



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224 472

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 13 03 80
(21) PV 1796-80
(89) 150 312, DD
(32)(31)(33) právo přednosti od 18 04 79
WP C 07 C/212 291, DD

(51) Int. Cl.³ C 07 C 11/06,
C 07 C 5/09,
B 01 J 23/89

(40) Zveřejněno 27 05 83
(45) Vydáno 25 10 84

(75) QUECK SIEGFRIED dr., GROSSDEUBEN, GOTTSCHLING JÜRGEN dr., BORNA, BEYER GERHARD, ALTENBURG, DEHNER RAINER, LIPSKO, LIEBICH GERD, GLOMBIK ANGELIKA, BAD LAUSICK, HEILMANN ANGELIKA, ESPENHAIN, GRASSHOFF EBERHARD, NAUMBURG, KUBETSCHEK EDELTRUD, BAD DÜRRENBURG, MEYE HORST dr., PRAG MANFRED dr., SCHUBERT RAINER, THURM GISELA, HALLE-NEUSTADT, DD

(54) Způsob hydrogenace kapalných frakcí C_3

Podle vynálezu se propin a allen z frakcí C_3 s vysokým obsahem C_3H_4 hydrogenují přímo v proudě na speciálním katalytickém systému s vysokou selektivitou a vysokým výtěžkem vztaheno na objem a čas a zvyšuje se stabilita hydrogenačního procesu. Používá se katalytický systém, který se skládá ze dvou nad sebou v trubkovém reaktoru umístěných vrstev různých paladiových katalyzátorů na nosiči.

Spodní katalyzátor obsahuje promotor do 5 hmotnostních % a paladium v množství od 0,05 do 5 hmotnostních % na nosiči Al_2O_3 ; jeho měrný povrch je maximálně $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Vrchní katalyzátor obsahuje 0,1 až 1 hmotnostní % paladia na nosiči Al_2O_3 ; měrný povrch je maximálně $25 \text{ m}^2/\text{g}$. Rozdělení pórů: 50 % objemu póru má poměr $> 50,0 \text{ nm}$. Poměr násypných výšek spodní vrstvy katalyzátoru k vrchní vrstvě je 0,5 až 10.

Название изобретения

Способ селективного гидрирования жидких фракций C_3

Область применения изобретения

Способ селективного гидрирования жидких фракций C_3 служит глубокому и селективному удалению пропина и аллена в присутствии избытка пропилена. Подобные углеводородные смеси C_3 , содержащие пропин и аллен, получают в больших количествах, например, при разделении перегонкой крекинг-газов углеводородного пиролиза в производстве этилена. Очищенная, т.е., в основном, свободная от соединений C_3H_4 фракция C_3 служит производству чистого пропилена или применяется непосредственно в качестве компонента пропилена для синтезов.

Характеристика известных технических решений

Известные способы селективного гидрирования пропина и аллена в фракциях C_3 осуществляются в газовой, смешанной и жидкой фазах. Проведение процесса гидрирования в жидкой фазе имеет существенные преимущества по сравнению с процессами в газовой фазе. Самыми важными из них являются:

- снижение расхода энергии, необходимой в газофазовых способах для испарения получаемой в жидком виде фракции перед гидрированием и для повторной конденсации после гидрирования;
- повышение среднего выхода по объему и времени;
- значительное улучшение отвода тепла и снижение температуры гидрирования, в результате чего сокращается до минимума получение полимеров и могут перерабатываться прямо в потоке фракции C_3 с повышенным содержанием сильно ненасыщенных соединений;

- более положительный баланс по пропилену, т.к. жидкофазные способы в большинстве случаев, как правило, осуществляются без потери пропилена и частично даже позволяют получить дополнительно небольшие количества пропилена.

Существенной составной частью предложенных способов в большинстве случаев являются специальные катализаторы. Применение находят металлические носители-катализаторы, предпочтительно палладиевые.

В "DE-AS I 84 336" предлагают жидкую фракцию C_3 , в которой растворяется необходимый для гидрирования водород, пропускать при температуре $80^{\circ}C$ над катализатором, содержащим металл гидрирования 8-ой группы периодической системы элементов на носителе, предпочтительно 2 - 20 % никеля или 0,05 - 2 % палладия на окиси алюминия или отожженной глине.

Существенные недостатки этого жидкофазного процесса заключаются в том, что до реактора гидрирования необходимо растворить в скруббере, в колонне или в подобной аппаратуре необходимое количество водорода в исходном сырье; для этого даже при сравнительно низком содержании соединений C_3H_4 необходимо применение очень высокого парциального давления водорода, например 30 кгс/см^2 при содержании C_3H_4 1,2 мол.%. Кроме того повышенные концентрации пропина и аллена могут перерабатываться только тогда, когда доля гидрированной фракции возвращается в реактор. Так например, при содержании C_3H_4 3,5 мол.% необходимо производить разбавление приблизительно трехкратным количеством гидрированной фракции C_3 . Высокое рабочее давление, как правило, превышающее обычно применяемое в этиленовых установках, а также необходимость возврата продукта вызывают высокие дополнительные расходы по капитальным вложениям.

Во избежание этих недостатков в "DE-OS I 643 I24 и I 668 785" для подобного процесса гидрирования в жидкой фазе предлагают производить многократную подачу водорода таким образом, чтобы жидкая углеводородная смесь в реакторе нигде не была насыщена водородом. Подача водорода производится отчасти перед реактором и кроме того не менее, чем в двух местах, но предпочтительно

более, чем в четырех других местах реактора. Применяемый катализатор содержит предпочтительно благородный металл на носителе окиси алюминия, а также незначительное количество свинца. Дозировка водорода в некоторых местах полностью не устраняет вышеприведенные недостатки жидкофазного гидрирования и кроме того требует еще значительных дополнительных затрат на аппаратуру и на оборудование КИП, что и делает процесс более чувствительным к помехам.

В "DE-As I 062 639 , I 075 106 , I 131 658 и I 518 827" описан способ селективного гидрирования пропина и аллена во фракциях C_3 , при осуществлении которого смесь жидких углеводородов в практически неподвижной водородной атмосфере проходит над неподвижным слоем катализатора в трубчатом реакторе. Катализатор содержит от 0,5 до 5,0 вес.% платины на носителе. Наилучшие результаты получаются на палладиевом катализаторе с макропористым шпинельсодержащим носителем окиси алюминия с удельной поверхностью от 20 до 100 m^2/g . Содержание шпинели должно быть не менее 20 %. В качестве шпинелеобразователя предпочтительно служит литий. Гидрирование производится при температурах от 0 до 50°C и общем давлении от 10 до 30 kg/cm^2 в зависимости от состава фракции C_3 , глубины гидрирования, активности катализатора, содержания инертного газа в водороде гидрирования и производительности.

Для фракций C_3 с содержанием C_3H_4 менее 2 вес.% в "DE-As I 062 683" приведена возможная нагрузка прибл. от 5 до 40 kg/lch .

В "DE-As I 131 653" эту величину уточняют максимально до 30 kg/lch . В случае высоких начальных концентраций C_3H_4 при применении данного способа и/или типа катализатора достигаемая производительность по опыту практики составляет менее 20 kg/lch . Это подтверждают и примеры по "DE-As I 062 693 , I 075 106 и I 131 668", в которых даже при очень низком содержании C_3H_4 порядка 1,1 вес.% приведены величины нагрузок от 14 до 16 kg/lch . Кроме того в "DE-As I 062 693" обращают внимание на необходимость возврата продукта в случае повышенных концентраций C_3H_4 .

