

公 告 本

101. 11. 12 年 月 日	修正 補充
----------------------	----------

發明專利說明書

中文說明書替換頁(101年11月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：095127353

※ 申請日期：95.07.26

※IPC 分類：B01J³⁷/₂₄, ²³/₄₄, C07C⁵⁷/₀₂

一、發明名稱：(中文/英文)

選擇性氫化觸媒及其製造與使用方法

A SELECTIVE HYDROGENATION CATALYST AND METHODS OF
MAKING AND USING SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商雪弗龍飛利浦化學公司

CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP

代表人：(中文/英文)

克瑞格 B 葛利登

GLIDDEN, CRAIG B.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德州伍蘭市史克斯潘街10001號

10001 SIX PINES DRIVE, ROOM 6056A, THE WOODLANDS, TX
77380, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 汀泰 彼得 張
CHEUNG, TIN-TACK PETER
2. 喬塞夫 伯梅斯特 三世
BERGMEISTER, JOSEPH III.
3. 洪宗軒
HONG, ZONGXUAN

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2005年07月27日；60/702,745

2. 美國；2006年07月20日；11/458,937

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種製造可將高度不飽和烴氫化成不飽和烴之選擇性氫化觸媒之方法，該方法包括使無機觸媒載體與一含氯化合物接觸以形成一經氯化觸媒載體，並將鈀加至該經氯化觸媒載體中以形成一負載型鈀組合物。本發明係關於一種用於將高度不飽和烴氫化成不飽和烴之選擇性氫化觸媒，其藉由包括以下之方法製成：使無機觸媒載體與含氯化合物接觸以形成一經氯化觸媒載體，並將鈀加至該經氯化觸媒載體中以形成一負載型鈀組合物。本發明亦係關於一種將高度不飽和烴選擇性氫化成不飽和烴之方法，該方法包括使該高度不飽和烴與一選擇性氫化觸媒組合物接觸，該選擇性氫化觸媒組合物係藉由以下產生：使無機觸媒載體與含氯化合物接觸形成經氯化觸媒載體，並將鈀加至該經氯化觸媒載體中以形成一負載型鈀組合物。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

30 氫化反應器

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於不飽和烴之製造，且更特定而言係關於一種用於選擇性氫化高度不飽和烴之選擇性氫化觸媒及其製造與使用方法。

【先前技術】

不飽和烴(例如，乙烯及丙烯)通常用作製造增值化學製品及聚合物之原料。不飽和烴可藉由烴(包括源自煤之烴、源自合成原油、石腦油、煉廠氣之烴、乙烷、丙烷、丁烷及諸如此類)之熱解或蒸汽裂化而產生。不飽和烴亦可藉由醇之轉化而產生。以該等方式製備之不飽和烴通常含有小部分會對後來之化學製品及聚合物產生造成負面影響之高度不飽和烴，例如，乙炔及二烯烴。因此，為形成一不飽和烴產物(例如，聚合物級單烯烴)通常需要減少該單烯烴氣流中乙炔及二烯烴之量。例如，聚合物級乙烯中乙炔含量通常小於約2 ppm，或者小於約1 ppm。

一種常用於降低不飽和烴氣流(主要包含單烯烴)中乙炔及二烯烴含量之技術包括將乙炔及二烯烴選擇性氫化成單烯烴。該方法具有選擇性，即，可使單烯烴及高度不飽和烴向飽和烴之氫化降至最低。例如，可使乙烯或乙炔向乙烷之氫化降至最低。

該選擇性氫化作用可使用含有位於無機載體上之鈀(Pd)的觸媒來實施。然而，在某些情況下，此等選擇性氫化觸媒會由於將乙炔及二烯烴低聚化而產生綠油。本文所用綠

油係指每分子中具有四個以上碳原子之分子。綠油係若干促使該等選擇性氫化觸媒結垢並導致所得觸媒失活化之因素之一。該選擇性氫化觸媒之失活化會導致該觸媒對不飽和烴具有較低活性及選擇性。綠油產物在後端氫化反應器中尤為明顯。在此等後端反應器中，選擇性氫化觸媒需要定期再生，且伴隨每次再生循環，該觸媒之選擇性及使用壽命皆會減少。因此，需要一種在乙炔及二烯烴氫化期間能於兩次再生循環之間經歷較少失活化之選擇性氫化觸媒。

【發明內容】

在一實施例中揭示了一種用於產生可使高度不飽和烴氫化成不飽和烴之選擇性氫化觸媒的方法，該方法包括使無機觸媒載體與一含氯化合物接觸以形成一經氯化觸媒載體(步驟(a))，並向該經氯化觸媒載體中加入鈹以形成一負載型鈹組合物，其係一種選擇性氫化觸媒組合物。該方法可進一步包括在步驟(a)後自該經氯化觸媒載體去除一定量的含氯化合物、其分解產物或其他不需要元素，以產生具有約10至約1200 ppm(以重量計)氯之潔淨的經氯化觸媒載體。

該方法可進一步包括向該負載型鈹組合物中加入至少一種選擇性增強劑以形成一經增強之負載型鈹組合物，其中該選擇性增強劑包括由1B族金屬、1B族金屬化合物、磷、硫、磷化合物、硫化合物、鹼金屬、鹼金屬化合物、碘、碘化合物及其組合組成之群之化合物。經增強之負載型鈹組合物可包含以該觸媒總重量計約0.001至約10重量%

之選擇性增強劑。

該含氯化合物可包含選自由氫氯酸、鹼金屬氯化物、鹼土金屬氯化物及其組合組成之群之化合物。或者，該含氯化合物可包含選自由氯化鉀、氯化鈉、氯化鋰及其組合組成之群之化合物。或者，該含氯化合物可包含選自由氯化鈣、氯化鋇及其組合組成之群之化合物。或者，該含氯化合物可由式 $N(H_v R_w R'_x R''_y R'''_z)Cl$ 描述；其中 R、R'、R''、及 R''' 係甲基、乙基、丙基或丁基或其任意組合；且 v、w、x、y、z 可係 0 至 4，其中限制條件為 $v+w+x+y+z=4$ 。或者，該含氯化合物可包含選自由氯化銨、甲基氯化銨、四甲基氯化銨、四乙基氯化銨及其組合組成之群之化合物。或者，該含氯化合物可包含由式 $CCl_x H_y$ 描述之化合物；其中 $x+y=4$ 。或者，該含氯化合物可包含四氯化碳。或者，該含氯化合物可包含由式 $C_2 Cl_x H_y$ 描述之化合物；其中 $x+y=6$ 。或者，該含氯化合物可包含三氯乙烷。該選擇性氫化觸媒可包含以該觸媒總重量計約 0.01 至約 1.0 重量%之鈀。

在一實施例中揭示一種使高度不飽和烴氫化成不飽和烴之藉由以下方法形成之選擇性氫化觸媒，該方法包括：使無機觸媒載體與含氯化合物接觸以形成一經氯化觸媒載體並向該經氯化觸媒載體加入鈀以形成一負載型鈀組合物，其係一選擇性氫化觸媒組合物。

在一實施例中揭示一種將高度不飽和烴選擇性氫化成不飽和烴之方法，該方法包括使該高度不飽和烴與一選擇性

氫化觸媒接觸，此選擇性氫化觸媒係如下製備：使無機觸媒載體與一含氯化化合物接觸形成一經氯化觸媒載體，並向該經氯化觸媒載體加入鈇以形成一負載型鈇組合物。在氫化條件下，該選擇性氫化觸媒之結垢速率可較未負載於經氯化觸媒載體上的相同觸媒之結垢速率低至少約25%。

