



(51) МПК  
*B01J 37/02* (2006.01)  
*B01J 32/00* (2006.01)  
*B01J 23/44* (2006.01)  
*B01J 23/50* (2006.01)  
*C07C 7/167* (2006.01)  
*C07C 11/06* (2006.01)

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(52) СПК

*B01J 37/02* (2022.02); *B01J 23/44* (2022.02); *B01J 23/50* (2022.02); *C07C 7/167* (2022.02); *C07C 11/06* (2022.02)

(21)(22) Заявка: 2021124908, 23.08.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
23.08.2021Дата регистрации:  
16.05.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.08.2021

(45) Опубликовано: 16.05.2022 Бюл. № 14

Адрес для переписки:

420095, Рес. Татарстан, г. Казань, ул. Восстания,  
100, 266д,к помещ. 509, ООО ПК "Юнайтед  
Кэталит Текнолоджис", Малышкин Борис  
Юрьевич

(72) Автор(ы):

Малышкин Борис Юрьевич (RU),  
Семенов Иван Павлович (RU),  
Путенихин Игорь Олегович (RU),  
Малышкин Александр Борисович (RU),  
Хвастунов Николай Алексеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью  
ПК "Юнайтед Кэталит Текнолоджис" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете

о поиске: EP 0000686615 B1, 05.01.2000. US  
0009783745 B2, 10.10.2017. FR 2742679 A1,  
27.06.1997. FR 2036991 A1, 31.12.1970. RU  
2394645 C1, 20.07.2010. RU 2290258 C2,  
27.12.2006.

(54) Способ изготовления катализатора селективного гидрирования ППФ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химической технологии производства катализаторов, в частности, катализаторов селективного гидрирования пропан-пропиленовой фракции (ППФ). Предложен способ приготовления катализатора селективного гидрирования ППФ, включающий пропитку носителя на основе оксида алюминия растворами солей металлов, а именно, солей палладия и серебра, с последующей промывкой, сушкой и прокалкой. Техническим

результатом изобретения является создание способа получения катализатора селективного гидрирования ППФ, обладающего хорошими характеристиками, в частности, обладающего высокой селективностью и позволяющего осуществлять практически полную конверсию метилацетилена и пропадиена с минимизацией побочной реакции гидрирования пропилена в пропан. 2 пр., 1 табл., 1 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*B01J 37/02* (2006.01)  
*B01J 32/00* (2006.01)  
*B01J 23/44* (2006.01)  
*B01J 23/50* (2006.01)  
*C07C 7/167* (2006.01)  
*C07C 11/06* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*B01J 37/02* (2022.02); *B01J 23/44* (2022.02); *B01J 23/50* (2022.02); *C07C 7/167* (2022.02); *C07C 11/06* (2022.02)

(21)(22) Application: **2021124908, 23.08.2021**(24) Effective date for property rights:  
**23.08.2021**Registration date:  
**16.05.2022**

Priority:

(22) Date of filing: **23.08.2021**(45) Date of publication: **16.05.2022 Bull. № 14**

Mail address:

**420095, Res. Tatarstan, g. Kazan, ul. Vosstaniya,  
100, 266d,k pomeshch. 509, OOO PK "Yunajted  
Ketalist Teknolodzhis", Malyshkin Boris Yurevich**

(72) Inventor(s):

**Malyshkin Boris Yurevich (RU),  
Semenov Ivan Pavlovich (RU),  
Putenikhin Igor Olegovich (RU),  
Malyshkin Aleksandr Borisovich (RU),  
Khvastunov Nikolaj Alekseevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu  
PK "Yunajted Ketalist Teknolodzhis" (RU)**

**(54) METHOD FOR MANUFACTURING A PPF SELECTIVE HYDROGENATION CATALYST**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the field of chemical technology for the production of catalysts, in particular, catalysts for selective hydrogenation of propane-propylene fraction (PPF). A method for preparing a catalyst for selective hydrogenation of PPF is proposed, including impregnation of an aluminum oxide-based carrier with solutions of metal salts, namely, palladium and silver salts, followed by

washing, drying and calcination.

EFFECT: creation of a method for obtaining a catalyst for selective hydrogenation of PPF, which has good characteristics, in particular, has high selectivity and provides for almost complete conversion of methylacetylene and propadiene with minimizing the side reaction of hydrogenation of propylene into propane.