Внутренний диаметр каталитических труб реактора составляет 30 до 70 мм, а длина - от 2000 до 12000 мм. В качестве охлаждающего средства, как правило, применяется свободная от пропина и аллена кипящая фракция C_3 . Недостатки этого способа прежде всего заключаются в том, что в случае средних начальных концентраций C_3H_4 (прибл. 3 вес.%) уже при нагрузках от 15 до 20 кг/лч разложение C_3H_4 относительно быстро падает, так что сроки службы каталитизаторов, достигаемые на существующих газоразделительных установках, сравнительно коротки, но, с другой стороны, процесс гидрирования при нагрузках, лежащих более чем на 40 % ниже предусмотренной для ступени гидрирования нормальной нагрузки, становится неселективным и по мере падения нагрузки соответственно снижается.

В DD-Ps 80 OI8 предлагается фазовый способ орошения с применением трубчатого реактора. Применяемый при этом каталитизатор содержит от 0,2 до 5 вес.% палладия, а также окиси тяжелых металлов порядка 2 - 20-кратного количества палладия; эти окиси предпочтительно в условиях процесса не восстанавливаются до металла и образуют устойчивые комплексы цианидов. В качестве присадки каталитизатор предпочтительно содержит Ni или Fe, Ag или Cu и/или Cr, Mo, Mn, Zn, Co или Ca. Носителями служат окись алюминия или двуокись кремния. Этот каталитизатор по сравнению с вышеупомянутым отличается повышенной активностью и в связи с этим также и повышенной возможной нагрузкой. Однако недостаток его заключается в том, что применяемый для этого процесса каталитизатор в условиях недогрузки, вызываемой, например, неполадками в системе охлаждения или нарушением оросительной фазы, обладает склонностью к закоксуванию. Такие рабочие режимы наблюдаются, в первую очередь, при пуске и остановке реактора или в аварийных ситуациях предвключенных узлов установки, что, как показывает опыт, не всегда можно избежать. Последствиями этого являются: помехи при работе на стадии гидрирования, снижение удельной объемной скорости подачи, преждевременная замена каталитизатора.

В "DE-CS 2 059 978" описан способ селективного гидрирования жидких фракций C_3 или C_4 с применением каталитизатора, содержа-

224 472

щего приобл. от 0,1 до 10 вес.% палладия в восстановленном виде на специальном носителе Al_2O_3 с удельной поверхностью от 40 до 100 m^2/g . Этот катализатор требует температур гидрирования до $80^\circ C$. Объемная скорость подачи его сравнительно низка. Максимальная нагрузка составляет приобл. 25 кг/лч и нормальная нагрузка в диапазоне от 5 до 13 кг/лч. Молярное отношение водорода к ацетилену колеблется между 1 до 5.

Двухстадийный способ описан в "DE-OS 2 107 568". С целью отвода основной части тепла реакции на первой стадии испаряется от 5 до 50 вес.% смеси углеводородов, так что получается смешанная фаза. После конденсации углеводородных газов, выделения несконденсировавшихся легких составных частей (водорода, метана, углеводородов C_2 и инертных газов) и повышения рабочего давления реакционная смесь на второй стадии в жидком виде пропускается через катализатор гидрирования. На этой стадии водород большей частью растворяется в углеводородной фракции. Применяемая фракция C_3 в сумме максимально может содержать до 3 вес.% пропина и аллена. При гидрировании фракций C_3 температуры на обеих стадиях лежат между -10 до $+50^\circ C$, давление от 15 до 40 баров. Максимальное повышение температуры на одной стадии не должно превышать $20^\circ C$, в нормальном случае даже $10^\circ C$. Расположенные в неподвижных слоях катализаторы предпочтительно содержат никель или палладий на носителе с удельной поверхностью от 50 до 100 m^2/g и общим объемом пор от 0,3 до 1 cm^3/g . Содержание палладия на первой стадии составляет, как правило, от 0,2 до 0,8 вес.%, а на второй стадии - от 0,05 до 0,4 вес.%. Вторая стадия может состоять из двух различных слоев катализатора, причем во втором слое катализатора содержание палладия составляет, как правило, не менее 0,05 вес.% и не более 0,1 вес.%.

Недостаток описанного в "DE-OS 2 107 508" способа заключается в том, что необходимое проведение конденсации, выделение газа и повышение давления между первой и второй стадиями требуют значительных дополнительных капиталовложений.

Из описания изобретения далее вытекает, что уже при начальных концентрациях C_3H_4 порядка 3 вес.% часть гидрированной фракции C_3 необходимо возвращать на первую стадию. Необходимость воз-

врата продукта при повышенных начальных концентрациях сильно ненасыщенных компонентов, в принципе, приводит к увеличению расходов по техническому оборудованию, а, с другой стороны, к уменьшению выхода по объему и времени. Этот недостаток приведенного и других способов имеет особое значение потому, что в интересах получения наибольшего выхода олефинов процесс пиролиза углеводородов направляется на расщепление в более жестких условиях и тем самым неизбежно приводит к все большим концентрациям алкина и алкадиена в крекинг-газе. И поэтому на всех современных установках содержание C_3H_4 во фракции C_3 составляет в среднем более 4 вес.%, а часто превышает даже 5 вес.%.

В US-PS 3489809 или эквивалентном DE-AS 1919336 описывается многостадийный способ с одной или несколькими входными стадиями и одной конечной стадией для селективного гидрирования имеющихся в сумме от 1 до 3 % соединений ацетилена и при случае диена из газовых алкеновых потоков при давлении между 0,35 до 51,7 бар как и температуре от 0 до 300° C, предпочтительно от 100 до 200° C.

Исходным веществом преимущественно являются углеводородные потоки C_2 или C_3 . Характерным для предлагаемого способа является выполнение входной стадии или входных стадий. В ней или в них применяется катализатор сотовой конструкции, содержащий в качестве непосредственного каталитически-активного вещества металл 8-ой группы, предпочтительно от 0,01 до 10 вес. % Pd, и при случае промоторы как Rh, Ru, Au, Ag, Cu или Fe, а также от 1 до 50 вес. % активированного, устойчивого относительно отжигания оксида, предпочтительно от 5 до 30 вес. % активированного Al_2O_3 , занесенного на основное тело сотовой конструкции с 25 до 2500 проходными каналами на $6,452\text{ см}^2$ поперечной поверхности. Газообразный исходный продукт проходит по установке катализаторов с объемно-пространственной скоростью от 50000 до 4000000 об'/об'.час. Линейная скорость потока в проходных каналах лежит между 0,5 до 50 м/сек, предпочтительно между 5 и 30 м/сек.

224 472

Как это выходит из описания изобретения, такая высокая скорость потока необходима для того, чтобы обеспечить достаточную селективность процесса гидрирования. С помощью входной стадии или входных стадий ацетилены и диены расщепляются в сумме на < прил. 0,5 % и в согласовании с вышеуказанными примерами предпочтительно на 0,2 до 0,3 %. Конечная стадия предложенного в US-PS 3489809 способа служит для удаления остатков соединений ацетилена или диена и имеет, как это выходит из примеров, расположенный в двух слоях катализатор, содержащий 0,001-0,5 % Pd на обычно применяемом основном веществе в виде частиц. В особом случае селективного гидрирования пропина и аллена (общая концентрация обоих компонентов 1,0 или 2,5 %), например после входной стадии, снабженной катализатором Pd-Al₂O₃ сотовой конструкции, достигается остаток C₃H₄ от 0,29 %, уменьшающийся в конечной

стадии на катализаторе с 0,015 % Pd на основном веществе в виде частиц из активированного Al₂O₃ при объемно-пространственной скорости от 14000 об'/об'.час, несмотря на температуру реакции > 200° C, только на прил. 60 ppm в сумме.