在一實施例中揭示一種用於將高度不飽和烴選擇性氫化成不飽和烴之觸媒，該觸媒包括經氯化之無機觸媒載體、鈇及銀。該觸媒可包含以重量計約10至約1200或者約20至約800 ppm之氯；以該觸媒總重量計約0.01至約1.0或者約0.01至約0.8重量%之鈇；及(c)以該觸媒總重量計約0.01至約10或者約0.01至約5重量%之銀。該觸媒可進一步包含一或多種選自由碘、碘化合物、磷、磷化合物、硫、硫化合物、鹼金屬、鹼金屬化合物及其組合組成之群之選擇性增強劑。該觸媒可包含以該觸媒總重量計約0.001至約10重量%之選擇性增強劑。該經氯化無機觸媒載體可具有自約2至約100米²/克之表面積。

【實施方式】

在一實施例中揭示一種製備可將高度不飽和烴選擇性氫化成不飽和烴之觸媒的方法，該方法包括使無機觸媒載體與含氯化化合物接觸從而產生一經氯化觸媒載體。在一實施例中，該含氯化化合物係氣體、液體或其組合。隨後向該經氯化觸媒載體加入鈇以形成可用作選擇性氫化觸媒之負載型鈇組合物。可視情況將適宜之選擇性增強劑加至該負載型鈇組合物中，藉此產生一經增強之負載型鈇組合物，其

可作為有效之選擇性氫化觸媒。

下文提供此等方法之詳細闡述。如本文所用，將高度不飽和烴定義為含有至少一個三鍵、共軛碳-碳雙鍵或疊碳-碳雙鍵之烴。如本文所用，將不飽和烴定義為含有一單獨碳-碳雙鍵之烴。高度不飽和烴之實例包括(但不限於)乙炔、丙炔及丙二烯。不飽和烴之實例包括乙烯及丙烯。亦應瞭解，術語「觸媒」係指載體連同浸漬於其內或於其上之材料。

除非有相反說明，否則自片語之明顯意義可明瞭詞語「或」具有包含在內之含義。

在某些實施例中，該觸媒載體可包含無機載體，例如一或多種氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋯、鋁矽酸鹽(例如黏土及/或沸石)、尖晶石(例如鋁酸鋅、鈦酸鋅及/或鋁酸鎂)或其組合。在某些實施例中，適宜觸媒載體係阿爾法(α)-氧化鋁載體。

可採用具有自約 2 至約 100 平方米/克(m^2/g)之觸媒載體。或者，該載體可具有自約 2 至約 75 m^2/g 或自約 3 至約 50 m^2/g 之表面積。該載體之表面積可使用業內一般技術者已知的任一方法測定，或者藉由量測該觸媒所吸附之氮的量使用熟知的布魯諾、埃梅特及特勒法(Brunauer, Emmett, and Teller, 「BET」)測定。或者，亦可藉由壓汞法量測。適宜壓汞法闡述於 ASTM UOP 578-02，標題為「Automated Pore Volume and Pore Size Distribution of Porous Substances by MERCURY Porosimetry」，其全文以引用方式併入本文。

該觸媒載體之顆粒通常具有自約1至約10毫米、或者自約2至約6毫米之平均直徑，且可具有任何適宜形狀。在一實施例中，該觸媒載體之形狀可係圓柱形。在一替代實施例中，該觸媒載體可係球形。

首先，使該無機觸媒載體與含氯化合物接觸以產生經氯化觸媒載體。該含氯化合物可係氣體、液體或其組合。一實施例包括使該無機觸媒載體與液態含氯化合物接觸從而產生一經氯化觸媒載體。此種液體可包含至少一種含氯化合物。在某些實施例中，可將該無機觸媒載體暴露於其中以產生經氯化觸媒載體之液態含氯化合物包括(但不限於)氫氯酸、鹼金屬氯化物、鹼土金屬氯化物、含氯烴；由式 $N(H_vR_wR'_xR''_yR'''_z)Cl$ 描述之化合物，其中 R、R'、R'' 及 R''' 係甲基、乙基、丙基、丁基或其任何組合且 v、w、x、y、z 可係 0 至 4，其中限制條件係 $v+w+x+y+z=4$ ；或其組合。在某些實施例中，該鹼金屬氯化物可包括氯化鉀、氯化鈉、氯化鋰或其組合。在某些實施例中，該鹼土金屬氯化物可包括氯化鈣、氯化鋇或其組合。在某些實施例中，由式 $N(H_vR_wR'_xR''_yR'''_z)Cl$ 描述之化合物可包括氯化銨、甲基氯化銨、四甲基氯化銨、四乙基氯化銨或其組合。本文所用含氯烴可包括含有 1 至 10 個碳原子之化合物，其中至少有一個氫為氯所取代。在某些實施例中，含氯烴包括由式 CCl_xH_y (其中 $x+y=4$) 描述之化合物、由式 $C_2Cl_xH_y$ (其中 $x+y=6$) 描述之化合物或其組合。在某些實施例中，由式 CCl_xH_y 描述之化合物包括四氯化碳、二氯甲烷或其組合。

在某些實施例中，由式 $C_2Cl_xH_y$ 描述之化合物包括三氯乙烷。在一實施例中，該液態含氯化合物包括呈溶液形式之氯化鉀。

該無機觸媒載體可以任何適宜方式與該液態含氯化合物接觸，以該方式可產生能夠滿足本文所述參數要求之選擇性氫化觸媒。在一實施例中，用於使無機觸媒載體與液態含氯化合物接觸之方法可係業內熟知的初濕含浸法。在初濕含浸法期間，該載體之孔隙中基本上充滿有液態含氯化合物。亦可採用其他接觸方法(例如，浸漬)以使無機觸媒載體與該液態含氯化合物接觸，從而產生一經氯化觸媒載體。

一替代實施例包括首先使該無機觸媒載體與一氣態含氯化合物接觸以產生一經氯化觸媒載體。在某些實施例中，可以氣體形式使用之含氯化合物包括(但不限於)氯化氫氣體、氯氣， CCl_xH_y (其中 $x+y=4$)、 $C_2Cl_xH_y$ (其中 $x+y=6$)或其組合。在另一實施例中，該氣態含氯化合物係藉由加熱一易揮發含氯烴或其混合物而獲得。

一種用於使無機觸媒載體與一氣態含氯化合物接觸之方法可如下達成：於氣態含氯化合物存在下且視情況於氧氣、水、氯氣、氫氣或其混合物存在下加熱該無機觸媒載體以產生一經氯化觸媒載體。在一實施例中，可在自約 300°C 至約 850°C 之溫度下使無機觸媒載體與一氣態含氯化合物接觸約 0.2 至約 20 小時。

對沈積於該無機載體上的含氯化合物之量加以控制，該

控制與接觸方法無關，不管是液體接觸、氣相接觸還是其組合。該接觸方法可沈積適量含氯化合物，以使該經氯化觸媒載體(即，該觸媒載體)在暴露於含氯化合物後會含有以該經氯化觸媒載體總重量計約20至約0.001重量%之氯、或者約10至約0.001重量%之氯、或者約2至約0.001重量%之氯。

