) zeigte. Im Gegenteil führte die erfindungsgemäße Nassreduktion eines $Pd/Ag/Al_2O_3$-Katalysators mit Formaldehyd in Gegenwart von KOH zu einer bedeutenden Erhöhung von T_2-T_1 und auch zu einer bedeutenden Verringerung des bei T_1 gebildeten Ethans (vergleiche Durchgang 19 mit Durchgang 18).

Beispiel V

[0051] Dieses Beispiel stellt weiter ein besonders bevorzugtes Merkmal dieser Erfindung dar: Nassreduktion von $Pd/Ag/Al_2O_3$-Katalysatoren mit Formaldehyd in Gegenwart von Alkalimetallverbindungen.

[0052] Katalysator F1 (Kontrolle) war ein im Handel erhältlicher $Pd/Ag/Al_2O_3$-Katalysator des Typs „G-83C" (im Wesentlichen derselbe wie Katalysator B1, Beispiel I).

[0053] Katalysator F2 (Kontrolle) war ein $Pd/Ag/Al_2O_3$-Katalysator des Typs „G-83C" (vorstehend definiert), welcher für die selektive Hydrierung von Acetylen zu Ethylen in einer texanischen Raffinerie von Phillips Petroleum Company verwendet wurde, und der dann durch Erwärmen an Luft bei einer Temperatur von 537,8°C (1000°F) innerhalb einer Zeitdauer von 3 Stunden regeneriert wurde, gefolgt durch Calcinieren an Luft bei dieser Temperatur für eine Dauer von 4 Stunden. Danach wurde der calcinierte, verwendete Katalysator auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0054] Katalysator F3 (Erfindung) wurde wie folgt hergestellt: 0,51 Gramm 88 Gew.-%igen KOH-Pellets (äquivalent mit 0,008 mol KOH) wurden 30 Gramm einer 37-38 Gew.-%igen Formaldehydlösung in Methanol zugesetzt. Die gebildete Lösung wurde für eine Dauer von etwa 1 Minute gerührt, 30 Gramm des Kontroll-Katalysators F2 (regenerierter „G-83C") wurden der Lösung zugesetzt, und das erhaltene Gemisch wurde für eine Dauer von 1 Stunde unter gelegentlichem Rühren bei Raumtemperatur gehalten. Dann wurde die überschüssige Flüssigkeit abdekantiert, die getränkten Tabletten wurden an Luft bei 125°C für eine Dauer von 5 Stunden getrocknet, und die getrockneten Tabletten wurden an Luft bei 538°C für eine Dauer von 2 Stunden calciniert.

[0055] Katalysator F4 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem vorstehend beschriebenen Verfahren für Katalysator F3 hergestellt, außer dass 0,97 Gramm 99%iges, reines $RbOH \cdot H_2O$ (0,008 mol RbOH) (anstatt 0,008 mol KOH) verwendet wurde.

[0056] Katalysator F5 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator F3 hergestellt, außer dass 0,008 mol CsOH (anstatt 0,008 mol KOH) verwendet wurde.

[0057] Katalysator F6 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator F3 hergestellt, außer dass Katalysator F1 (frischer „G-83C") (anstatt Katalysator F2) als das Ausgangsmaterial verwendet wurde.

[0058] Katalysator F7 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator F4 hergestellt, außer dass Katalysator F1 (anstatt Katalysator F2) als das Ausgangsmaterial verwendet wurde.

[0059] Katalysator F8 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator F5 hergestellt, außer dass Katalysator F1 (anstatt Katalysator F2) als das Ausgangsmaterial verwendet wurde.

[0060] Katalysator F9 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator F6 hergestellt, außer dass 0,002 mol KOH (anstatt 0,008 mol KOH) eingesetzt wurden.

[0061] Katalysator F10 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator F7 hergestellt, außer dass 0,002 mol RbOH (anstatt 0,008 mol RbOH) eingesetzt wurden.

[0062] Katalysator F11 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator F8 hergestellt, außer dass 0,002 mol CsOH (anstatt 0,008 mol CsOH) eingesetzt wurden.

[0063] Katalysator F12 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator F6 hergestellt, außer dass 0,032 mol KOH (anstatt 0,008 mol KOH) eingesetzt wurden.

[0064] Katalysator F13 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator F12 hergestellt, außer dass 0,032 mol NaOH (anstatt KOH) eingesetzt wurden.