Вообще описанный в US-PS 3489809 или DE-AS 1919336 способ имеет ряд существенных недостатков. Так показывают теперь имеющие опыт с катализаторами сотовой конструкции, что они являются очень дорогими, в общем случае специальными реакторами, а также требуют больших затрат при монтаже реактора и, кроме того, занесенные на основное тело каталитически-активные составные части из-за высокой линейной скорости потока подвергаются эрозии в большем масштабе, чем обычно применяемые катализаторы. Кроме того, выходит из описания изобретения, что и при этом способе, несмотря на большие технологические затраты для осуществления способа, содержание сильно ненасыщенных соединений (ацетилены и диены) необходимо ограничить на < 3 %.

Недостатком является также, что при способе согласно US-PS 3489809, несмотря на требуемые высокие температуры реакции, которые принудительно вызывают увеличение образования олигомеров, имеется сравнительно большой остаток C_3H_4 (в примере прибл. 60 ppm).

Цель изобретения

Целью изобретения является разработка способа селективного гидрирования жидких фракций C_3 , дающая возможность осуществлять процесс селективного гидрирования богатых пропином и алленом фракций C_3 без возврата гидрогенизата, с высоким выходом по объему и времени и повышенным выходом пропилена при сравнительно незначительных расходах по техническому оборудованию и применением обычных трубчатых реакторов для оросительных фаз. Кроме того цель заключается в повышении гибкости способа в отношении нагрузки и избегания или по возможности полного исключения чувствительности к помехам известных способов оросительных фаз, возникающей неизбежно при пуске и остановке реактора или же при пониженной нагрузке.

Изложение сущности изобретения

Задача изобретения состоит в том, чтобы способ селективного гидрирования богатых пропином и алленом жидких фракций C_3 в оросительной фазе вместе с применяемыми для этого катализаторами оформить таким образом, чтобы, с одной стороны, полная эффективность катализатора и, в основном, также высокая селективность способа сохранились при высоком содержании C_3H_4 в исходной фракции C_3 и/или при временно неполностью образовавшейся или нару-

224 472

шенной оросительной фазе, а, с другой стороны, была достигнута высокая продолжительная нагрузка стадии гидрирования при эффективном разложении C_3H_4 и высокой селективности (положительном балансе по пропилену). В результате неполностью образовавшейся оросительной фазы в определенных условиях наблюдается парциальное газофазное гидрирование в катализаторном слое, что неизбежно приводит к высоким местным температурным градиентам, так как отвод тепла гидрирования в этих местах производится существенно хуже. Последствием этого является быстрое падение селективности и стабильности процесса гидрирования. Кроме того это способствует появлению побочных реакций, в частности реакций полимеризации и разложения в случае применения очень активных катализаторов, что в дальнейшем приводит к снижению активности или же к закоксовыванию катализаторов.

Поэтому задача изобретения кроме того заключается в том, чтобы найти такие катализаторы, которые с целью обеспечения высокой длительной нагрузки обладают высокой активностью, делают возможным высокую селективность способа в широком диапазоне нагрузки, не подвергаются закоксовыванию даже при высоких начальных концентрациях C_3H_4 , а также в условиях эксплуатации, при которых не всегда можно избежать нарушения оросительной фазы и которые имеют продолжительный срок службы даже и при часто проводимых пусках и остановках реактора гидрирования.

При селективном гидрировании богатой пропином и алленом жидкой фракции C_3 в оросительной фазе на палладиевом катализаторе в виде неподвижного слоя в трубчатом реакторе эти задачи в соответствии с изобретением решают применением катализаторной системы, состоящей из двух расположенных друг над другом слоев катализаторов, которые различаются по своим физическим, химическим и каталитическим свойствам. Катализатор нижнего слоя содержит от 0,5 до 5 вес.% палладия и при известных условиях до 5 вес.% серебра, меди, никеля, железа, хрома, молибдена, вольфрама, цинка и/или кадмия в виде металла или окиси на макропористом носителе, содержащем окись алюминия с удельной поверхностью не более $50 \text{ м}^2/\text{г}$, а также SiO_2 до 10 вес.%. Катализатор

верхнего слоя содержит от 0,1 до 1,0 вес.% палладия на макропористом носителе Al_2O_3 с удельной поверхностью не более $25 \text{ м}^2/\text{г}$. Более чем 50 % объема пор носителя относится к порам радиусом свыше 500 Å. По изобретению общая насыпная высота слоя катализаторной системы составляет от 2 до 6 м, причем отношение насыпной высоты нижнего катализаторного слоя к верхнему слою колеблется в диапазоне от 0,5 до 10. Отношение внутреннего диаметра катализаторной трубы к диаметру или же к высоте или длине таблетки катализатора колеблется в пределах от 4 до 30. По изобретению процесс селективного гидрирования на этой катализаторной системе проводится с фракцией C_3 , содержащей соединения C_3H_4 до 9 вес.%, при температуре от 5 до 50°C , давлении от 10 до 35 кгс/см^2 , объемной скорости подачи жидкой фракции C_3 до 40 кг/лч , а молярном отношении водорода к C_3H_4 от 1 до 10. Исходная смесь реакционного газа содержит предпочтительно 70 об.% водорода. В целесообразном исполнении способа согласно изобретению жидкая фракция C_3 поступает с требуемой температурой, достигаемой в случае необходимости при помощи предвключенного теплообменника, в реактор, заполненный катализаторной системой, соответствующей изобретению. В верхней части реактора жидкий исходный продукт равномерно распределяется по отдельным катализаторным трубам с помощью пригодной распределительной системы, например, полосы с соплами или отверстиями. Газ гидрирования вводится между распределительной системой и верхней тарелкой катализаторного пучка. Очищенная фракция C_3 собирается в нижней части реактора, откуда она подается в последовательно включенную отпарную колонну. Катализаторные трубы имеют охлаждающую рубашку, заполненную жидкой фракцией C_3 . Теплота гидрирования отводится испаряющимися углеводородами C_3 . Необходимо обеспечивать, чтобы катализатор по всей высоте наполнения был окружен охлаждающей жидкостью. Управление температурой реактора осуществляется, в основном, при помощи давления охлаждающей жидкости. Количество водорода и глубина гидрирования регулируются давлением в реакторе в зависимости от данной температуры в реакторе и соответствующего состава исходной фракции C_3 . В случае высокого содержания инертных составных частей в газе гидрогенизации является целесообразным сброс давления нижней части реактора.

Особых требований, предъявляемых к чистоте исходных продуктов, нет по сравнению с известными способами. Однако они не должны содержать контактные яды во вредном количестве. Фракция C_3 не должна содержать капельную воду и из газа гидрогенизации должны быть удалены в значительной мере CO и другие примеси путем предварительной метанизации. Соблюдение этих требований, как правило, не является проблемой.

Каталитические свойства составных частей и структура катализаторной системы приспособляются к специальным условиям переработки фракции C_3 таким образом, чтобы создать оптимальные условия реакции по возможности для общего количества катализатора.

Оказалось, что сильно промотированные катализаторы, в частности такие, которые содержат окись никеля, в случае нарушений оросительной фазы и связанной с этим парциальной парофазной реакции особенно быстро и сильно закоксовываются при гидрировании фракции C_3 . Несмотря на это, такие катализаторы выгодно могут применяться по изобретению как нижний катализаторный слой, не вызывая при этом этих отрицательных эффектов. Даже в том случае, если оросительная фаза нарушается рабочими циклами с крайне низкой нагрузкой или часто проводимыми пусками и остановками в условиях перебоев, то это не приводит к нарушению процесса гидрирования.

преимущественно

При способе по изобретению в нижнем слое/применяют катализатор, содержащий менее 2,0 предпочтительно от 0,5 до 1,2 вес.% палладия и кроме того от 0,5 до 0,5 вес.% серебра и/или меди, а также от 2,0 до 4,5 вес.% никеля, железа и/или хрома в виде металла или окиси.

