

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B01J 23/58

B01J 23/66 C07C 7/167

C07C 5/05 C07C 5/08



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00817094.0

[43] 公开日 2003 年 4 月 23 日

[11] 公开号 CN 1413127A

[22] 申请日 2000.11.10 [21] 申请号 00817094.0

[30] 优先权

[32] 1999.12.13 [33] US [31] 09/459,846

[86] 国际申请 PCT/US00/42068 2000.11.10

[87] 国际公布 WO01/41923 英 2001.6.14

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.13

[71] 申请人 飞利浦石油公司

地址 美国俄克拉何马

[72] 发明人 J·J·博格梅斯特

T-T·P·彻恩 G·A·德尔泽

S·A·齐斯曼 S·H·布朗

M·M·约翰逊 J·D·拜尔斯

D·B·泰德克 D·A·扬

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 9 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 烃氢化催化剂及方法

[57] 摘要

公开一种可用于使高度不饱和烃如炔烃或二烯  
烃氢化成低度不饱和烃的催化剂组合物。所述催化  
剂组合物包含钯、无机载体、和包括银和碱金属化  
合物的催化剂组分。所述催化剂组合物可还包含卤  
化物，优选非碱金属卤化物的卤化物。还公开了这  
种催化剂组合物的制备方法。这种催化剂组合物的  
使用方法包括使包含高度不饱和烃的含烃流体与催  
化剂组合物在氢气存在下在足以使所述高度不饱和  
烃选择氢化的氢化条件下接触。所述催化剂组合物  
的使用过程可在存在或不存在硫杂质如硫化合物的  
情况下进行。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种方法，包括使包含高度不饱和烃的含烃流体与催化剂组合物在氢气存在下在足以使所述高度不饱和烃选择氢化成低度不饱和烃的氢化条件下接触，其中所述催化剂组合物包含钨、无机载体、和包括银和碱金属化合物的催化剂组分。

2. 权利要求1的方法，其中所述高度不饱和烃选自炔烃、二烯烃及其混合物。

3. 权利要求2的方法，其中所述炔烃选自乙炔、丙炔、1-丁炔、2-丁炔、1-戊炔、2-戊炔、3-甲基-1-丁炔、1-己炔、1-庚炔、1-辛炔、1-壬炔、1-癸炔及其混合物。

4. 权利要求2的方法，其中所述二烯烃每分子含3至约12个碳原子。

5. 权利要求4的方法，其中所述二烯烃选自丙二烯、1,2-丁二烯、1,3-丁二烯、异戊二烯、1,2-戊二烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1,2-己二烯、1,3-己二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、2-甲基-1,2-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、庚二烯、甲基己二烯、辛二烯、甲基庚二烯、二甲基己二烯、乙基己二烯、三甲基戊二烯、甲基辛二烯、二甲基庚二烯、乙基辛二烯、三甲基己二烯、壬二烯、癸二烯、十一碳二烯、十二碳二烯、环戊二烯、环己二烯、甲基环戊二烯、环庚二烯、甲基环己二烯、二甲基环戊二烯、乙基环戊二烯、二环戊二烯（也称为三环[5.2.1]<sup>2,6</sup>癸-3,8-二烯）及其混合物。

6. 权利要求1的方法，其中所述低度不饱和烃选自乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、甲基-1-丁烯、甲基-2-丁烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯、甲基-1-戊烯、2,3-二甲基-1-丁烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、甲基-1-己烯、甲基-2-己烯、甲基-3-己烯、二甲基戊烯、乙基戊烯、辛烯、甲基庚烯、二甲基己烯、乙基己烯、壬烯、甲基辛烯、二甲基庚烯、乙基庚烯、三甲基己烯、环戊烯、环己烯、甲基环戊烯、环庚烯、甲基环己烯、二甲

基环戊烯、乙基环戊烯、环辛烯、甲基环庚烯、二甲基环己烯、乙基环己烯、三甲基环己烯、甲基环辛烯、二甲基环辛烯、乙基环辛烯及其混合物。

7. 权利要求1的方法，其中所述方法还包括存在硫杂质。

8. 权利要求7的方法，其中所述硫杂质是选自硫化氢、硫化羰(COS)、二硫化碳(CS<sub>2</sub>)、硫醇(RSH)、有机硫化物(R-S-R)、有机二硫化物(R-S-S-R)、噻吩、取代的噻吩、有机三硫化物、有机四硫化物及其混合物的硫化物，其中每个R可以是含1至10个碳原子的烷基或环烷基或芳基。

9. 权利要求8的方法，其中所述硫化物在所述含烃流体中的存在浓度在约0.5ppbv至约1000ppmv硫的范围内。

10. 权利要求1的方法，其中所述含烃流体还包含单烯烃。

11. 权利要求10的方法，其中所述单烯烃选自乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、甲基-1-丁烯、甲基-2-丁烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯、甲基-1-戊烯、2,3-二甲基-1-丁烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、甲基-1-己烯、甲基-2-己烯、甲基-3-己烯、二甲基戊烯、乙基戊烯、辛烯、甲基庚烯、二甲基己烯、乙基己烯、壬烯、甲基辛烯、二甲基庚烯、乙基庚烯、三甲基己烯、环戊烯、环己烯、甲基环戊烯、环庚烯、甲基环己烯、二甲基环戊烯、乙基环戊烯、环辛烯、甲基环庚烯、二甲基环己烯、乙基环己烯、三甲基环己烯、甲基环辛烯、二甲基环辛烯、乙基环辛烯及其混合物。

12. 权利要求11的方法，其中所述含烃流体还包含选自甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、甲基丙烷、甲基丁烷、二甲基丁烷、戊烷、己烷及其混合物的饱和烃。

13. 权利要求1的方法，其中所述氢化条件包括温度在约10至约300℃的范围内。

14. 权利要求13的方法，其中所述氢化条件还包括压力在约136kPa至约13.88MPa(约5至约2000psig)的范围内。

15. 权利要求 14 的方法，其中所述氢化条件还包括所述含烃流体加载到所述氢化区的进料速率使气时空速在约 1 至约 50000 升含烃流体 / 升催化剂 / 小时 (升 / 升 / 小时) 的范围内。

16. 权利要求 1 的方法，其中所述碱金属化合物选自碱金属卤化物、碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属硝酸盐、碱金属羧酸盐及其混合物。

17. 权利要求 16 的方法，其中所述碱金属化合物是碱金属卤化物，是碱金属碘化物或碱金属氟化物。

18. 权利要求 17 的方法，其中所述碱金属化合物的碱金属选自钾、铷、铯及其混合物。

19. 权利要求 18 的方法，其中所述碱金属化合物是氟化钾。

20. 权利要求 1 的方法，其中所述催化剂组合中钨的含量按钨金属计基于催化剂组合总重在约 0.0001 至约 3% (重) 的范围内。

21. 权利要求 1 的方法，其中所述催化剂组合中银的含量按银金属计基于催化剂组合总重在约 0.0003 至约 0.06% (重) 的范围内，所述催化剂组合中碱金属的含量基于催化剂组合总重在约 0.001 至约 10% (重) 的范围内。

22. 权利要求 21 的方法，其中所述催化剂组合中银的含量按银金属计基于催化剂组合总重在约 0.0005 至约 0.02% (重) 的范围内。

23. 权利要求 21 的方法，其中所述催化剂组合中碱金属的含量基于催化剂组合总重在约 0.005 至约 5% (重) 的范围内。

24. 权利要求 1 的方法，其中所述催化剂组合还包含卤化物。

25. 权利要求 24 的方法，其中所述催化剂组合中卤化物的含量基于催化剂组合总重在约 0.001 至约 10% (重) 的范围内。

26. 权利要求 25 的方法，其中所述卤化物是非碱金属卤化物。

27. 权利要求 26 的方法，其中所述卤化物是氟化物。

28. 权利要求 27 的方法，其中所述非碱金属卤化物选自 HF、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NH}_4\text{HF}_2$  及其混合物。

29. 权利要求 1 的方法，其中所述有机载体选自氧化铝、氧化硅、

氧化锆、氧化钛、硅铝酸盐、尖晶石、钛酸锌及其混合物。

30. 权利要求 29 的方法，其中所述无机载体是氧化铝，其中所述氧化铝选自 $\alpha$ -氧化铝、 $\beta$ -氧化铝、 $\delta$ -氧化铝、 $\eta$ -氧化铝、 $\gamma$ -氧化铝、 $\theta$ -氧化铝及其混合物。