[0065] Katalysator F14 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator F3 hergestellt, außer dass 0,005 mol KOH (anstatt 0,008 mol KOH) eingesetzt wurden.

[0066] Katalysator F15 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator F3 hergestellt, außer dass 0,0275 mol KOH (anstatt 0,008 mol KOH) eingesetzt wurden, die Kontaktzeit mit der Form-

aldehydlösung nur etwa 0,5 Stunden (anstatt 1 Stunde) betrug und die Formaldehydkonzentration nur etwa 18 Gew.-% (anstatt 37–38%) betrug.

[0067] Katalysator F16 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator F3 hergestellt, außer dass 0,015 mol KOH (anstatt 0,008 mol KOH) eingesetzt wurden und die Formaldehydkonzentration nur etwa 1 Gew.-% (anstatt 37–38%) betrug.

[0068] Katalysator F17 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator F3 hergestellt, außer dass 0,050 mol KOH (anstatt 0,008 mol KOH) eingesetzt wurden.

[0069] Katalysator F18 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator F6 hergestellt, außer dass 0,05 mol KF (anstatt 0,008 mol KOH) eingesetzt wurden.

[0070] Katalysator F19 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator F 18 hergestellt, außer dass 0,007 mol KF und 0,001 mol KOH (anstatt 0,008 mol KF) eingesetzt wurden.

[0071] Die Katalysatoren F1 bis einschließlich F 19 wurden im Wesentlichen gemäß dem in Beispiel I beschriebenen Verfahren getestet, außer dass eine Kohlenwasserstoffzufuhr, welche im Wesentlichen dieselbe wie die in Beispiel II beschriebene war, eingesetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengefasst.

Tabelle V

Durchgang	Katalysator	T_1 (°C(°F))	T_2 (°C(°F))	T_2-T_1	ppm Ethan, gebildet bei T_1
20 (Kontrolle)	F1 (frisch $Pd/Ag/Al_2O_3$, nicht nass reduziert)	51,6 (125)	76,1 (169)	24,5 (44)	4320

21 (Kontrolle)	F2 (regeneriert $Pd/Ag/Al_2O_3$, nicht nass reduziert)	59,4 (139)	80,0 (176)	20,6 (37)	3950
22 (Erfindung)	F3 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von KOH)	60,6 (141)	110,0 (230)	49,4 (89)	760
23 (Erfindung)	F4 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von RbOH)	70,6 (159)	112,8 (235)	42,2 (76)	1650
24 (Erfindung)	F5 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von CsOH)	80,6 (177)	143,3 (290)	62,7 (113)	700
25 (Erfindung)	F6 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von KOH)	63,9 (147)	110,6 (231)	46,7 (84)	750
26 (Erfindung)	F7 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von RbOH)	70,0 (158)	126,7 (260)	56,7 (102)	572
27 (Erfindung)	F8 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von CsOH)	86,7 (188)	142,8 (289)	56,1 (101)	800
28 (Erfindung)	F9 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von KOH)	63,3 (146)	103,3 (218)	40,0 (72)	1170
29 (Erfindung)	F10($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von RbOH)	63,9 (147)	108,3 (227)	44,4 (80)	840

30 (Erfindung)	F11 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von CsOH)	70,0 (158)	113,9 (237)	43,9 (79)	670
31 (Erfindung)	F12 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von KOH)	63,3 (146)	130,0 (266)	66,7 (120)	579
32 (Erfindung)	F13 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von NaOH)	65,0 (149)	95,0 (203)	30,0 (54)	2350
33A (Erfindung)	F14 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von KOH)	62,8 (145)	100,0 (212)	37,2 (67)	1250
33B (Erfindung)	F14 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von KOH)	63,9 (147)	98,3 (209)	34,4 (62)	1200
34 (Erfindung)	F15 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von KOH)	65,0 (149)	113,9 (237)	48,9 (88)	540
35 (Erfindung)	F16 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von KOH)	60,6 (141)	116,1 (241)	55,5 (100)	350
36 (Erfindung)	F17 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von KOH)	66,1 (151)	114,4 (238)	48,3 (87)	480
37 (Erfindung)	F18 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von KF)	71,7 (161)	145,6 (294)	73,9 (133)	500

