



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201034752 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098143683

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl.：

B01J27/224 (2006.01)

B01J21/16 (2006.01)

B01J23/44 (2006.01)

B01J23/66 (2006.01)

C07B35/02 (2006.01)

C07C5/02 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/19 歐洲專利局 08172308.2

(71)申請人：總體石油化學研究費露伊公司 (比利時) TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH
FELUY (BE)

比利時

(72)發明人：沃普斯庫 喬治 VULPESCU, GEORGE (BE)；珍尼 法蘭辛 GENIN, FRANCINE
(FR)；霍曼 凱 HORTMANN, KAI (DE)；達士 珍皮爾 DATH, JEAN-PIERRE
(BE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 43 頁

(54)名稱

供煙進料的氫化反應用之觸媒和方法

CATALYST AND PROCESS FOR HYDROGENATION OF HYDROCARBON FEEDSTOCKS

(57)摘要

一種氫化方法，其包含：在反應區中於氫之存在下，令包含至少一種選自炔類與二烯類及其混合物的不飽和化合物之煙進料與氫化觸媒接觸，以產生炔類及/或二烯類的比例降低之產物流，其中該氫化觸媒包含：•選自元素週期表(新 IUPAC 表示法)第 1-10 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第一成份，及選自元素週期表第 11-14 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第二成份，•該第一成份與第二成份係在基本上由 SiC 或由鹼土金屬矽酸鹽製成的載體上，且•若該載體基本上係由 SiC 製成，則該第二成份係為隨意的成份。一種氫化觸媒，其包含：•選自元素週期表(新 IUPAC 表示法)第 1-10 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第一成份，及選自元素週期表第 11-14 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第二成份，且•該第一成份與該第二成份係在基本上由鹼土金屬矽酸鹽或由 SiC 製成的載體上，•若該載體基本上係由 SiC 製成，則該第二成份係為隨意的成份。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201034752 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098143683

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl.：

B01J27/224 (2006.01)

B01J21/16 (2006.01)

B01J23/44 (2006.01)

B01J23/66 (2006.01)

C07B35/02 (2006.01)

C07C5/02 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/19 歐洲專利局 08172308.2

(71)申請人：總體石油化學研究費露伊公司 (比利時) TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH
FELUY (BE)

比利時

(72)發明人：沃普斯庫 喬治 VULPESCU, GEORGE (BE)；珍尼 法蘭辛 GENIN, FRANCINE
(FR)；霍曼 凱 HORTMANN, KAI (DE)；達士 珍皮爾 DATH, JEAN-PIERRE
(BE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 43 頁

(54)名稱

供煙進料的氫化反應用之觸媒和方法

CATALYST AND PROCESS FOR HYDROGENATION OF HYDROCARBON FEEDSTOCKS

(57)摘要

一種氫化方法，其包含：在反應區中於氫之存在下，令包含至少一種選自炔類與二烯類及其混合物的不飽和化合物之煙進料與氫化觸媒接觸，以產生炔類及/或二烯類的比例降低之產物流，其中該氫化觸媒包含：•選自元素週期表(新 IUPAC 表示法)第 1-10 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第一成份，及選自元素週期表第 11-14 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第二成份，•該第一成份與第二成份係在基本上由 SiC 或由鹼土金屬矽酸鹽製成的載體上，且•若該載體基本上係由 SiC 製成，則該第二成份係為隨意的成份。一種氫化觸媒，其包含：•選自元素週期表(新 IUPAC 表示法)第 1-10 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第一成份，及選自元素週期表第 11-14 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第二成份，且•該第一成份與該第二成份係在基本上由鹼土金屬矽酸鹽或由 SiC 製成的載體上，•若該載體基本上係由 SiC 製成，則該第二成份係為隨意的成份。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關供烴進料的氫化反應用之觸媒和方法。在一具體實例中，本發明有關供氫化不飽和石化進料之方法，特別是供此等進料的選擇性氫化反應之方法。本發明亦有關觸媒，特別是供在此種方法中使用的觸媒。

目前有許多供不飽和烴類之氫化反應的習知方法。就大部分應用而言，該氫化反應必須以選擇性方式進行，即，某些不飽和烴類必須予以氫化，而其他不飽和烴類不必予以氫化。在純烴類當中，可研究三種不飽和烴類：(1)多重不飽和烴類，其係具有三鍵之炔類、具有兩個雙鍵之二烯烴類，或甚至是具有多個雙鍵之多重烯烴類；(2)僅具有一個雙鍵之不飽和烴類；及(3)具有芳環之芳族不飽和烴類。氫化反應的極重要工業應用為：(1)移除蒸氣裂解器產物流之雜質，例如富含烯烴物流中之多重不飽和烴類的選擇性氫化反應，或來自富含芳族化合物物流之多重不飽和與不飽和烴類的選擇性氫化反應，及(2)巨分子(例如烴溶劑與基油、聚 α 烯烴，甚至樹脂、聚合物與共聚物)的氫化反應。

可舉出之實例係富含乙烯進料中之乙炔與其他可能不飽和化合物的選擇性氫化反應，其對烯烴類之選擇性提高且對於製造低聚物之選擇性降低。本發明亦有關供在此種方法中使用之觸媒。

【 先 前 技 術 】

由各種技術(例如蒸氣裂解、催化裂解、由甲醇製造烯烴類與烯烴類裂解方法)所產生之輕質烯烴產物(例如乙烯、丙烯與丁烯類)含有大量不飽和雜質，換言之，乙炔、甲基乙炔(MA)、丙二烯(PD)與丁二烯(BD)為副產物。由於乙炔、MAPD 與 BD 對於下游烯烴聚合觸媒有害，故必須從該等輕質烯烴類將之去除。目前，乙炔及/或 MAPD 及/或 BD 製成個別烯烴類之選擇性氫化反應是對烯烴製造廠而言最具吸引力的技術選擇。

例如，在含有乙烯之 C2 餾份中，存在乙炔為不想要的副產物。以大量進一步催化處理乙烯，以產生聚乙烯。供此種聚合作用使用之乙烯一般僅可具有低於約 1 ppm 之乙炔含量。前述做法亦適用於 C3 物流，該 C3 物流除了丙烯之外亦含有丙二烯與丙炔。使用與乙烯之方法相似的方法，亦以大量對丙烯進一步催化處理，以產生聚丙烯。可供該聚合作用使用之丙烯一般僅可含有低於約 10 ppm 之丙二烯與丙炔。

在 C4 餾份中，於萃取丁二烯之前將乙烯基乙炔(雜質)予以氫化。或者，可將丁二烯特別轉化成丁烯，需要此種 C4 物流之精煉。以相同方式，C5+餾份含有會產生不想要的產物(諸如膠類)的二烯類與其他不安定組份。因此，此等聚合不飽和分子亦必須予以氫化。

去除所述副產物的方法係選擇性氫化該等炔類與二烯類。以該進一步處理將雜質轉化成不呈現出問題的組份(

例如對聚合作用不造成問題)，或較佳係以該進一步處理將雜質轉化成烴部分之所需產物。此種方法的主要問題在於，一方面所使用之觸媒必須具有充分活性以完全氫化該等確實存在但與烯烴相比僅為相當少量之副產物，如此迫使雜質的含量降至該進一步處理中可容忍的值。在某些情況中假定必須達到低於 1 ppm 之雜質含量(如同乙烯製造聚乙烯之情況)時，則很清楚該選擇性氫化反應中所使用之觸媒必須具有極高活性。

另一方面，此種觸媒亦必須具有極高選擇性，或是換句話說，對於待進一步處理之烯烴之特異活性低，因此該待進一步處理烯烴不會被氫化或僅極輕微程度地氫化成對應之烷。此外，該選擇性氫化反應中所使用之觸媒亦應具有不催化炔類與二烯類之低聚作用的性質。事實上，此反應導致形成累積在該觸媒上之油性殘留物(GO 常用作該等油性殘留物的替代字，其意指「綠原油」(green oil)。此種累積作用造成觸媒失活，視副產物之形成速率而定，該觸媒失活甚可在短於一個月之後發生。