1 cl, 2 ex, 1 tbl, 1 dwg

**1 C  
3 1 0 2 7 2 7 2 0 1 3  
R U**

**R U  
2 7 7 2 0 1 3  
C 1**

## Область техники

Настоящее изобретение относится к газовой промышленности, в частности, к области переработки и разделения газовых потоков, в частности, к области химической технологии производства катализаторов, в частности, катализаторов селективного гидрирования пропан-пропиленовой фракции (ППФ).

## Уровень техники

В промышленности олефины получают, как правило, с помощью так называемых крекинг-процессов, например парового крекинг-процесса или каталитического крекинг-процесса с флюидизированным катализатором. При этом определенные нефтяные дистилляты нагревают до температур около 900°C, при которых происходит образование олефинов из имеющихся алканов. Полученную сырую смесь затем разделяют перегонкой, при этом фракции разделяют, с получением, в частности, фракции ППФ. Полученные таким образом олефины направляют затем на дальнейшую переработку. Однако в условиях крекинга образуются также метилацетилен (пропин) и пропадиен, причем их доля в смеси зависит от используемого способа и выбранных условий его проведения. Указанные соединения негативно влияют на дальнейшие процессы переработки пропилена. Это объясняется, с одной стороны, их склонностью к олиго- и полимеризации. Так, при дальнейшей переработке могут образовываться продукты, которые необходимо, часто с большим трудом, отделять от продукта дальнейшей переработки. С другой стороны, они проявляют сильную тенденцию к комплексообразованию. Это мешает, особенно в том случае, когда олефины на стадии дальнейшей переработки подвергают каталитическому процессу. В этом случае указанные побочные продукты могут реагировать с катализатором и дезактивировать его или изменять его активность, что, само собой разумеется, нежелательно.

Например, возможен случай, когда в так называемом C<sub>3</sub>-погоне, содержащем пропен, в качестве нежелательных побочных продуктов присутствуют пропадиен (аллен) и пропин. Пропен перерабатывается каталитически в больших количествах в полипропен с помощью способа, аналогичного способу полимеризации этилена. При этом пропен, пригодный для использования в процессе полимеризации, может иметь содержание аллена и пропина в общем случае лишь менее приблизительно 10 частей на миллион.

Способом удаления упомянутых побочных продуктов является селективное гидрирование этих алкинов и диенов. При этом примеси на стадии дальнейшей переработки переводятся в предельные соединения или предпочтительно - в ценные олефины. Главная проблема в этом способе состоит в том, что, с одной стороны, используемый катализатор должен иметь достаточную активность, чтобы полностью гидрировать побочные продукты, которые содержатся лишь в относительно небольших количествах, в сравнении с олефином, и таким образом снизить содержание примесей до значений, допустимых при дальнейшей переработке. Если же учесть, что содержание примесей отчасти должно быть снижено до значений менее 10 части на миллион, как это имеет место в случае полипропилена, то станет ясно, что катализатор, используемый в процессе селективного гидрирования, должен, безусловно, обладать высокой активностью.

С другой стороны, такой катализатор должен обладать также очень высокой селективностью или, иными словами, обладать лишь незначительной удельной активностью по отношению к предназначенному для дальнейшей переработки олефину, чтобы сам олефин не гидрировался (или гидрировался только в очень небольшом количестве) до соответствующего алкана.

Далее, катализаторы, используемые в процессах селективного гидрирования, должны

обладать также свойством не катализировать олигомеризацию алкинов. Именно эта реакция вызывает образование олигомеров («зеленого» масла), которые осаждаются на катализаторе. Следствием является дезактивация катализатора, которая может наступить в зависимости от количества образовавшихся побочных продуктов уже менее чем через месяц.

Согласно способам, описанным в литературе, относящейся к уровню техники, для селективного гидрирования в общем случае применяются катализаторы, которые, как правило, используются в процессах гидрирования. Данные катализаторы представляют собой носитель с нанесенным на его поверхность активным металлом, главным образом десятой группы Периодической системы элементов IUPAC, то есть никель, палладий и платина. В большинстве случаев используется палладий. Используемый носитель в общем случае представляет собой пористый неорганический оксид, например кремнезем, алюмосиликат, диоксид титана, диоксид циркония, алюминат цинка, титанат цинка, шпинели и/или смеси таких носителей, однако, как правило, применяется оксид алюминия или же диоксид кремния. Далее, могут содержаться промоторы или другие вспомогательные вещества. Известны способы селективного гидрирования, в режиме орошения или в кубовом режиме, ненасыщенных соединений в содержащих эти соединения углеводородных потоках как в виде жидкофазного или смешанного газожидко фазного гидрирования, так и в виде чистого газофазного гидрирования.