38 (Erfindung)	F9 ($Pd/Ag/Al_2O_3$, nass reduziert mit CH_2Cl_2 in Gegenwart von KF+KOH)	57,8 (136)	111,7 (233)	53,9 (97)	780

[0072] Die Testdaten in Tabelle V zeigen eindeutig, dass die Reduktion von frischen oder gebrauchten, regenerierten $Pd/Ag'Al_2O_3$-Katalysatoren mit Formaldehyd in Gegenwart einer Alkailmetallverbindung durchwegs zu höheren T_2-T_1-Werten und zu niedrigeren, bei der Aufreinigungstemperatur T_1 gebildeten Ethanmengen führte. Die wirksamsten Alkalimetallverbindungen waren KOH, KF, RbOH und CsOH. Im Allgemeinen war die Verwendung von Formaldehydlösungen, enthaltend 0,002–0,050 mol KOH oder RbOH oder CsOH oder KF, am wirksamsten. Zusätzliche Testdaten (in Tabelle V nicht eingeschlossen) weisen darauf hin, dass die Ethanmengen, die bei Temperaturen, welche 5,6°C, 11,1°C bzw. 16,6°C (10°F, 20°F bzw. 30°F) über der jeweiligen „Aufreinigungs"-Temperatur lagen, hergestellt wurden, in den Erfingungs-Durchgängen 22–38 durchwegs niedriger waren, als in den Kontroll-Durchgängen 20 und 21. Folglich waren die nass reduzierten durch Alkalimetall unterstützten $Pd/Ag/Al_2O_3$-Katalysatoren selektiver für Ethylen (eher als für Ethan), als die unbehandelten Katalysatoren, bei vergleichbarer Umwandlung von Acetylen.

Beispiel VI

[0073] Dieses Beispiel veranschaulicht die Nassreduktion von $Pd/Ag/Al_2O_3$-Katalysatoren mit einem anderer. gelösten Reduktionsmittel als Formaldehyd in Gegenwart einer Alkalimetallvertbindung (KOH).

[0074] Katalysator G1 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator F3 (Beispiel V) hergestellt, außer dass eine wässrige Lösung, enthaltend 0,03 mol Ameisensäure und 28,5 Gramm Wasser (anstatt Formaldehyd/Methanol/Wasser), als Reduktionsmittel verwendet wurde.

[0075] Katalysator G2 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator F3 (Beispiel V) hergestellt, außer dass eine wässrige Lösung, enthaltend 0,03 mol Ascorbinsäure (Vitamin C) und 24,7 Gramm Wasser (anstatt Formaldehyd/Methanol/Wasser), als Reduktionsmittel verwendet wurde.

[0076] Katalysator G3 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator F3 (Beispiel V) hergestellt, außer dass eine wässrige Lösung, enthaltend 0,03 mol Hydrazinhydrat und etwa 29,0 Gramm Wasser (anstatt Formaldehyd/Methanol/Wasser), als Reduktionsmittel verwendet wurde.

[0077] Katalysator G4 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator F3 (Beispiel V) hergestellt, außer dass eine wässrige Lösung, enthaltend 0,03 mol Dextrose und 24,6 Gramm Wasser (anstatt Formaldehyd/Methanol/Wasser), als Reduktionsmittel verwendet wurde.

[0078] Katalysator G5 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator G4 hergestellt, außer dass 0,003 mol Dextrose (anstatt 0,03 mol Dextrose) und 0,025 mol KOH (anstatt 0,005 mol KOH) eingesetzt wurden.

[0079] Katalysator G6 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator G5 hergestellt, außer dass 0,015 mol KOH (anstatt 0,025 mol KOH) eingesetzt wurden.

[0080] Katalysator G7 (Erfindung) wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren für Katalysator F3 (Beispiel V) hergestellt, außer dass ein Gemisch aus 0,38 Gramm Aluminiummetallpulver, 0,96 Gramm KOH und 20 Gramm Wasser (anstatt Formaldehyd/Methanol/Wasser), als Reduktionsmittel verwendet wurden.

[0081] Die Katalysatoren G1–G7 wurden im Wesentlichen gemäß dem in Beispiel V verwendeten Verfahren getestet. Die Testergebnisse sind in Tabelle VI zusammengefasst.