該先前技術含有大量描述純化所述烯烴類之氫化方法與觸媒的參考資料。

US 7038097 描述一種選擇性氫化方法，其包括：

- 在第一反應區中於氫之存在下，令包含選自乙炔、甲基乙炔、丙二烯、1,2-丁二烯、1,3-丁二烯、二甲基乙炔、乙基乙炔及其混合物的至少一種不飽和化合物與低聚物選擇性低之第一氫化觸媒接觸，以產生第一產物流；及

- 在具有入口與出口之第二反應區中，從該出口開始向前地接觸該第一產物流以產生第二產物流，其中該第二反應區係經至少部分填充第二氫化觸媒，其中該第二氫化觸媒包括選自鈀、鎳與其混合物之金屬；其中該低聚物選擇性低之第一氫化觸媒可包含：

- 選自鎳與鉑之至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第一成份。在此文獻之一非限制性具體實例中，以鉑為佳。

- 選自元素週期表(新 IUPAC 表示法)第 1-10 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第二成份。在此文獻之一非限制具體實例中，較佳之第二成份包括但不一定侷限於選自元素週期表(新 IUPAC 表示法)第 8、9 族之金屬與其混合物。

- 選自元素週期表(新 IUPAC 表示法)第 11-12 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第三成份，當第四成份與第二成份不同時。在此文獻之一非限制性具體實例中，較佳之第四成份包括但不一定侷限於 Zn、Ag 或 Au 及其混合物。

- 至少一種撐體及/或黏結劑的第四成份，選自非晶形無機氧化物(諸如黏土、氧化鋁、氧化矽、鋁磷酸鹽、氧化鈦、氧化鎂、氧化鋯等)或結晶無機氧化物(諸如沸石、分子篩、尖晶石、鈣鈦礦等)或任何適用的無機固體材料(諸如碳化矽、氮化矽、氮化硼等)。

- 隨意地，選自元素週期表(新 IUPAC 表示法)第 13-

15 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第五成份，當第四成份與第二成份不同時。在此文獻之一非限制性具體實例中，較佳之第四成份包括但不一定侷限於 Ga、In、Sn 或 Bi 及其混合物。

• 隨意地，硫及/或氧。

在實例中，第一反應區之觸媒為在氧化鋁上之 Pt 與 Ru，或在氧化鋁上之 Pt、Ru 與 Ag，或是在氧化鋁上之 Pt、Ru 與 Ga。在實例中，第二反應區中之觸媒為在氧化鋁上之 Pd 與 Ag，或在氧化鎂上之 Pd 與 Ag。

US7256153 描述供在 C2-C5⁺-烯烴混合物中之炔類與二烯類的選擇性氫化反應用之觸媒粒子，其包含

(a) 鈀，其量根據總質量計為 0.005 至 1 重量%，與

(b) 銀，其量根據總質量計為 0.005 至 1 重量%，

當 (a) 與 (b) 施加於氧化矽撐體時，銀係均勻分布在該觸媒粒子上，而鈀存在接近該觸媒粒子表面之邊緣層中。

WO 2006 023142 描述一種供乙炔的選擇性氫化反應用之觸媒，其包含表面積低於 20 m²/g，較佳為 2 m²/g 至 20 m²/g，更佳為 2 m²/g 至 10 m²/g，且最佳為 3 m²/g 至 5 m²/g 之低表面積載體；鈀；以及第 IB 族金屬，較佳為銀，其中該載體的孔容積大於 0.4 cc/g，較佳係大於 0.45 cc/g，更佳係大於 0.5 cc/g，其中該等孔之孔容積的至少 90%，較佳為至少 95%，最佳為至少 98% 係包含在孔徑大於 500 埃之孔中，且其中該孔容積之 1 至 2% 係包含在孔徑為 500 至 1000 埃之孔中。該載體係選自氧化鋁、氧化

矽-氧化鋁、氧化鋅、鎳尖晶石、氧化鈦、氧化鋯、氧化鈾(ceria)、氧化鉻-氧化鋁、氧化鎂、鈾、氧化鈾(cerium oxide)及其混合物，較佳為氧化鋁。在實例中，該載體為氧化鋁。

WO 2006009988 描述一種供輕質烯烴進料中之乙炔與二烯類的選擇性氫化反應用之觸媒，其包含：

- 選自銅、金、銀及其混合物之第一組份；
- 選自鎳、鉑、鈀、鐵、鈷、鈳、銻及其混合物之第二組份；
- 無機撐體；及
- 至少一種選自鋯、鈾系元素、鹼土族及其混合物之無機鹽或氧化物。該載體為氧化矽或氧化鋁。

WO2006078926 描述一種供乙炔的選擇性氫化反應用之觸媒，其包含在無機載體上之銥(Ir)與鈀(Pd)與促進劑(M)，其中所述促進劑係選自銀、金、銅、鋅、錫及其組合，且其中所述無機載體係選自氧化鋁、氧化矽、氧化矽-氧化鋁、活性碳、氧化鈾、氧化鋯、氧化鉻-氧化鋁、氧化鈦、氧化鎂、金屬鋁酸鹽、鋁酸鈣、鋁酸鎂、六鋁酸鋇、鋁酸鎳及其混合物。該載體可為本技術中作為氫化觸媒之一般習知的任何載體。例如，該載體可為金屬鋁酸鹽，諸如鋁酸鈣、鋁酸鎂、六鋁酸鋇、鋁酸鎳，以及氧化鋁、氧化矽、氧化矽-氧化鋁、活性碳、氧化鈾、氧化鋯、氧化鉻-氧化鋁、氧化鈦、氧化鎂，及其混合物。在非限制性具體實例中，該載體係表面積為約 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 50

m^2/g 之氧化鋁。在另一具體實例中，該載體係 α -氧化鋁。

US2002068843 描述供選擇性氫化不飽和烴用之選擇性氫化觸媒，其主要包含下列載於多孔無機載體上的活性組份：

(1) Pt、Pd、Ni、Ru、Co 與 Rh 中之至少一者；

(2) Ag、Cu、Zn、K、Na、Mg、Ca、Be、Sn、Pb、Sr、Ba、Ra、Fe、Mn、Zr、Mo 與 Ge 中之至少一者；

(3) 稀土金屬中之至少一者；以及

(4) Bi；

其中，稀土金屬係選自 Sc、Y 以及元素週期表之第 IIIB 族中的鑰族元素。

此文獻之多孔無機載體可為先前技術中之習知載體。例如，矽藻土、尖晶石、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 或其混合物。此文獻較佳之載體為 Al_2O_3 或 SiO_2 ；其形狀可為顆粒狀、齒輪形、球形、薄片狀或長條形，較佳為齒輪形或球形，更佳為齒輪形（此種形狀在高空間速度時具有低床壓降之優點）；其比表面積為 $1\text{-}200\text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $2\text{-}120\text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $2\text{-}50\text{ m}^2/\text{g}$ 。在該等實例中，金屬(1)與(2)為 Pd 與 Ag，該載體為氧化鋁。

在本發明中已發現具有基本上由鹼土金屬矽酸鹽或由 SiC(碳化矽)製成之載體的觸媒導致更有效率之氫化反應，更特別的是 GO 的形成顯著減少，因而明顯減少在操作條件下觸媒失活。在特定具體實例中，觸媒包含在所述載體

上之 Pd 與 Ag。本發明有關一種能提供選擇性氫化性能之新穎催化方法，其乙烯及/或丙烯及/或丁烯之選擇性高且對於綠原油(低聚物)與飽和物之選擇性低。本發明方法的額外益處包括但不侷限於因綠原油減少之故而延長觸媒壽命及/或延長操作週期。本發明觸媒的額外益處係對於烯系不飽和聚合物的活性高，換言之，順式與反式烯系不飽和官能基的氫化反應以及乙烯基不飽和官能基的氫化反應相對較高。