該無機觸媒載體經與該含氯化合物接觸產生該經氯化觸媒載體後，可將該經氯化觸媒載體自所接觸之含氯化合物移開並加以處理以自該經氯化觸媒載體中去除不需要的元素(例如，適量含氯化合物、其分解產物或其他不需要的元素)從而產生一潔淨之經氯化觸媒載體及以其他方式製備用於暴露於鈦之經氯化觸媒載體。適量含氯化合物及/或任何其他不需要元素之移除可經由洗滌、經由蒸發或其組合達成，端視(例如)所涉及的含氯化合物之類型而定。蒸發可在自約300°C至約850°C之溫度下經約0.2至約20小時達成。處理之後，該潔淨之經氯化觸媒載體可包含以該載體重量計約5至約2000 ppm之氯；或者可包含以重量計約10至約1200 ppm之氯；或者以重量計約20至約800 ppm之氯；或者以重量計約30至約400 ppm之氯。

在一實施例中，藉由與液態含氯化合物接觸所產生之經氯化觸媒載體可在自約50°C至約850°C之高溫中暴露約0.5至約20小時以乾燥及/或煅燒該經氯化觸媒載體，藉此產生一潔淨之經氯化觸媒載體。在某些實施例中，在高溫下暴露後可視情況進行洗滌步驟。例如，該載體可用水在約

20°C 至約 100°C 之溫度下洗滌約 1 分鐘至約 2 小時。在一實施例中，於乾燥及/或煅燒之後利用沸騰的蒸餾水或去離子水實施洗滌。在洗滌步驟之後，該經氯化觸媒載體可視情況又一次於約 50°C 至約 900°C 之高溫中暴露約 0.5 至約 20 小時以去除任何不需要的濕氣。

在另一實施例中，藉由與氣態含氯化化合物接觸所產生之經氯化觸媒載體可經由蒸發或洗滌或其組合加以淨化以去除適量含氯化化合物、其分解產物或其他不需要的元素。在一實施例中，使無機觸媒載體與氣態含氯化化合物接觸後，停止氣態含氯化物流，並可藉由暴露於高溫中在無氣態含氯化化合物的情況下繼續加熱及/或煅燒氣態經處理之經氯化觸媒載體以產生一潔淨經氯化觸媒載體。可於氧氣、水、氮氣及其混合物存在下於高溫中實施暴露，持續時間小於或等於約 18 小時。此蒸發去除步驟後可視情況將該經氯化觸媒載體暴露於不含該含氯化化合物之經加熱氣流中以進一步去除任何不需要的元素。

處理之後，經淨化之經氯化觸媒載體可包含以該載體重量計約 5 至約 2000 ppm 之氯；或者可包含以重量計約 10 至約 1200 ppm 之氯；或者以重量計約 15 至約 800 ppm 之氯；或者以重量計約 15 至約 400 ppm 之氯。

然後，可將鈇加至該潔淨之經氯化觸媒載體中以產生一負載型鈇組合物。鈇之添加可如下達成：藉助任何會產生滿足本文所述參數要求之選擇性氫化觸媒之適宜方式使該載體與含有鈇金屬或一含鈇化合物(例如，氯化鈇或硝酸

鈰)之含鈰溶液接觸。在一實施例中，該含鈰溶液係一水性溶液。在一實施例中，用於使潔淨經氯化觸媒載體與含鈰溶液接觸之方法可係業內熟知的初濕含浸法。該含鈰溶液可含有足量鈰以足夠形成一含有自約0.01至約1.0重量%鈰、或者自約0.01至約0.8重量%鈰、或者自約0.01至約0.5重量%鈰之負載型鈰組合物，所有重量百分比皆以該負載型鈰組合物之重量計。在一實施例中，以一方式將含鈰溶液加至該潔淨的經氯化觸媒載體中以使至少約95重量%之負載型鈰組合物顆粒中的鈰集中在該等負載型鈰組合物顆粒周圍從而使彼等顆粒具有所謂之鈰表層。

如本文所用，術語「鈰表層」係指一含有至少約95重量%之納於該載體之鈰的負載型鈰組合物之周圍層。該鈰表層可係任何厚度，只要此厚度能有助於本文所揭示之氯化方法。通常，該鈰表層之厚度可介於約1微米至約3000微米、或者自約5微米至約2500微米、或者自約5微米至約2000微米之間。就其他參考而言，美國專利第4,404,124號及第4,484,015號之教示有指導作用且已將二者以引用方式併入本文。

業內已知可測定負載型鈰組合物表層中鈰濃度之適宜方法。測定該負載型鈰組合物表層中鈰濃度有助於確定該表層之厚度。一種可用於測定鈰表層厚度之技術係電子微探針法。另一種技術涉及破開負載型鈰組合物顆粒之代表性試樣並用稀釋之N,N-二甲基-對-亞硝基苯胺之醇溶液處理該等負載型鈰組合物顆粒。該處理溶液與鈰反應得到可用

來評定鈀分佈之紅色。又一用於量測負載型鈀組合物表層中鈀濃度之技術涉及破開觸媒顆粒之代表性試樣，然後用一還原劑(例如，氫)處理該等顆粒以改變其表層顏色並藉此評定鈀之分佈

藉由使潔淨之經氯化觸媒載體與含鈀溶液接觸形成之負載型鈀組合物可視情況在自約25°C至約150°C之溫度下乾燥約0.5小時至約20小時之時間以產生一選擇性氫化觸媒。上述負載型鈀組合物可視情況進一步在約200°C至約850°C之溫度下煅燒約0.2至約20小時之時間。

在另一實施例中，可將一或多種選擇性增強劑加至該負載型鈀組合物中從而產生可用作選擇性氫化觸媒之經增強的負載型鈀組合物。在一實施例中，可藉由將該負載型鈀組合物浸漬於含有一或多種適宜選擇性增強劑之液體中來進行此添加。在另一實施例中，可藉由用含有一或多種適宜選擇性增強劑之液體對該負載型鈀組合物實施初濕含浸法來進行此添加。此添加步驟之後，可視情況對上述經增強負載型鈀組合物進行再次乾燥及/或煅燒以產生可用作選擇性氫化觸媒之經增強的負載型鈀組合物。

在一實施例中，適宜選擇性增強劑包括(但不限於)1B族金屬、1B族金屬化合物、磷、硫、磷化合物、硫化合物、鹼金屬、鹼金屬化合物、碘、碘化合物或其組合。在一實施例中，該選擇性增強劑包括銀(Ag)、銀化合物、碘、碘化合物或其組合。例如，可將呈銀化合物(例如，硝酸銀)形式之銀加至該負載型鈀組合物中。

在一實施例中，所產生之經增強負載型鈀組合物可包含約0.001重量%至約10重量%之選擇性增強劑，或者約0.01重量%至約5重量%之選擇性增強劑，或者約0.01重量%至約2重量%選擇性增強劑，所有重量百分比皆以該經增強負載型鈀組合物之總重量計。

在一可選實施例中，所產生之經增強負載型鈀組合物可包含約0.01重量%至約10重量%之銀、或者約0.01重量%至約5重量%之銀、或者約0.01重量%至約2重量%之銀。在另一實施例中，所產生之經增強負載型鈀組合物可包含約0.001重量%至約10重量%之碘、或者約0.01重量%至約5重量%之碘、或者約0.01重量%至約2重量%之碘。