С целью достижения желаемой селективности названные катализаторы подвергают модификации. Общеизвестно, что селективность при использовании вышеназванных металлов часто может быть повышена до необходимого уровня путем добавления оксида углерода во время гидрирования. Однако, учитывая ядовитость оксида углерода, такой метод требует соблюдения особых мер безопасности. К тому же при этом получается содержащий оксид углерода продукт, который для некоторых видов последующего использования должен быть сначала снова очищен от оксида углерода.

Литература, относящаяся к уровню техники, содержит множество публикаций, которые описывают использование палладиевых катализаторов на носителе, модифицированных добавками промоторов, для селективного гидрирования алкинов в углеводородных потоках. В связи с настоящим изобретением наиболее значимы нижеследующие публикации, в которых раскрыто использование оксида алюминия в качестве материала носителя.

Из патента RU 2290258, дата публикации 27.12.2006, известен катализатор для селективного гидрирования алкинов и диенов в C2-C5+-олефиновых смесях, причем этот катализатор содержит (а) палладий в количестве от 0,005 до 1 мас.%, (б) металл одиннадцатой группы периодической системы от 0,005 до 1 мас.%, и эти металлы нанесены на носитель из диоксида кремния, причем металл одиннадцатой группы равномерно распределен по поперечному сечению зерна катализатора, а палладий находится в краевом слое, лежащем вблизи поверхности зерна катализатора. Согласно заявленному способу получения катализатора материал носителя смешивают с металлом одиннадцатой группы, полученный носитель кальцинируют, пропитывают содержащим палладий раствором, сушат и кальцинируют. Также заявлен способ селективного гидрирования алкинов и диенов в C2-C5+-олефиновых смесях в присутствии заявленного катализатора. Технический результат заключается в уменьшенной скорости снижения конверсии и в снижении образования олигомеров.

В патенте US 9783745 B2, дата публикации 15.09.2016, описан метод селективного гидрирования пропан-пропиленовой фракции. В качестве катализатора выступает медь с другими металлами: никелем или кобальтом, варьируя массовое содержание активной

металлической фазы по отношению к общей массе катализатора от 0,05% до 15%, однако активность такого катализатора оказалась невелика. Вторым возможным вариантом катализатора является медь с оксидом алюминия, диоксидом кремния.

Гидрирование осуществляли при температуре от 0 до 500°C, давлении от 0,1 до 20 МПа при объемной скорости потока от 100 до 50000 ч<sup>-1</sup> для газообразного сырья и молярном соотношении водорода к полинасыщенным соединениям от 0,1 до 200. Активность катализатора составила от 47,33 до 52,42%, а селективность образования алкенов составила от 90 до 94%.

В заявке EP 0686615, дата публикации 13.12.1995, (наиболее близкий аналог) описывается катализатор для селективного гидрирования в газовой фазе алкинов в C2- или C3-потоке. Активным компонентом данного катализатора является палладий, смешанный с металлом группы 11. В качестве материала носителя используется оксид алюминия. По меньшей мере, 80% количества обоих металлов находится в поверхностной зоне катализатора. Содержание палладия составляет от 0,01 до 0,5 мас.% катализатора и соотношение металла группы 11 к палладию находится в пределах от 0,05 до 0,4. Предпочтительным металлом группы 11 является серебро.

Недостатком известного способа является сложность технологического процесса изготовления катализатора, а также отсутствие сведения о конверсии метилацетилена и пропадиена и потерь пропилена на перегидрирование.

Задачей, на которую направлено заявленное изобретение, является создание альтернативного способа получения катализатора селективного гидрирования ППФ, более простого в осуществлении, а также задачей является расширение ассортимента способов получения катализаторов, обладающих хорошими характеристиками.

Перечень чертежей

На фиг. 1 представлена схема установки получения катализатора селективного гидрирования ППФ.

Раскрытие изобретения

Поставленная задача решается посредством предложенного способа получения катализатора селективного гидрирования ППФ.