下列先前技術已揭示具有基本上由鹼土金屬矽酸鹽或由 SiC 製成之載體但作為在與本發明相當不同之條件下操作之氫化觸媒或不作為氫化觸媒操作的觸媒。

WO 03008519 描述一種氫化石化進料中之不飽和官能基的方法，該方法包括在 0 至 550℃之溫度與 3 至 150 barg 之壓力下，令包含至少一種具有不飽和官能基之組份的石化進料以及氫與包含在表面積為至少 30 m²/g 之結晶矽酸鈣的撐體上之至少一種第 Ia、Ib、IIb、VIb、VIIb 或 VIII 族金屬的觸媒接觸，該撐體呈平均直徑為 10 至 200 微米之實質上為球形粒子形式，且該等粒子中之孔的直徑為 100 至 2000 埃。上述先前技術亦有關於一種氫化石化進料中之不飽和官能基的方法，該方法包括令包含至少一種具有不飽和官能基之組份的石化進料以及氫與包含在化學組成為 Ca₆Si₆O₁₇(OH)₂ 之結晶矽酸鈣的撐體上之至少一種第 Ia、Ib、IIb、VIb、VIIb 或 VIII 族金屬的觸媒接觸。

在實例中，該觸媒係供熱解汽油之氫化反應用的在硬

矽鈣石(一種特殊結晶矽酸鈣)上之 Pd。熱解汽油之選擇性氫化反應在本技術中亦習知為該熱解汽油之「第一階段」氫化反應。該進料包含來自蒸氣裂解單元、煉焦器單元或減黏爐之熱解汽油，接著將二烯烴類與不飽和芳族化合物轉化成對應之烯烴類與芳族化合物。該經氫化產物可用作安定汽油摻合進料，或可經進一步加氫處理以供收回芳族化合物。

由於該金屬侷限於至少一種第 Ia、Ib、IIb、Vlb、VIII 或 VIII 族，該案並未揭示在鹼土金屬(鈣)矽酸鹽上之 Pd 與 Ag 的組合。該案未揭示在 SiC 上之 Pd 或 Pd 與 Ag 之組合。其揭示待氫化之各種進料，但未描述受乙炔污染之乙烯物流。

US 2005-159292 有關包含碳化矽(SiC)發泡體與至少一種金屬元素之活性相的催化過濾器、製備該催化過濾器用之方法，以及使用該等催化過濾器純化來自內燃機(特別是柴油機)之廢氣的方法。在所述先前技術之一較佳具體實例中，以作為觸媒或為觸媒的前驅體之化學物質(特別是作為氧化觸媒者)浸漬該 SiC 發泡體以催化通過該裝置的煙灰粒子之燃燒。該氧化劑源為包含在待純化之廢氣中的氧或 NO 或 NO_x。例如，根據習知技術，可以含有一或數種化合物的溶液浸漬 β-SiC 發泡體以形成催化活性相。該等化合物較佳係選自鉑、銻、鈮或該等金屬的線性組合或合金。該等金屬之至少一者的存在降低煙灰燃燒溫度，且使得可連續燃燒，因此避免該裝置中累積塵屑。其

中對於選擇性氫化反應未多著墨。

US 2006-153765 有關供非均相催化用之以 β -SiC 為底質的觸媒之領域，特別是以活性相前驅體兩相浸漬具有大比表面積之撐體以形成此種觸媒。

該先前技術的第一主題係供浸漬 β -SiC 撐體用之方法，該 β -SiC 撐體具有根據標準 NF X 11-621 在液態氮之溫度下以 BET 氮吸附法測得等於至少 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積，且包含大小介於 0.05 與 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 之巨孔及隨意地亦包含大小介於 4 與 40 nm 之中孔，所述方法包括至少下列步驟：

(a)第一浸漬步驟，於該步驟期間藉由極性 A 劑浸漬所述撐體至少一次，

(b)第二浸漬步驟，於該步驟期間以極性低於 A 劑之極性 B 劑浸漬所述撐體至少一次，

且在該方法中，所述 A 與 B 劑當中至少一個 B 劑包含至少一種活性相前驅體。

該活性相前驅體(較佳為金屬化合物)可選自 Fe、Ni、Co、Cu、Pt、Pd、Rh、Ru 與 Ir 元素。所述前驅體可有利地在有機金屬化合物及所述元素的鹽類當中加以選擇。

根據所述先前技術的觸媒可用於各種不同領域，諸如化學或石化工業。例如，其可催化甲烷之氧化反應或一氧化碳之氧化反應。其亦可用於內燃機(特別是使用諸如汽油或柴油之液態燃料運轉的動力機)之廢氣淨化反應，用於該淨化反應時，因接觸時間非常短且反應物相當容易達到觸媒之活性位置，因而改善效率。其中對於選擇性氫化

反應未多著墨。

【發明內容】

發明總論

本發明提供一種氫化觸媒，其包含：

• 選自元素週期表(新 IUPAC 表示法)第 1-10 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第一成份，及選自元素週期表第 11-14 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第二成份，且

• 該第一成份與該第二成份係在基本上由鹼土金屬矽酸鹽或由 SiC 製成的載體上，

• 若該載體基本上係由 SiC 製成，則該第二成份係為隨意的成份。

上述觸媒可使用黏結劑予以調配。

在 SiC 當中，以 β -SiC 為佳。

本發明亦有關一種使用上述觸媒之氫化方法。

本發明亦有關一種氫化方法，其包含：在反應區中於氫之存在下，令包含至少一種選自炔類與二烯類及其混合物的不飽和化合物之烴進料與氫化觸媒接觸，以產生炔類及/或二烯類之比例降低的產物流，其中

該氫化觸媒包含：

• 選自元素週期表(新 IUPAC 表示法)第 1-10 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第一成份，及選自元素週期表第 11-14 族之元素的至少一種金屬或以金

屬為底質的組份之第二成份，

- 該第一成份與第二成份係在基本上由 SiC 或由鹼土金屬矽酸鹽製成的載體上，且

- 若該載體基本上係由 SiC 製成，則該第二成份係為隨意的成份。

較有利的是，於氫之存在下在該反應區中，該烴進料與該觸媒的接觸係在能有效產生基本上無該炔類與二烯類之產物流的條件下進行。

氫對待選擇性氫化之該至少一種具有不飽和官能基的組份之莫耳比為 0.1 至 1000，較有利為 0.7 至 200。

在一具體實例中，該第一成份為 Pd，且該第二成份為 Ag。

隨意地，可併用複數個串聯之反應區與中間冷卻及 / 或供改善對於進料中之氫含量的控制用之額外注入氫。

在本發明一具體實例中，所有反應區可位於一個反應器中。在本發明另一具體實例中，可使用串聯反應器。具有以上具體實例之組合(例如，具有一個反應區之第一反應器與具有兩個反應區之第二反應器)不偏離本發明範圍。

當有二或更多個反應區時，該觸媒可相同或不同。其可以相同金屬製成但金屬之百分比不同，或以不同金屬製成，或載體不同。

發明詳細說明

本發明方法可有利地用於烴進料中之炔類與二烯類的選擇性氫化反應。本發明對於包含一或多種烯烴類(例如烯烴混合物)的烴進料有極高的興趣。該烯烴可為 C2-C5+ 烯烴，較佳為 C2-C5 烯烴，或二或更多種 C2-C5+ 烯烴類之混合物，較佳為二或多種 C2-C5 烯烴類之混合物。在本發明中，烯烴混合物較佳係理解為意指烴物流，即裂解礦油餾出物或天然氣時所獲得且含有大量烯烴類之產物。然而，該新穎方法亦可用於選擇性氫化熟悉本技術之人士習知之其他方法中所獲得的烯烴混合物中之炔類與二烯類。

然而，茲將瞭解雖然本發明時常從選擇性氫化主要為乙烯、丙烯或丁烯之物流中的乙炔、MA、PD 或 BD 之方面探討，但本發明不侷於處理含有乙烯、丙烯或丁烯之物流，而是預期發現亦可應用於其他化學內容物之物流中的此等化合物之選擇性氫化。