Tabelle VI

Durchgang	Katalysator	T_1 (°C(°F))	T_2 (°C(°F))	T_2-T_1	ppm Ethan, gebildet bei T_1
21 (Kontrolle)	F2 (regeneriert Pd/Ag/Al_2O_3 nicht nass reduziert)	59,4 (139)	80,0 (176)	20,6 (37)	3950
39 (Erfindung)	G1 (Pd/Ag/Al_2O_3 nass reduziert mit Ameisensäure, in Gegenwart von KOH)	58,3 (137)	97,2 (207)	38,9 (70)	894
40 (Erfindung)	G2 (Pd/Ag/Al_2O_3 nass reduziert mit Ascorbinsäure, in Gegenwart von KOH)	55,6 (132)	102,2 (216)	46,6 (84)	630
41 (Erfindung)	G3 (Pd/Ag/Al_2O_3 nass reduziert mit Hydrazin, in Gegenwart von KOH)	58,9 (138)	109,4 (229)	50,5 (91)	550
42 (Erfindung)	G4 (Pd/Ag/Al_2O_3 nass reduziert mit Dextrose, in Gegenwart von KOH)	61,7 (143)	98,9 (210)	37,2 (67)	1300
43 (Erfindung)	G5 (Pd/Ag/Al_2O_3 nass reduziert mit Dextrose, in Gegenwart von KOH)	62,2 (144)	129,4 (265)	67,2 (121)	350
44 (Erfindung)	G6 (Pd/Ag/Al_2O_3 nass reduziert mit Dextrose, in Gegenwart von KOH)	60,6 (141)	116,1 (241)	55,5 (100)	750
45 (Erfindung)	G4 (Pd/Ag/Al_2O_3 nass reduziert mit Al, in Gegenwart von KOH)	82,8 (181)	147,8 (298)	65,0 (117)	-

[0082] Ein Vergleich der Testdaten in Tabelle VI mit denjenigen in Tabelle V zeigt, dass die vier in diesem Beispiel eingesetzten Reduktionsmittel in Gegenwart von Kaliumhydroxid im Wesentlichen genauso wirksam waren wie Formaldehyd.

Beispiel VII

[0083] Dieses Beispiel veranschaulicht, dass die erfindungsgemäße Nassreduktion von trägergebundenen Pd/Ag-Katalysatoren, enthaltend andere anorganische Träger als Aluminiumoxid (nämlich Titandioxid und Zirkoniumdioxid), bei der Erhöhung der T_2–T_1-Werte bei der selektiven Hydrierung von Acetylen auch ziemlich wirksam waren.

[0084] Katalysator H1 (Kontrolle) war ein Pd/Ag/TiO_2-Katalysator, welcher hergestellt wurde durch Imprägnieren von schwefelfreien Titandioxidpellets mit 3,18 min (1/8 Zoll) mit einer wässrigen Palladium(II)-nitratlösung (so, dass ein Grad von etwa 0,02 Gew.-% Pd auf den TiO_2-Pellets bereitgestellt wurde), Trocknen der Pd/TiO_2-Teilchen, deren Calcinieren für eine Dauer von 8 Stunden bei 400°C an Luft, Imprägnieren der calcinierten Pd/TiO_2-Teilchen mit einer wässrigen Silbernitratlösung (so dass ein Grad von etwa 0,1 Gew.-% Ag im Katalysator bereitgestellt wurde), Trocknen der Pd/Ag/TiO_2-Katalysatorteilchen und dann deren Calcinieren für eine Dauer von 8 Stunden bei 400°C an Luft.

[0085] Katalysator H2 (Erfindung) wurde hergestellt durch Tränken des Katalysators H1 mit einem Gemisch aus 26,0 Gramm in Beispiel IV beschriebener (siehe Herstellung des Katalysators E3) im Handel erhältlicher Formaldehyd/Methanol/Wasserlösung und 0,41 Gramm 88 Gew.-%igen KOH-Pellets, gefolgt durch Ablassen der überschüssigen Lösung, Trocknen (bei 125°C für eine Dauer von 5 Stunden) und Calcinieren an Luft für eine Dauer von 2 Stunden bei 400°C.

[0086] Beide Katalysatoren wurden im Wesentlichen gemäß dem in Beispiel I beschriebenen Verfahren getestet, außer dass eine Kohlenwasserstoff enthaltende Zufuhr, ähnlich derjenigen, die in Beispiel II beschrieben wurde, verwendet wurde. Die Testergebnisse sind in Tabelle VII zusammengefasst.