31. 一种催化剂组合物，包含钯、无机载体、和包括银和碱金属化合物的催化剂组分。

32. 权利要求 31 的催化剂组合物，其中所述碱金属化合物选自碱金属卤化物、碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属硝酸盐、碱金属羧酸盐及其混合物。

33. 权利要求 32 的催化剂组合物，其中所述碱金属化合物是碱金属卤化物，是碱金属碘化物或碱金属氟化物。

34. 权利要求 33 的催化剂组合物，其中所述碱金属化合物的碱金属选自钾、铷、铯及其混合物。

35. 权利要求 34 的催化剂组合物，其中所述碱金属化合物是氟化钾。

36. 权利要求 31 的催化剂组合物，其中所述催化剂组合物中钯的含量按钯金属计基于催化剂组合物总重在约 0.0001 至约 3%（重）的范围内。

37. 权利要求 31 的催化剂组合物，其中所述催化剂组合物中银的含量按银金属计基于催化剂组合物总重在约 0.0003 至约 0.06%（重）的范围内，所述催化剂组合物中碱金属的含量基于催化剂组合物总重在约 0.001 至约 10%（重）的范围内。

38. 权利要求 37 的催化剂组合物，其中所述催化剂组合物中银的含量按银金属计基于催化剂组合物总重在约 0.0005 至约 0.02%（重）的范围内。

39. 权利要求 37 的催化剂组合物，其中所述催化剂组合物中碱金属的含量基于催化剂组合物总重在约 0.005 至约 5%（重）的范围内。

40. 权利要求 31 的催化剂组合物，其中所述催化剂组合物还包含卤化物。

41. 权利要求 40 的催化剂组合物，其中所述催化剂组合物中卤化物

的含量基于催化剂组合物总重在约 0.001 至约 10% (重) 的范围内。

42. 权利要求 41 的催化剂组合物, 其中所述卤化物是非碱金属卤化物。

43. 权利要求 42 的催化剂组合物, 其中所述卤化物是氟化物。

44. 权利要求 43 的催化剂组合物, 其中所述非碱金属卤化物选自 HF、NH<sub>4</sub>F、NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 及其混合物。

45. 权利要求 31 的催化剂组合物, 其中所述有机载体选自氧化铝、氧化硅、氧化锆、氧化钛、硅铝酸盐、尖晶石、钛酸锌及其混合物。

46. 权利要求 45 的催化剂组合物, 其中所述无机载体是氧化铝, 其中所述氧化铝选自 α-氧化铝、β-氧化铝、δ-氧化铝、η-氧化铝、γ-氧化铝、θ-氧化铝及其混合物。

47. 一种催化剂组合物的制备方法, 包括使无机载体掺混钯和包括银和碱金属化合物的催化剂组分。

48. 权利要求 47 的方法, 其中所述钯以选自溴化钯、氯化钯、碘化钯、硝酸钯、水合硝酸钯、硝酸四胺合钯、氧化钯、水合氧化钯、硫酸钯及其混合物的钯化合物形式存在。

49. 权利要求 47 的方法, 其中所述银以选自硝酸银、乙酸银、氰化银及其混合物的银化合物形式存在。

50. 权利要求 47 的方法, 其中所述碱金属化合物选自碱金属卤化物、碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属硝酸盐、碱金属羧酸盐及其混合物。

51. 权利要求 48 的方法, 其中所述钯化合物是氯化钯, 其中所述氯化钯中已加入盐酸形成 PdCl<sub>4</sub><sup>-2</sup> 配合物。

52. 权利要求 50 的方法, 其中所述碱金属化合物是碱金属卤化物, 是碱金属碘化物或碱金属氟化物。

53. 权利要求 52 的方法, 其中所述碱金属化合物的碱金属选自钾、铷、铯及其混合物。

54. 权利要求 53 的方法, 其中所述碱金属化合物是氟化钾。

55. 权利要求 48 的方法, 其中所述钯化合物存在于含钯溶液中, 其

中所述含钨溶液中所述钨化合物的浓度使所述催化剂组合物中钨的含量按钨金属计基于催化剂组合物总重在约 0.0001 至约 3% (重) 的范围内。

56. 权利要求 49 的方法, 其中所述银化合物存在于含银溶液中, 其中所述含银溶液中所述银化合物的浓度使所述催化剂组合物中银的含量按银金属计基于催化剂组合物总重在约 0.0003 至约 0.06% (重) 的范围内。

57. 权利要求 50 的方法, 其中所述碱金属化合物存在于含碱金属化合物的溶液中, 其中所述含碱金属化合物的溶液中所述碱金属化合物的浓度使所述催化剂组合物中碱金属的含量基于催化剂组合物总重在约 0.001 至约 10% (重) 的范围内。

58. 权利要求 50 的方法, 其中所述碱金属化合物是碱金属氟化物, 所述碱金属氟化物存在于含碱金属氟化物的溶液中, 其中所述含碱金属氟化物的溶液中所述碱金属氟化物的浓度使所述催化剂组合物中碱金属的含量基于催化剂组合物总重在约 0.001 至约 10% (重) 的范围内。

59. 权利要求 47 的方法, 其中所述方法还包括使所述无机载体掺混卤化物, 所述卤化物存在于含卤化物的溶液中, 其中所述含卤化物的溶液中所述卤化物的浓度使所述催化剂组合物中卤化物的含量基于催化剂组合物总重在约 0.001 至约 10% (重) 的范围内。

60. 权利要求 59 的方法, 其中所述卤化物是非碱金属卤化物。

61. 权利要求 60 的方法, 其中所述卤化物是氟化物。

62. 权利要求 61 的方法, 其中所述非碱金属卤化物选自 HF、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NH}_4\text{HF}_2$  及其混合物。

63. 权利要求 47 的方法, 其中所述催化剂组合物的制备方法还包括在组合物干燥条件下干燥, 其中所述组合物干燥条件包括:

温度在约 35 至约 290°C 的范围内,

时间周期一般在约 0.1 至约 6 小时的范围内, 和

压力在约常压至约 689kPa (约 100 psia) 的范围内。

64. 权利要求 63 的方法, 其中所述催化剂组合物的制备方法还包括

在组合物焙烧条件下焙烧，其中所述组合物焙烧条件包括：

在空气中或在非氧化气氛中焙烧，

温度在约 200 至约 900℃ 范围内，

时间周期在约 0.5 至约 40 小时的范围内，和

压力在约 48.2kPa 至约 5.17MPa（约 7 至约 750psia）的范围内。

65. 通过权利要求 47-64 之任一所述方法制备的组合物。

66. 一种方法，包括使包含高度不饱和烃的含烃流体与催化剂组合物在氢气存在下在氢化区在足以使所述高度不饱和烃氢化成低度不饱和烃的氢化条件下接触，其中所述催化剂组合物是通过权利要求 47-64 之任一所述方法制备的。

67. 权利要求 66 的方法，其中所述高度不饱和烃选自炔烃、二烯烃及其混合物。

68. 权利要求 67 的方法，其中所述炔烃选自乙炔、丙炔、1-丁炔、2-丁炔、1-戊炔、2-戊炔、3-甲基-1-丁炔、1-己炔、1-庚炔、1-辛炔、1-壬炔、1-癸炔及其混合物。

69. 权利要求 67 的方法，其中所述二烯烃每分子含 3 至约 12 个碳原子。

70. 权利要求 69 的方法，其中所述二烯烃选自丙二烯、1, 2-丁二烯、1, 3-丁二烯、异戊二烯、1, 2-戊二烯、1, 3-戊二烯、1, 4-戊二烯、1, 2-己二烯、1, 3-己二烯、1, 4-己二烯、1, 5-己二烯、2-甲基-1, 2-戊二烯、2, 3-二甲基-1, 3-丁二烯、庚二烯、甲基己二烯、辛二烯、甲基庚二烯、二甲基己二烯、乙基己二烯、三甲基戊二烯、甲基辛二烯、二甲基庚二烯、乙基辛二烯、三甲基己二烯、壬二烯、癸二烯、十一碳二烯、十二碳二烯、环戊二烯、环己二烯、甲基环戊二烯、环庚二烯、甲基环己二烯、二甲基环戊二烯、乙基环戊二烯、二环戊二烯（也称为三环[5.2.1]<sup>2,6</sup>癸-3, 8-二烯）及其混合物。