Промоторы повышают как селективность, так и активность катализатора и в связи с этим также и способность нагрузки стадии гидрирования. Самый благоприятный эффект достигается тогда, когда серебро или медь, в основном, применяются в виде металла, а никель, железо и/или хром в виде окиси. Палладий и промоторы, в основном, равномерно распределены по общему объему носителя. Чистые непромотированные палладиевые катализаторы в отношении селективности, активности и способности нагрузки дают неудовлет-

ворительные результаты, хотя они по способу изобретения принципиально применимы как нижний слой катализаторной системы. Носитель применяемого по изобретению катализатора, в основном, состоит из α - Al_2O_3 , которая наряду с возможными незначительными количествами тета-, дельта- и/или каппа- Al_2O_3 содержит еще максимум до 5 вес.% SiO_2 , но, в частности, от 2,0 до 3,5 вес.% SiO_2 . SiO_2 большей частью появляется в связанной форме как муллит. Носитель, в основном, имеет удельную поверхность от 10 до 30 $\text{м}^2/\text{г}$ и объем пор от 0,25 до 0,05 $\text{см}^3/\text{г}$, причем не менее 50 % от них составляет долю пор радиусом больше 500 Å.

Содержание палладия, применяемого по изобретению в верхнем слое катализатора, предпочтительно лежит в пределах от 0,2 до 0,8 вес.%. Палладий, в основном, равномерно распределен по объему носителя. Материал носителя главным образом состоит из альфа- Al_2O_3 . Ее удельная поверхность главным образом составляет 3 до 15 $\text{м}^2/\text{г}$ и объем пор не менее 0,3 $\text{см}^3/\text{г}$, от которых не менее 67 % приходится на поры радиусом больше 500 Å и максимум 15 % на поры радиусом ниже 100 Å. Оказалось особенно выгодным, когда носитель не имеет пор радиусом ниже 100 Å и не менее 75 % общего объема пор составляют поры радиусом больше 500 Å.

Общая высота катализаторного слоя, а также соотношение насыпных высот обоих катализаторных слоев в первую очередь зависят от состава исходной фракции C_3 , эффективной активности катализаторной системы, т.е. применяемых в обоих слоях катализаторов внутреннего диаметра катализаторных труб и требуемого разложения C_3H_4 . Для исходных концентраций C_3H_4 от 4 до 8 вес.% с применением предлагаемых по изобретению катализаторов и внутренних диаметров труб от 24 до 55 мм при процессе предпочтительно отдадут общей насыпной высоте обоих катализаторных слоев от 3 до 5 м и соотношению высоты нижнего катализаторного слоя к высоте верхнего катализаторного слоя от 1,5 до 7. Особенно выгодным оказалось соотношение насыпной высоты слоев катализаторов от 2 до 5. В случае небольших диаметров труб выгодным оказалось применение большего соотношения, а при больших диаметрах - немного меньшего соотношения в пределах указанного диапазона.

224 472

По изобретению катализатор в обоих слоях может иметь одинаковую геометрическую конфигурацию и размер. Однако как в отношении производительности процесса, так и в отношении обращения с применяемой катализаторной системой считается более выгодным применять в верхнем слое катализатор, имеющий гранулы немного большего размера, чем катализаторные гранулы нижнего слоя. Различия по размерам и форме катализаторов обоих слоев должны быть настолько большими, чтобы можно было разделить их с помощью сит. Таким образом, оба катализаторных слоя легко можно отделить друг от друга, в частности, при выгрузке катализатора. Кроме того это оказывается пригодным при восстановлении выгруженных катализаторов, а также при загрузке восстановленной катализаторной системы. Геометрическая конфигурация катализаторов может быть разнообразной, например, в виде таблеток, шариков и/или цилиндров. Размер формованного катализатора рассчитан по изобретению так, чтобы соотношение внутреннего диаметра катализаторной трубы к их диаметру или же к их высоте или длине колебалось от 10 до 25 в нижнем слое, а от 5 до 13 в верхнем слое катализаторов.

Способ по изобретению осуществляется предпочтительно в следующих условиях. Жидкая фракция C_3 с температурой от 5 до 20°C, в частности от 5 до 15°C, подается на катализаторный слой, а выводится из реактора в гидроочищенном виде с температурой от 15 до 40°C, в частности от 20 до 35°C. Нагрузка на катализатор жидкой фракции C_3 , богатой C_3H_4 , составляет предпочтительно от 5 до 30, в частности от 5 до 25 кг/лч, причем в случае незначительного содержания пропина и аллена в неочищенной фракции C_3 ($C_3H_4 \geq 3,5$ вес.%) предпочитаемый диапазон нагрузки на катализатор даже превышает 30 кг/лч.

Необходимое количество водорода в первую очередь определяется подвергаемым гидрированию количеством C_3H_4 , а поэтому целесообразно выражается молярным соотношением водорода к C_3H_4 . При проведении способа это соотношение предпочтительно составляет от 1,2 до 2,0. В целях получения высокого выхода пропилена с применением свежего катализатора или процесса гидрирования в желательных мягких условиях это соотношение выбирается по воз-

возрастающим молярным соотношением водорода к C_3H_4 увеличивается глубина гидрирования, т.е. уменьшается остаточное содержание пропина и аллена, а в определенной мере также и выход пропилена. Тем не менее и при остаточных концентрациях $C_3H_4 \leq 10$ ppm^x или молярных соотношениях водорода к C_3H_4 выше 2,0 в условиях способа по изобретению значительное количество компонентов C_3H_4 , содержащихся в неочищенной фракции C_3 , селективно превращается в пропилен. Так например, при молярном соотношении водорода к C_3H_4 получено было еще в среднем 50 % от теоретически возможного выхода пропилена. Кроме того оптимальное молярное соотношение водорода к C_3H_4 зависит также от срока службы каталитической системы и в связи с этим немного увеличивается. При весьма низких молярных соотношениях, прежде всего ниже 1,2, прогрессивно увеличивается объем образования полимеров в связи с понижающимся избытком водорода. Молярные соотношения водорода к C_3H_4 около или ниже 1,0 в течение продолжительного времени эксплуатации оказывают неблагоприятное воздействие на производительность процесса и, как правило, снижают срок службы катализатора.

По способу по изобретению преимущественно используют газ гидрирования с содержанием водорода не менее 85 об.%. В этих условиях реактор гидрирования, в основном, может работать без дросселирования остаточного газа в нижней части реактора. В принципе применимы и смеси газа гидрирования с содержанием водорода ниже 75 об.%. Однако при высоких содержаниях C_3H_4 и возрастающем количестве инертного газа наблюдается неблагоприятное влияние на условия давления и потока внутри реактора и в связи с этим, в частности, на способность его возможной нагрузки.

Благодаря способу по изобретению можно перерабатывать фракции C_3 с начальной концентрацией C_3H_4 от 8 вес.% и выше, не разбавляя исходный продукт возвратом гидрированной фракции C_3 . И при сравнительно низком содержании C_3H_4 в неочищенной фракции C_3 способ работает с высокой эффективностью, селективностью и стабильностью. Но преимущества его по сравнению с известными способами так четко не сказываются на результатах работы, как в случае применения повышенных и высоких начальных концентраций C_3H_4 ($C_3H_4 > \text{прибл. } 3,5 \text{ вес.}\%$). С помощью способа по

^x / ppm = частиц на миллион

224 472

изобретению пропилен и аллен могут быть удалены без особых затруднений до общей доли в сумме ≤ 10 ppm. В случае, если способ по изобретению включен в систему газоразделительной установки и за ступенью гидрирования следует, как правило, ступень разделения пропилена и пропана путем перегонки, то в нормальном случае достаточно проводить удаление каждого из обоих компонентов C_3H_4 до концентрации ≤ 100 ppm. Такой режим работы положительно сказывается на балансе пропилена. Дальнейшее существенное преимущество способа по изобретению заключается в том, что в зависимости от глубины гидрирования в среднем достигают от 50 до 80 % теоретически возможного выхода пропилена. В пересчете на неочищенную фракцию C_3 это приводит к дополнительному выходу пропилена.