在一實施例中，除銀之外可視情況利用許多技術(例如初濕含浸法或浸漬)將碘加至該經增強負載型鈀組合物中且可對該載體再次加以乾燥及/或煅燒以產生可用作選擇性氫化觸媒之經增強負載型鈀組合物。碘可與銀可同時加入或依序在銀之前或之後加入。所產生之選擇性氫化觸媒中碘之濃度可介於約1 ppm至約1,000 ppm(以重量計)之間、或者介於1 ppm至約800 ppm(以重量計)之間、或者介於約1 ppm至約500 ppm(以重量計)之間，所有ppm皆以該經增強負載型鈀組合物之總重量計。在某些實施例中，適宜含碘材料包括(但不限於)元素碘、碘化銨、碘化鉀、四烷基碘化銨(例如，四甲基碘化銨及四乙基碘化銨)、碘酸鉀、碘酸銨或其組合。在將選擇性氫化觸媒用於氫化過程之前需對所產生之選擇性氫化觸媒進行乾燥及/或煅燒。

在某些實施例中，此乾燥步驟可在介於約25°C至約150°C間之溫度下實施，乾燥時間為約0.5小時至約20小時。在某些實施例中，此煅燒步驟可在至多約850°C之溫度(例如介於約150°C至約700°C之間)下實施，煅燒時間為約0.2至約20小時。

在某些實施例中，可使用業內熟練技術者已知方法將一或多種選擇性增強劑分佈於整個經增強負載型鈀組合物中。在一實施例中，可將負載型鈀組合物顆粒置於超出填充顆粒孔隙體積所需量之硝酸銀水溶液中。可對所產生之經增強負載型鈀組合物加以乾燥及/或煅燒以分解含銀化合物，然後方可將經增強負載型鈀組合物用作該選擇性氫化過程中之觸媒。在某些實施例中，此乾燥可在介於約25°C至約150°C間之溫度下實施，乾燥時間為約0.5至約20小時。在某些實施例中，此煅燒步驟可在至多約850°C(例如，介於自約150°C至約750°C之間)之溫度下實施，煅燒時間為自約0.2至約20小時。

視情況，乾燥或煅燒後可實施還原步驟以還原經增強負載型鈀組合物中之金屬(例如，催化性金屬)。此還原步驟可以各種業內熟知方式達成。一實施例包括使用氫氣或含有氫氣之進料(例如，選擇性氫化過程之進料流)還原經增強負載型鈀組合物以還原催化性金屬，從而提供該選擇性氫化過程之最佳作業。此種氣態氫還原反應可在介於(例如)約25°C至約450°C間之溫度下實施。

在一實施例中，根據上述方法所形成之選擇性氫化觸媒

組合物包含經含氯化物、鈦及視情況至少一種選擇性增強劑(例如，銀及/或碘)處理之 α -氧化鋁載體。而且，此種選擇性氫化觸媒可包含一具有約2至約100平方米/克(m^2/g)、或者約2至約75 m^2/g 、或者約3至約50 m^2/g 之表面積之載體。

在某些實施例中，舉例而言，在選擇性氫化過程中使用先前所述選擇性氫化觸媒之方法包括使不飽和烴氣流與此等觸媒組合物接觸，此不飽和烴氣流主要含有不飽和烴(例如，乙烯)，但亦含有高度不飽和烴(例如，乙炔)。

該接觸可於氫氣存在下於可有效將該高度不飽和烴選擇性氫化成不飽和烴之條件下實施。在一實施例中，本文所揭示之選擇性氫化觸媒可用於氫化高度不飽和烴，例如(但不限於)乙炔、丙炔、丙二烯或其組合。

圖1舉例說明使用以上述方式製得之選擇性氫化觸媒進行之氫化過程的實施例。該氫化過程包括向其內佈置有選擇性氫化觸媒之氫化反應器30中注入不飽和烴氣流10及氫氣(H_2)流20。該不飽和烴氣流10主要含有一或多種不飽和烴，但亦含有一或多種高度不飽和烴，例如(但不限於)乙炔、丙炔及丙二烯。或者，不飽和烴氣流10及氫氣流20可合併成單一氣流(未顯示)注入氫化反應器30中。因此，不飽和烴氣流10可包括如下烴，該烴包括一或多種不飽和烴(例如，乙烯)及一或多種高度不飽和烴(例如，乙炔、丙炔及丙二烯)。

在一實施例中，反應器30係一選擇性氫化反應器，此反

應器屬於後端配置中不飽和烴生產裝置中的乙炔去除裝置。如本文所用，「後端」係指乙炔去除裝置在不飽和烴生產裝置中之位置，該不飽和烴裝置可接收來自去乙烷分餾塔之低沸點餾分，該去乙烷分餾塔接收來自去甲烷分餾塔之高沸點餾分，而該去甲烷分餾塔接收來自不飽和烴生產過程之進料。

在一實施例中，反應器30係一如下選擇性氫化反應器，此反應器屬於前端去乙烷配置中不飽和烴生產裝置的乙炔去除裝置。本文所用「前端去乙烷塔」係指乙炔去除裝置在不飽和烴生產裝置中的位置，該生產裝置接受來自去乙烷分餾塔之低沸點餾分，而該去乙烷分餾塔接收來自不飽和烴生產過程之進料。

在一實施例中，反應器30係一如下選擇性氫化反應器，該反應器中可屬於前端去丙烷配置中不飽和烴生產裝置之乙炔去除裝置。如本文所用，「前端去丙烷塔」係指該乙炔去除裝置在不飽和烴生產裝置中的位置，該不飽和烴生產裝置接收來自去丙烷分餾塔之低沸點組份，而該去丙烷分餾塔接收來自不飽和烴生產過程之進料。

在一實施例中，反應器30係一選擇性氫化反應器，其屬於原料氣配置中不飽和烴生產裝置之乙炔去除裝置。本文所用「原料氣」係指該乙炔去除裝置在不飽和烴製備裝置中之位置，該不飽和烴製備裝置可接收來自不飽和烴生產過程之進料且無任何烴餾分介入。

應瞭解，氫化反應器30(對本文所揭示之選擇性氫化觸

媒亦如此)並不限於用在後端乙炔去除裝置、前端去乙烷塔裝置、前端去丙烷塔或原料氣裝置，而是可用於任何如下過程：其中可將包含於不飽和烴氣流之高度不飽和烴選擇性氫化成不飽和烴。

在彼等乙炔去除裝置係位於後端配置之實施例中，進料至氫化反應器30之高度不飽和烴包含乙炔。進料至氫化反應器30之氫氣與乙炔之莫耳比可在自約0.1至約10、或者自約0.2至約5、或者自約0.5至約3之範圍內。

在彼等乙炔去除裝置係位於前端去乙烷塔、前端去丙烷塔或原料氣配置之實施例中，進料至氫化反應器30之高度不飽和烴包含乙炔。在此一實施例中，進料至氫化反應器30之氫氣與乙炔之莫耳比可在自約10至約3000、或者自約10至約2000、或者自約10至約1500之範圍內。

在彼等乙炔去除裝置係位於前端去丙烷塔或原料氣配置之實施例中，進料至氫化反應器30之高度不飽和烴包含丙炔。在此一實施例中，進料至氫化反應器30之氫氣與丙炔之莫耳比係在自約3至約3000、或者自約5至約2000、或者自約10至約1500之範圍內。

在彼等乙炔去除裝置係位於前端去丙烷塔或原料氣配置之實施例中，進料至氫化反應器30之高度不飽和烴包含丙二烯。在此一實施例中，進料至氫化反應器30之氫氣與丙二烯之莫耳比可在自約3至約3000、或者自約5至約2000、或者自約10至約1500之範圍內。