71. 权利要求 66 的方法，其中所述低度不饱和烃选自乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、甲基-1-丁烯、甲基-2-丁烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯、甲基-1-戊烯、2, 3-



二甲基-1-丁烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、甲基-1-己烯、甲基-2-己烯、甲基-3-己烯、二甲基戊烯、乙基戊烯、辛烯、甲基庚烯、二甲基己烯、乙基己烯、壬烯、甲基辛烯、二甲基庚烯、乙基庚烯、三甲基己烯、环戊烯、环己烯、甲基环戊烯、环庚烯、甲基环己烯、二甲基环戊烯、乙基环戊烯、环辛烯、甲基环庚烯、二甲基环己烯、乙基环己烯、三甲基环己烯、甲基环辛烯、二甲基环辛烯、乙基环辛烯及其混合物。

72. 权利要求 66 的方法，其中所述方法还包括存在硫杂质。

73. 权利要求 72 的方法，其中所述硫杂质是选自硫化氢、硫化羰(COS)、二硫化碳(CS<sub>2</sub>)、硫醇(RSH)、有机硫化物(R-S-R)、有机二硫化物(R-S-S-R)、噻吩、取代的噻吩、有机三硫化物、有机四硫化物及其混合物的硫化合物，其中每个 R 可以是含 1 至 10 个碳原子的烷基或环烷基或芳基。

74. 权利要求 73 的方法，其中所述硫化合物在所述含烃流体中的存在浓度在约 0.5ppbv 至约 1000ppmv 硫的范围内。

75. 权利要求 66 的方法，其中所述含烃流体还包含单烯烃。

76. 权利要求 75 的方法，其中所述单烯烃选自乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、甲基-1-丁烯、甲基-2-丁烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯、甲基-1-戊烯、2,3-二甲基-1-丁烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、甲基-1-己烯、甲基-2-己烯、甲基-3-己烯、二甲基戊烯、乙基戊烯、辛烯、甲基庚烯、二甲基己烯、乙基己烯、壬烯、甲基辛烯、二甲基庚烯、乙基庚烯、三甲基己烯、环戊烯、环己烯、甲基环戊烯、环庚烯、甲基环己烯、二甲基环戊烯、乙基环戊烯、环辛烯、甲基环庚烯、二甲基环己烯、乙基环己烯、三甲基环己烯、甲基环辛烯、二甲基环辛烯、乙基环辛烯及其混合物。

77. 权利要求 76 的方法，其中所述含烃流体还包含选自甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、甲基丙烷、甲基丁烷、二甲基丁烷、戊烷、己烷及其混合物的饱和烃。

78. 权利要求 66 的方法，其中所述氯化条件包括温度在约 10 至约 300℃ 的范围内。

79. 权利要求 78 的方法，其中所述氯化条件还包括压力在约 136kPa 至约 13.88MPa (约 5 至约 2000psig) 的范围内，和所述含烃流体加载到所述氯化区的进料速率使气时空速在约 1 至约 50000 升含烃流体 / 升催化剂 / 小时 (升 / 升 / 小时) 的范围内。

## 炔氢化催化剂及方法

### 技术领域

本发明涉及一种催化剂组合物和用该催化剂组合物使高度不饱和的炔氢化的方法。

### 背景技术

本领域技术人员已知可通过热裂化过程生产低度不饱和的炔化合物。例如，可将含饱和炔如乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、石脑油等及其混合物的流体流供入热（或高温）裂化炉，在炉内使饱和炔转化成低度不饱和的炔化合物如乙烯或丙烯。这些低度不饱和的炔是有许多工业应用的一类重要化学品。例如，乙烯可用作单体或共聚单体用于生产聚烯烃。低度不饱和炔的其它用途为本领域技术人员公知。

然而，通过热裂化过程生产的低度不饱和炔一般包含可观量的不必要的高度不饱和的炔如炔炔或二烯烃。例如，乙烯一般被高度不饱和的炔如乙炔污染，必须在氢化过程中使之选择氢化成低度不饱和炔如乙烯但不氢化成饱和炔如乙烷。类似地，丙烯一般被乙炔、甲基乙炔和丙二烯污染，必须在氢化过程中使之选择氢化成低度不饱和炔如乙烯或丙烯但不氢化成饱和炔如乙烷或丙烷。

此外，包含钯和无机载体如氧化铝的催化剂是用于高度不饱和炔如炔炔和/或二烯烃氢化的已知催化剂。在使乙炔选择氢化成乙烯的情况下，可采用负载于氧化铝上的钯和银催化剂。参见例如 US4404124 和分案的 US4484015，引入本文供参考。此氢化过程的操作温度这样选择以使基本上所有高度不饱和炔如炔炔（例如乙炔）都氢化成其对应的低度不饱和炔如链烯烃（如乙烯），从而从产品流中除去炔炔同时只有很少量的链烯烃氢化成饱和炔如链烷炔（例如乙烷）。此选择氢化过程使要求的低度不饱和炔损失最小，在前期总裂化气处理中避免难以控制的“失控”反应。

本领域技术人员还知道含炔烃的进料或产品流中可能存在的杂质如一氧化碳和硫杂质如  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{COS}$ 、硫醇和有机硫化物可使含钌催化剂中毒和失活。例如，已知一氧化碳使该氢化催化剂暂时中毒或失活。本领域技术人员还知道硫杂质如硫化合物（如  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{COS}$ 、硫醇和有机硫化物）可使氢化催化剂中毒和失活。由于许多设备在连续地或至少间歇地存在各种硫杂质的情况下运行，所以能在存在和不存在各种硫杂质的情况下运行是有利的。由于设备和操作限制，在脱丙烷器和原料气氢化过程（但也可在任何氢化过程中）中常存在硫杂质。送入脱乙炔装置（也称为“ARU”）的原料流可能含有少量和/或瞬时的硫杂质。因此，开发催化剂组合物及其在存在或不存在硫杂质的情况下使高度不饱和烃如二烯烃（链二烯）或炔烃至低度不饱和烃如单烯烃（链烯烃）的氢化过程中的应用将对技术和经济有很大贡献。

### 发明内容

希望提供一种催化剂组合物，可用于使高度不饱和烃如炔烃或二烯烃选择氢化成低度不饱和烃如链烯烃。这种催化剂组合物可适合在其中可能存在硫杂质如硫化合物的高度不饱和烃至低度不饱和烃的氢化中用作催化剂。

还希望提供该催化剂组合物的制备方法和用该催化剂组合物使高度不饱和烃如炔烃或二烯烃氢化成低度不饱和烃如链烯烃而不进一步氢化成饱和烃如链烷烃的方法。

本发明的优点在于与除本文所公开的本发明方法之外的方法制备的催化剂组合物相比对不想要的副产物如乙炔的低聚物的选择性降低。

根据本发明第一实施方案，提供一种可用于使高度不饱和烃如炔烃或二烯烃选择氢化成低度不饱和烃如链烯烃的催化剂组合物。所述催化剂组合物包含钌、无机载体、和包括银和碱金属化合物的催化剂组分。所述催化剂组合物可还包含卤化物，优选非碱金属卤化物的卤化物。这种催化剂组合物可通过包括使无机载体掺混钌和包括银和碱金属化合物的催化剂组分的方法制备。所述催化剂组合物可还掺有卤化物，优选非碱金属卤化物。

根据本发明第二实施方案，提供一种可用于使高度不饱和烃选择氢化成低度不饱和烃的方法。所述方法包括使包含高度不饱和烃的含烃流体与催化剂组合物在氢气存在下在足以使所述高度不饱和烃选择氢化的氢化条件下接触。此外，所述氢化过程可在存在或不存在硫杂质如硫化化合物的情况下进行。所述催化剂组合物可与本发明第一实施方案中公开的组合物相同。