Способ по изобретению обеспечивает даже и при высокой начальной концентрации C_3H_4 /повышенные выходы по объему и времени по сравнению с известными способами. Связанное с этим значительное повышение производительности достигается возможностью высокой продолжительной нагрузки на катализаторную систему, с одной стороны, и довольно длительным сроком службы катализатора, с другой стороны. Более продолжительный срок службы достигается и в таких случаях, если многократными пусками и остановками реактора или же циклами работы с минимальной нагрузкой временно созданы очень неблагоприятные условия. Благодаря высокой селективности и довольно широкому диапазону нагрузки по способу, а именно на всю катализаторную систему получают очень хорошая гибкость и стабильность стадии гидрирования. Выгодным оказывается также простота технологического оформления способа изобретения. Несмотря на предусмотренную в принципе двухстадийность способа необходимо для реализации способа только один реактор. Так как сверх того отпадают возврат продукта, промежуточное охлаждение, многократная подача исходных продуктов и перераспределение реакционной смеси между обоими катализаторными слоями, то способ можно реализовать в известных реакторах оросительных фаз без дополнительного оборудования. При вновь строящихся установках это приводит к значительной экономии в расходах.

Способ по изобретению иллюстрируется ниже примерами:

Пример I

Приведенные в таблице I катализаторы с охарактеризованными физическими и химическими свойствами были подвергнуты испытаниям на закоксовывание в стеклянной аппаратуре при различных температурах. При этом над ними пропускали водород в течение I часа при комнатной температуре, затем подогревали горячим потоком водорода и технической неочищенной фракции C_3 в течение около 90 мин. и подвергали отработке в течение 30 мин. при соответствующей температуре испытания. После этого определяли содержание углерода в образце катализатора.

Таблица I: Физические и химические показатели катализаторов

Катализатор		A	Б	В	Г
Pd	в вес. %	0,63	1,09	0,88	0,94
Ag	"	-	-	0,083	0,098
NiO	"	-	-	4,06	0,51
Fe ₂ O ₃	"	0,026	0,029	0,063	0,022
SiO ₂	"	-	-	2,71	-
Удельная поверхность в м ² /г		7,2	7,1	17,0	6,6
Объем пор в см ³ /г		0,44	0,41	0,39	0,37
в том числе в % на:					
r < 100 Å		0	0	0	0
r 100-500 Å		2,3	2,5	7,7	2,7
r > 500 Å		97,7	97,5	92,3	97,3
Рентгеновская структура		альфа-Al ₂ O ₃	альфа-Al ₂ O ₃	альфа-Al ₂ O ₃	альфа-Al ₂ O ₃
Вид		таблетки	таблетки	сферический	таблетки
Размеры		4,7x4,7	4,5x4,6	2,0x4,0	4,5x4,6

224 472

В качестве реактора служила труба с рубашкой, система подогрева которой позволяет точное регулирование температуры.

Испытания закоксовывания проводились в следующих условиях:

Состав фракции C_3 :

Пропан	3,45 вес. %
Пропилен	91,88 вес. %
Аллен	2,03 вес. %
Пропин	2,59 вес. %
Остаточные углеводороды C_2 и C_4	

Молярное соотношение H_2 к C_3H_4 4 : 1

Объем катализатора: 25 мл

Нагрузка на катализатор по фракции C_3 : 400 об./об. час

Давление: нормальное

Температура испытания: 300 - 550°C

Температуру испытания с каждым катализатором увеличивали от испытания к испытанию по 10 или 50°C. Результаты испытаний по закоксовыванию представлены в таблице 2. Ниже температуры 300°C ни на одном из катализаторов не наблюдали заметных отложений углерода. У катализаторов типов В и Г наблюдается сильное отложение кокса уже при температуре 365°C, а выше этой температуры вход фракции C_3 в реактор почти полностью забивается коксовидными продуктами, так что испытания при более высоких температурах становятся нецелесообразными.

Таблица 2: Результаты испытаний по закоксовыванию

Температура, в °С	Содержание углерода на катализаторе, в вес. %			
	А	Б	В	Г
300			0,17	
340	0,19		0,68	0,28
345		0,23		
350	0,18		1,68	
360	0,12	0,21	5,45	0,88
365	0,13		8,90	5,88
430			27,45	

На катализаторе А было проверено, не происходит ли закоксовывание катализаторов за счет каталитических или же термических реакций. С этой целью в рамках вышеупомянутых испытаний неоднократно были применены температуры в интервале от 500 до 550°С, но при этом на катализаторе А не было обнаружено никаких отложений кокса.

Пример 2

Из катализаторов, приведенных с показателями в таблице I, в качестве катализаторной системы были использованы катализатор В в нижнем слое и катализатор А в верхнем слое, помещенные вместе в реакторную трубу внутренним диаметром 51 мм. Труба снизу вверх заполнена следующим образом: на выходе трубы установлена ситовая тарелка, прикрепленная пружинящим кольцом, на которой помещается тонкий слой фарфоровых шариков, за ним следует катализаторная система, а верхним затвором служит также слой фарфоровых шариков. Общая насыпная высота катализаторной системы составляет 3355 мм, соотношение нижнего катализаторного слоя к верхнему - 3,6. Диаметр применяемых фарфоровых шариков около 10 мм.

224 472

Через головную часть реактора сверху в реакционную трубу впрыскивают техническую жидкую неочищенную фракцию C_3 , имеющую температуру около $10^{\circ}C$, и одновременно подают необходимое количество газа гидрирования. Жидкая углеводородная смесь в водородсодержащей атмосфере протекает через катализаторную систему, причем происходит гидрирование. Количество водорода регулируется предпочтительно давлением в реакторе, которое в зависимости от данных рабочих условий колеблется от 14,8 до 16,0 кгс/см². Гидрогенизат фракции C_3 выводится из нижней части реактора, не содержащей катализатор. Кроме того, имеется возможность отвода остаточного газа из газового пространства низа реактора. Отвод тепла гидрирования производится при помощи охлаждающей системы с испаряющейся фракцией C_3 .

Исходные и конечные продукты определяются с помощью известных газохроматографических методов с применением детекторов теплопроводности. Для определения пропина и аллена в области измерения частей на миллион (ppm) кроме того применяется прибор, оснащенный пламенно-ионизационным детектором. Состав исходной технической неочищенной фракции C_3 колеблется в следующих пределах:

Пропин	от 0,74 до 6,08 вес. %
Аллен	от 0,64 до 5,38 вес. %
C_3H_4 в сумме макс.	9,2 вес. %
Пропилен	от 78,46 до 95,96 вес. %
Пропан	от 2,39 до 6,21 вес. %

Гидрированный газ перед применением подвергают метанизации. Он содержит от 91 до 92 об. % водорода, метана и незначительное количество азота. Содержание CO составляет < 4 ppm.

Характерные рабочие параметры и результаты проведенного в таких условиях процесса гидрирования представлены в таблице 3. Остаточное содержание C_3H_4 в катализате во всех случаях < 10 ppm, т.е. степень превращения > 99 %.