Техническим результатом изобретения является создание альтернативного способа получения катализатора селективного гидрирования ППФ, более простого в осуществлении, расширение ассортимента способов получения катализаторов, обладающих хорошими характеристиками, в частности, обладающих относительно высокой селективностью и позволяющих осуществлять практически полную конверсию метилацетилена и пропадиена с минимизацией побочной реакции перегидрирования пропилена в пропан. Также способ является экологичным, поскольку практически исключает образование стоков и побочных продуктов.

Задача и технический результат достигаются за счет осуществления предложенного способа получения катализатора селективного гидрирования ППФ.

Процесс приготовления катализатора представляет собой пропитку носителя растворами солей металлов с последующей сушкой и прокалкой.

Процесс приготовления пропитывающего раствора представляет собой растворение хлорида палладия PdCl<sub>2</sub> (возможно применение нитрата палладия Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) в обессоленной воде. В процессе растворения химических реакций не протекает.

Приготовление промотирующего раствора представляет собой растворение нитрата серебра AgNO<sub>3</sub> в обессоленной воде.

Пропитка и нанесение активных компонентов на носитель осуществляется в

пропитывающих барабанах. В качестве носителя применяется промышленный носитель на основе оксида алюминия -  $Al_2O_3$ . В процессе пропитки протекает процесс полного осаждения неорганических солей палладия на поверхности носителя, пропитывающий раствор полностью поглощается без образования стоков.

5 Далее производится удаление хлорид ионов из пропитанного катализатора путем заполнения барабана раствором соды в воде.

Нейтрализация полученных стоков производится в зависимости от анализа на кислотность среды. При показателе  $pH > 7$  - щелочная среда, нейтрализацию стоков осуществляют путем добавления слабого раствора лимонной кислоты.

10 После опорожнения емкости производят пропитку носителя раствором нитрата серебра  $AgNO_3$  с адсорбцией соли на поверхности катализатора. Далее производится удаление нитрат-ионов из пропитанного катализатора путем заполнения барабана водным раствором соды.

15 Раствор нитрата натрия с избытком соды направляется на нейтрализацию в зависимости от анализа на кислотность среды. При показателе  $pH > 7$  - щелочная среда, нейтрализацию стоков осуществляют путем добавления слабого раствора лимонной кислоты.

Операцию промывки осуществляют в тех же пропитывающих барабанах путем их периодического заполнения обессоленной водой с дальнейшим опорожнением.  
20 Пропитывающий барабан заполняют водой, после чего осуществляют вращение и промывку.

Промытые, пропитанные частицы носителя поступают на сушку с удалением физически адсорбированной воды. Процесс осушки происходит при температуре 80-150°C в течение примерно 120 минут.

25 На стадии прокалки при температурах 400-800°C происходит полное удаление влаги из катализатора и разложение карбоната серебра (протекает при 218°C) на его поверхности.

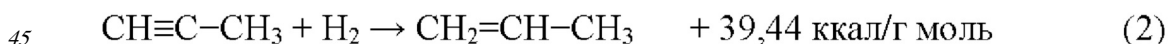
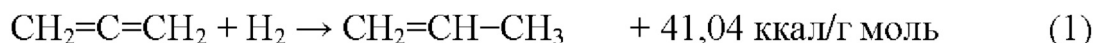
Полученный катализатор может быть использован для селективного гидрирования ППФ с хорошими показателями на выходе.

30 Пропан-пропиле новая фракция (ППФ), получаемая в процессе переработки нефти, является сырьем для производства огромного количества разнообразных синтетических продуктов. ППФ применяется для получения полимер-бензина на установках каталитической полимеризации, производства изопропилбензола, сульфонола. Очень важной областью использования является получение полипропилена, для которого  
35 строго регламентировано содержание примесей в пропилене, используемом для синтеза.

Суть процесса обработки указанной фракции ППФ заключается в том, что идет очистка идет от метилацетилен и пропадиена (МАПД). Данные соединения должны быть прогидрированы в пропилен с минимальным перегидрированием в пропан.

40 Селективное гидрирование ППФ осуществляется с целью удаления пропадиена и метилацетилен. Реакции гидрирования экзотермичны.