本发明的其它目的和优点将在发明详述和所附权利要求书中体现。

本发明中，术语“流体”代表气体、液体、蒸汽或其混合物。术语“钯”意指任何形式的钯，包括但不限于钯金属和氧化钯。术语“银”意指任何形式的银，包括但不限于银金属和氧化银。术语“显著 (substantial)”或“显著地”一般意指多于微不足道 (trivial)。术语“饱和烃”意指不含任何碳-碳双键或碳-碳三键的任何烃。饱和烃的例子包括但不限于乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、辛烷、癸烷、石脑油等及其混合物。

术语“高度不饱和烃”意指分子中的碳原子之间有一（或多）个三键或两或多个双键的烃。高度不饱和烃的例子包括但不限于芳族化合物如苯和萘；炔烃如乙炔、丙炔（也称为甲基乙炔）、和丁炔；二烯烃如丙二烯、丁二烯、戊二烯（包括异戊二烯）、己二烯、辛二烯和癸二烯；等及其混合物。

术语“低度不饱和烃”意指其中高度不饱和烃中的一（或多）个碳-碳三键被氢化成碳-碳双键的烃、或其中碳-碳双键的数量比高度不饱和烃中少一个或至少少一个的烃、或有至少一个碳-碳双键的烃。低度不饱和烃的例子包括但不限于单烯烃如乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯、癸烯等及其混合物。

术语“氢化过程”意指使高度不饱和烃氢化成低度不饱和烃或饱和烃的过程。术语“选择”意指其中使高度不饱和烃氢化成低度不饱和烃而不进一步使所述低度不饱和烃氢化成饱和烃的氢化过程。例如，使高度不饱和烃氢化成低度不饱和烃而不进一步使该低度不饱和烃氢化成饱和烃时，所述氢化过程比使所述高度不饱和烃氢化成低度不饱和烃然

后进一步氢化成饱和烃时“选择性更高”。

术语“表皮”意指所述催化剂组合物的外表面，可包含所述催化剂组合物的组分如钯。所述表皮可以是任何厚度的，只要此厚度可促进本文所公开的氢化过程。

根据本发明第一实施方案，提供一种可用于使高度不饱和烃选择氢化成低度不饱和烃的催化剂组合物。所述催化剂组合物包含(a)钯、(b)无机载体、和(c)包括银和碱金属化合物的催化剂组分，其中所述钯可以“表皮”形式存在于所述催化剂组合物的表面上或接近所述催化剂组合物的表面，所述银和碱金属化合物可与所述钯一起以表皮形式分布或分布在整個组合物中。所述催化剂组合物可还包含卤化物，优选非碱金属卤化物的卤化物，所述卤化物可与所述钯一起以表皮形式分布或分布在整個组合物中。

一般地，所述表皮的厚度可以是能使高度不饱和烃选择氢化成低度不饱和烃的任何厚度。一般地，此厚度可在约1至约1000 $\mu\text{m}$ 的范围内，优选在约5至约900 $\mu\text{m}$ 的范围内，更优选在约5至约800 $\mu\text{m}$ 的范围内。

已开发了许多表皮催化剂。参见例如 US4404124 和分案的 US4484015，引入本文供参考。

可用任何适合的方法测定所述催化剂组合物的表皮中钯的浓度。确定催化剂组合物的表皮中钯的浓度也有助于确定所述表皮的厚度。目前有利的技术之一是本领域技术人员已知的电子微探针。另一技术涉及砸开催化剂组合物试样（催化剂颗粒形式），用 N, N-二甲基-对亚硝基苯胺的丙酮或乙醇稀溶液处理所述催化剂颗粒。所述处理溶液与钯反应产生红色，可用于评估钯的分布。

一般地，钯可以任何重量百分率存在于所述催化剂组合物中，只要所述钯显著地以表皮形式集中在所述催化剂组合物的表面或接近所述催化剂的表面，而且此重量百分率能有效地使高度不饱和烃选择氢化成低度不饱和烃。一般地，所述催化剂组合物包含基于催化剂组合物总重在约 0.0001 至约 3%（重）范围内的钯（按钯金属计），优选在约 0.0005 至约 1.5%（重）范围内的钯（按钯金属计），更优选在 0.001 至 1.0

不饱和烃的选择性提高。

所述催化剂组合物可以是新鲜的催化剂组合物，也可以是用过后氧化再生的催化剂组合物。所述催化剂组合物可有任何适合形状如球形、圆柱形、三叶形或其组合。优选的形状是球形或圆柱形。所述催化剂组合物的颗粒一般在约 0.5 至约 10mm 的范围内，优选在约 1 至约 8mm 的范围内，更优选在 1 至 7mm 的范围内。所述催化剂组合物的表面积一般在约 1 至约 200m<sup>2</sup>/g (通过 BET 法测量) 的范围内，优选在约 1 至约 150 m<sup>2</sup>/g 的范围内，更优选在约 2 至约 125 m<sup>2</sup>/g 的范围内，最优选在 2 至 80 m<sup>2</sup>/g 的范围内。

所述催化剂组合物可通过导致钯集中在催化剂组合物的外表皮层内而包括银和碱金属化合物的催化剂组分分布在所述表皮内或分布在整个催化剂组合物中而且需要时卤化物 (优选非碱金属卤化物) 分布在所述表皮内或分布在整个催化剂组合物中的任何适合方法或手段制备。可通过导致催化剂组合物包含在本文所公开的重量百分率范围内的催化剂组合物组分的任何适合手段和以任何适合次序使所述催化剂组合物的钯组分和包括银和碱金属化合物 (优选氯化钾) 的催化剂组分和卤化物 (如果存在的话) 沉积在所述无机载体 (优选氧化铝) 上和 / 或并入或掺混至所述无机载体中。

可使钯掺入、并入或混入 (例如通过离子交换或浸渍) 所述无机载体 (优选氧化铝) 之中或之上。优选的钯浸渍利用初湿浸渍技术，其中所述掺混元素的溶液基本上完全充满基材 (如无机载体) 的孔。也可用包含钯化合物的浸渍液喷射所述无机载体。一般地，所述浸渍液中钯化合物的浓度可以是能产生包含在本文所公开的重量百分率范围内的钯的催化剂组合物的任何浓度。所述浸渍液的溶剂优选为水或醇如乙醇或其混合物。包含钯化合物的浸渍液与无机载体之重量比可以是能产生包含在本文所公开的重量百分率范围内的钯的催化剂组合物的任何比例。

例如，用至少一种 Pd 化合物 (如 H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>) 浸渍无机载体 (优选氧化铝) 得到浸渍钯的材料，然后在本文所述组合物干燥条件下使所述浸渍材料干燥得到干燥材料，然后在本文所述组合物焙烧条件下加热 (焙

%（重）范围内的钯（按钯金属计）。

所述催化剂组合物还包含包括银和碱金属化合物的催化剂组分。银可以任何重量百分率存在于所述催化剂组合物中，只要此重量百分率能有效地使高度不饱和烃选择氢化成低度不饱和烃，而且能有效地使此催化剂组合物在此选择氢化中的操作性能比不含银的催化剂组合物改进。一般地，所述催化剂组合物包含基于催化剂组合物总重在约 0.0003 至约 0.06%（重）范围内的银（按银金属计），优选在约 0.0005 至约 0.02%（重）范围内的银（按银金属计），更优选在约 0.0005 至约 0.009%（重）范围内的银（按银金属计），最优选在 0.001 至 0.005%（重）范围内的银（按银金属计）。

除银之外，所述催化剂组合物还包含一种碱金属化合物。碱金属化合物可以任何重量百分率存在于所述催化剂组合物中，只要此重量百分率能有效地使高度不饱和烃选择氢化成低度不饱和烃，而且能有效地使此催化剂组合物在此选择氢化中的操作性能比不含碱金属化合物的催化剂组合物改进。一般地，所述催化剂组合物包含基于催化剂组合物总重在约 0.001 至约 10%（重）范围内的碱金属化合物，优选在约 0.005 至约 5%（重）范围内的碱金属化合物，更优选在 0.01 至约 2%（重）范围内的碱金属化合物。

所述催化剂组合物可还包含一种卤化物。优选此卤化物是非碱金属卤化物。此卤化物可以任何重量百分率存在于所述催化剂组合物中，只要此重量百分率能有效地使高度不饱和烃选择氢化成低度不饱和烃。一般地，存在此卤化物（优选非碱金属卤化物）时，所述催化剂组合物包含基于催化剂组合物总重在约 0.001 至约 10%（重）范围内的卤化物，优选在约 0.005 至约 5%（重）范围内的卤化物，更优选在 0.01 至约 2%（重）范围内的卤化物。优选此卤化物为氟化物。