Таблица 3: Характерные рабочие параметры и результаты, полученные благодаря применению катализаторной системы по изобретению

1. Нагрузка, в кг/лч
2. Температура в реакторе, в °C
3. Молярное соотношение H_2 к C_3H_4
4. Начальная концентрация C_3H_8 , в вес. %
5. Начальная концентрация C_3H_4 , в сумме в вес. %
6. Конечная концентрация C_3H_8 , в вес. %
7. Выход C_3H_6 , в % от теоретически возможного выхода

1	2	3	4	5	6	7
9,57	35	1,81	3,37	4,34	6,82	26,99
10,87	35	1,39	3,14	5,59	5,12	67,43
13,04	23	1,33	3,36	8,73	5,96	72,24
14,13	35	1,31	3,69	4,99	4,71	74,41
16,96	35	1,44	4,66	1,81	5,42	61,04
17,61	34	1,30	3,38	6,10	5,01	75,35
19,13	28	1,22	4,32	9,13	5,87	84,29
19,57	35,5	1,22	3,81	5,03	4,72	83,27
19,57	32	1,30	4,07	2,74	4,80	75,25
19,57	31	1,52	3,29	7,54	7,00	54,13
21,08	29	1,13	3,56	5,24	4,42	84,06
21,74	28	1,28	3,58	4,67	4,83	74,86

Пример 3

Применяемую в случае примера 2 катализаторную систему подвергают длительному испытанию на установке, описанной также в примере 2. Аналитический контроль осуществляется при помощи газохроматографов, оснащенных детекторами теплопроводности. Благодаря тому, что разложение C_3H_4 на этой катализаторной системе очень высоко и стабильно, как это, между прочим, подтверждается результатами, приведенными в примере 2, анализ микропримесей C_3H_4

проводится путем проб на выбор в больших интервалах, чтобы расходы на проведение анализа уложились в приемлемые пределы. Применяемые исходные продукты по своему составу соответствуют приведенным в примере 2. Во время проведения длительного испытания рабочие параметры варьировали в следующих пределах:

Общее давление	от 14,8 до 16,0 кгс/см ²
Нагрузка (жидкая фракция C ₃ , длительная эксплуатация)	от 10 до 22 кг /лч
Температура реактора	от 25 до 36 °C
Молярное соотношение H ₂ /C ₃ H ₄	от 1,0 до 2,0

В особенности во время освоения процесса нагрузка на катализатор фракции C₃ составляет ниже 10 кг/лч. Перед пуском реактора его продувают водородом в течение не менее 10 мин., а затем начинают подавать фракцию C₃. Количество фракции C₃ и водорода постепенно повышают до предусмотренной величины. При остановке реактора подачу фракции C₃ прекращают, отводят из реактора еще получаемые жидкие продукты и кратковременно проводят продувку водородом.

Для проверки стабильности и производительности катализаторной системы и способа реактор пускали и останавливали всего 22 раза отчасти в намеренно жестких условиях, например, при крайне низкой нагрузке в течение сравнительно длительных циклов работы или при неконтролируемой подаче фракции C₃ во время процесса остановки или непосредственно после нее, и целеустремленно создали аварийные ситуации, которые типичны для процесса оросительных фаз. Результаты приведены в сводной таблице 4.

Таблица 4: Результаты длительного испытания на катализаторной системе по изобретению

1. Время эксплуатации, в ч
2. Количество остановок
3. Нагрузка, в кг/лч
4. Начальная концентрация, в вес.% C_3H_8
5. Начальная концентрация, в сумме в вес.% C_3H_4
6. Конечная концентрация C_3H_8 , в вес.%
7. Выход C_3H_6 , в % от теоретически возможного выхода

1	2	3	4	5	6	7
200	3	17,39	3,44	4,87	5,21	66,50
1500	7	19,56	3,82	3,24	4,66	75,76
2500	8	19,56	3,50	4,45	4,72	73,59
3600	13	19,56	3,66	4,74	5,22	69,26
4500	17	19,71	3,38	5,40	5,22	66,24
5300	22	18,19	4,03	5,20	5,74	68,68
5500	22	17,99	3,72	4,63	5,12	72,27

Несмотря на то, что испытания проводились в частично очень жестких условиях, результаты показывают отсутствие отрицательного влияния их на отличные каталитические свойства катализаторной системы, а также не происходит снижения высокой эффективности способа или повышения давления катализаторной системы и в связи с этим снижения способности нагрузки. Остаточные содержания пропина и аллена лежат ниже предела обнаруживаемой концентрации, которую можно обнаруживать анализаторами, применяемыми с целью постоянного контроля, т.е. ниже 100 частей на миллион (ppm) и, как правило, даже ниже 10 ppm, о чем свидетельствуют и анализы следов, проводимые время от времени.

По истечении эффективного времени эксплуатации 6500 часов испытание прекратили, не наблюдая за это время отложения кокса на

224 472

катализаторном слое или снижения высокой активности, селективности и стабильности катализаторной системы или процесса.

Пример 4: Сравнительные примеры

В реакторную систему, описанную в примере 2, загружают только катализатор В, характеристика которого дана в таблице I. Насыпная высота слоя катализатора составляет 3350 ± 50 мм. Работа реактора проводится в условиях, описанных в примерах 2 и 3.

Сравнительное испытание I

Применяемый катализатор В загружается, выгружается и работает так, как описано в примере 2. Полученные результаты приведены в таблице 5. Они показывают, что выход пропилена значительно меньше и что для обеспечения разложения фракции C_3H_4 до < 10 ppm необходимо прибегать к более высокому молярному отношению H_2/C_3H_4 , чем в примерах 2 и 3. Для того, чтобы в рамках существующего на данной установке давления можно было подавать в реактор потребное количество водорода, необходимо выводить значительное количество остаточного газа из нижней части реактора уже после кратковременной эксплуатации при нагрузке выше 15 кг/лч. После прибл. 100 рабочих часов и двукратных пусков и остановок реактора пропилен и аллен разлагаются в пониженной степени (степень разложения $C_3H_4 \leq 80\%$), несмотря на повышенное количество подаваемого водорода, а с возрастающей продолжительностью эксплуатации результат продолжает ухудшаться. С понижением степени расщепления ухудшается также и селективность, так что в среднем, в конечном счете, наблюдаются даже потери пропилена. По истечении 673 эффективных рабочих часов испытание прекратили путем выгрузки катализатора из-за плохих результатов и резко повышенной разности давлений. На выгруженном катализаторе прежде всего в верхней части катализаторного слоя были обнаружены сильные отложения кокса. В этой зоне катализат содержал от 10 до 25 % углерода.

Таблица 5:

1. Время эксплуатации, в ч
2. Количество остановок во время проведения испытания
3. Нагрузка, в кг/лч
4. Молярное соотношение H_2/C_3H_4
5. Содержание C_3H_8 , на входе, в вес. %
6. Содержание C_3H_8 , на выходе, в вес. %
7. Содержание C_3H_4 , на входе, в вес. %
8. Содержание C_3H_4 , на выходе, в вес. %
9. Выход C_3H_6 , в % от теоретически возможного выхода

I	2	3	4	5	6	7	8	9
67	I	11,74	1,97	3,28	9,27	6,33	< 0,02	12,90
92	I	17,39	1,73	3,12	7,21	5,63	< 0,001	35,05
133	3	15,22	2,25	3,54	8,03	4,67	1,06 -	14,2
409	4	12,17	2,16	3,02	6,65	4,26	1,22 -	5,64
608	5	13,26	2,77	3,52	8,79	4,40	1,45 -	63,57

Сравнительное испытание II

После выгрузки катализатора и очистки реактора испытание I повторяется с новым катализатором. Уже при первом обычном пуске в эксплуатацию наблюдалось закоксовывание катализаторного слоя. Результаты были плохими как в отношении активности и возможной производительности по C_3 , так и в отношении селективности процесса гидрирования. После 97 эффективных рабочих часов необходимо было прекратить испытание, потому что разность давлений в катализаторных слоях повышалась в такой мере, что на последующей стадии подачи газа уже не было возможно пропускать необходимое количество водорода. Для разгрузки реактора пришлось пользоваться механическими вспомогательными средствами. Состояние выгруженного катализатора, по существу, соответствовало состоянию катализатора, применяемого в испытании I после эксплуатации в течение 673 часов и шестикратных пусков и остановок.