Основные реакции гидрирования метилацетилен и пропадиена в пропилен:



Побочная реакция гидрирования пропилен в пропан при избытке водорода: (3)



Побочная реакция гидрирования пропилен в пропан должна быть минимизирована,

эту функцию и выполняют получаемые катализаторы селективного гидрирования.

Осуществление изобретения

Заявленный способ получения катализатора был реализован на практике и были проведены промышленные испытания по его эффективности при селективном гидрировании ППФ.

5      Подробное описание способа получения катализатора селективного гидрирования ППФ со ссылками на фиг. 1 приведено ниже.

Пример 1

1. Подготовка пропиточных растворов

10      В емкость 1 поступает обессоленная вода, после чего в мерной емкости 2 приготавливается раствор соли хлорида палладия. Готовый пропиточный раствор имеет рН близкий к нейтральному (между 6-8). Концентрация раствора не имеет принципиального значения, важным является лишь содержание соли палладия, которое подбиралось из расчета массы носителя для обеспечения расхода для впитывания всего количества соли палладия без наличия стоков.

15      Емкость 3 предназначена для приготовления промотирующего раствора соли нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ . Приготовление пропиточного раствора осуществляется путем загрузки партии соли с растворением обессоленной водой. Концентрация раствора также не имеет принципиального значения

20      2. Пропитка носителя катализатора

20      Далее заполняли барабанный пропитыватель 5 раствором соли палладия в воде. Процесс пропитывания занял 30 минут при вращении пропитывающего барабана. В качестве носителя использовали промышленный носитель на основе оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

25      После производили нейтрализацию хлорид-ионов путем заполнения пропитывающего барабана раствором соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) из емкости 4.

30      После завершения процесса пропитки раствором хлорида палладия производили опорожнение барабана и заполнение барабана раствором соли  $\text{AgNO}_3$  в воде с избытком из емкости 3. Процесс пропитывания длился 30 минут с вращением барабанов.

30      Нейтрализацию полученных стоков производили путем добавления слабого раствора лимонной кислоты ( $\text{pH} > 7$ ).

3. Промывка пропитанного носителя катализатора

35      Операцию промывки осуществляли в том же пропитывающем барабане 5 путем периодического заполнения обессоленной водой с дальнейшим опорожением.

35      Пропитывающий барабан заполняли водой, после чего осуществляли вращение и промывку в течение 5 минут.

35      Количество промывок в данном случае составило 5, но возможно и большее количество промывок.

40      Промытый катализатор выгрузили на поддон и переместили на стадию сушки.

4. Сушка катализатора

40      Выгруженный катализатор высыпали на поддоны и отправили в ленточную сушилку. Процесс сушки проводили при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение 120 минут.

5. Прокалка катализатора

45      Катализатор после сушки отправили на прокалку в электрическую печь. Прокалку катализатора проводили в электрической печи 7 в 2 этапа:

45      - с начальным нагревом и выдержкой при температуре  $218^\circ\text{C}$  для разложения карбоната серебра; и

- дальнейшим нагревом до температуры 550°C и выдержкой в течение 6 часов.

Таким образом, был получен катализатор селективного гидрирования ППФ. Были проведены испытания активности и эффективности полученного катализатора в процессе селективного гидрирования ППФ. Данные представлены ниже в таблице 1.

#### 5 Пример 2

Способ был осуществлен в условиях, аналогичных примеру 1, с тем отличием, что в мерной емкости 2 готовили раствор соли нитрата палладия. Данные представлены ниже в таблице 1.

Таблица 1

10

Показатель	Значение	
	1	2
Номер опыта	1	2
Расход ППФ, кг/ч	10596	10290
Концентрация МАПД на входе, % об.	2,47	2,46
15 Конверсия МАПД, %	90,7	93,1
Селективность по пропилену, %	79,5	79,0
Температура на входе, °С	45,33	45,33
Температура на выходе, °С	64,65	63,21
20 Концентрация МАПД на выходе, об.%	0,23	0,17
Прирост пропилена, %об.	1,78	1,81

\* № 1 в таблице характеризуют использование катализатора, полученного в примере 1.

\*\* № 2 в таблице характеризует использование катализатора, полученного в примере 2.