Tabelle VII

Durchgang	Katalysator	T_1 (°C(°F))	T_2 (°C(°F))	T_2-T_1	ppm Ethan, gebildet bei T_1
46 (Kontrolle)	H1 (Pd/Ag/TiO_2,nicht nass reduziert	52,8 (127)	75,0 (167)	22,2 (40)	3900
47 (Erfindung)	H2 (Pd/Ag/TiO_2, nass reduziert mit CH_2O in Gegenwart von KOH)	52,2 (126)	88,3 (191)	36,1 (65)	1100

[0087] Die Testdaten in Tabelle VII zeigen eindeutig, dass die Nassreduktion von Pd/Ag/TiO_2 im Wesentlichen dieselben günstigen Wirkungen wie die Nassreduktion von Pd/Ag/Al_2O_3 (in den vorherigen Beispielen beschrieben) aufwies.

[0088] Zusätzliche vorausgehende Tests (hierin nicht im Detail beschrieben) zeigen, dass die Verwendung eines Pd/Ag/ZrO_2-Katalysators (welcher in der selektiven Hydrierung von Acetylen nass reduziert wurde) nahezu genauso wirksam war (bezüglich den T_2–T_1-Werten) wie Pd/Ag/Al_2O_3-Katalysartoren (ebenso nicht nass reduziert). Auf der Basis dieser vorausgehenden Testergebnissen wird gefolgert, dass die erfindungsgemäße Nassreduktion von Pd/Ag/ZrO_2-Katalysatoren mit oder ohne der Gegenwart von Alkalimetallverbindungen einen Katalysator herstellt, der erhöhte T_2-T_1-Werte und höhere Selektivitäten zu Ethylen (verglichen mit den un-

behandelten Katalysatoren) aufweist.

Beispiel VIII

[0089] Dieses Beispiel veranschaulicht ein Verfahren zur Herstellung eines wirksamen Acetylenhydrierungskatalysators durch Nassreduktion und nachfolgender Unterstützung mit Kaliumfluorid.

[0090] Katalysator I (Erfindung) wurde hergestellt durch Eintauchen von 23,3 Gramm Katalysator B1 („G-83C", in Beispiel I beschrieben) in 30 cc einer 37 Gew.-%igen Formaldehydlösung (in Beispiel III für Katalysator D2 beschrieben), Zusetzen von etwa 0,5 Gramm festem KOH zum Katalysator/Lösungs-Gemisch, Rühren dieses Gemischs bei Raumtemperatur für eine Dauer von 30 Minuten, erneutes Zusetzen von etwa 0,5 Gramm festen KOH und erneutem Rühren des erhaltenen Gemischs für eine Dauer von 30 Minuten bei Raumtemperatur. Danach wurde die überschüssige Lösung abgelassen und das getränkte, nass reduzierte Gemisch zweimal mit frischem Methanol und dann zweimal mit destilliertem Wasser (so dass im Wesentlichen das gesamte in den Katalysator eingebrachte KOH entfernt wurde) gewaschen. Der gewaschene, nass reduzierte Katalysator wurde über Nacht bei 82,2°C (180°F) getrocknet, und dann mit einer Lösung von 0,355 Gramm entwässertem Kaliumfluorid in 7,58 Gramm Wasser getränkt. Der KF-imprägnierte Katalysator wurde über Nacht bei 82,2°C (180°F) getrocknet und für eine Dauer von 1,5 Stunden an Luft bei 370°C calciniert.

[0091] Der so erhaltene Katalysator, welcher etwa 1 Gew.-% K (als Fluorid) enthielt, wurde auf seine Acetylen-Hydrierungsaktivität im Wesentlichen gemäß dem in Beispiel I beschriebenen Verfahren getestet. Ergebnis: T_1 betrug 67,8°C (154°F), T_2 betrug 118,3°C (245°F), und T_2–T_1 betrug 50,5°C (91°F).