在一具體實例中，該不飽和化合物係選自乙炔、甲基乙炔、丙二烯、1,2-丁二烯、1,3-丁二烯、二甲基乙炔、乙基乙炔、乙烯基乙炔及其混合物。

可使用本發明方法與觸媒的氫化方法的實例如下：

C2 物流中之乙炔的選擇性氫化反應；

C3 物流中之丙炔及/或丙二烯的選擇性氫化反應；

C4 物流中的 1-丁炔、2-丁炔、1,2-丁二烯及/或乙烯基乙炔之選擇性氫化反應，以產生製成 1,3-丁二烯、1-丁烯、順式及/或反式 2-丁烯；

在富含丁二烯之 C4 物流(粗製 C4 餾份)或低丁二烯

C4 物流(萃餘物 I)之情況中，C4 物流中的 1-丁炔、2-丁炔、1,2-丁二烯、1,3-丁二烯及/或乙烯基乙炔之選擇性氫化反應，以產生 1-丁烯、順式及/或反式 2-丁烯；

C5⁺物流中之不飽和化合物及/或芳族化合物之不飽和取代基的選擇性氫化反應。

用 C2 物流中的乙炔之選擇性氫化以產生乙烯的反應經常在 0 至 250℃與在 0.01 至 50 巴且 GHSV(氣體每小時空間速度)為 500 至 10000 h⁻¹ 進行。

C3 物流中的丙炔及/或丙二烯之選擇性氫化以產生丙烯的反應經常在 0 至 180℃與 0.01 至 50 巴且 GHSV 為 500 至 10000 h⁻¹，或是當使用氣/液相方法時液態 C3 物流的 LHSV(液體每小時空間速度)為 1 至 50 h⁻¹ 進行。

C4 物流中的 1-丁炔、2-丁炔、1,2-丁二烯及/或乙烯基乙炔之選擇性氫化以產生 1,3-丁二烯、1-丁烯、順式及/或反式 2-丁烯的反應，經常以氣/液相方法在 0 至 180℃與 2 至 50 巴且液態 C4 物流之 LHSV 為 1 至 50 h⁻¹ 進行。所述方法可用作例如在丁二烯萃取之前的乙烯基乙炔選擇性前端氫化反應。

在富含丁二烯之 C4 物流(粗製 C4 餾份)或低丁二烯 C4 物流(萃餘物 I)之情況中，C4 物流中的 1-丁炔、2-丁炔、1,2-丁二烯、1,3-丁二烯及/或乙烯基乙炔之選擇性氫化以產生 1-丁烯、順式及/或反式 2-丁烯的反應，經常以氣/液相方法在反應器入口溫度為 20 至 90℃，較佳為 20 至 70℃，與 5 至 50，較佳為 10 至 30 巴，且 C4 液態物流的

LHSV 為 0.1 至 60h^{-1} ，較佳為 1 至 50h^{-1} 進行。例如，丁二烯含量(在來自蒸氣裂解器之典型 C4 物流中根據總物流計其為 20 至 80 重量%)在該第一反應區中降至 0.1 至 20 重量%之含量，且在第二反應區中降至數重量 ppm 至約 1 重量%之所希望殘留含量。殘留之異丁烯基本上未改變，且可在氫化反應之前或之後藉由習知方法將之與該 C4 物流分離。所述方法可用作例如 C4 物流中之丁二烯氫化反應(若丁二烯並非待收回之所希望產物)或在 C4 物流的丁二烯萃取之後的乙烯基乙炔選擇性尾端氫化反應。

C5⁺物流中之不飽和化合物及/或芳族化合物的不飽和取代基之選擇性氫化以產生更高度飽和化合物及/或具有更高度飽和取代基之芳族化合物的反應，可以氣/液相方法在 0 至 180°C 與 2 至 50 巴且液態 C5⁺物流之 LHSV 為 0.5 至 30h^{-1} 進行。本發明可用於例如熱解汽油之選擇性氫化反應、重組油物流或煉焦爐冷凝物中之烯烴類的選擇性氫化反應、及苯乙烯轉變成乙苯或苯乙炔轉變成苯乙烯之氫化反應。

在一具體實例中，本發明方法轉化至少 50% 進入該方法之富含乙烯進料的乙炔含量。該觸媒特徵為其對於產生綠原油及/或飽和物的選擇性低。

在本發明一僅供說明目的之具體實例中，該進料可含有約 2% 或至高達 5% (莫耳%)之乙炔、約 70% 之乙烯，其餘部分主要為乙烷。此種物流通常描述尾端乙炔轉化器的設計。因此，來自該非限制性說明的產物流具有低於 1%

之乙炔、約 70-71%之乙烯，其餘部分主要為乙烷。

在本發明另一非限制性且僅供說明目的之具體實例中，該進料可含有約 0.5%(莫耳%)之乙炔、約 30%之乙烯，其餘部分由包括乙烷、H₂ 與 CO 之其他化合物所組成。此種物流通常描述前端乙炔轉化器的設計。因此該非限制性說明的產物流具有低於 0.2%之乙炔、多於約 30%之乙烯，其餘部分為包括乙烷之其他化合物。視設備之處理配置而定，該進料流亦可含有 C₃ 組份，諸如甲基乙炔、丙二烯、丙烯、及丙烷。由於特定的處理配置之故，亦可存在更重質之組份，諸如 1,3-丁二烯、1,2-丁二烯、乙基乙炔、二甲基乙炔、乙烯基乙炔、環戊二烯、苯、甲苯。

在本發明另一非限制性且僅供說明目的的具體實例中，送至該反應區的進料可含有至少 80%(莫耳%)之丙烯、少於 10%之甲基乙炔與丙二烯，其餘部分主要為丙烷。此種物流通常描述甲基乙炔-丙二烯(MAPD)轉化器的設計。因此該非限制性說明的產物流將具有低於 1%之甲基乙炔與低於 1%之丙二烯、約 80-95%之丙烯，其餘部分主要為丙烷。

在本發明另一非限制性且僅供說明目的的具體實例中，送至該反應區的進料可含有至少 90%(莫耳%)之丁烯、多於 0.2%之丁二烯，其餘部分主要為丁烷。此種物流通常描述丁二烯(BD)轉化器的設計。因此該非限制性說明的第一產物流將具有低於 1%之丁二烯、約 90-95%之丁烯，其餘部分主要為丁烷。

至於富含乙烯物流之選擇性氫化反應，溫度可為約 10℃ 至約 150℃，較有利為約 20 至 100℃。GHSV 可為約 1000 至約 20000 h⁻¹，較有利為約 3000 至 7000 h⁻¹。壓力可為約 1 barg (表壓) 至約 100 barg，較有利為約 2 barg 至約 30 barg。莫耳比 H₂/C₂H₂ 可為 0.5 至 20，較有利為 1 至 1.5，且較佳為 1 至 1.4。

至於本發明之各種其他方面，在第一較佳方面，該方法係用於將粗製 C4 物流中之丁二烯轉變成丁烯類之選擇性氫化反應。該 C4 物流可來自 FCC 單元、減黏爐或煉焦器，或可包含來自蒸氣裂解器之 C4 物流或是乙烯工廠的 C4 餾分。該乙烯工廠的 C4 餾分含有高濃度之丁二烯(通常為 25 至 75 wt%)。希望將此種丁二烯氫化成可供進一步處理用之丁烯類。此外，已藉由轉化或萃取移除丁二烯之 C4 餾分仍可含有殘留丁二烯。通常，在此較佳方法中，於包括入口溫度為 20 至 200℃，總壓力為 5 至 50 barg，且 LHSV 為 1 至 40h⁻¹ 之處理條件下，將含有丁二烯之 C4 物流與氫一起進料於觸媒之上，以使得氫/丁二烯之莫耳比為 1 至 10。可將該反應流出物再循環到該反應器。隨意地，可併用數個串聯之反應區與中間冷卻及/或供改善對於反應區中之氫含量的控制用之額外注入氫。

在本發明第二較佳方面，該方法可用於粗製 C4 物流中之乙烯基乙炔與乙基乙炔的選擇性氫化反應。該 C4 物流通常來自蒸氣裂解器。除了前文所探討的丁二烯以外，來自乙烯工廠的該 C4 餾分含有不同量之乙烯基乙炔與乙