在另一實施例中，反應器30可代表複數個反應器。該等

複數個反應器可視情況由一可去除由該反應產生之熱量的裝置隔開。該等複數個反應器可視情況由一可控制流入或流出反應器之流體的裝置或熱量去除裝置隔開，以使該等複數個反應器中各個反應器或反應器組得到再生。該選擇性氫化觸媒可以任何適宜佈局佈置於氫化反應器30內，例如，作為一固定觸媒床。

亦可將一氧化碳經由一單獨氣流進料至反應器30(未顯示)，或其可與氫氣流20合併。在一實施例中，以進料至反應器30之液體總莫耳數計，在氫化過程期間進料至反應器30之一氧化碳的量係小於約0.15莫耳%。

氫化反應器30可在能夠於氫氣存在下接觸選擇性氫化觸媒時有效將高度不飽和烴選擇性氫化成一或多種不飽和烴之條件下運作。該等條件利於實現高度不飽和烴向不飽和烴之氫化的最大化且利於實現高度不飽和烴向飽和烴之氫化的最小化。在某些實施例中，可將乙炔選擇性氫化成乙烯。或者，可將丙炔選擇性氫化成乙烯；或者將丙二烯選擇性氫化成丙烯。在某些實施例中，氫化區內溫度可介於約5°C至約300°C、或者約10°C至約250°C或約15°C至約200°C之範圍內。在某些實施例中，氫化區內壓力可介於約15(204 kPa)至約2,000(13,890 kPa)磅/平方英吋表壓(psig)、或者約50 psig(446 kPa)至約1,500 psig(10,443 kPa)、或約100 psig(790 kPa)至約1,000 psig(6,996 kPa)之範圍內。

轉回參見圖1，流出氣流40包含不飽和烴(包括一或多種

氫化反應器30中所產生之單烯烴)及流出氫化反應器30之任何未轉化的反應物。在一實施例中，流出氣流40主要包含乙烯並含有小於約5 ppm、合意地小於約1 ppm之高度不飽和烴。

納於氫化反應器30之選擇性氫化觸媒需要時可得到再生。在某些實施例中，該選擇性氫化觸媒之再生可藉由以下達成：視情況用氣流汽提該選擇性氫化觸媒，然後於含有氧氣之氣體存在下在不超過約500°C之溫度下煅燒該觸媒以燒除任何有機物質、聚合物或炭。

實例

上文已對本發明加以概述，以下實例例示出本發明之實施例並闡明其實際應用及優點。應瞭解，給出該等實例僅為舉例說明，而並非意欲以任何方式限制該說明或隨附申請專利範圍。所有數值皆為近似值。應瞭解，在給定數值範圍的情況下，所規定範圍之外的實施例仍可屬於本發明之範圍。不應將每一實例中所述的具體詳情理解為本發明之必要特徵。

在以下實例中，由每個選擇性氫化觸媒試樣所生成之綠油的量按以下方法計算：

重量%綠油 = $\frac{((\text{最終觸媒重量} - \text{初始觸媒重量}) / \text{初始觸媒重量}) / \text{生產天數}}{1} * 100$

而且，對乙烯之選擇性(sel.)亦使用以下一組方程式計算，其中「C₄」代表丁烷、丁烯及丁二烯且其中「重組份」係指具有較C₄更多之碳原子之烴：

對乙烷之選擇性=(所生成乙烷之重量/所消耗乙炔之重量)* 100

對C₄之選擇性=(所生成C₄之重量/所消耗乙炔之重量)* 100

對重組份之選擇性=(所生成重組份之重量/所消耗乙炔之重量)* 100

對乙烯之選擇性=100-對乙烷之選擇性-對C₄之選擇性-對重組份之選擇性

結垢速率如下測得：對每一試樣繪製乙炔轉化率保持在90%時作為時間之函數的反應溫度且隨後求取直線之斜率。亦如下進行選擇性對比：對每一試樣繪製乙炔之轉化率為90%時作為時間之函數的對乙烯之選擇性且隨後整合0至200小時間之曲線。下表1顯示生產200小時後結垢速率及選擇性面積值。該等面積值代表整合0至200小時間選擇性曲線之結果。

在以下實例中，經氯化無機載體上氣、選擇性氫化觸媒或任何中間產物之量皆由x-射線光譜分析法測定。此方法中，將試樣於球磨機內研磨成粉並壓成31毫米圓盤。收集x-射線螢光分析(XRF)數據。使用半定量分析軟體包測定氣濃度。所有濃度皆為半定量者。

實例1

以下實例舉例說明各種含鈹選擇性氫化觸媒試樣之製備及該等試樣在選擇性氫化過程中之用途。

觸媒A(對照)係在由Süd Chemie of Louisville, Kentucky,

USA提供之呈4毫米x4毫米錠劑形式之 α - Al_2O_3 球形料上製備，如美國專利第4,484,015號所述。該等 α - Al_2O_3 球形料具有約5至約7 m^2/g 之表面積(使用 N_2 藉由BET法測定)。觸媒A含有0.02重量%之鈀及0.12重量%之銀及99重量%之 Al_2O_3 。

觸媒B係如下製備：將溶於約16克蒸餾水之約1.13克 NH_4Cl 之水溶液加入約50克 α - Al_2O_3 球形料(4毫米x4毫米，表面積為約5至約7 m^2/g ，由Süd Chemie of Louisville, Kentucky, USA提供)中，然後在約 125°C 下乾燥約1小時。然後在空氣中將該載體在約 538°C 下煅燒約3小時。再加入約0.02重量%之鈀及約0.12重量%之銀，如美國專利第4,484,015號所述。

觸媒C係如下製備：將溶於約92克蒸餾水之約7.49克 KCl 之水溶液加入約325克 α - Al_2O_3 球形料(4毫米x4毫米，表面積為約5至約7 m^2/g ，由Süd Chemie of Louisville, Kentucky, USA提供)中，然後在約 125°C 下乾燥約1小時。然後在空氣中將該載體在約 850°C 下煅燒約2小時。隨後用沸騰蒸餾水反覆洗滌該載體，直至用約1 M AgNO_3 溶液測試洗滌液呈現出氯陰性結果為止。將所得載體在約 125°C 下乾燥約1小時並在約 538°C 下煅燒約3小時。再加入約0.02重量%之鈀(Pd)及約0.12重量%之銀(Ag)，如美國專利第4,484,015號所述。

用以上每種觸媒(A至C)進行之反應器運行在實驗室測試條件下實施。實驗室測試條件按以下方式實施：將約20毫

升觸媒與約40毫升14目鋼鋁石混合並將其置於具有約0.62英吋(15.7毫米)內徑及約18英吋(457毫米)長度之不銹鋼夾套式反應器管內。該反應器具有一位於該反應器中心沿觸媒床長度延伸之3/16"熱電偶套管。該觸媒床位於反應器中間且該反應器兩端皆充有約40毫升鋼鋁石。反應溫度係藉由使乙二醇循環經過該反應器管夾套來控制。然後在大氣壓下用流速約200毫升/分鐘之氫氣於170°F(77°C)下保持兩小時來活化該觸媒。

再使該觸媒接觸約200 psig(1480 kPa)且流速為約913毫升/分鐘之進料氣體，該進料氣體含有約13重量%之甲烷、85.8重量%之乙烯、1.2重量%之乙炔。加入氫氣以使氫氣與乙炔之莫耳比為約1.3。調節該反應溫度以得到約90%之乙炔轉化率。轉化率係等同於乙炔消失率。氣體分析藉由使用Al₂O₃ plot管柱之氣體層析法實施。選擇性係以重量計算。