催化剂组合物按本文所公开的本发明方法制备且包含钯、无机载体、包括银和碱金属化合物的催化剂组分、和可选的非碱金属卤化物的卤化物并用于高度不饱和烃至低度不饱和烃的氢化时，与通过除本文所公开的本发明方法之外的方法制备的催化剂组合物相比，对所要产品如低度



烧)得到干燥和焙烧过的钯/无机载体组合物。然后可使所述钯/无机载体组合物与至少一种银化合物优选硝酸银的溶液(优选水溶液)(即含银溶液)和碱金属化合物优选氯化钾的溶液(即含碱金属化合物的溶液)接触,然后在本文所述组合物干燥条件下干燥得到干燥材料,然后在本文所述组合物焙烧条件下加热(焙烧)得到包含在本文所公开的重量百分率范围内的钯、银和碱金属的本发明催化剂组合物。

另一制备方法中,可使所述钯/无机载体组合物与银化合物的溶液(优选水溶液)(即含银溶液)接触,然后在本文所述组合物干燥条件下干燥得到干燥材料,然后在本文所述组合物焙烧条件下加热(焙烧)得到钯/银/无机载体组合物。然后使该钯/银/无机载体组合物与碱金属化合物的溶液(即含碱金属化合物的溶液)接触,然后在本文所述组合物干燥条件下干燥得到干燥材料,然后在本文所述组合物焙烧条件下加热(焙烧)得到包含在本文所公开的重量百分率范围内的钯、银和碱金属的本发明催化剂组合物。

此外,碱金属化合物(或含碱金属化合物的溶液)可在所述载体掺混适合的钯化合物(或含钯溶液)和适合的银化合物(或含银溶液)之前掺入(例如通过浸渍或喷射)无机载体(优选氧化铝)中。碱金属化合物也可与适合的钯化合物的掺混同时或之后掺入(例如通过浸渍或喷射)无机载体中。碱金属化合物也可在钯和银的掺混步骤之间或在钯和银的掺混步骤之后掺入所述无机载体中。

所述催化剂组合物还包含卤化物(优选非碱金属卤化物)时,此卤化物可以导致本发明催化剂组合物包含本文所公开的重量百分率范围内的卤化物的任何适合方式和任何适合次序掺入所述钯/无机载体组合物中。此卤化物优选为氟化物。优选此非碱金属卤化物是选自 HF、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NH}_4\text{HF}_2$  等及其混合物的非碱金属氟化物。更优选此非碱金属卤化物是  $\text{NH}_4\text{F}$ 。可使所述无机载体掺入(优选浸渍)卤化物(优选非碱金属氟化物,更优选  $\text{NH}_4\text{F}$ ), 优选与碱金属化合物一起掺入。

如本文所述使所述无机载体掺入钯、包括银和碱金属化合物的催化剂组分、和可选的卤化物之后,使所得材料在本文所述组合物干燥条件

下干燥，然后在本文所述组合物焙烧条件下焙烧。可选地，然后用氢气使所述焙烧后的材料还原，优选在约 30 至约 300℃ 范围内的温度下还原约 0.1 至约 20 小时。

一优选的催化剂组合物制备中，用碱金属卤化物（优选氟化钾）的水溶液浸渍通过 US4404124 和分案的 US4484015 中所公开的方法得到的钯/银/氧化铝负载型催化剂材料，然后在本文所述组合物干燥条件下干燥，然后在本文所述组合物焙烧条件下焙烧。另一优选的催化剂组合物制备中，用碱金属卤化物（优选氟化钾）和非碱金属卤化物（优选非碱金属氟化物，更优选  $\text{NH}_4\text{F}$ ）的水溶液浸渍通过 US4404124 和分案的 US4484015 中所公开的方法得到的钯/银/氧化铝负载型催化剂材料，然后在本文所述组合物干燥条件下干燥，然后在本文所述组合物焙烧条件下焙烧。

一般地，所述接触溶液（优选水溶液）中银化合物和碱金属化合物和可选的卤化物（优选非碱金属卤化物）的浓度可以是能产生本文所公开的催化剂组合物的任何浓度。优选的银接触方法是通过浸透，即含银化合物的溶液的体积超过所述无机载体的孔体积。优选的碱金属化合物接触方法和卤化物（优选非碱金属卤化物）接触方法是“初湿浸渍”，即无机载体的孔基本上完全充满含碱金属化合物的溶液和（需要时）含卤化物的溶液。一般地，含银化合物溶液和含碱金属化合物的溶液和可选的含卤化物的溶液与所述无机载体之重量比可以是能产生包含在本文所公开的重量百分率范围内的银和碱金属和需要时的卤化物（优选非碱金属卤化物）的催化剂组合物的任何比例。然后使所述浸渍材料在本文所述组合物干燥条件下干燥，然后在本文所述组合物焙烧条件下焙烧得到本发明催化剂组合物。

一般地，本文中所指组合物干燥条件包括温度在约 35 至约 290℃ 的范围内，优选在约 40 至约 280℃ 的范围内，更优选在 45 至 275℃ 的范围内。此组合物干燥条件包括进行此干燥的时间周期一般在约 0.1 至约 6 小时的范围内，优选在约 0.15 至约 5 小时的范围内，更优选在 0.2 至约 4 小时的范围内。一般地，所述组合物可在任何适合的压力下干燥。

优选此组合物干燥条件包括压力在约常压(即约 101.2kPa)至约 689kPa (约 14.7 至约 100 psia) 的范围内, 更优选在约常压下。

一般地, 本文中所指组合物焙烧条件包括在空气中或在非氧化气氛中在约 200 至约 900℃ 范围内、优选在约 250 至约 750℃ 范围内、更优选在 350 至 600℃ 范围内的温度下焙烧所述组合物。此组合物焙烧条件一般包括时间周期在约 0.5 至约 40 小时的范围内, 优选时间周期在约 0.75 至约 30 小时的范围内, 更优选时间周期在 1 至 20 小时的范围内。此组合物焙烧条件一般包括压力在约 48kPa 至约 5.167MPa (约 7 至约 750psia) 的范围内, 优选在约 48 kPa 至约 3.10MPa (约 7 至约 450psia) 的范围内, 更优选在 48 kPa 至 1.03MPa (7 至 150psia) 的范围内。

可用于制备本发明催化剂组合物的适合钯化合物的例子包括但不限于溴化钯、氯化钯、碘化钯、硝酸钯、水合硝酸钯、硝酸四胺合钯、氧化钯、水合氧化钯、硫酸钯等及其混合物。所述钯可有任何适合的氧化态。目前优选的钯化合物是氯化钯。更优选向此氯化钯 ( $\text{PdCl}_2$ ) 中加入盐酸形成  $\text{PdCl}_4^{2-}$  配合物。通过从溶液中浸渍加入载体中时, 一些化合物可从水溶液中加入, 但另一些需要非水溶剂如醇、烃、醚、和酮等。

可用于制备本发明催化剂组合物的适合银化合物的例子包括但不限于硝酸银、乙酸银、氰化银等及其混合物。目前优选的银化合物是硝酸银。

可用于制备本发明催化剂组合物的适合碱金属化合物的例子包括但不限于碱金属卤化物、碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属硝酸盐、碱金属羧酸盐等及其混合物。优选所述碱金属化合物是碱金属卤化物, 更优选所述碱金属化合物是碱金属碘化物或碱金属氟化物。一般地, 此碱金属化合物的碱金属选自钾、铷、铯等及其混合物。优选此碱金属化合物的碱金属是钾。最优选所述碱金属化合物是氟化钾 (KF)。

适用的碱金属化合物的其它例子包括但不限于氟化钠、氟化锂、氟化铷、氟化铯、碘化钠、碘化钾、碘化锂、碘化铷、碘化铯、氯化钠、氯化钾、氯化锂、氯化铷、氯化铯、溴化钠、溴化钾、溴化锂、溴化铷、

溴化铯、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铷、氢氧化铯、氧化钠、氧化钾、氧化锂、氧化铷、氧化铯、碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂、碳酸铷、碳酸铯、硝酸钠、硝酸钾、硝酸锂、硝酸铷、硝酸铯等及其混合物。