基乙炔。必須在進一步處理之前將彼等移除，諸如藉由萃取或轉化移除。在入口溫度為 0 至 100°C，總壓力為 3 至 35 barg 且 LHSV 為 1 至 40 h⁻¹ 之處理參數下，將該進料與氫一起進料至觸媒上，其中氫/丁二烯之莫耳比為 1 至 10。可將該反應流出物再循環到該反應器。隨意地，可併用數個串聯之反應區與中間冷卻及/或供改善對於反應區中之氫含量的控制用之額外注入氫。

本發明第三較佳方面，該方法可用於將 C3 物流中之甲基乙炔與丙二烯轉變成丙烯的選擇性氫化反應。該進料通常包含來自蒸氣裂解單元之 C3 餾份，其大部分通常為從乙烯工廠獲得之具有高丙烯含量的 C3 餾分。該餾分含有甲基乙炔與丙二烯。必須移除該等化合物以供進一步處理丙烯。在本發明此方面，在包括入口溫度為 0 至 100°C，總壓力為 10 至 50 barg，且 LHSV 為 10 至 50 h⁻¹ 之處理參數之下，將該進料與氫一起進料，其中氫/MAPF 的莫耳比(MAPD 係甲基乙炔與丙二烯之總莫耳含量)為 0.7 至 5。該反應可在多管準等溫(multi-tubular pseudo-isothermal reactor)或絕熱反應器中進行。至於其他較佳方面，可將該反應器流出物再循環到該反應器。隨意地，可併用數個串聯之反應區與中間冷卻及/或供改善對於反應區中之氫含量的控制用之額外注入氫。

根據本發明第四較佳方面，本發明方法可用於熱解汽油之選擇性氫化反應，其在本技術中亦習知為該熱解汽油之「第一階段」氫化反應。該進料包含來自蒸氣裂解單元

、煉焦器單元或減黏爐之熱解汽油。根據該方面，將二烯烴類與不飽和芳族化合物轉化成對應之烯烴類與芳族化合物。該經氫化產物可用作安定汽油摻合進料，或可經進一步加氫處理以供收回芳族化合物。在入口溫度為 20 至 200℃，總壓力為 5 至 50 barg 且 LHSV 為 1 至 20h⁻¹ 之處理參數下，將該進料與氫一起通過觸媒，以提供氫/二烯之莫耳比為 1 至 10。再次，至於其他較佳方面，可將該反應器流出物再循環到該反應器。隨意地，可併用數個串聯之反應區與中間冷卻及/或供改善對於反應區中之氫含量的控制用之額外注入氫。

本發明第五較佳方面中，該方法係用於汽油餾分之選擇性氫化反應。該進料可包含來自由蒸氣裂解單元、煉焦器或減黏爐產生之熱解汽油的餾分與來自 FCC 單元的輕質裂解之石油腦。在該方面，將該汽油中之二烯類與乙炔類選擇性移除以供製備醚類。將該進料與氫一起通過觸媒，以提供氫/二烯之莫耳比為 1 至 20，且處理參數為入口溫度為 20 至 250℃，總壓力為 5 至 50 barg 且 LHSV 為 1 至 20h⁻¹。

在本發明第六較佳方面，本發明方法可用於粗製苯乙烯物流中之苯乙炔的選擇性氫化反應。藉由乙苯之脫氫或從熱解汽油收回而得的粗製苯乙烯易於產生含有少量苯乙炔之苯乙烯，該苯乙炔必須在進一步處理之前予以移除。在入口溫度為 10 至 150℃，總壓力為 5 至 50 barg 且 LHSV 為 10 至 100h⁻¹ 之下，將該苯乙烯與氫一起進料至

觸媒上，其中氫/苯乙炔之莫耳比為 1 至 20。

本發明第七較佳方面中，該方法係用於富含芳族化合物之餾份中烯烴類的選擇性氫化反應。該進料可包含來自重組單元、來自煉焦器或來自蒸氣裂解單元之富含芳族化合物餾分。此種富含芳族化合物餾分必須經處理以萃取該等芳族化合物。在該等芳族化合物的萃取之前，殘留溴指數(其反映烯烴含量)必須非常低。藉由氫化反應減少烯烴含量的任何方法必須最小化該等芳族化合物之轉化。又，幾乎是純芳族化合物餾分中之溴指數的進一步降低可能需要可替代傳統黏土處理之另一氫化步驟。在包括入口溫度為 5 至 250°C、總壓力為 5 至 50 barg 且 LHSV 為 5 至 50 h⁻¹ 之處理參數下，將該進料與氫一起進料至觸媒上，其中氫/烯烴類之莫耳比為 5 至 100。

在本發明第八較佳方面，本發明方法可用於石化進料的選擇性氫化反應組合重組方法。

至於鹼土金屬矽酸鹽載體，較佳之載體為具有非常開放且易進入之孔結構的鹼性矽酸鈣。在一具體實例中，較佳矽酸鈣為硬矽鈣石、雪矽鈣石、柱矽鈣石、斜方矽鈣石、纖水矽鈣石、矽灰石。

最佳載體包含化學組成為 $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ 之合成結晶水合矽酸鈣，其相當於習知之礦物硬矽鈣石(分子式為 $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。

在一具體實例中，該載體為表面積為至少 30 m²/g 之結晶矽酸鈣，該撐體係呈實質上為球形粒子形式且該等粒

子中之孔的直徑為 100 至 2000 埃。較有利的是該實質為球形之粒子的平均直徑為 10 至 200 微米。

該載體較佳具有球形粒子之平均直徑為 10 至 200 μm 之球形形態。該載體具有相當開放之結構，其包含環繞開放內部結構的極密集晶體結構的外殼。此可稱為似蛋殼結構。該外殼係由產生規則且均勻表面性質之互鎖帶形晶體形成。該外殼具備直徑至高達 2000 埃，更佳為 100 至 1000 埃的孔開口。此提供具有高孔容積的良好孔結構。較佳地，該載體的比表面積遠高於 $10\text{m}^2/\text{g}$ ，從 30 至 $200\text{m}^2/\text{g}$ ，更佳係從 40 至 $90\text{m}^2/\text{g}$ 。

該載體材料較佳為鹼性 pH。更佳地，該載體材料的最小鹼性相當於大於 7.5 之 pH。將 4 重量%該撐體材料浸於水中時可測得該 pH。

通常，合成水合矽酸鈣係在自生壓力以熱液法合成。有利之合成水合矽酸鈣可購自德國 Promat of Ratingen 公司，其商標為 Promaxon。因存在鈣之故，該材料展現出些許鹼性，且在 4 重量%的水分散液中，該 pH 達到約 10 之值。

至於 SiC 載體，其本身已為人習知。US 200159292 描述比表面積等於至少 $5\text{m}^2/\text{g}$ 且具有至少兩個具不同孔隙度分布之 A 區與 B 區的 β -SiC 發泡體部分，其特徵在於該部分係由至少兩個具不同孔隙度分布之 A'區塊與 B'區塊所構成的多孔前驅體介質之化學轉變而製成，以及在於該至少兩個 A 區與 B 區係從所述至少兩個 A'區塊與 B'區塊之

化學變化衍生而得。另外根據 US 200159292，有兩種用以製造此種比表面積等於至少 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 且具有至少兩個具不同孔隙度分布之 A 區與 B 區的 $\beta\text{-SiC}$ 發泡體部分之製造方法。

這兩種方法 (A) 與 (B) 中之第一步驟係製備由具有開放胞狀結構的可碳化發泡體 (諸如聚胺甲酸酯發泡體) 製成的包含至少兩個具不同孔隙度分布之區的前驅體介質，該前驅體介質係經硬化樹脂 (較佳係熱固性樹脂) 浸漬，其在方法 (B) 中係呈在硬化樹脂 (較佳為熱固性樹脂) 中之矽粉末懸浮體形式。然後將該樹脂交聯，在熱固性樹脂情況下係藉由逐漸提高溫度而進行。然後方法 (A) 與 (B) 的其餘部分不同。方法 (A) 之次一步驟係熱解該發泡體以形成碳發泡體，藉由在 CO_2 氣流下將該碳發泡體加熱至 700°C 至 1000°C 之溫度以將其活化，並令該經活化的碳發泡體曝露於 SiO 蒸氣以形成碳化矽發泡體。在方法 (B) 中，將該具有胞狀結構之可碳化發泡體與該樹脂碳化，且如此形成之碳藉由將溫度逐漸提高到不超過 1600°C 之溫度而被矽化。在方法 (A) 與 (B) 二者中，可藉由在 650°C 至 950°C 之溫度下氧化該產物而消除殘留碳。