下表I含有上述關於觸媒(A至C)性能之相關數據。

表 1

發明或對照	觸媒	組成重量%	Cl來源	結垢速率°F/h	對乙烯之選擇性@200 h	選擇性面積@200 h	重量%綠油克/克/天
對照	A	0.02 Pd, 0.12 Ag	無	0.17	25	6970	0.65
發明	B	0.02 Pd, 0.12 Ag	NH ₄ Cl	0.07	66	12,230	0.28
發明	C	0.02 Pd, 0.12 Ag	KCl	0.14	46	10,880	0.40

如表1數據所示，無機觸媒載體與一含氯化物之接觸可提高含鈦之選擇性氫化觸媒中對乙烯之選擇性。觸媒B及C中每一觸媒均藉由接觸NH₄Cl或KCl而得到改良，二者

皆展現出明顯高於對照觸媒A之對乙烯的選擇性。而且，觸媒B及C之結垢速率低於對照觸媒之結垢速率。另外，綠油產生亦有所降低。

實例2

圖2闡明一種對照選擇性氫化觸媒A及兩種根據本文所述方法製備的用於其他典型氫化過程之觸媒(選擇性氫化觸媒B及C)之以華氏溫度/小時($^{\circ}\text{F}/\text{hr}$)表示之相對結垢曲線。直線200跟蹤使用對照觸媒A進行之反應器運轉期間隨時間變化之反應器溫度。觸媒A係一含有載於 Al_2O_3 載體上之鈀/銀之選擇性氫化觸媒。直線210跟蹤使用觸媒B進行之反應器運轉期間隨時間變化之反應器溫度，觸媒B係一包含載於經氯化觸媒載體上之鈀/銀之選擇性氫化觸媒，該經氯化觸媒載體係使用氯化銨作為含氯化化合物製得。直線220跟蹤使用觸媒C進行之反應器運轉期間隨時間變化之反應器溫度，觸媒C係一包含載於經氯化觸媒載體上之鈀/銀之選擇性氫化觸媒，該經氯化觸媒載體係使用氯化鉀作為含氯化化合物製得。與直線200相關之結垢速率係約0.17華氏溫度/小時。圖線210所示之結垢速率係約0.07華氏溫度/小時，圖線220所示之結垢速率係約0.14華氏溫度/小時。因此，包含由含氯化化合物改良之無機觸媒載體之選擇性氫化觸媒所展現的結垢速率(直線210及220)較對照觸媒有所降低。與對照觸媒(200)比較時，由直線210及220展示之較低結垢速率亦與綠油生成降低有關。如本文所述之選擇性氫化觸媒之結垢速率可(例如)較不與含氯化化合物接觸並在

對照條件下運行之相同觸媒低至少約25%、低至少約50%或低至少約80%。

實例3

對於實例2所述之選擇性氫化觸媒及反應器運轉，圖3闡釋有關對乙烯之選擇性數據。直線300跟蹤對照觸媒A之隨時間變化的對乙烯之選擇性。直線310及320跟蹤包含鈀及經含氯化物改良之載體之觸媒(觸媒B及C)之隨時間變化之對乙烯的選擇性。由直線310及320顯示的對乙烯之選擇性強於對照觸媒(直線300)顯示之選擇性。而且，隨時間變化之直線310及320表示的選擇性較直線300更為穩定。選擇性%之改良可基於以圖3中經整合的選擇性對時間曲線下面積，如表1所示。

由於結垢速率、綠油產生及對不飽和煙之選擇性得到改良，故該選擇性氫化觸媒之使用壽命延長使得使該觸媒需要再生之頻率降低，從而降低該氫化過程之作業成本。

實例4

以下實例闡明該觸媒在前端去丙烷反應器方法中之應用。用20 cc先前所述觸媒實施氫化運轉。將該等觸媒置於具有0.62英吋之內徑及約18英吋之長度之不銹鋼反應器管內。該觸媒位於該反應器中部，且該反應器兩端皆充有10毫升鋼鋁石。將該觸媒在約100°F下於流速為200毫升/分鐘且表壓為200磅/平方英吋(psig)之氫氣中還原約1小時。製得一進料流，其通常係來自乙烯裝置中之去丙烷分餾塔頂之進料，但其中以甲烷替代乙烷及丙烷以有利於選擇性

計算。該進料流大約包含(除非另有說明，否則皆以重量計)：2.5% 氫氣；40% 甲烷；41% 乙烯；15% 丙烯；3500 ppm 乙炔；1800 ppm 丙二烯；1600 ppm 丙炔；及 230 ppm 一氧化碳(以體積計)。將該進料流以 900 毫升/分鐘之流速在 200 psig 下引入反應器內(轉換成約 2700 小時⁻¹之小時氣體空間速度)。提高反應器溫度直至氫化作用易於進行，即，允許發生不可控制之乙烯氫化反應。然後使反應器冷卻至室溫，隨後開始採集數據。

使 900 毫升/分鐘及 200 psig 之進料經過觸媒上方，同時使溫度保持恆定，然後藉由氣體層析法對出口氣流進行取樣。藉由將一熱電偶插入熱電偶套管內並變換其位置直至觀測到最高溫度來測定該觸媒溫度。然後將爐溫提高若干度並重覆該測試循環直至產生 3 重量% 之乙烷。

使用上述規程測試觸媒 B 試樣以及對照試樣(觸媒 A)，結果示於表 2。該等結果表明，在相同反應溫度下觸媒 B 較該對照觸媒具有更高之 MAPD 轉化率及更高之乙烯選擇性。而且，在相同溫度下觸媒 B 具有類似較高之乙炔轉化率。

表 2

運轉編號	觸媒	乙炔 轉化率%	MAPD 轉化率%	乙烯 選擇性%
401(對照)	A	T=120 F: 99.5 T=130 F: 100	T=120 F: 66 T=130 F: 79	T=120 F: 47 T=130 F: -6
402(觸媒B)	B	T=120F: 100 T=130F: 100	T=120 F: 71 T=130 F: 84	T=120 F: 57 T=130 F: 3

雖然已展示並描述了本發明實施例，但在不背離本發明精神及教示之前提下，業內熟練技術者可對其進行修改。

本文所述之實施例僅為舉例說明，而非欲限制本發明。本文所揭示之本發明的許多變更及修改形式皆可行且涵蓋於本發明範圍內。在明確規定數字範圍或界限之情況下，應將此等表示範圍或界限理解為包括涵蓋於明確規定之範圍或界限內之同一數量級的迭代範圍或界限(舉例而言，自約 1 至約 10 包括 2、3、4 等等；大於 0.10 包括 0.11、0.12、0.13，等等)。與請求項中任一要素連用之術語「視情況」欲意指該主題要素係必需的或係不必需的。兩種選擇皆欲涵蓋於該申請專利範圍內。應瞭解，意義較廣術語(例如，包含、包括、具有，等等)之使用亦支持意義較窄之術語(例如，由...組成、基本由...組成、大體由...構成，等等)。

相應地，保護範圍並不限於以上給出之說明書，而僅由隨附申請專利範圍界定，該範圍包括各請求項中標的物的所有等價物。每一及各個請求項皆作為本發明之實施例納入本說明書中。因此，該等請求項係進一步闡述並係本發明實施例之附加內容。本文引用之所有專利案、專利申請案及專利公開案之揭示內容皆以引用方式併入本文，其引入的程度就如其係對本文所述的彼等內容提供示例性、程序性或其他詳細補充內容一般。