224 472

Таблица 6: Обозначение показателей см. табл. 5

I	2	3	4	5	6	7	8	9
7	-	15,87	2,74	3,71	12,23	4,87	< 0,001	- 60,33
87	-	14,57	2,39	3,93	11,10	5,17	< 0,001	- 28,08

Сравнительное испытание III

Загрузка реактора катализатором В производилась таким же образом, как при испытаниях I и II. Эксплуатация реактора с самого начала уже проводилась в мягких условиях как при пусках и остановках, так и при длительной эксплуатации его, исключая при этом все факторы влияния, способствующие нарушению оросительной фазы или неконтролируемым реакциям гидрирования, что неизбежно приводит к образованию мест перегрева и отложения кокса. Нагрузка на катализатор при этом составила не менее 12 кг/лч; во избежание последней неконтролируемой подачи фракции C_3 при остановках трубопровод для подачи фракции C_3 немедленно опорожняли и даже при относительно кратковременных остановках проводили продувку реактора бескислородным азотом, тщательно удалив жидкие продукты.

Полученные результаты приведены в таблице 7. Эти данные подтверждают результат испытания I в том, что для разложения фракции C_3H_4 до < 10 ppm нужно повышенное молярное соотношение H_2/C_3H_4 , с одной стороны, а селективность процесса гидрирования значительно ниже, чем в случае примеров 2 и 3, с другой стороны. Несмотря на тщательное проведение испытания разложение фракции C_3H_4 начало снижаться по истечении прибл. 700 часов и продолжалось в ходе эксплуатации. После 3663 часов эффективной эксплуатации испытание прекратилось. Степень разложения фракции C_3H_4 при этом снизилась от $> 99\%$ в начале испытания до приблизительно 85 % при низкой нагрузке и до прибл. 60 % при нормальной нагрузке в конце испытания.

Таблица 7: Обозначение показателей см. табл. 5

I	2	3	4	5	6	7	8	9
I0	-	9,57	1,89	3,33	8,78	6,26	< 0,001	20,03
228	-	16,09	1,80	3,20	7,72	5,83	< 0,001	28,94
463	I	18,48	2,29	3,39	9,91	5,06	< 0,001	- 18,11
814	4	15,22	1,98	3,48	7,71	4,54	0,15	11,75
I391	8	16,96	1,73	3,66	5,70	3,50	0,09	45,18
I563	II	13,26	1,92	3,58	9,26	3,37	0,15	17,59
I703	II	13,04	2,20	3,10	8,81	4,85	0,056	- 9,32
I784	I4	13,48	1,89	3,49	6,65	3,91	0,29	19,96
I908	I4	16,30	1,40	3,10	4,69	4,89	0,51	66,63
2028	I4	14,35	1,37	3,10	4,77	5,77	0,68	69,85
2124	I4	13,26	1,46	3,11	5,01	4,87	0,42	60,77
2525	I8	15,22	1,66	3,13	6,13	5,30	0,54	41,98
3189	24	10,65	1,95	2,93	6,29	4,29	0,68	14,48
3341	24	16,09	1,94	4,64	6,90	4,23	1,76	15,57
3663	25	11,74	1,65	3,31	5,98	4,80	0,51	42,82

LEZY A OBJEVY		12. VII 82	DOŠLO	036051
CAS				
OSOB./POSTA				
REF	VYŘIZ			

Формула изобретения

1. Способ селективного гидрирования жидких фракций C_3 в оросительной фазе на палладиевом катализаторе на носителе, содержащем, в случае необходимости, Ag, Cu, Ni, Fe, Cr, Mo, W, Zn и/или Ca в виде металла или окисла в качестве промотора и помещенном в виде неподвижного слоя в трубчатом реакторе, отличающийся тем, что применяют катализаторную систему, состоящую из двух расположенных друг над другом катализаторных слоев, которая имеет в нижнем слое катализатор, содержащий Pd в количестве от 0,5 до 5 вес.% и, при известных условиях, до 5 вес.% одного или нескольких промоторов, на макропористом содержащем окись алюминия носителе с удельной поверхностью не более $50 \text{ м}^2/\text{г}$ и содержанием SiO_2 до 10 вес.%, и в верхнем слое – катализатор, содержащий Pd от 0,1 до 1,0 вес.% на макропористом носителе Al_2O_3 с удельной поверхностью максимально до $25 \text{ м}^2/\text{г}$, у которого более чем 50 % объема пор приходится на поры с радиусом выше 500 Å, причем общая насыпная высота катализатора составляет от 2 до 6 м, а соотношение насыпной высоты нижнего катализаторного слоя к насыпной высоте верхнего колеблется в диапазоне от 0,5 до 10, и причем соотношение внутреннего диаметра катализаторной трубы к диаметру или к высоте, или к длине гранулы катализатора колеблется в пределах от 4 до 30, исходная фракция C_3 в сумме содержит до 9 вес.% пропина и аллена и реакцию гидрирования в реакторе без возвращения гидрированной фракции C_3 проводят при температурах от 5 до 50°C , давлении от 10 до 35 кгс/см^2 , нагрузке на всю катализаторную систему жидкой фракции C_3 до 40 кг/лч при молярных соотношениях от 1 до 10 водорода к сумме соединений C_3H_4 и применяемая для гидрирования водородная смесь содержит не менее 70 об.% водорода.

2. Способ по пункту 1, отличающийся тем, что катализатор нижнего слоя предпочтительно содержит менее 2,0, а в частности, от 0,6 до 1,2 вес.% Pd, от 0,06 до 0,15 вес.% Ag и/или Cu как и от 2,0 до 4,5 вес.% Ni, Fe и/или Cr в виде металла или окиси, распределенных, в основном, равномерно по общему объе-

му катализаторов, а носитель, состоящий преимущественно из α - Al_2O_3 с возможными долями тета-, дельта- и/или каппа- Al_2O_3 и до 5 вес.% SiO_2 , имеет удельную поверхность предпочтительно от 10 до 30 $\text{м}^2/\text{г}$ и объем пор от 0,25 до 0,5 $\text{см}^3/\text{г}$, и что не менее 50 % от общего объема пор приходится на макропоры $> 500 \text{ \AA}$.

3. Способ по пунктам 1 и 2, отличающийся тем, что серебро и/или медь, добавляемые в качестве промоторов, находятся предпочтительно в виде металла, а остальные - в виде окиси.
4. Способ по пунктам 1 - 3, отличающийся тем, что катализатор верхнего слоя содержит от 0,2 до 0,8 вес.% Pd , распределенного, в основном, равномерно по общему объему носителя, состоящего главным образом из α - Al_2O_3 с удельной поверхностью предпочтительно от 3 до 15 $\text{м}^2/\text{г}$ и объемом пор не менее 0,3 $\text{см}^3/\text{г}$, и что из общего объема пор^x приходится на поры с радиусами $> 500 \text{ \AA}$, а максимально 15 % приходится на долю с радиусами $< 100 \text{ \AA}$.
5. Способ по пунктам 1 - 4, отличающийся тем, что катализатор верхнего слоя, в основном, не обладает порами с радиусами ниже 100 $\text{ \AA}$ и что не менее 75 % объема его пор приходится на поры выше 500 $\text{ \AA}$.
6. Способ по пунктам 1 - 5, отличающийся тем, что общая насыпная высота обоих катализаторных слоев составляет от 3 до 5 м, а соотношение высоты нижнего катализаторного слоя к высоте верхнего катализаторного слоя колеблется в диапазоне от 1,5 до 7.
7. Способ по пунктам 1 - 6, отличающийся тем, что соотношение внутреннего диаметра катализаторной трубы к диаметру или к высоте, или длине гранулы катализатора нижнего слоя предпочтительно колеблется в диапазоне от 10 до 25, а верхнего слоя - от 5 до 13.