US2006-153765 描述製於具有兩種相異表面功能 (疏水與親水) 的 $\beta\text{-SiC}$ 載體上的觸媒。具有此二種功能的任何 $\beta\text{-SiC}$ 觸媒載體均可適用，前提係其以 BET 氮與吸附方法測定之孔隙度與比表面積充足，換言之為至少 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為至少 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。有利的是，該載體的比表面積介於 1 與

100 m²/g。以具有大於 10 m²/g 之比表面積的載體為佳，大於 20 m²/g 更佳。該比表面積係因孔的存在而造成。三種類型孔之間的區分係：微孔的平均大小通常小於 4 nm，中孔的大小通常介於 4 與 50 nm，可形成網狀結構之巨孔的典型直徑係大於 50 nm。在本發明內容中，以氮吸附測量之總孔隙度係基本上由介於 4 與 40 nm 之中孔和平均直徑介於 0.05 與 100 μm(以 0.05 與 10 μm 之值為佳，且以 0.05 與 1 μm 之值更佳)之巨孔系統構成的載體為佳。該孔大小分布係以汞滲透作用證明。該等孔亦可藉由掃描電子顯微術直接觀察。有利的是，巨孔的孔分布介於 0.06 與 0.4 μm，更佳係介於 0.06 與 0.2 μm。在本發明一較佳具體實例中，β-SiC 碳化矽係呈使用專利申請案 EP 0 313 480 A、EP 0 440 569 A、EP 0511 919 A、EP 0 543 751 A 與 EP 543 752 A 中所描述之任一合成技術製備的擠出材料或球之形式使用。

US7393877 描述藉由介於緊密混合(無液體)之 SiO 蒸氣與固態碳之間的氣體/固體反應所製備之 β-SiC。至於 β-SiC 的其他細節，可參考下列專利申請案與專利，該等文獻係以提及的方式併入本申請案中：EP-A-0 313 480、EP-A-0 440 569、美國專利第 5,217,930 號、EP-A-0 511 919、EP-A-0 543 751 與 EP-A-0 543 752。該等晶體為面心立方體類型。通常，β-SiC 的比表面積介於 5 與 40 m²/g，較佳係介於 10 與 25 m²/g。該 β-SiC 可製備成粉末、顆粒、擠出物(無黏結劑)、發泡體、獨塊巨石等形式。該 SiC 之

大小可視所使用方法類型(固定床、沸騰床、漿體床)而改變。因此，根據一備擇形式，可能使用介於 0.1 與 20 mm，較佳係介於 1 與 15 mm 之大小。根據另一備擇形式，可能使用介於 1 與 200 μm ，較佳係介於 5 與 150 μm 之大小。該 $\beta\text{-SiC}$ 具有非常良好之機械性質。由於其通常具有遠大於金屬氧化物之極良好熱傳導性，熱點侷限於該觸媒之表面。因而改善選擇性。

US 6217841 描述一種製造 SiC 之方法，其由下列連續階段的組合而組成：

隨意地，藉由煅燒有機聚合物之發泡體製備碳發泡體

，

從如此製備之碳發泡體或市售碳發泡體製造具有期望獲得之尺寸與形之觸媒撐體或觸媒的部分，

較佳情況係，在真空中除氣或在惰性氣體(諸如氬)的驅氣之下，藉由將所述部分曝露於二氧化碳 CO_2 中之氧化作用而令該部分表面活化，

將如此活化之部分曝露於金屬之揮發性化合物的作用下，該金屬之碳化物係於某溫度(1000°C 至 1400°C)下歷時某段時間(2 至 6 小時)製備，以使得該化合物之金屬含量減少並碳化該金屬。該階段係在真空或在大氣壓力的惰性氣體驅氣之下進行。

其他 SiC 載體係描述於 US 5217930，該案內容係以提及的方式併入本發明中。

至於觸媒之金屬部分與選自元素週期表(新 IUPAC 表

示法)第 1-10 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第一成份，該金屬較有利係選自 Pd、Pt、Ni、Rh、Fe、Co 與 Ir，較佳情況係，該金屬為 Pd。至於選自元素週期表第 11-14 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第二成份，較有利係選自 Ag、Zn、Au、Ga 與 Ge。

根據是為載體、金屬與隨意的黏結劑總和之整體觸媒的重量計，該選自元素週期表第 1-10 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份的存在量為 0.01 至 10 wt%，更佳為 0.01 至約 0.05 wt%。在一特定具體實例中，根據是為載體、金屬與隨意的黏結劑總和之整體觸媒的重量計，該選自元素週期表第 1-10 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份的存在量為 0.01 至 10 wt%，較佳為 0.01 至約 1 wt%，更佳為 0.01 至約 0.7 wt%。該特定具體實例可關於例如液相之 C3 餾份的氫化反應。

根據是為載體、金屬與隨意的黏結劑總和之整體觸媒的重量計，該選自元素週期表第 11-14 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份的存在量為 0.01 至 10 wt%，較佳為 0.01 至約 1 wt%，更佳為 0.1 至約 0.5 wt%。

可依任何順序，以該選自元素週期表第 1-10 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份與以該選自元素週期表第 11-14 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份，浸漬該載體。

該觸媒係藉由使用金屬或以金屬為底質的組份或所述

金屬或以金屬為底質之組份的前驅體浸漬該載體而製造。以下係描述鹼土金屬矽酸鹽的浸漬作用。較佳情況係，使用令撐體之孔填充大量含有該金屬之溶液的早期濕潤浸漬技術。在該技術中，以該金屬或以金屬為底質之組份的鹽之溶液浸漬該經乾燥觸媒。計算該金屬或以金屬為底質之鹽的量以提供該撐體上所希望之金屬含量，例如根據整體觸媒之重量計為 0.01 至 10 wt% 之金屬含量，最佳為根據整體觸媒之重量計為約 0.5 wt%。該經浸漬固體先在真空下，然後在升高溫度予以乾燥。最後，在例如約 250℃ 之溫度煅燒該產物約 3 小時期間。

或者，在該浸漬步驟期間使用過量溶液，並藉由蒸發作用去除該溶劑。視浸漬溶液與載體之性質而定，該活性金屬相可具有不同位置：(1)該金屬或金屬化合物集中在接近外表面之薄層中，此可稱為「蛋殼型」，(2)該金屬或金屬化合物集中在表面下方之薄層中，但未滲透至中心，此可稱為「蛋白型」，(3)該金屬或金屬化合物集中在接近該粒子載體中心的小區，此可稱為「蛋黃型」，及(4)該金屬或金屬化合物集中均勻遍布在該粒子載體中。該金屬前驅體與載體相互作用的方式取決於等電點(IEP)，其係水溶液中之載體粒子無淨電荷之 pH。在高於 IEP 之 pH 下，由於表面帶有負電荷，陽離子會被吸附；低於 IEP，由於表面帶有正電荷，只有陰離子會被吸附。在浸漬溶液與載體的接觸期間，亦可發生離子交換。可藉由添加可改變金屬前驅體之電荷的錯合劑而改變該浸漬溶液。在另一技術中，

可添加競爭離子以改善金屬前驅體在載體上的展布。在該觸媒製造方法的備擇具體實例中，可藉由離子交換或蒸氣相沉積將該(等)金屬沉積在撐體上。SiC 載體的浸漬係與和結晶矽酸鹽相關之上述技術類似。類似地，可藉由離子交換或氣相沉積將該(等)金屬沉積在撐體上。