【圖式簡單說明】

結合附圖參閱上文說明，可更好地瞭解本發明以及其其他優點，其中：

圖 1 繪示一如下實施例之工藝流程圖，該實施例中將含

有高度不飽和烴之不飽和烴氣流進料至一用於將該高度不飽和烴選擇性氫化成單烯烴之氫化反應器中。

圖2係一如下曲線圖，該圖闡釋一種對照選擇性氫化觸媒及兩種包含經含氯化化合物改良之無機觸媒載體上之鈀的選擇性氫化觸媒在氫化乙炔期間的相對結垢曲線。

圖3係一如下曲線，該圖闡明一種對照選擇性氫化觸媒及兩種含有經含氯化化合物改良之無機觸媒載體上之鈀的選擇性氫化觸媒在氫化乙炔期間對於乙烯之相對觸媒選擇性。

【主要元件符號說明】

30 氫化反應器

101. 11. 12 修正
年 月 日 補充第 095127353 號專利申請案
中文申請專利範圍替換本(101 年 11 月)

十、申請專利範圍：

1. 一種製備選擇性氫化觸媒之方法，其包括：
使一無機觸媒載體與一含氯化化合物接觸以形成一經氯化觸媒載體；
接著自該經氯化觸媒載體去除至少一些含氯化化合物，以形成潔淨的經氯化觸媒載體；及
接著將鈀加至該潔淨的經氯化觸媒載體中以形成一負載型鈀組合物，其中該潔淨的經氯化觸媒載體具有以重量計約 5 至約 2000 ppm 之氯。
2. 如請求項 1 之方法，其中該含氯化化合物包括氫氯酸、鹼金屬氯化物、鹼土金屬氯化物、含氯烴或其組合。
3. 如請求項 1 之方法，其中該含氯化化合物包括由式 $N(H_v R_w R'_x R''_y R'''_z)Cl$ 描述之化合物；其中 R、R'、R'' 及 R''' 係甲基、乙基、丙基、丁基或其任一組合；且 v、w、x、y、z 中每一個皆可係 0 至 4，但限制條件係 $v+w+x+y+z=4$ 。
4. 如請求項 1 之方法，其中該含氯化化合物包括由式 $CCl_x H_y$ 描述之化合物，其中 $x+y=4$ 。
5. 如請求項 1 之方法，其中該含氯化化合物包括由式 $C_2 Cl_x H_y$ 描述之化合物，其中 $x+y=6$ 。
6. 如請求項 1 之方法，其中該含氯化化合物包括氯化鉀、氯化鈉、氯化鋰、氯化鈣、氯化鋇、氯化銨、甲基氯化銨、四甲基氯化銨、四乙基氯化銨、四氯化碳、三氯乙烷或其組合。

7. 如請求項1之方法，其中該選擇性氫化觸媒包含佔該觸媒總重量約0.01至約1.0重量%之鈀。
8. 如請求項1之方法，其進一步包括乾燥該負載型鈀組合物、煅燒該負載型鈀組合物、或二者皆包括在內。
9. 如請求項1之方法，其進一步包括將至少一種選擇性增強劑加至該負載型鈀組合物中以形成一經增強負載型鈀組合物，其中該選擇性增強劑包括一選自由1B族金屬、1B族金屬化合物、磷、硫、含磷化合物、含硫化合物、鹼金屬、含鹼金屬化合物、銀、含銀化合物、碘、含碘化合物及其組合組成之群之化合物。
10. 如請求項9之方法，其中該經增強負載型鈀組合物包含以該觸媒總重量計約0.001至約10重量%之選擇性增強劑。
11. 如請求項9之方法，其進一步包括乾燥該經增強負載型鈀組合物、煅燒該經增強負載型鈀組合物、或二者皆包括在內。
12. 如請求項1之方法，其進一步包括還原該負載型鈀組合物。
13. 一種將高度不飽和烴選擇性氫化成不飽和烴之方法，其包括：在氫化條件下使該高度不飽和烴與一藉由請求項1之方法產生之選擇性氫化觸媒組合物接觸。
14. 如請求項13之方法，其中在相似氫化條件下，該選擇性氫化觸媒之結垢速率較具有一未經氫化之觸媒載體而其他方面相同之觸媒的結垢速率低至少約25%。

15. 如請求項13之方法，其中該高度不飽和烴包括乙炔、丙炔、丙二烯或其組合。
16. 一種藉請求項1之方法所得之選擇性氫化觸媒，其包括：
 - (a) 一含有以重量計約5至約2000 ppm氣之經氯化無機觸媒載體；
 - (b) 佔該觸媒總重量約0.01至約1.0重量%之鈀；及
 - (c) 佔該觸媒總重量約0.01至約10重量%之銀。
17. 如請求項16之觸媒，其中該經氯化無機觸媒載體包括以重量計佔該觸媒總重量約10至約1200 ppm之氣，其中該觸媒包含佔該觸媒總重量約0.01至約0.8重量%之鈀，且其中該觸媒包含佔該觸媒總重量約0.01至約5重量%之銀。
18. 如請求項16之觸媒，其進一步包含一或多種選自由碘、含碘化合物、磷、含磷化合物、硫、含硫化合物、鹼金屬、含鹼金屬化合物及其組合組成之群之選擇性增強劑。
19. 如請求項18之觸媒，其中該選擇性氫化觸媒包括佔該觸媒總重量約0.001至約10重量%之選擇性增強劑。