^x/ не менее 67 %

8. Способ по пунктам I - 7, отличающийся тем, что жидкую неочищенную фракцию C_3 , содержащую предпочтительно от 3,5 до 7 вес.% соединений C_3H_4 , подают на катализаторную систему с температурой предпочтительно от 5 до 20°C и выводят из реактора с температурой предпочтительно от 15 до 40°C, нагрузка на катализатор жидкой фракции C_3 составляет предпочтительно от 5 до 30 кг/об'.час, в частности, от 5 до 25 кг/об'.час, выбирают молярное соотношение водорода к соединениям C_3H_4 предпочтительно от 1,2 до 2 и газовая смесь, применяемая для гидрирования, содержит предпочтительно не менее 85 % водорода.

Аннотация

LEZY A OBJEVY		12. VII 82	DOŠLO	036051	CJ.
ČAS					
OSOBY POSTA					
REF	VYRIZ				
				224 472	

В соответствии с изобретением пропины и аллен из фракций C_3 с высоким содержанием C_3H_4 гидрируют прямо в потоке на специальной катализаторной системе с высокой селективностью и высоким выходом по объему и времени и повышают стабильность процесса гидрирования. Применяют катализаторную систему, состоящую из двух расположенных друг над другом в трубчатом реакторе слоев разных палладиевых катализаторов на носителе.

Нижний катализатор содержит промоторы до 5 вес. % и палладия в количестве от 0,05 до 5 вес. % на носителе Al_2O_3 ; удельная поверхность его максимально $50 \text{ м}^2/\text{г}$. Верхний катализатор содержит 0,1 - 1 вес. % палладия на носителе Al_2O_3 ; удельная поверхность его максимально $25 \text{ м}^2/\text{г}$. Распределение пор: > 50 % объема пор имеет радиус > 500 Å. Соотношение насыпных высот нижнего катализаторного слоя к верхнему катализаторному слою от 0,5 до 10.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

224 472

1. Způsob hydrogenace kapalných frakcí C_3 ve zkrápěné fázi na paladiovém katalyzátoru na nosiči, přičemž katalyzátor obsahuje v případě potřeby Ag, Cu, Ni, Fe, Cr, Mo, W, Zn a/nebo Cd ve formě kovu nebo kysličníku jako promotoru, umístěném ve formě nepohyblivé vrstvy v trubkovém reaktoru, vyznačující se tím, že se používá systém katalyzátorů, sestávající se ze dvou nad sebou umístěných vrstev katalyzátorů, který má ve spodní vrstvě katalyzátor obsahující Pd v množství od 0,5 do 5 hmotnostních % a za známých podmínek až 5 hmotnostních % jednoho nebo několika promotorů, na makroporézním nosiči obsahující, kysličník hlinitý s měrným povrchem ne větším než $50 \text{ m}^2/\text{g}$ a obsahujícím až 10 hmotnostních % kysličníku křemičitého a v horní vrstvě katalyzátor, obsahující Pd od 0,1 do 1,0 hmotnostních % na makroporézním nosiči Al_2O_3 s měrným povrchem maximálně $25 \text{ m}^2/\text{g}$, u kterého více než 50 % objemu pórů připadá na póry s poloměrem větším než 50,0 nm, přičemž celková násypná výška katalyzátoru činí od 2 do 6 metrů a poměr násypné výšky spodní vrstvy katalyzátoru k násypné výšce vrchní vrstvy se pohybuje v rozmezí od 0,5 do 10, a poměr vnitřního průměru katalyzátorové trubky k průměru, nebo k výšce, nebo k délce vrstvy katalyzátoru se pohybuje v rozmezí od 4 do 30, výchozí frakce C_3 celkem obsahuje až 9 hmotnostních % propinu a allenu, a reakce hydrogenace se provádí v reaktoru bez vracení hydrogenované frakce C_3 při teplotách od 5 do 50°C , tlaku od 1,0 do 3,5 MPa, zatížení celého katalytického systému kapalnou frakcí C_3 až 40 kg/l.h při molárních poměrech vodíku k celkovému obsahu sloučenin C_3H_4 1 k 10 a vodík obsahující směs používaná pro hydrogenaci obsahuje minimálně 70 objemových % vodíku.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že katalyzátor spodní vrstvy výhodně obsahuje méně než 2,0, zejména od 0,6 do 1,2 hmotnostních % Pd, od 0,06 do 0,15 hmotnostních % Ag a/nebo Cu jakož i od 2,0 do 4,5 hmotnostních % Ni, Fe a/nebo Cr ve formě kovu nebo oxidu, rozdělených v podstatě rovnoměrně po celém objemu katalyzátorů a nosič, obsahující výhodně α - Al_2O_3 s možnými podíly theta-, delta- a/nebo kapa- Al_2O_3 a až 5 hmotnostních % SiO_2 , má měrný povrch výhodně od 10 do 30 m^2/g a objem pórů od 0,25 do 0,5 cm^3/g a že nejméně 50 % celkového objemu pórů připadá na makropóry $> 50,0$ nm.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že stříbro a/nebo měď, přidávané jako promotory, jsou výhodně ve formě kovu a ostatní ve formě kysličníku.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že katalyzátor vrchní vrstvy obsahuje 0,2 až 0,8 hmotnostních % Pd, rozmístěného v podstatě rovnoměrně po celém objemu nosiče, tvořeného hlavně α - Al_2O_3 s měrným povrchem přednostně od 3 do 15 m^2/g a objemem pórů nejméně 0,3 cm^3/g , a že z celkového objemu pórů nejméně 67 % připadá na póry s poloměry $> 50,0$ nm a maximálně 15 % připadá na podíl s poloměry $< 10,0$ nm.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že katalyzátor vrchní vrstvy v podstatě neobsahuje póry s poloměry pod 10,0 nm a že nejméně 75 % objemu jeho pórů připadá na póry nad 50,0 nm.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že celková násypná vrstva obou katalyzátorových vrstev činí 3 až 5 m a poměr výšky spodní katalyzátorové vrstvy k výšce vrchní katalyzátorové vrstvy se pohybuje v rozmezí od 1,5 do 7.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že poměr vnitřního průměru katalyzátorové trubky k průměru nebo k výšce

nebo délce spodní katalyzátorové vrstvy se výhodně pohybuje od 5 do 13.

8. Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačující se tím, že se kapalná nerafinovaná frakce C_3 , obsahující výhodně od 3,5 do 7 hmotnostních % sloučenin C_3H_4 , přivádí do katalytického systému s teplotou výhodně od 5 do 20 °C a z reaktoru se odvádí s teplotou výhodně 15 až 40 °C, zatížení katalyzátoru kapalnou frakcí C_3 je výhodně od 5 do 30 kg/obj.h, zejména 5 až 25 kg/obj.h, molární poměr vodíku ke sloučeninám C_3H_4 se volí výhodně od 1,2 do 2 a směs plynů používaná pro hydrogenaci obsahuje výhodně nejméně 85 % vodíku.

Uznáno vynálezem na základě výsledků expertizy, provedené Úřadem pro vynálezectví a patentnictví, Berlín, DD