至於隨意的黏結劑，包含在作為載體之鹼土金屬矽酸鹽或 SiC 上的一或多種金屬或以金屬為底質之組份的上述觸媒可以其本身之狀態使用或與黏結劑調配。調配之後，其係稱為「最終觸媒」或「經調配觸媒」，或「整體觸媒」。所述黏結劑對最終觸媒提供額外硬度或催化活性。該等黏結劑包括諸如高嶺土與其他黏土之組合、各種形式之稀土金屬、氧化鋁或氧化鋁溶膠、氧化鈦、氧化鋯、石英、氧化矽或氧化矽溶膠及其混合物。該等組份有效緻密化該觸媒且提高經調配觸媒的強度。該經調配觸媒中所述之載體(SiC 或鹼土金屬矽酸鹽)+金屬的含量為該經調配觸媒的 10 至 90 重量百分比，較佳係該經調配觸媒的 20 至 70 重量百分比。換言之，載體(SiC 或鹼土金屬矽酸鹽)+金屬的量就分別為 90 至 10 份之黏結劑而言為 10 至 90 份，較佳係就分別為 80 至 30 份之黏結劑而言為 20 至 70 份。或者，可在浸漬金屬(或以金屬為底質之組份)之前調配該觸媒。當牽涉兩種金屬時，可以任何順序或一起將彼等添加於該載體上或在該載體+黏結劑上。或者當牽涉兩種金屬時，可以該等金屬中之一者浸漬該載體，然後以黏結劑予以調配，最後藉由浸漬或等效方法導入另一金屬。舉例來

說，該經調配觸媒係由包含 80 重量 % 硬矽鈣石與 20 % 氧化鋁之 1.6 mm 擠出物組成，且進一步以 Pd 或 Pd 和 Ag 浸漬。在另一具體實例中，先以 Pd 或 Pd 和 Ag 浸漬該硬矽鈣石，並以硬矽鈣石 / 氧化鋁為 80/20 之重量比例另外與氧化鋁一起擠出。

本發明之觸媒為異相觸媒，其可用於分批或連續方法。較佳情況係，該觸媒係用於固定床反應器。

【實施方式】

實施例

定義：

$$\text{C}_2\text{H}_2 \text{ 轉化率} : \frac{(C_2H_2)_{in} - (C_2H_2)_{out}}{(C_2H_2)_{in}} \times 100$$

C_2H_4 獲益選擇性：

$$\frac{(C_2H_2)_{in} - (C_2H_2)_{out} - (C_2H_6)_{produced} - (2 \times C_4 + 3 \times C_6 + 4 \times C_8)_{produced}}{(C_2H_2)_{in} - (C_2H_2)_{out}} \times 100$$

$$\text{C}_2\text{H}_6 \text{ 選擇性} : \frac{(C_2H_6)_{produced}}{(C_2H_2)_{in} - (C_2H_2)_{out}} \times 100$$

藉由在 C4 至 C8 的量測而估算的綠原油選擇性：

$$\frac{(2 \times C_4 + 3 \times C_6 + 4 \times C_8)_{produced}}{(C_2H_2)_{in} - (C_2H_2)_{out}} \times 100$$

其中：

$(C_2H_2)_{in}$ = 入口進料中之 C_2H_2 濃度，以莫耳 % 計

$(C_2H_2)_{out}$ = 出口物流中之 C_2H_2 濃度，以莫耳 % 計

$(C_2H_6)_{produced}$ = 介於入口進料與出口物流之間的 C_2H_6 濃度差，以莫耳 % 表示

$(C_4 + C_6 + C_8)_{produced}$ = 介於入口進料與出口物流之間的 C_4 、 C_6 與 C_8 濃度差，以莫耳 % 表示。類似定義可用於 MAPD 與 BD 轉化率及選擇性。

觸媒之製備：

該 SiC (2 與 4 mm 擠出物) 係由 Sicat 公司供應。

硬矽鈣石 Promaxon B (粉末)，由 Promat n.v. 供應。

氧化鋁，由 Condea 供應。

SiC 載體上之單金屬觸媒：

在 500°C 煅燒該 SiC 載體歷時 3 小時，獲得 255.21 g。

先前已測得所述載體可吸收 34.86 w% 水，此意指 $255.21 \times 34.86 / 100 = 88.97 \text{ g}$ 。

製備 0.385 g 之 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (含有 40 w% Pd)，將之與 88.97 g 之水混合，並緩慢倒在該載體上。接著使用輥進行混合「步驟」以及在乾燥爐中以 110°C 歷時 16 小時 ($60^\circ\text{C}/\text{小時}$) 之乾燥步驟，且最終為 400°C 歷時 3 小時 ($60^\circ\text{C}/\text{小時}$) 之煅燒。不加黏結劑。

硬矽鈣石 / 氧化鋁載體上之單金屬觸媒

擠出作用：

將 150 g 之硬矽鈣石與 37.5 g 之氧化鋁混合以產生包含 80%w 之硬矽鈣石與 20%之氧化鋁的混合物。將水倒在所述混合物上，同時將之壓碎直到獲得均勻糊劑為止。使用 270 ml 之去離子水。然後擠出該糊劑並於乾燥爐中以 110℃ 歷時 16 小時 (60℃/小時) 以乾燥之，最後以 600℃ 歷時 10 小時 (60℃/小時) 予以煅燒。擠出物之大小為 1.6 mm。

硬矽鈣石/氧化鋁之浸漬作用：

在 500℃ 於數小時期間煅燒該硬矽鈣石/氧化鋁擠出物，獲得 118.9 g。先前已測得所述載體可吸收 126.8 w% 水，此意指 $118.9 \times 126.8 / 100 = 150.76 \text{ g}$ 。

製備 0.1785 g 之 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (含有 40 w% Pd)，將之與 150.76 g 水混合，並緩慢倒在該硬矽鈣石/氧化鋁擠出物上。接著係使用輥之混合步驟，及在乾燥爐中以 110℃ 歷時 16 小時 (60℃/小時) 之乾燥步驟。該最終步驟係以 400℃ 歷時 3 小時 (60℃/小時) 之煅燒。該觸媒的 Pd 含量為 0.06%。

SiC 載體上之雙金屬觸媒：

在 500℃ 煅燒該 SiC 載體歷時 3 小時，獲得 264.74 g。先前已測得所述載體可吸收 34.86 w% 水，此意指 $264.74 \text{ g} \times 34.86 / 100 = 92.29 \text{ g}$ 。

製備 0.199 g 之 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (含有 40 w%Pd)。製備 0.753 g 之 AgNO_3 (含有 63.4w%Ag)。然後將所述 Pd 與 Ag 鹽與 92.29 g 水混合，並緩慢倒在該載體上。接著係使用輥之混合步驟，及在乾燥爐中以 110°C 歷時 16 小時 (60°C / 小時) 之乾燥步驟。該最終步驟係以 400°C 歷時 3 小時 (60°C / 小時) 之煅燒。該觸媒的 Pd 含量為 0.03%。該觸媒的 Ag 含量為 0.18w%。

硬矽鈣石 / 氧化鋁載體上之雙金屬觸媒：

其係以與單金屬相似方式製備，但同時將銀溶液添加至該 Pd 溶液。

使用第一床條件之觸媒測試程序：

目標係在諸如 150-200 小時的長期期間在第一反應區進行 65% 之乙炔的轉化。為此，於測試期間只調整 T 入口，即，逐步調整 T 入口直到 65% 轉化率為止，然後於必要時將之提高以補償觸媒失活，直到操作結束為止。

進料組成：

1.4 mol% 之乙炔、18.3 mol% 之 CH_4 、微量乙烷 (250 ppm)、主要組份乙烯，總量為 100%。此意指約 80% 之乙烯。該進料中無 CO。

測試條件：

將 100 ml 觸媒 (1.6 mm 擠出物) 裝填在該反應器中，
並將 0.2mm SiC 之惰性粒子填充在空隙內。

T 入口：25℃ (於測試期間加以調整)

莫耳比 H_2/C_2H_2 ：1.0 (於測試期間固定不變)

GHSV：4000 h⁻¹ (於測試期間固定不變)

從獨立的鋼瓶添加氫 (99.9% 純度)。結果示於表 1。

使用最終床 (第二床) 條件的觸媒測試程序：

目標係在介於 50 與 100 小時期間進行高於 99.9% 之 C_2H_2 轉化 (即，該流出物中之 C_2H_2 含量低於 5 ppm)。

為此，於測試期間只調整 T 入口，即，逐步調整 T 入口直到 >99.9% 之 C_2H_2 轉化率為止，然後於必要時將之提高以補償觸媒失活，直到操作結束為止。

進料組成：

0.5 mol% 之乙炔、18.3 mol% 之 CH_4 、微量乙烷 (250 ppm)、主要組份乙烯，總量為 100%。此意指約 80% 之乙烯。該進料中有 1 ppm 之 CO。