适用的无机载体的例子包括但不限于氧化铝、氧化硅、氧化锆、氧化钛、硅铝酸盐（如粘土和/或沸石）、尖晶石如铝酸锌、铝酸钙、和铝酸镁、钛酸锌等及其混合物。

优选的无机载体是任何适合的氧化铝，如（但不限于） $\alpha$ -氧化铝、 $\beta$ -氧化铝、 $\delta$ -氧化铝、 $\eta$ -氧化铝、 $\gamma$ -氧化铝、 $\theta$ -氧化铝等及其混合物。优选此氧化铝为 $\alpha$ -氧化铝。所述氧化铝可还包含微量的其它成分，例如在约1至约10%（重）范围内的氧化硅，对所述无机载体的质量无不利影响。一般地，希望用基本上纯的氧化铝、优选基本上纯的 $\alpha$ -氧化铝作所述无机载体。所述氧化铝可通过本领域已知的任何方式或方法制备。所述氧化铝可有能产生本文所公开的催化剂组合物的任何表面积、孔体积、平均孔径和粒度。

根据本发明第二实施方案，提供一种氢化方法。本发明氢化方法包括使包含一或多种高度不饱和烃的含烃流体与本文所公开的催化剂组合物在氢气存在下在氢化区在能使所述一或多种高度不饱和烃氢化成低度不饱和烃的氢化条件下接触。此氢化过程可在存在或不存在硫杂质如硫化化合物的情况下进行。

氢气可存在于所述含烃流体中或存在于含氢流体中，所述含氢流体在与本文所公开的催化剂组合物接触之前与所述含烃流体混合。如果使用含氢流体，它可以是基本上纯的氢气或包含足够浓度的氢气的任何流体以实现本文所公开的氢化。还可包含其它气体如氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、水蒸汽或其混合物，只要所述含氢流体包含足以实现本文所公开的氢化的足够浓度的氢气。

可选地，在本文所公开的氢化之前，可先用含氢流体处理所述催化剂组合物使所述催化剂组合物活化。此还原或活化处理可在以下条件下进行：温度一般在约20至约400℃的范围内，优选在约30至约200℃

的范围内；持续时间在约 1 分钟至约 30 小时的范围内，优选在约 0.5 至约 25 小时的范围内，更优选在 1 至 20 小时的范围内；压力一般在约 6.89 至 6890kPa（约 1 至约 1000psia）的范围内，优选在约 101.2 至约 3445 kPa（约 14.7 至约 500psia）的范围内，更优选在 413 至 1378kPa（60 至 200psia）的范围内。此还原处理过程中，本文所述组合物焙烧步骤之后可能存在于所述催化剂组合物中的钨和银化合物显著地还原成钨和银。不进行此可选的还原处理时，反应介质中存在的氢气在本文所公开的氢化过程初期完成此还原。

所述高度不饱和烃一般以典型工业原料流中常见量作为杂质存在于所述含烃流体中。所述高度不饱和烃在所述含烃流体中的存在量一般在每十亿重量份含烃流体约 1 重量份高度不饱和烃（即约 1ppb）至约 50%（重）的范围内，典型地在约 10ppb 至约 30%（重）的范围内，更典型地在 20ppb 至 20%（重）的范围内。

本发明所述氢化过程的含烃流体可还包含一或多种低度不饱和烃如单烯烃和一或多种饱和烃如链烷烃。这些其它烃在所述含烃流体中的存在量可在约 0.001 至约 99.999%（重）的范围内。

适用的炔烃的例子包括但不限于乙炔、丙炔（也称为甲基乙炔）、1-丁炔、2-丁炔、1-戊炔、2-戊炔、3-甲基-1-丁炔、1-己炔、1-庚炔、1-辛炔、1-壬炔、1-癸炔等及其混合物。目前优选的炔烃是乙炔和丙炔。

所述炔烃优选被氢化成相应的链烯烃。例如，乙炔被氢化成乙烯；丙炔被氢化成丙烯；丁炔被氢化成相应的丁烯（例如 1-丁烯、2-丁烯）。

适用的二烯烃的例子包括每分子含 3 至约 12 个碳原子的那些二烯烃。此二烯烃包括但不限于丙二烯、1, 2-丁二烯、1, 3-丁二烯、异戊二烯、1, 2-戊二烯、1, 3-戊二烯、1, 4-戊二烯、1, 2-己二烯、1, 3-己二烯、1, 4-己二烯、1, 5-己二烯、2-甲基-1, 2-戊二烯、2, 3-二甲基-1, 3-丁二烯、庚二烯、甲基己二烯、辛二烯、甲基庚二烯、二甲基己二烯、乙基己二烯、三甲基戊二烯、甲基辛二烯、二甲基庚二烯、乙基辛二烯、三甲基己二烯、壬二烯、癸二烯、十一碳二烯、十二碳二烯、环戊二烯、环己二烯、甲基环戊二烯、环庚二烯、

甲基环己二烯、二甲基环戊二烯、乙基环戊二烯、二环戊二烯（也称为三环[5.2.1]<sup>2,6</sup>癸-3,8-二烯）等及其混合物。

目前优选的二烯烃是丙二烯、1,2-丁二烯、1,3-丁二烯、戊二烯（如1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、异戊二烯）、环戊二烯（如1,3-环戊二烯）和二环戊二烯（也称为三环[5.2.1]<sup>2,6</sup>癸-3,8-二烯）。这些二烯烃优选被氢化成每分子含碳原子数与所述二烯烃相同的相应单烯烃。例如，丙二烯被氢化成丙烯；1,2-丁二烯和1,3-丁二烯被氢化成1-丁烯和2-丁烯；1,3-戊二烯和1,4-戊二烯被氢化成1-戊烯和2-戊烯；异戊二烯被氢化成甲基-1-戊烯和甲基-2-戊烯；1,3-环戊二烯被氢化成环戊烯。

所述含烃流体中可能存在的芳烃的例子包括但不限于苯、甲苯、乙苯、苯乙烯、二甲苯等及其混合物。

适合的单烯烃的例子包括但不限于乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、甲基-1-丁烯（如2-甲基-1-丁烯）、甲基-2-丁烯（如2-甲基-2-丁烯）、1-己烯、2-己烯、3-己烯、甲基-1-戊烯、2,3-二甲基-1-丁烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、甲基-1-己烯、甲基-2-己烯、甲基-3-己烯、二甲基戊烯、乙基戊烯、辛烯、甲基庚烯、二甲基己烯、乙基己烯、壬烯、甲基辛烯、二甲基庚烯、乙基庚烯、三甲基己烯、环戊烯、环己烯、甲基环戊烯、环庚烯、甲基环己烯、二甲基环戊烯、乙基环戊烯、环辛烯、甲基环庚烯、二甲基环己烯、乙基环己烯、三甲基环己烯、甲基环辛烯、二甲基环辛烯、乙基环辛烯等及其混合物。

适合的饱和烃的例子包括但不限于甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、甲基丙烷、甲基丁烷、二甲基丁烷、戊烷、己烷等及其混合物。

此外，所述含烃流体一般可包含在约0.001至约20%（重）范围内的氢气，优选在约0.001至约15%（重）范围内的氢气，和最多1000ppmv的一氧化碳。

本文所公开的氢化过程中可存在的作为硫杂质（通常包含在所述含烃流体中）的硫化合物的例子包括但不限于硫化氢、硫化羰（COS）、

二硫化碳 (CS<sub>2</sub>)、硫醇 (RSH)、有机硫化物 (R-S-R)、有机二硫化物 (R-S-S-R)、噻吩、取代的噻吩、有机三硫化物、有机四硫化物等及其混合物, 其中每个 R 可以是含 1 至 10 个碳原子的烷基或环烷基或芳基。所述含烃流体中存在其它化合物 (如水、醇、醚、醛、酮、羧酸、酯和其它含氧化合物) 也在本发明的范围内, 只要所述其它化合物对本文所公开的氢化过程无明显的不利影响。

一般地, 所述硫化合物以痕量存在于所述含烃流体中, 优选基于含烃流体的总体积浓度低于约 1000ppmv, 优选浓度在约 0.5ppbv 至约 1000ppmv 硫的范围内, 更优选浓度在约 1ppbv 至约 500ppmv 硫的范围内, 最优选在 1ppbv 至 300ppmv 硫的范围内。

本发明的氢化过程一般通过包含至少一种高度不饱和烃的含烃流体与本发明催化剂组合物在氢气存在下在氢化条件下接触进行。可通过任何适合的方式使所述含烃流体与包含在氢化区内的本文所述催化剂组合物接触。此氢化区可包括例如反应容器。

使所述含烃流体与本文所公开的催化剂组合物接触的接触步骤可以间歇或优选以连续工艺步骤的形式操作。后一操作中, 可采用固定催化剂床或移动催化剂床或流化催化剂床。优选采用固定催化剂床。这些操作方式都有优缺点, 本领域技术人员可选择最适合于特定含烃流体和催化剂组合物的操作方式。

所述接触步骤优选在氢化区内进行, 其中装有本文所公开的催化剂组合物且处于适合促进本文所述高度不饱和烃至低度不饱和烃的氢化过程的氢化条件下。此氢化条件应避免所述含烃流体中最初存在的低度不饱和烃显著地氢化成饱和烃如链烷烃或环烷烃。

一般地, 此氢化条件包括本发明氢化过程所需温度和压力, 主要取决于催化剂组合物的活性、含烃流体和要求的氢化程度。一般地, 此温度在约 10 至约 300℃ 的范围内, 优选在约 20 至约 250℃ 的范围内, 最优选在 20 至 200℃ 的范围内。适合的压力一般在约 136kPa 至约 13.88MPa (约 5 至约 2000psig) 的范围内, 优选在约 170kPa 至约 10.43MPa (约 10 至约 1500psig) 的范围内, 最优选在 205kPa 至 6.99MPa

(15至1000psig)的范围内。

此氢化条件还包括含烃流体加载到氢化区的流速(即含烃流体的进料速率)。所述流速即进料速率一般使气时空速(“GHSV”)超过1升/升/小时。本文所用术语“气时空速”意指在标准温度和压力条件(“STP”)下含烃流体加载到氢化区的速率(升/小时)除以装载所述含烃流体的氢化区中所含催化剂组合物的体积(升)的数值比。典型地,所述含烃流体的气时空速在约1至约50000升含烃流体/升催化剂/小时(升/升/小时)的范围内,优选在约250至约40000升/升/小时的范围内,最优选在500至约30000升/升/小时的范围内。

如果在长期用于本文所述氢化过程之后要使本发明催化剂组合物再生,所述再生可通过在氧化气氛如空气中在不超过约600℃的温度下焙烧所述催化剂组合物以烧掉碳质和硫沉积物完成。可选地,可用钨和包括银和碱金属化合物的催化剂组分和需要时的非碱金属卤化物的卤化物再浸渍所述催化剂组合物,然后如本文针对本发明新催化剂组合物的生产所述干燥和焙烧。

### 具体实施方式

以下实施例进一步说明本发明,而不应解释为过度地限制本发明的范围。

#### 实施例 I

该实施例说明用于氢化过程的各种含钨催化剂组合物的制备。

#### 催化剂 A (本发明)

催化剂 A 如下制备。将银、钾和氟化物加至以产品名“G83A”购自 United Catalyst Inc. (UCI), Louisville, Kentucky 的含约 0.02wt%Pd、表面积为约 3 至 5m<sup>2</sup>/g 的 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中。先通过初湿(即基材的孔基本上完全充满所掺元素的溶液)加入银。将 0.008g AgNO<sub>3</sub> 溶于 22ml 蒸馏水所得溶液加至 100g 所述商购 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中。然后将所得 Pd/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在空气中在约 275℃ 下干燥约 1 小时,然后在空气中在约 538℃ 下焙烧约 3 小时。然后通过初湿加入钾和氟化物。将 0.117g KF 和 0.0555g NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 溶于 5.5ml 蒸馏水所得溶液加至 25g 所述



Pd/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中。然后将所得 Pd/Ag/K/F/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在空气中在约 275℃ 下干燥约 1.5 小时, 然后在空气中在约 538℃ 下焙烧约 3 小时, 从而得到本发明催化剂 A。本发明催化剂 A 包含约 0.02wt%Pd、约 0.005wt%Ag、约 0.3wt%K 和约 0.3wt%F。

#### 催化剂 B (对照)

催化剂 B 是以与上述本发明催化剂 A 相似的方式制备的 Pd/Ag/K/F/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。对照催化剂 B 包含约 0.02wt%Pd、约 0.02wt%Ag、约 0.3wt%K 和约 0.3wt%F。

#### 催化剂 C (对照)

催化剂 C 是以与上述本发明催化剂 A 相似的方式制备的 Pd/Ag/K/F/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。对照催化剂 C 包含约 0.02wt%Pd、约 0.06wt%Ag、约 0.3wt%K 和约 0.3wt%F。

#### 催化剂 D (本发明)

催化剂 D 如下制备。将 200g 商购的 7/32in × 7/32in 丸粒状氧化铝 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 载体(由 United Catalyst Inc. (UCI) 提供)在 0.050g 钯 (H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 形式) 溶于 200ml 蒸馏水所得溶液中浸泡约 1 小时制备含约 0.025wt% Pd、表面积约 7 至 8m<sup>2</sup>/g 的 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。所述浸泡过程中将所述催化剂丸粒搅拌几次以确保 Pd 均匀分布。然后滌去透明溶液。将所得 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在空气中于 120℃ 干燥约 1 小时, 然后在空气中于 538℃ 焙烧约 3 小时从而提供 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。然后将 25g 所述 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 0.00495g Ag (AgNO<sub>3</sub> 形式) 的蒸馏水 (25ml) 溶液中浸泡 1 小时在所述 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中加入银。所述浸泡过程中将所述催化剂丸粒搅拌几次以确保 Ag 均匀分布。然后滌去溶液。将所得 Pd/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在空气中于 120℃ 干燥约 1 小时, 然后在空气中于 538℃ 焙烧约 3 小时。然后通过初湿法加入钾。将 0.037g KF 溶于 6.2ml 蒸馏水所得溶液加至 25g 所述 Pd/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中。然后将所得 Pd/Ag/K/F/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在空气中于 120℃ 干燥约 1 小时, 然后在空气中于 538℃ 焙烧约 3 小时, 从而得到本发明催化剂 D。本发明催化剂 D 包含约 0.025wt%Pd、约 0.01wt%Ag、约 0.1wt%K 和约 0.05wt%F。

### 催化剂 E (对照)

催化剂 E 按与上述本发明催化剂 D 相似的方式制备，但以与上述本发明催化剂 A 相似的方式加入银。对照催化剂 E 包含约 0.025wt%Pd、约 0.04wt%Ag、约 0.1wt%K 和约 0.05wt%F。

### 催化剂 F (本发明)

催化剂 F 如下制备。将银、钾和氟化物加至以产品名“G83A”购自 United Catalyst Inc. (UCI), Louisville, Kentucky 的含约 0.02wt%Pd、表面积为约 3 至 5m<sup>2</sup>/g 的 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中。先以与上述本发明催化剂 A 相似的方式将银加入所述 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中。然后以与上述本发明催化剂 A 相似的方式将钾和氟化物加入所述催化剂中，但用 NH<sub>4</sub>F 代替 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 作为 F 源。本发明催化剂 F 包含约 0.02wt%Pd、约 0.005wt%Ag、约 0.5wt%K 和约 0.5wt%F。

### 催化剂 G (对照)

催化剂 G 以与上述本发明催化剂 F 相似的方式制备。对照催化剂 G 包含约 0.02wt%Pd、约 0.06wt%Ag、约 0.5wt%K 和约 0.5wt%F。

### 实施例 II

该实施例说明实施例 I 中所述催化剂在氢化过程中的性能。

将约 23g (即约 20cc) 上述各催化剂放在内径 0.62in、长约 18in 的不锈钢管反应器中。使所述催化剂 (位于反应器中间; 反应器两端装有 6ml 3mm 玻璃珠) 在约 38℃ 下在 200psig 下以 12 l/hr 流动的氢气下还原约 1 小时。然后向所述反应器中加入含烃流体, 所述含烃流体是来自乙烯厂前端脱丙烷器的典型进料, 近似地包含 (除非另有说明, 均基于重量) 氢气, 2.1%; 甲烷, 22%; 乙烯, 54%; 丙烯, 21%; 乙炔, 4300 至 5400ppm; 丙二烯, 4300 至 5400ppm; 丙炔, 4300 至 5400ppm; 和一氧化碳, 300ppm (体积)。所述含烃流体和氢气连续地在 200psig 下以 900ml/min 的速率加入所述反应器 (转移成气时空速为约 2500hr<sup>-1</sup>)。反应器温度升高直至所述氢化不能控制, 即可发生乙烯的不可控制的氢化。在所述乙烯的不可控制的氢化期间, 氢化热集累使反应器温度超过约 120℃ (即约 120 至约 150℃)。开始采集数据之前使

反应器冷却到 38℃ 以下。

然后继续使所述含烃流体和氢气在 200psig 下以 900ml/min 的速率流过所述催化剂，同时通过气相色谱法采集排出物流试样之前保持所述温度不变。通过将热电偶插入热电偶套管（伸入反应器和催化剂床中心）并改变其位置直至观察到最高温度，测定反应器温度。然后使炉温升高几度，重复所述测试循环。

为更实际地预测上述催化剂在包含催化剂毒物如硫杂质的氢化过程中的性能，按以下方式继续上述测试循环测定上述催化剂的耐硫中毒性。将反应器加热至在约 55 至约 85℃ 范围内的温度，在所述催化剂上引入高浓度的硫化羰（COS）（在标准温度和压力（STP）下约 300ml 含 5000ppmv COS 的氮气）。然后通过用 COS 和氢气的共混物（COS/H<sub>2</sub> 共混物）代替部分氢气流（在 200psig 以 12 l/hr 流动）调节 COS 浓度。设定所述含烃流体、氢气和 COS/H<sub>2</sub> 共混物的流量以获得占总进料 12ppmv COS 的浓度。

然后使反应器在低于全部乙炔转化的温度下“迅速移动（line out）”（即乙炔和乙烷浓度保持基本恒定）。然后使温度升高，再使反应器迅速移动。重复此“迅速移动”过程直至所有乙炔都被氢化或所述反应不可控制。整个试验以连续方式进行，始终有含烃流体流过所述催化剂。通过气相色谱法分析反应器流出物即产物流。

在表 I 中所示结果中，T1 称为“清除”温度，是乙炔浓度降至 20ppm（即 20 重量份乙炔 / 百万重量份含烃流体）以下时的温度。在氢化过程中，T1 低是理想的。T1 越低表示催化剂的活性越高和使用寿命越长。所述催化剂用于氢化过程时，必须及时稳定地提高操作温度以补偿催化剂的活性下降。但有温度上限（T2），高于此温度将发生乙烯至乙烷的不可控制的氢化。因此，T1 低使催化剂的总使用寿命延长。表 I 中，T2 称为“失控”温度，是产生 3wt% 乙烷（基于全部烃）时的温度。表 I 中， $\Delta T$  是 T2 和 T1 之差。此  $\Delta T$  是乙烯选择性的度量，也可视为反应操作性能的窗口。催化剂所获得的 T2 和 T1 之差越大（即  $\Delta T$  越大），则所述催化剂更适合用作氢化催化剂组合物。

此外，表 I 中“在 T1 下烃的选择性”意指乙炔转化成特定烃的摩尔

百分率。如果对特定烃（乙烯除外）的选择性超过100%，则乙烯将被消耗用于构成此特定烃。同样，如果对乙烯的选择性是负值，则乙烯已被消耗产生另一烃。例如“在T1下乙烷（C<sub>2</sub>）的选择性”意指在T1下转化成乙烷的乙炔的摩尔百分率。每分子含4个碳原子的任何烃（饱和及不饱和的）都称为“C<sub>4</sub>”。类似地，每分子含6或更多碳原子的任何烃都称为“重烃”。选择性通过下式确定：

对X的选择性 = [(产生X的摩尔数)/(消耗乙炔的摩尔数)\*用于构成X的乙炔单元的数量\*100]

表 I

催化剂	温度 (°F)			在 T1 下烃的选择性		
	T1	T2	ΔT	C <sub>2</sub> <sup>h</sup>	C <sub>4</sub> <sup>i</sup>	重烃 <sup>j</sup>
催化剂 A (本发明) <sup>a</sup>						
无 COS	122	164	42	21.9	15.3	7.3
有 COS	153	205	52	66.6	5.5	0.0
催化剂 B (对照) <sup>b</sup>						
无 COS	130	173	43	12.1	13.9	9.3
有 COS	154	199	45	40.9	8.5	1.4
催化剂 C (对照) <sup>c</sup>						
无 COS	128	172	44	17.4	14.8	7.8
有 COS	153	201	48	57.0	6.8	0.6
催化剂 D (本发明) <sup>d</sup>						
无 COS	128	ND <sup>k</sup>	ND	14.0	11.6	8.7
有 COS	181	ND	ND	72.1	4.8	1.6
催化剂 E (对照) <sup>e</sup>						
无 COS	131	192	61	8.1	6.3	7.0
有 COS	185	226	41	110.8	5.0	1.5
催化剂 F (本发明) <sup>f</sup>						
无 COS	125	163	38	22.0	13.7	11.8
有 COS	ND	ND	ND	ND	ND	ND
催化剂 G (对照) <sup>g</sup>						
无 COS	128	177	49	17.3	13.3	4.7
有 COS	169	205	36	116.3	4.7	0
<sup>a</sup> 催化剂 A (0.02wt%Pd / 0.005wt% Ag / 0.3wt% K / 0.3wt% F) <sup>b</sup> 催化剂 B (0.02wt%Pd / 0.02wt% Ag / 0.3wt% K / 0.3wt% F) <sup>c</sup> 催化剂 C (0.02wt%Pd / 0.06wt% Ag / 0.3wt% K / 0.3wt% F) <sup>d</sup> 催化剂 D (0.025wt%Pd / 0.01wt% Ag / 0.1wt% K / 0.05wt% F) <sup>e</sup> 催化剂 E (0.025wt%Pd / 0.04wt% Ag / 0.1wt% K / 0.05wt% F) <sup>f</sup> 催化剂 F (0.02wt%Pd / 0.005wt% Ag / 0.5wt% K / 0.5wt% F) <sup>g</sup> 催化剂 G (0.02wt%Pd / 0.06wt% Ag / 0.5wt% K / 0.5wt% F) <sup>h</sup> C <sub>2</sub> 代表乙烷 <sup>i</sup> C <sub>4</sub> 代表含 4 个碳原子的烃 <sup>j</sup> 重烃代表含 6 或更多碳原子的烃 <sup>k</sup> ND 代表未测量						

表 I 中试验数据表明本发明催化剂在氢化的几个重要方面如 T1 和对各种烃化化合物的选择性比对照催化剂更好。数据证明银用量低的本发明催化剂比银用量更高的对照催化剂更好。

在不存在 COS 的情况下, 本发明催化剂 A 与对照催化剂 B 和 C 相比 T1 更低而  $\Delta T$  相似。而且在不存在 COS 的情况下, 本发明催化剂 A 与对照催化剂 B 和 C 相比重烃选择性下降。在存在 COS 的情况下, 本发明催化剂 A 与对照催化剂 B 和 C 相比  $\Delta T$  更大而 T1 相似。此外, 在存在 COS 的情况下, 本发明催化剂 A 的  $C_4$  和重烃选择性比对照催化剂 B 和 C 好。数据证明银用量低的本发明催化剂比银用量更高的对照催化剂更好。

此外, 在不存在 COS 的情况下, 本发明催化剂 D 与对照催化剂 E 相比 T1 更低。在存在 COS 的情况下, 本发明催化剂 D 与对照催化剂 E 相比 T1 更低而且乙烷 ( $C_2$ ) 选择性更好。在不存在 COS 的情况下, 本发明催化剂 F 与对照催化剂 G 相比 T1 更低。这些数据再一次证明银用量低的本发明催化剂比银用量更高的对照催化剂更好。

以上实施例中所示结果证明本发明很适合实现本文所述目标和达到所提及的以及本文中内含的目的和优点。

在不背离本发明范围的情况下在所公开的和所附权利要求书的范围内可做合理的改变、修改和适应性修改。