25 Данные из таблицы показывают высокую эффективность полученного катализатора в процессе селективного гидрирования ППФ, в частности, видно, что полученный катализатор обладает высокой селективностью (до 80%) и позволяет осуществлять практически полную конверсию (более 90%) метилацетилена и пропадиена в пропилен. При этом, как видно из таблицы, побочная реакция гидрирования пропилена в пропан в данном случае минимизирована. Также способ является экологичным, поскольку 30 неулавливаемых вредных побочных продуктов практически не образуется, а стоки подвергаются нейтрализации.

#### (57) Формула изобретения

35 Способ приготовления катализатора селективного гидрирования метилацетилена и пропадиена в пропан-пропиленовой фракции, включающий пропитку носителя растворами солей металлов с последующей сушкой и прокалкой, отличающийся тем, что включает следующие стадии:

- приготовление пропитывающего раствора путем растворения хлорида палладия  $PdCl_2$  или нитрата палладия  $Pd(NO_3)_2$  в обессоленной воде;
- 40 - приготовление промотирующего раствора путем растворения нитрата серебра  $AgNO_3$  в обессоленной воде;
- пропитка и нанесение активных компонентов на носитель в пропитывающих барабанах, при этом в качестве носителя применяют промышленный носитель на основе оксида алюминия  $Al_2O_3$ , а процесс пропитки характеризуется полным осаждением соли 45 палладия на поверхности носителя с полным поглощением без образования стоков;
- удаление хлорид-ионов из пропитанного носителя нейтрализацией путем заполнения барабана раствором соды в воде;
- нейтрализация полученных стоков в зависимости от кислотности среды, при этом

при показателе  $\text{pH} > 7$  нейтрализацию стоков осуществляют путем добавления слабого раствора лимонной кислоты;

- пропитка носителя после опорожнения барабана раствором нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$

с адсорбцией соли на поверхности катализатора;

5 - удаление нитрат-ионов нейтрализацией из пропитанного катализатора путем заполнения барабана водным раствором соды;

- направление стоков раствора нитрата натрия с избытком соды на нейтрализацию в зависимости от кислотности среды, при этом при показателе  $\text{pH} > 7$  нейтрализацию стоков осуществляют путем добавления слабого раствора лимонной кислоты;

10 - промывка пропитанного носителя в пропитывающих барабанах путем их периодического заполнения обессоленной водой и вращения с дальнейшим опорожнением;

- выгрузка промытых частиц носителя и перемещение в аппарат сушки;

- сушка пропитанных частиц носителя с удалением физически адсорбированной воды

15 при температуре  $80-150^\circ\text{C}$ ;

- прокалка при температурах  $400-800^\circ\text{C}$  для полного удаления влаги из катализатора и разложения карбоната серебра, при этом осуществляют начальный нагрев и выдержку при температуре  $218^\circ\text{C}$  с дальнейшим нагревом до температуры  $400-800^\circ\text{C}$  и выдержкой в течение времени.

20

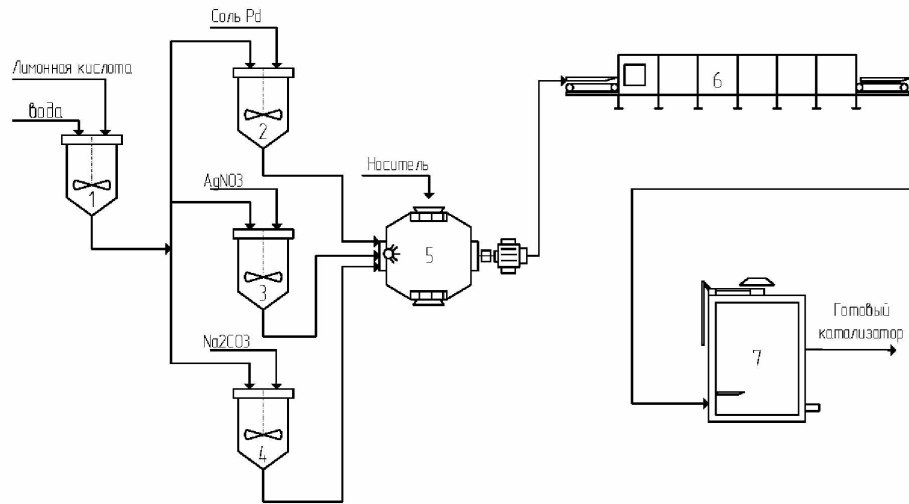
25

30

35

40

45



Фиг. 1 – Схема производства катализатора селективного гидрирования ППФ