測試條件：

將 100 ml 之觸媒 (1.6 mm 擠出物) 裝填在該反應器中，
並將 0.2mm SiC 之惰性粒子填充於空隙內。

T 入口：25℃ - 35℃ (於測試期間加以調整)

莫耳比 H_2/C_2H_2 ：1.5 (於測試期間固定不變)

GHSV: 4000 h^{-1} (於測試期間固定不變)

從獨立的鋼瓶添加氫(99.9%純度)。第二床之結果示於表 2。

表 1

觸媒類型	調配物	C ₂ H ₂ 轉化率%	C ₂ H ₄ 選擇性%	由 C4 至 C8 獲得之估計的 GO 選擇性%
單金屬	得自 Axens 之市售觸媒 LT279，含有在氧化鋁上之約 0.05w% Pd	65	25	30
	本發明之觸媒 Pd(0.06%w)/(硬矽鈣石 80%w+氧化鋁 20%w)	65	35	25
	本發明之觸媒 Pd(0.06%w)/SiC	65	30	25

觸媒類型	調配物	C ₂ H ₂ 轉化率,%	C ₂ H ₄ 選擇性,%	由 C4 至 C8 獲得之估計的 GO 選擇性,%
雙金屬	得自 Süd Chemie 之市售觸媒 G-58C，含有在氧化鋁上之約 0.03w%Pd+0.2-0.18%Ag	65	54	19
	本發明之觸媒(Pd(0.03%w)+Ag(0.18%w))/SiC	65	52	8
	本發明之觸媒(Pd(0.03%w)+Ag(0.18%w))/(硬矽鈣石+氧化鋁(80-20w%))	65	55	8

表 2

觸媒 類型	調配物	C ₂ H ₂ 轉化率, %	C ₂ H ₄ 選擇性, %	由 C ₄ 至 C ₈ 獲 得之估計的 GO 選擇性, %
雙金屬	得自 Süd Chemie 之市售觸媒 G-58C, 含有在氧化鋁上之約 0.03w%Pd+0.2-0.18%Ag	> 99.9	55	24
	本發明之觸媒(Pd(0.03%w)+ Ag(0.18%w))/SiC	> 99.9	59	9
	本發明之觸媒(Pd(0.03%w)+ Ag(0.18%w))/(硬矽鈣石+氧化鋁 (80-20w%))	> 99.9	60	10

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98143683

※申請日：98 年 12 月 18 日

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文／英文)

供烴進料的氫化反應用之觸媒和方法

Catalyst and process for hydrogenation of hydrocarbon feedstocks

B01J 27/24 (2010.01)
B01J 21/16 (2010.01)
B01J 23/44 (2010.01)
B01J 23/66 (2010.01)
C07B 35/2 (2010.01)
C07C 5/2 (2010.01)

二、中文發明摘要：

一種氫化方法，其包含：在反應區中於氫之存在下，令包含至少一種選自炔類與二烯類及其混合物的不飽和化合物之烴進料與氫化觸媒接觸，以產生炔類及/或二烯類的比例降低之產物流，其中該氫化觸媒包含：

- 選自元素週期表(新 IUPAC 表示法)第 1-10 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第一成份，及選自元素週期表第 11-14 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第二成份，

- 該第一成份與第二成份係在基本上由 SiC 或由鹼土金屬矽酸鹽製成的載體上，且

- 若該載體基本上係由 SiC 製成，則該第二成份係為隨意的成份。

一種氫化觸媒，其包含：

- 選自元素週期表(新 IUPAC 表示法)第 1-10 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第一成份，及選自元素週期表第 11-14 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第二成份，且

- 該第一成份與該第二成份係在基本上由鹼土金屬矽酸鹽或由 SiC 製成的載體上，

- 若該載體基本上係由 SiC 製成，則該第二成份係為隨意的成份。

三、英文發明摘要：

Hydrogenation process comprising: contacting in the presence of hydrogen an hydrocarbon feedstock comprising at least one unsaturated compound selected from the group consisting of alkynes and dienes and mixtures thereof with an hydrogenation catalyst in a reaction zone to produce a product stream having a reduced proportion of alkynes and/or dienes, wherein, the hydrogenation catalyst comprises :

- a first constituent of at least one metal or metal-based component selected from the elements consisting of Groups 1-10 of the Periodic Table of Elements (new IUPAC notation) and a second constituent of at least one metal or metal-based component selected from the elements consisting of Groups 11-14 of the Periodic Table of Elements,
- said first constituent and second constituent are on a carrier made essentially of SiC or of an alkaline earth metal silicate and
- the second constituent is optional if the carrier is made essentially of SiC.

Hydrogenation catalyst comprising :

- a first constituent of at least one metal or metal-based component selected from the elements consisting of Groups 1-10 of the Periodic Table of Elements (new IUPAC notation) and a second constituent of at least one metal or metal-based component selected from the elements consisting of Groups 11-14 of the Periodic Table of Elements, and
- said first constituent and second constituent are on a carrier made essentially of an alkaline earth metal silicate or of SiC,
- the second constituent is optional if the carrier is made essentially of SiC.

七、申請專利範圍：

1.一種氫化方法，其包含：在反應區中於氫之存在下，令包含至少一種選自炔類與二烯類及其混合物的不飽和化合物之烴進料與氫化觸媒接觸，以產生炔類及/或二烯類的比例降低之產物流，其中該氫化觸媒包含：

- 選自元素週期表(新 IUPAC 表示法)第 1-10 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第一成份，及選自元素週期表第 11-14 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第二成份，

- 該第一成份與第二成份係在基本上由 SiC 或由鹼土金屬矽酸鹽製成的載體上，且

- 若該載體基本上係由 SiC 製成，則該第二成份係為隨意的成份。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在該反應區中於氫之存在下，該烴進料與該觸媒的接觸係在能有效產生基本上無該炔類與二烯類之產物流的條件下進行。

3.如前述申請專利範圍任一項之方法，其中氫對待選擇性氫化之該至少一種具有不飽和官能基的組份之莫耳比為 0.1 至 1000。

4.如前述申請專利範圍任一項之方法，其中該烴進料主要為乙烯或丙烯或丁烯，而該不飽和化合物係選自乙炔、甲基乙炔、丙二烯、1,2-丁二烯、1,3-丁二烯、二甲基乙炔、乙基乙炔、乙烯基乙炔，及其混合物。

5.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中

該烴進料為包含乙炔之富含乙烯物流，且該觸媒於該反應區中轉化至少 50%之該乙炔。

6.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該烴進料含有約 2%(莫耳%)之乙炔、約 70%之乙烯，其餘主要為乙烷。

7.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該烴進料含有至少 80%(莫耳%)之丙烯、少於 10%之甲基乙炔與丙二烯，其餘主要為丙烷。

8.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該烴進料含有至少 90%(莫耳%)之丁烯、大於 0.2%之丁二烯，其餘主要為丁烷類。

9.如前述申請專利範圍任一項之方法，其中該至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第一成份係選自 Pd、Pt、Ni、Rh、Fe、Co 與 Ir，較佳為 Pd。

10.如前述申請專利範圍任一項之方法，其中該至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第二成份係選自 Ag、Zn、Au、Ga 與 Ge，較佳為 Ag。

11.如前述申請專利範圍任一項之方法，其中在該第一氫化觸媒中，該第一成份為 Pd，而該第二成份為 Ag。

12.一種氫化觸媒，其包含：

- 選自元素週期表(新 IUPAC 表示法)第 1-10 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第一成份，及選自元素週期表第 11-14 族之元素的至少一種金屬或以金屬為底質的組份之第二成份，且

- 該第一成份與該第二成份係在基本上由鹼土金屬矽酸鹽或由 SiC 製成的載體上，

- 若該載體基本上係由 SiC 製成，則該第二成份係為隨意的成份。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無