十一、圖式：

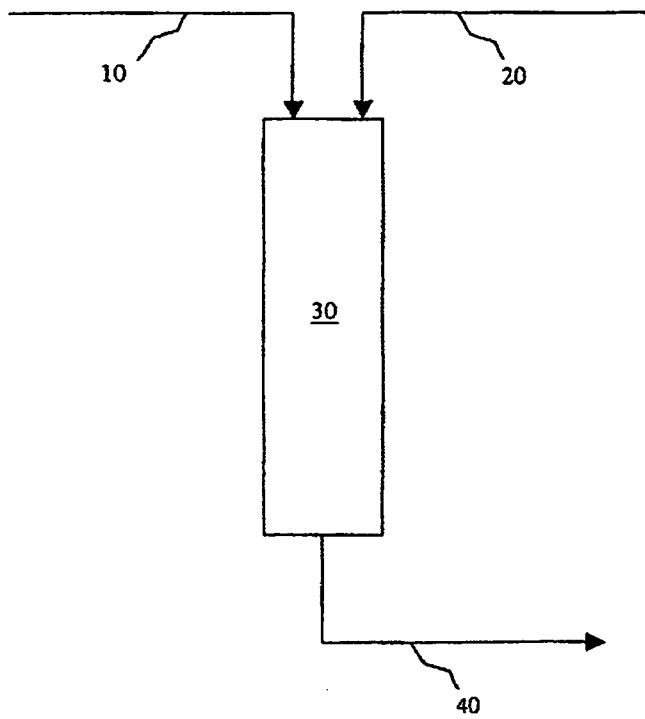


圖 1

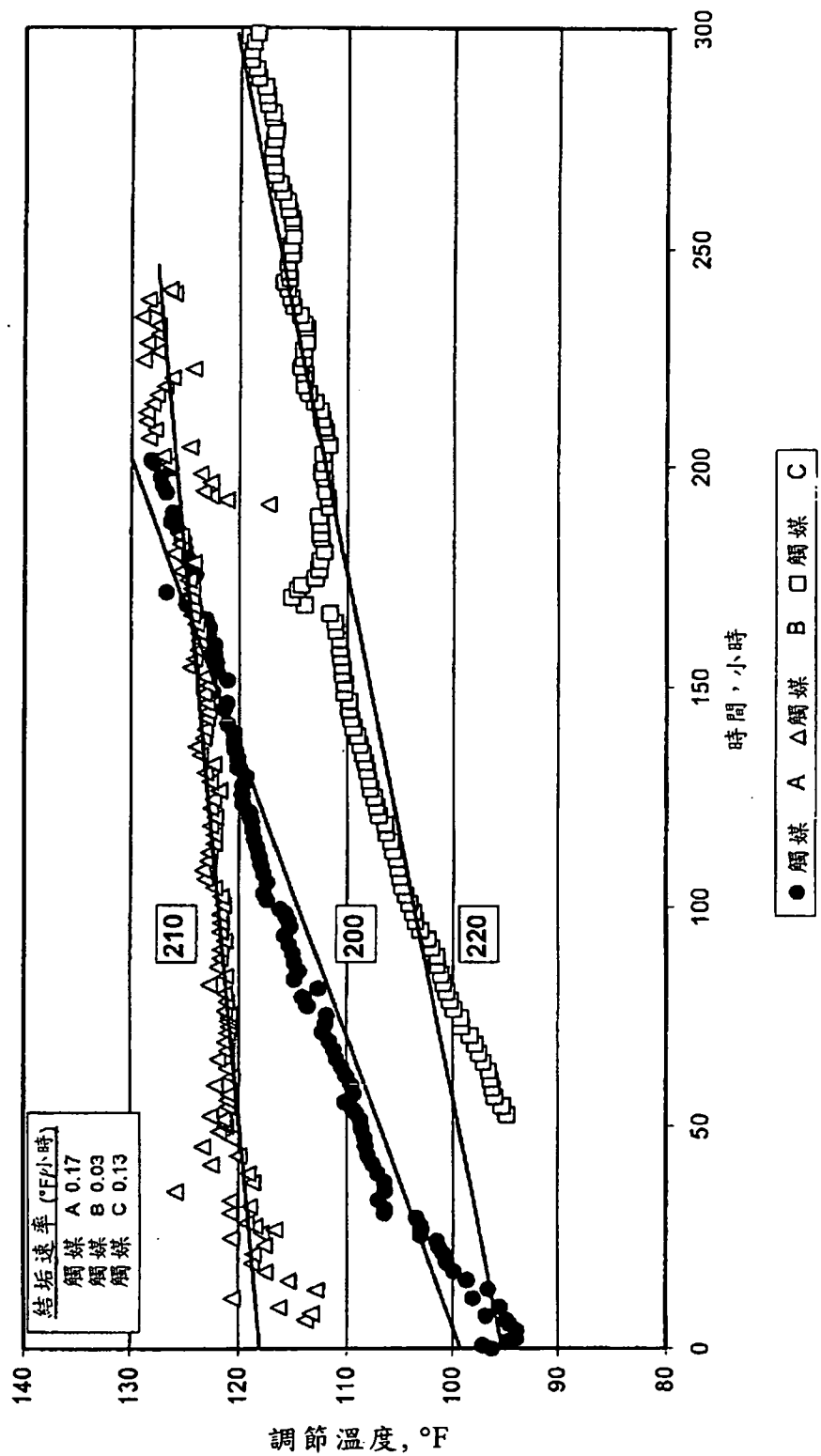


圖 2

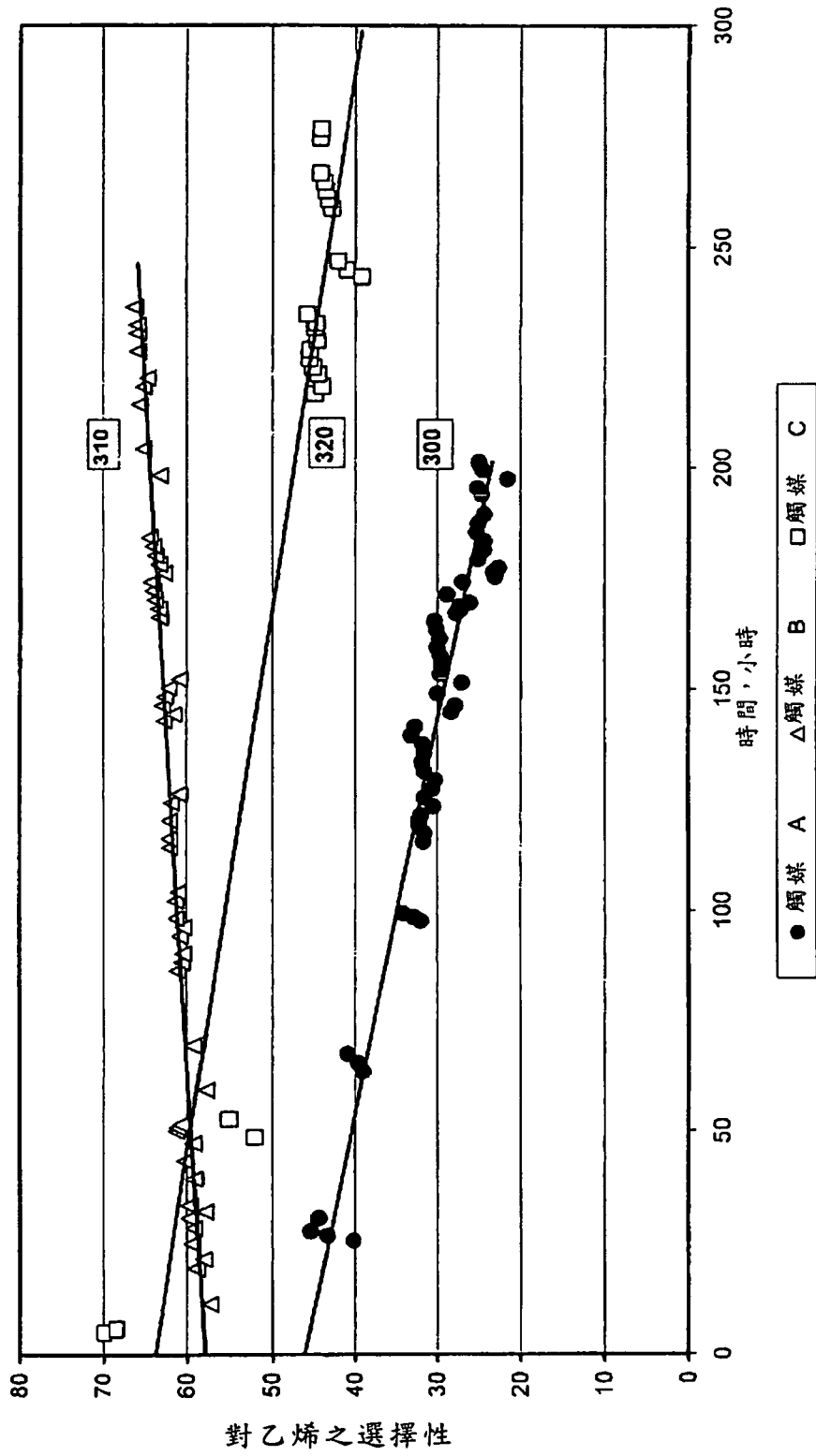


圖 3