[0092] Danach wurde der Katalysator der Zufuhr bei den Bedingungen für eine „außer" Kontrolle geratenen Reaktion", d.h. bei einer Temperatur über 118,3°C (245°F) für eine Dauer von 22 Minuten so ausgesetzt, dass eine mögliche Schädigung des Katalysators durch eine „außer Kontrolle geratene" Reaktion in einem Fabrikbetrieb simuliert wurde. Dann wurde der Katalysator erneut getestet (nach Absenken der Temperatur des Reaktors während H_2-Gas durchgeleitet wurde). Ergebnis: T_1 betrug 71,7°C (161°F), T_2 betrug 126,1°C (259°F) und T_2–T_1 betrug 54,4°C (98°F). Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, dass keine negative Wirkung auf den KFunterstützten, nass reduzierten Pd/Ag/Al_2O_3-Katalysator durch dieses Aussetzen den Bedingungen für eine „außer Kontrolle geratene" Reaktion auftrat.

[0093] Sinnvolle Variationen, Modifikationen und Anpassungen für verschiedene Verwendungen und Bedingungen können innerhalb des Umfangs der Offenbarung und der anhängenden Ansprüche gemacht werden, ohne den Umfang dieser Erfindung zu verlassen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Pd und Ag enthaltenden Zusammensetzung, wobei das Verfahren den Schritt des Inkontaktbringens einer Feststoffzusammensetzung, umfassend Palladium, Silber und ein anorganisches Trägermaterial, mit einer flüssigen Zusammensetzung, umfassend mindestens ein Reduktionsmittel und mindestens eine gelöste Verbindung von mindestens einem Alkalimetall, bei einer Temperatur von bis zu 60°C bei Kontaktbedingungen, die zum Verbessern der Selektivität für Ethylen der festen Zusammensetzung beim Einsatz als Katalysator zum Hydrieren von Acetylen zu Ethylen wirksam sind, umfasst, wobei das Inkontaktbringen bei solchen Bedingungen durchgeführt wird, dass 0,05–5 Gew.-% Alkalimetall in die Feststoffzusammensetzung eingebracht werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Alkalimetallverbindung ein Alkalimetallhydroxid und/oder ein Alkalimetallfluorid ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das anorganische Trägermaterial ausgewählt ist aus Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid und Gemischen davon.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der anorganische Träger alpha-Aluminiumoxid ist.

5. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der anorganische Träger alpha-Aluminiumoxid ist und die Feststoffzusammensetzung 0,01–1 Gew.-% Palladium und 0,01–10 Gew.-% Silber, vorzugsweise 0,01–0,2 Gew.-% Palladium bzw. 0,02–2 Gew.-% Silber enthält.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das mindestens eine Reduktionsmittel

ausgewählt ist aus Alkalimetallborhydriden, Hydrazin, 1–6 Kohlenstoffatome pro Molekül enthaltenden Aldehyden, enthaltend, 1–6 Kohlenstoffatome pro Molekül enthaltenden Ketonen, 1–6 Kohlenstoffatome pro Molekül enthaltenden Carbonsäuren, eine Aldehydgruppe oder eine α-Hydroxyketongruppe enthaltenden Zuckern, Aluminiummetall, Zinkmetall und Gemischen davon.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das mindestens eine Reduktionsmittel Hydrazin, Natriumborhydrid oder Kaliumborhydrid ist.

8. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das mindestens eine Reduktionsmittel ausgewählt ist aus Formaldehyd, Ameisensäure, Ascorbinsäure, Dextrose und Aluminiummetall.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die mindestens eine Alkalimetallverbindung ausgewählt ist aus Kaliumhydroxid, Kaliumfluorid, Rubidiumhydroxid und Cäsiumhydroxid.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, ferner umfassend den (die) Schritt(e) des Trocknens und wahlweise anschließenden Erwärmens der mit der flüssigen Zusammensetzung in Kontakt gebrachten Feststoffzusammensetzung in einer Atmosphäre aus oxidierendem Gas bei einer Temperatur von 300–700°C für eine Zeitdauer von mindestens 10 Minuten.

11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Temperatur 10–60°C, vorzugsweise 20–50°C beträgt und die Kontaktbedingungen eine Zeitdauer von 10 Sekunden bis 10 Stunden, vorzugsweise 1,2 Minuten bis 2 Stunden umfassen.

12. Zusammensetzung, die durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 erhältlich ist.

13. Verfahren zum selektiven Hydrieren von Acetylen mit Wasserstoffgas zu Ethylen in Gegenwart der Zusammensetzung nach Anspruch 12.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das Acetylen als Verunreinigung in einem Ethylenstrom mit einem Gehalt von 1–50.000 ppm C_2H_2 vorliegt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, das bei einer Reaktionstemperatur von 0-150°C durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen