



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 531 624** (13) **C1**

(51) МПК
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 21/12 (2006.01)
B01J 21/14 (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
C07C 5/08 (2006.01)
C07C 5/09 (2006.01)
C07B 35/02 (2006.01)
C10G 45/06 (2006.01)
C10G 45/36 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013135035/04, 25.07.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.07.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.07.2013

(45) Опубликовано: 27.10.2014 Бюл. № 30

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2333796 C2, 20.09.2008 . US 2004/0007498 A1, 15.01.2004 . RO 103511 A, 25.01.1992 . RU 2235587 C2, 10.09.2004 . SU 1447396 A1, 30.12.1988 . US 3751508 A, 07.08.1973. RU 2011131329 A, 10.02.2013

Адрес для переписки:

453110, Республика Башкортостан, г.
Стерлитамак, ул. Техническая, 14, ОАО "Синтез-Каучук", технический отдел, Казаковой Л.М.

(72) Автор(ы):

Касьянова Лилия Зайнулловна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество "Синтез-Каучук" (RU)

(54) НИКЕЛЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ГИДРИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И СЕРООЧИСТКИ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к селективным гетерогенным никелевым катализаторам гидрирования ненасыщенных углеводородов и сероочистки, к их способам получения и применения. Описан селективный гетерогенный катализатор, содержащий никель, нанесенный на носитель, представляющий собой либо диатомитовый порошок, имеющий следующие физические свойства: площадь поверхности по БЭТ от 20 до 50 м²/г, размер частиц менее 10 мкм - не более 15 мас.%, более 71 мкм - не более 40 мас.%, 10-71 мкм - остальное, либо таурит сланцевый дезинтеграционный, имеющий следующие физические свойства: площадь поверхности по БЭТ от 12 до 16 м²/г, размер частиц менее 10 мкм - не более 40 мас.%, либо их смесь в соотношении 50:50. Катализатор имеет следующий состав, мас.%: никель 52,0-54,0, оксид

алюминия 2,5-3,8, оксид железа 1,3-1,7, оксид натрия 0,5-1,5, оксид кальция 0,1-0,6, оксид магния 0,25-0,8, сульфидная сера 0,1-0,5, диоксид кремния остальное. Также описан способ получения вышеуказанного катализатора путем смешения носителя с 5-6%-ным водным раствором сульфата никеля, добавления в полученную суспензию 25-27%-ного раствора кальцинированной соды либо до мольного соотношения кальцинированная сода : сульфат никеля, равного 1,6-1,7:1,0, при рН среды 9,0, либо в два этапа: на первом этапе до мольного соотношения кальцинированная сода: сульфат никеля, равного 0,8-0,9:1,0, при рН среды 6,0-7,0, на втором этапе до мольного соотношения кальцинированная сода : сульфат никеля, равного 1,6-1,7:1,0, при рН среды 9,0-10,0. Далее следуют стадии фильтрации, промывки, сушки и таблетирования без стадий восстановления водородом и пассивации азотно-воздушной

смесью. Перед использованием активацию свежего катализатора или регенерацию катализатора через 1500-3000 часов контактирования его с сырьем производят непосредственно в реакторе гидрирования в токе циркулирующего водорода при температуре 230-

500°C в течение 5-50 часов. Также описан способ применения вышеуказанного катализатора. Технический результат - достижение высокой активности, селективности и стабильности гидрирования ненасыщенных углеводородов и сероочистки. 3 н. и 3 з.п. ф-лы, 6 табл., 9 пр.

R U 2 5 3 1 6 2 4 C 1

R U 2 5 3 1 6 2 4 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 21/12 (2006.01)
B01J 21/14 (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
C07C 5/08 (2006.01)
C07C 5/09 (2006.01)
C07B 35/02 (2006.01)
C10G 45/06 (2006.01)
C10G 45/36 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013135035/04, 25.07.2013

(24) Effective date for property rights:
25.07.2013

Priority:

(22) Date of filing: 25.07.2013

(45) Date of publication: 27.10.2014 Bull. № 30

Mail address:

453110, Respublika Bashkortostan, g. Sterlitamak,
ul. Tekhnicheskaja, 14, OAO "Sintez-Kauchuk",
tekhnikeskij otdel, Kazakovoj L.M.

(72) Inventor(s):

Kas'janova Liliya Zajnullovna (RU)

(73) Proprietor(s):

Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "Sintez-Kauchuk" (RU)

(54) **NICKEL CATALYST FOR HYDROGENATION OF UNSATURATED HYDROCARBONS AND SULPHUR REMOVAL, METHOD FOR PRODUCTION AND USE THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to selective heterogeneous nickel catalysts for hydrogenation of unsaturated hydrocarbons and sulphur removal and methods for production and use thereof. Described is a selective heterogeneous catalyst containing nickel on a support which is a diatomite powder having the following physical properties: BET surface area 20-50 m²/g, particle size less than 10 mcm - no more than 15 wt %, greater than 71 mcm - no more than 40 wt %, 10-71 mcm - the balance, or crushed shale taurite, having the following physical properties: BET surface area 12-16 m²/g, particle size less than 10 mcm - no more than 40 wt %, or a mixture thereof in ratio of 50:50. The catalyst has the following composition, wt %: nickel 52.0-54.0, aluminium oxide 2.5-3.8, iron oxide 1.3-1.7, sodium oxide 0.5-1.5, calcium oxide 0.1-0.6, magnesium oxide 0.25-0.8, sulphide sulphur 0.1-0.5, silicon dioxide - the balance. Also described is a method of producing said catalyst by mixing a support with 5-

6% aqueous nickel sulphate solution, adding to the obtained suspension 25-27% calcined soda solution until achieving molar ratio of calcined soda to nickel sulphate of 1.6-1.7:1.0, at medium pH 9.0, or in two steps: at the first step to molar ratio calcined soda to nickel sulphate of 0.8-0.9:1.0, at medium pH 6.0-7.0, at the second step to molar ratio calcined soda to nickel sulphate of 1.6-1.7:1.0, at medium pH 9.0-10.0. Further, the method includes steps of filtering, washing, drying and pelletising without steps of reducing with hydrogen and passivation with a nitrogen-air mixture. Before use, activation of the fresh catalyst or recovery of the catalyst after 1500-3000 hours of contact thereof with the material is carried out directly in the hydrogenation reactor in a current of circulating hydrogen at 230-500°C for 5-50 hours. Also described is a method of using said catalyst.

EFFECT: achieving high activity, selectivity and stability of hydrogenating unsaturated hydrocarbons and sulphur removal.

6 cl, 6 tbl, 9 ex

Изобретение относится к селективным гетерогенным никелевым катализаторам гидрирования ненасыщенных углеводородов и сероочистки, к их способам получения и применения.

Известен катализатор для гидрирования ненасыщенных жировых веществ, содержащий никель, двуокись кремния, окись алюминия и магний, в котором атомное отношение никеля к кремнию составляет от 2 до 30, атомное отношение никеля к алюминию составляет от 9 до 40 и атомное отношение никеля к магнию составляет от 5 до 75, причем упомянутый катализатор имеет средний размер частиц от примерно 1 мкм до примерно 20 мкм (патент РФ №2330718, В01J 23/78, В01J 21/12, В01J 35/02, В01J 37/03, С11С 3/12, С07В 35/02, опубл. 10.08.2008).

Наиболее близким техническим решением к заявляемому катализатору - прототипом - является селективный катализатор гидрирования для селективного гидрирования ацетиленовых примесей в неочищенных олефиновых или диолефиновых потоках, содержащий только никель или никель и один или больше элементов, выбранных из группы, состоящей из Cu, Re, Pd, Zn, Mg, Mo, Ca и Bi, нанесенных на носитель, представляющий оксид алюминия, имеющий следующие физические свойства: площадь поверхности по БЭТ от 30 до примерно 100 м²/г, общий объем пор по азоту от 0,4 до примерно 0,9 см³/г и средний диаметр пор от примерно 110 до 450 Å, где указанный катализатор содержит от примерно 4 до примерно 20 вес.% никеля (патент РФ №2333796, В01J 23/755, В01J 21/04, В01J 37/02, С07С 5/08, С07С 5/09, В01J 23/80, В01J 23/78, В01J 23/843, В01J 23/89, В01J 23/88, В01J 23/883, опубл. 20.09.2008).

Недостатком вышеуказанных катализаторов является то, что они обладают недостаточно высокой активностью, селективностью и стабильностью в процессах гидрирования ненасыщенных углеводородов, а также имеют ограниченную область применения.

Известен способ получения селективного катализатора гидрирования для селективного гидрирования ацетиленовых примесей в неочищенных олефиновых или диолефиновых потоках, включающий пропитку носителя, представляющего оксид алюминия, имеющего следующие физические свойства: площадь поверхности по БЭТ от 30 до примерно 100 м²/г, общий объем пор по азоту от 0,4 до примерно 0,9 см³/г и средний диаметр пор от примерно 110 до 450 Å, растворимыми солями только никеля или никеля и одного или больше элементов, выбранных из группы, состоящей из Cu, Re, Pd, Zn, Mg, Mo, Ca и Bi, из одного или больше растворов с получением пропитанного носителя, где указанный катализатор содержит от примерно 4 до примерно 20 вес.% никеля (патент РФ №2333796, В01J 23/755, В01J 21/04, В01J 37/02, С07С 5/08, С07С 5/09, В01J 23/80, В01J 23/78, В01J 23/843, В01J 23/89, В01J 23/88, В01J 23/883, опубл. 20.09.2008).

Известен способ получения никелевого катализатора гидрирования ароматических углеводородов, включающий нанесение никеля на порошкообразный алюмооксидный носитель с последующим формированием гранулированного катализатора, отличающийся тем, что в качестве алюмооксидного носителя используют α -Al₂O₃, нанесение металлического никеля осуществляют путем химического восстановления из раствора, содержащего соль никеля, восстановитель и комплексообразователь, с последующей промывкой в воде и сушкой при температуре 120-150°C, формирование гранул катализатора в виде пористых пластинок осуществляют путем плазменного напыления на инертные подложки (патент РФ №2147928, В01J 23/755, В01J 37/16, опубл. 27.04.2000).

Известен способ получения никелевого катализатора гидрирования, включающий

смешение основного карбоната никеля с алюмооксидным носителем в присутствии водного раствора аммиака с последующей сушкой, прокаливанием, измельчением, смешением с графитом и таблетированием. При этом в качестве алюмооксидного носителя используют смесь высокотемпературной и низкотемпературной форм оксида алюминия в соотношении от 0,05:0,95 до 0,50:0,50 (в пересчете на Al_2O_3) и в качестве низкотемпературной формы оксида алюминия берут бемит, псевдобемит, гидраргиллит, $\gamma-Al_2O_3$ или $\rho-Al_2O_3$, а в качестве высокотемпературной формы - $\alpha-Al_2O_3$ или $\theta-Al_2O_3$ (патент РФ №2102145, В01J 37/04, В01J 23/755, опубл. 20.01.1998).

Известен способ получения никелевого катализатора гидрирования растительных масел и жиров путем осаждения на кизельгур сульфата никеля кальцинированной содой с последующими фильтрацией, промывкой, сушкой, восстановлением в водородсодержащем газе и пассивацией азотно-воздушной смесью. При этом осаждение ведут из 20-80%-ной суспензии, содержащей одновременно сульфат никеля и кальцинированную соду в молярном соотношении сода:сульфат никеля, равном 1,0:1,5 (патент РФ №2102137, В01J 23/755, В01J 37/03, опубл. 20.01.1998).

Известен способ получения катализатора для гидрирования органических соединений путем осаждения соединения никеля из раствора сульфата никеля содой с добавлением кизельгура с последующей обработкой, включающей стадии сушки, измельчения, прокаливания при 380-420°C, таблетирования и восстановления (авторское свидетельство СССР №357002, В01J 11/24, опубл. 31.10.1972).

Известен способ получения никелевого катализатора гидрирования растительных масел и жиров путем осаждения на носитель соли никеля кальцинированной содой с последующими фильтрацией, отмывкой, сушкой, восстановлением в водородсодержащем газе и пассивацией азотно-воздушной смесью. При этом осаждение ведут приливанием раствора соли никеля к 20-35%-ному раствору кальцинированной соды и/или силиката натрия до достижения рН 8-9 (заявка РФ №96117501, В01J 37/03, опубл. 10.12.1998).

Наиболее близким техническим решением к предлагаемому способу получения заявляемого катализатора - прототипом - является способ приготовления никелевого катализатора, заключающийся в следующем. Высушенный и размолотый кизельгур смешивают с 10-12%-ным водным раствором сульфата никеля и в суспензию подают 30%-ный раствор карбоната натрия. Осадок промывают, сушат, таблетировывают, восстанавливают водородом и пассивируют азотно-воздушной смесью. Перед использованием катализатор повторно восстанавливают (депассивируют) при 250-300°C (диссертация Ган Тамары Оскаровны «Исследование, разработка технологии организации производства и внедрение пассивированных никелевых катализаторов гидрогенизации жиров» в форме научного доклада, г. Санкт-Петербург, 1992, с.11).

Известен способ применения никелевого катализатора для гидрирования ароматических соединений в реакционном потоке, включающий контактирование указанного реакционного потока с водородом в условиях давления и температуры для реагирования водорода и ароматических соединений в присутствии катализатора, включающего от 4 до 14 мас.% Ni и от 0,2 до около 0,9 мас.% Cu, нанесенных на носитель из переходного оксида алюминия, имеющий удельную площадь поверхности по методу ВЕТ от около 40 до 180 м²/г и объем пор от около 0,3 до около 0,8 см³/г, для получения гидрированного циклического соединения, причем катализатор содержит один или более модифицирующих компонентов, выбранных из группы, состоящей из Ag и Ru (патент РФ №2391326, С07С 5/10, С07С 13/18, В01J 23/755, В01J 23/72, опубл. 10.06.2010).

Известен способ применения никелевого катализатора для удаления ацетиленовых

и алленовых углеводородов из жидких продуктов, полученных при дегидрировании изопентана и изоамиленов и из концентрированного изопрена. По этому способу ацетиленовые и алленовые углеводороды подвергают селективному гидрированию в колонке со стационарным слоем никель-кизельгурового катализатора при 15-20°C с подачей 4 молей водорода на 1 моль ацетиленовых и 2 молей водорода на 1 моль алленовых углеводородов (авторское свидетельство СССР №134686, С07С 7/167, С07С 11/18, опубл. 01.01.1961).

Наиболее близким техническим решением к предлагаемому способу применения заявляемого катализатора - прототипом - является способ применения никелевого катализатора для селективного гидрирования ацетиленовых соединений, включающий контактирование исходного сырья, содержащего ацетиленовые соединения и другие ненасыщенные соединения, с катализатором, содержащим только никель или никель и один или больше элементов, выбранных из группы, состоящей из Cu, Re, Pd, Zn, Mg, Mo, Ca и Bi, нанесенных на носитель, представляющий оксид алюминия, имеющий следующие физические свойства: площадь поверхности по БЭТ от 30 до примерно 100 м²/г, общий объем пор по азоту от 0,4 до примерно 0,9 см³/г и средний диаметр пор от примерно 110 до 450 Å, в условиях селективного гидрирования и выделение продукта, имеющего меньше ацетиленовых соединений, чем указанное исходное сырье, где указанный катализатор содержит от примерно 4 до примерно 20 вес.% никеля (патент РФ №2333796, В01J 23/755, В01J 21/04, В01J 37/02, С07С 5/08, С07С 5/09, В01J 23/80, В01J 23/78, В01J 23/843, В01J 23/89, В01J 23/88, В01J 23/883, опубл. 20.09.2008).

Недостатком указанных способов получения и применения никелевого катализатора является сложность подготовки и использования катализатора, заключающаяся в высокотемпературной активации в токе водорода с последующей пассивацией в среде кислородосодержащего потока и повторной активации перед использованием в токе водорода. В восстановленном виде никелевый катализатор пиррофорен, для безопасной работы его подвергают окислительной обработке.

Задачей предлагаемого изобретения является получение катализатора с высокой каталитической активностью, селективностью и стабильностью в процессе гидрирования ненасыщенных углеводородов и сероочистки без дополнительных стадий подготовки его к использованию.

Для решения поставленной задачи предложен селективный гетерогенный катализатор гидрирования ненасыщенных углеводородов и сероочистки, содержащий никель, нанесенный на носитель, представляющий собой либо диатомитовый порошок, имеющий следующие физические свойства: площадь поверхности по БЭТ от 20 до 50 м²/г, размер частиц менее 10 мкм - не более 15 мас.%, более 71 мкм - не более 40 мас.%, 10-71 мкм - остальное, либо таурит сланцевый дезинтеграционный, имеющий следующие физические свойства: площадь поверхности по БЭТ от 12 до 16 м²/г, размер частиц менее 10 мкм - не более 40 мас.%, либо их смесь в соотношении 50:50, содержащий оксид алюминия, оксид железа, оксид кальция, оксид магния, а также диоксид кремния, где указанный катализатор имеет следующий состав, мас.%:

45	никель	52,0-54,0
	оксид алюминия	2,5-3,8
	оксид железа	1,3-1,7
	оксид натрия	0,5-1,5
	оксид кальция	0,1-0,6
	оксид магния	0,25-0,8
	сульфидная сера	0,1-0,5

диоксид кремния

остальное

В предложенном гетерогенном никелевом катализаторе центр кристаллизации формируется по никелю и кристаллическая решетка достраивается до структуры, отличной от структуры кристаллической решетки приведенных катализаторов-аналогов, что является причиной более высокой каталитической активности, селективности и стабильности в процессе гидрирования ненасыщенных углеводородов и сероочистки предложенного катализатора по сравнению с его аналогами.

Опытным путем авторами обнаружено, что более высокая каталитическая активность, селективность и стабильность в процессе гидрирования ненасыщенных углеводородов и сероочистки предложенного катализатора наблюдается при содержании вышеуказанных компонентов катализатора, а именно никеля, оксида алюминия, оксида железа, оксида натрия, оксида кальция, оксида магния, сульфидной серы и диоксида кремния, именно в указанных выше диапазонах.

Для решения поставленной задачи также предложен способ получения селективного гетерогенного катализатора гидрирования ненасыщенных углеводородов и сероочистки состава, мас. %:

никель	52,0-54,0
оксид алюминия	2,5-3,8
оксид железа	1,3-1,7
оксид натрия	0,5-1,5
оксид кальция	0,1-0,6
оксид магния	0,25-0,8
сульфидная сера	0,1-0,5
диоксид кремния	остальное

закрывающийся в следующем. Диатомитовый порошок, имеющий следующие физические свойства: площадь поверхности по БЭТ от 20 до 50 м²/г, размер частиц менее 10 мкм - не более 15 мас. %, более 71 мкм - не более 40 мас. %, 10-71 мкм - остальное, либо таурит сланцевый дезинтеграционный, имеющий следующие физические свойства: площадь поверхности по БЭТ от 12 до 16 м²/г, размер частиц менее 10 мкм - не более 40 мас. %, либо их смесь в соотношении 50:50, содержащие оксид алюминия, оксид железа, оксид кальция, оксид магния, а также диоксид кремния, смешивают с 5-6%-ным водным раствором сульфата никеля. В полученную суспензию подают 25-27%-ный раствор карбоната натрия (кальцинированной соды). Кальцинированную соду приливают двумя способами: либо до мольного соотношения кальцинированная сода: сульфат никеля, равного 1,6-1,7:1,0, при pH среды 9,0, либо в два этапа. При этом на первом этапе добавляют раствор кальцинированной соды до мольного соотношения кальцинированная сода: сульфат никеля, равного 0,8-0,9:1,0, при pH среды 6,0-7,0. На втором этапе добавляют раствор кальцинированной соды до мольного соотношения кальцинированная сода: сульфат никеля, равного 1,6-1,7:1,0, при pH среды 9,0-10,0. Для осаждения суспензию нагревают до 85°C и перемешивают в течение часа. Далее к полученной смеси добавляют графит для улучшения условий формовки и смесь перемешивают еще 30 минут. Графит добавляют в таком количестве, чтобы его содержание в катализаторе составляло 3-5 мас. %. Полученную смесь заливают дистиллированной водой и декантируют, после чего фильтруют. Полученный осадок промывают от ионов SO₄⁻ и Na⁺ дистиллированной водой, сушат при температуре 110-120°C, размалывают и таблетуют. Перед использованием активацию свежего катализатора или регенерацию катализатора через 1500-3000 часов контактирования

его с сырьем производят непосредственно в реакторе гидрирования в токе циркулирующего водорода при температуре 230-500°C в течение 5-50 часов.

Преимуществом предлагаемого способа приготовления гетерогенного никелевого катализатора является отсутствие стадий предварительного высокотемпературного восстановления катализатора водородом и пассивации азотно-воздушной смесью. Активацию свежего катализатора и регенерацию катализатора через 1500-3000 часов контактирования его с сырьем перед использованием проводят в токе циркулирующего водорода при температуре 230-500°C непосредственно в реакторе гидрирования в течение 5-50 часов.

Авторами обнаружено, что добавление раствора кальцинированной соды в полученную в ходе приготовления катализатора суспензию до мольного соотношения кальцинированная сода:сульфат никеля, равного 1,6-1,7:1,0, при pH среды 9,0 либо в два этапа: до мольного соотношения кальцинированная сода:сульфат никеля, равного 0,8-0,9:1,0, при pH среды 6,0-7,0 на первом этапе и до мольного соотношения кальцинированная сода:сульфат никеля, равного 1,6-1,7:1,0, при pH среды 9,0-10,0 на втором этапе, позволяет получить наиболее полное осаждение никеля на носитель.

Для решения поставленной задачи также предложен способ применения селективного гетерогенного катализатора гидрирования ненасыщенных углеводородов и сероочистки состава, мас. %:

20	никель	52,0-54,0
	оксид алюминия	2,5-3,8
	оксид железа	1,3-1,7
	оксид натрия	0,5-1,5
	оксид кальция	0,1-0,6
25	оксид магния	0,25-0,8
	сульфидная сера	0,1-0,5
	диоксид кремния	остальное

включающий контактирование исходного сырья, содержащего ненасыщенные углеводороды и серу, с предложенным катализатором, полученным предложенным способом, в условиях селективного гидрирования и сероочистки и выделение продукта, имеющего меньше ненасыщенных углеводородов и серы, чем указанное исходное сырье.

Предлагаемое изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1

Смешивают 0,396 г диатомитового порошка, имеющего следующие физические свойства: площадь поверхности по БЭТ - 24,5 м²/г, размер частиц менее 10 мкм - 12,33 мас.%, более 71 мкм - 27,8 мас.%, 10-71 мкм - остальное, с 34,5 л 5,5%-ного водного раствора сульфата никеля. В 34,5 л полученной суспензии, в которой содержится 3,67 кг солей NiSO₄·7H₂O, приливают раствор кальцинированной соды с концентрацией 26%. Кальцинированную соду приливают в два этапа. При этом на первом этапе добавляют раствор кальцинированной соды до мольного соотношения кальцинированная сода:сульфат никеля, равного 0,8:1,0, при pH среды 6,5. На втором этапе добавляют раствор кальцинированной соды до мольного соотношения кальцинированная сода:сульфат никеля, равного 1,7:1,0, при pH среды 9,0. Для осаждения суспензию нагревают до 85°C и перемешивают в течение часа. Расход кальцинированной соды составил 8,2 л. Далее к полученной смеси добавляют 95 г графита для улучшения условий формовки и смесь перемешивают еще 30 минут. Полученную смесь заливают дистиллированной водой и декантируют, после чего фильтруют. Полученный осадок

промывают от ионов SO_4^- и Na^+ дистиллированной водой, сушат при температуре 120°C , размалывают и таблетуют. Полученный катализатор имеет следующий состав, мас. %:

5	никель	53,0
	оксид алюминия	3,0
	оксид железа	1,3
	оксид натрия	1,1
	оксид кальция	0,5
	оксид магния	0,45
10	сульфидная сера	0,12
	диоксид кремния	остальное

Перед началом испытания на каталитическую активность полученный катализатор активируют непосредственно в реакторе гидрирования в токе циркулирующего водорода при температуре 230°C в течение 10 часов.

15 **Пример 2**

Катализатор готовят аналогично примеру 1.

Перед началом испытания на каталитическую активность полученный катализатор активируют непосредственно в реакторе гидрирования в токе циркулирующего водорода при температуре 300°C в течение 5 часов.

20 **Пример 3**

Катализатор готовят аналогично примеру 1.

Перед началом испытания на каталитическую активность полученный катализатор активируют непосредственно в реакторе гидрирования в токе циркулирующего водорода при температуре 350°C в течение 5 часов.

25 **Пример 4**

Смешивают 0,396 г диатомитового порошка, имеющего следующие физические свойства: площадь поверхности по БЭТ - $23 \text{ м}^2/\text{г}$, размер частиц менее 10 мкм - 10,0 мас.%, более 71 мкм - 22,0 мас.%, 10-71 мкм - остальное, с 34,5 л 5,0%-ного водного раствора сульфата никеля. В 34,5 л полученной суспензии, в которой содержится 3,67 кг солей $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, приливают 9,0 л раствора кальцинированной соды с концентрацией 27%. Кальцинированную соду приливают до мольного соотношения кальцинированная сода:сульфат никеля, равного 1,65:1,0, при pH среды 9,0. Для осаждения суспензию нагревают до 85°C и перемешивают в течение часа. Далее к полученной смеси добавляют 60 г графита для улучшения условий формовки и смесь перемешивают еще 30 минут. Полученную смесь заливают дистиллированной водой и декантируют, после чего фильтруют. Полученный осадок промывают от ионов SO_4^- и Na^+ дистиллированной водой, сушат при температуре 110°C , размалывают и таблетуют.

40 Полученный катализатор имеет следующий состав, мас. %:

	никель	54,0
	оксид алюминия	2,5
	оксид железа	1,5
	оксид натрия	0,5
	оксид кальция	0,1
45	оксид магния	0,3
	сульфидная сера	0,3
	диоксид кремния	остальное

Перед началом испытания на каталитическую активность полученный катализатор

активируют непосредственно в реакторе гидрирования в токе циркулирующего водорода при температуре 230°C в течение 10 часов.

Пример 5

Катализатор готовят аналогично примеру 4.

5 Перед началом испытания на каталитическую активность полученный катализатор активируют непосредственно в реакторе гидрирования в токе циркулирующего водорода при температуре 400°C в течение 5 часов.

Пример 6

Катализатор готовят аналогично примеру 4.

10 Перед началом испытания на каталитическую активность полученный катализатор активируют непосредственно в реакторе гидрирования в токе циркулирующего водорода при температуре 500°C в течение 5 часов.

Пример 7

Катализатор готовят аналогично примеру 1.

15 Перед началом испытания на каталитическую активность полученный катализатор активируют непосредственно в реакторе гидрирования в токе циркулирующего водорода при температуре 450°C в течение 5 часов.

Пример 8

20 Катализатор готовят аналогично примеру 1 с тем отличием, что в качестве носителя используют 0,396 г смеси диатомитового порошка, имеющего следующие физические свойства: площадь поверхности по БЭТ - 32 м²/г, размер частиц менее 10 мкм - 13,5 мас.%, более 71 мкм - 33 мас.%, 10-71 мкм - остальное, и таурита сланцевого дезинтеграционного, имеющего следующие физические свойства: площадь поверхности по БЭТ - 14,8 м²/г, размер частиц менее 10 мкм - 34,5 мас.%, в соотношении 50:50.

25 Перед началом испытания на каталитическую активность полученный катализатор активируют непосредственно в реакторе гидрирования в токе циркулирующего водорода при температуре 450°C в течение 5 часов.

Пример 9

30 Катализатор готовят аналогично примеру 1 с тем отличием, что в качестве носителя используют 0,396 г таурита сланцевого дезинтеграционного, имеющего следующие физические свойства: площадь поверхности по БЭТ - 16,0 м²/г, размер частиц менее 10 мкм - 37 мас.%.
35

Перед началом испытания на каталитическую активность полученный катализатор активируют непосредственно в реакторе гидрирования в токе циркулирующего водорода при температуре 450°C в течение 5 часов.

Результаты испытаний на каталитическую активность полученных катализаторов представлены в таблицах 1-6.

40

Катализатор по примеру	Активность, % мас.
прототип	72,0
1	78,0
2	81,0
4	76,0
5	77,0
45 6	79,0
9	78,0

Испытания на каталитическую активность проводились в процессе гидрирования псевдокумола на полученном катализаторе.

Испытание ведут в течение шести часов, анализируя пробу катализатора через 3 и 6 часов с момента выхода на рабочий режим. Пробы анализируют на рефрактометре. По известному значению показателя преломления анализируемой пробы находят степень гидрирования псевдокумола, которая принимается за активность.

- 5 Режим испытаний:
 температура: $200 \pm 10^\circ\text{C}$;
 объемная скорость подачи сырья: $1,0 \text{ час}^{-1}$;
 расход водорода: 30 л/час;
 10 объем катализатора: 30 см^3 .

Результаты таблицы 1 свидетельствуют о том, что каталитическая активность предложенных катализаторов, приготовленных по примерам 1, 2, 4-6, 9, выше, чем активность катализатора-прототипа в тех же условиях.

15 Таблица 2

Наименование показателя	Состав исходного сырья, % мас.	Состав сырья после испытания на катализаторе, % мас.					
		по прототипу	по примеру 2	по примеру 3	по примеру 4	по примеру 8	по примеру 9
C ₄	-	-					
i-C ₅ H ₁₂	-	0,038	0,05	0,05	0,03	0,05	0,045
α i-C ₅ H ₁₀	0,02	0,66	0,48	0,52	0,55	0,58	0,054
20 γ i-C ₅ H ₁₀	0,22	1,21	0,95	1,0	1,05	1,08	0,98
β i-C ₅ H ₁₀	1,12	1,52	1,38	1,13	1,05	1,41	1,25
i-C ₅ H ₈	98,55	96,55	97,12	97,28	97,3	96,86	97,65
Бутин-2	0,0508	0,023	0,018	0,017	0,0191	0,019	0,021
α-ацетилены	0,0369	0,0034	0,00336	0,00324	0,00298	0,00338	0,00328
25 Конверсия α-ацетиленов, %		90,8	90,9	91,22	91,92	90,84	91,12
Конверсия бутин-2, %		55,0	64,61	66,54	62,4	62,6	58,67
Конверсия i-C ₅ H ₈ , %		2,12	1,54	1,38	1,36	1,81	1,01

30 Испытания на каталитическую активность проводились в процессе селективного гидрирования ацетиленовых соединений в изопрене.

- Режим испытаний:
 температура: 16°C ;
 объемная скорость подачи сырья: $2,5 \text{ час}^{-1}$;
 35 соотношение ацетиленовые соединения : водород: 1:40 моль/моль;
 объем катализатора: 30 см^3 .

Из таблицы 2 видно, что катализаторы, приготовленные по примерам 2, 3, 4, 8, 9, обладают более высокой активностью в процессе селективного гидрирования ацетиленовых соединений в изопрене по сравнению с катализатором-прототипом. При 40 этом процент гидрирования изопрена не превышает 1,81%.

45 Таблица 3

Наименование показателя	Состав исходной изопрен-пипериленовой фракции, % мас.	Состав изопрен-пипериленовой фракции после испытания на катализаторе, % мас.	
		по прототипу	по примеру 3
i-C ₅ H ₁₂	2,93	3,2	3,1
α-C ₅ H ₁₂	-	0,06	0,05
γ i-C ₅ H ₁₀	0,05	0,4	0,34
β i-C ₅ H ₁₂	1,23	1,48	1,46

	i-C ₅ H ₈	89,1	88,96	89,03
	транс-нС ₅ H ₈	4,3	3,89	3,91
	цис-нС ₅ H ₈	2,39	1,98	2,1
	Σ нС ₅ H ₈	6,69	5,87	6,01
5	Бутин-2	0,045	0,028	0,025
	Σ α-ацетиленов	0,026	0,008	0,005
	Конверсия α-ацетиленов, %		69,24	80,47
	Конверсия Бутина-2, %		37,78	44,4
	Конверсия нС ₅ H ₈ , %		12,26	10,16
10	Конверсия i-C ₅ H ₈ , %		0,16	0,08

Испытания на каталитическую активность проводились в процессе селективного гидрирования ацетиленовых соединений в изопрен-пипериленовой фракции.

Режим испытаний:

температура: 22-25°C;

15

объемная скорость подачи сырья: 2,0 час⁻¹;

соотношение ацетиленовые соединения : водород: 1:40 моль/моль;

объем катализатора: 30 см³.

20

По результатам таблицы 3 видно, что в процессе селективного гидрирования ацетиленовых соединений в изопрен-пипериленовой фракции на поверхности предложенного катализатора, приготовленного по примеру 3, можно значительно снизить процент потери изопрена, сохраняя при этом высокую активность селективного гидрирования ацетиленовых соединений в сравнении с тем же процессом на поверхности катализатора-прототипа.

25

Наименование показателя	Состав исходного сырья, мас.%	Температура, °C; соотношение Σ непредельных углеводородов к водороду, моль/моль							
		125; 1:4	80; 1:4	60; 1:4	50; 1:4	40; 1:4	20; 1:4	70; 1:5	
C ₂	-	0,32	0,02	0,01	0,01	0,72	0,16	0,01	
CO ₂	-	0,21	0,01	0,08	0,05	0,37	0,12	0,01	
30	H ₂	-	0,12	0,09	0,53	0,7	0,33	0,32	0,4
	CH ₄	-	0,17	0,01	0,03	0,02	0,1	0,02	0,01
	C ₃	-	0,92	следы	0,08	0,01	0,12	0,08	следы
	C ₄	0,14	3,37	2,6	2,6	2,78	2,79	2,59	2,61
	i-C ₅ H ₁₂	15,47	57,73	57,72	55,52	54,54	51,98	50,75	56,65
35	α i-C ₅ H ₁₀	0,4	-	-	-	-	-	-	-
	нС ₅ H ₁₂	33,02	35,12	37,36	38,98	39,78	41,25	38,53	38,39
	α нС ₅ H ₁₀	4,3	-	-	-	-	-	0,23	-
	γ i-C ₅ H ₁₀	6,2	0,01	-	-	-	0,02	1,56	-
	β транс-C ₅ H ₁₀	3,3	-	-	-	-	-	0,64	-
40	β цис-C ₅ H ₁₀	1,84	-	-	-	-	-	0,14	-
	β i-C ₅ H ₁₀	2,66	0,04	-	-	-	0,04	2,69	-
	i-C ₅ H ₈	20,8	следы	-	-	-	следы	0,21	-
	транс-пиперилен (нС ₅ H ₈)	4,7	следы	-	-	следы	следы	0,01	-
45	цис-пиперилен (нС ₅ H ₈)	1,96	следы	-	-	-	следы	следы	-
	Σ нС ₅ H ₁₀	9,44	-	-	-	-	-	1,01	-
	Σ i-C ₅ H ₁₀	9,26	0,045	-	-	-	0,06	4,25	-
	Бутин-2	1,3	0,0045	-	-	-	0,0027	0,002	-
	циклопентен	1,43	-	-	-	-	-	0,06	-

циклопентади- ен	1,89	-	-	-	-	-	0,002	-
циклопентан	-	1,95	1,98	2,17	2,11	2,19	1,79	1,66
Σ тяжелых углеводородов	0,29	0,04	0,21	-	-	0,08	0,1	0,26
α-ацетиленовые соединения	0,3	0,0005	-	-	-	-	-	-
Активность, %		99,98	100,0	100,0	100,0	99,76	78,7	100,0
Селективность, %		94,89	97,27	96,67	96,43	95,57	96,71	96,96

Испытания на каталитическую активность проводились в процессе селективного гидрирования непредельных соединений во фракции C₅ на катализаторе по примеру 5.

Режим испытаний:

объемная скорость подачи сырья: 1,0 час⁻¹;

объем катализатора: 30 см³.

За активность принимается процент гидрирования непредельных соединений. Селективность рассчитывается как разность между 100 и суммой углеводородов C₁-C₄.

По данным таблицы 4 видно, что на поверхности предложенного катализатора в пределах температуры 40-80°C имеющиеся в составе C_s фракции непредельные углеводороды со 100%-ной активностью гидрируются в предельные углеводороды. Более предпочтительным является диапазон температур 50-80°C.

Наименование показателя	Состав исходного сырья, мас.%	Испытания, №						
		1-4	5-8	9-11	12-16	17-26	27-36	36-50
C ₄	0,14	1,47	1,28	1,09	0,15	0,295	0,32	0,3
i-C ₅ H ₁₂	1,6	1,58	1,62	1,58	1,35	1,47	1,36	1,57
nC ₅ H ₁₂	97,95	96,45	96,49	96,96	96,81	97,97	97,97	97,75
ΣC ₆	0,31	0,492	0,608	0,36	1,69	0,266	0,343	0,38
Σ тяжелых углеводородов, в том числе:	0,00155	0,09	0,369	0,04	0,00773	0,00123	0,00072	0,0008
бензол	0,00014	0,027	0,168	0,025	0,00013	0,0002	0,00014	0,000138
толуол	0,00036	0,0172	0,147	0,0093	0,0016	следы	следы	следы
метилэтил-кетон	следы	0,0000 9	0,0003	следы	следы	следы	следы	следы
изопропил-меркаптан	0,0092	отс.	отс.	отс.	отс.	0,00009	0,00013	0,00012
Степень очистки, %		100	100	100	100	99,03	98,6	98,6

Испытания на каталитическую активность проводились в процессе сероочистки пентановой фракции на катализаторе по примеру 4.

Режим испытаний:

температура: 200°C;

объемная скорость подачи сырья: 1,0 час⁻¹ (в примерах 1-16), 2,0 час⁻¹ (в примерах 17-50);

расход водорода: 15 л/час;

расход исходного сырья: 30 мл/час (в примерах 1-16), 60 мл/час (в примерах 17-50);

объем катализатора, 30 см³.

Из таблицы 5 следует, что предложенный катализатор эффективно очищает в вышеуказанных условиях пентановую фракцию от такого соединения серы, как изопропилмеркаптан.

Катализатор по примеру №	Масса катализатора в % от массы исходного сырья	Температура, °С	Время реакции, час	Выход (цис : транс 97:3) пинана, %
2	3	130	4	82
3	2,5	150	4	100
4	5,0	100	4	55
5	5,0	130	4	100
6	5,0	150	2	100
7	3,0	130	4	76
8	5,0	130	5	100
9	5,0	130	2	100

Испытания на каталитическую активность проводились в процессе селективного гидрирования α -пинена при $P_{H_2}=0,6$ МПа. При этом образцы катализатора (таблетки) перед использованием подвергались дроблению. Испытания проводились на катализаторах с размером частиц 0,04-0,1 мм.

Наилучший результат получен на катализаторе по примеру 9. При этом полное 100%-ное превращение α -пинена в пинан достигается через 2 часа реакции при температуре 130°C и содержании катализатора 5% от массы исходного сырья. В остальных примерах такой же результат достигался при увеличении температуры или времени реакции.

Таким образом, приведенные примеры и таблицы свидетельствуют о том, что предложенный селективный гетерогенный никелевый катализатор, способ его получения и применения позволяют достичь высокой активности, селективности и стабильности гидрирования ненасыщенных углеводородов и сероочистки без дополнительных стадий подготовки такого катализатора к использованию.

Формула изобретения

1. Селективный гетерогенный катализатор гидрирования ненасыщенных углеводородов и сероочистки, содержащий никель, нанесенный на носитель, отличающийся тем, что носитель представляет собой либо диатомитовый порошок, имеющий следующие физические свойства: площадь поверхности по БЭТ от 20 до 50 м²/г, размер частиц менее 10 мкм - не более 15 мас.%, более 71 мкм - не более 40 мас.%, 10-71 мкм - остальное, либо таурит сланцевый дезинтеграционный, имеющий следующие физические свойства: площадь поверхности по БЭТ от 12 до 16 м²/г, размер частиц менее 10 мкм - не более 40 мас.%, либо их смесь в соотношении 50:50, где указанный катализатор имеет следующий состав, мас.%:

никель	52,0-54,0
оксид алюминия	2,5-3,8
оксид железа	1,3-1,7
оксид натрия	0,5-1,5
оксид кальция	0,1-0,6
оксид магния	0,25-0,8
сульфидная сера	0,1-0,5
диоксид кремния	остальное

2. Способ получения селективного гетерогенного катализатора гидрирования ненасыщенных углеводородов и сероочистки путем осаждения на носитель сульфата никеля кальцинированной содой с последующими фильтрацией, промывкой, сушкой и таблетированием, отличающийся тем, что осаждение ведут смешением носителя, представляющего собой либо диатомитовый порошок, имеющий следующие физические

свойства: площадь поверхности по БЭТ от 20 до 50 м²/г, размер частиц менее 10 мкм - не более 15 мас.%, более 71 мкм - не более 40 мас.%, 10-71 мкм - остальное, либо таурит сланцевый дезинтеграционный, имеющий следующие физические свойства: площадь

5 поверхности по БЭТ от 12 до 16 м²/г, размер частиц менее 10 мкм - не более 40 мас.%, либо их смесь в соотношении 50:50, с 5-6%-ным водным раствором сульфата никеля, добавлением в полученную суспензию 25-27%-ного раствора кальцинированной соды либо до мольного соотношения кальцинированная сода: сульфат никеля, равного 1,6-1,7:1,0, при рН среды 9,0, либо в два этапа: на первом этапе до мольного соотношения кальцинированная сода: сульфат никеля, равного 0,8-0,9:1,0, при рН среды 6,0-7,0, на
10 втором этапе до мольного соотношения кальцинированная сода: сульфат никеля, равного 1,6-1,7:1,0, при рН среды 9,0-10,0, нагревом до 85°C и перемешиванием в течение часа, активацией катализатора перед использованием непосредственно в реакторе гидрирования и сероочистки в токе циркулирующего водорода без стадий
15 восстановления водородом и пассивации азотно-воздушной смесью, где указанный катализатор имеет следующий состав, мас. %:

	никель	52,0-54,0
	оксид алюминия	2,5-3,8
	оксид железа	1,3-1,7
20	оксид натрия	0,5-1,5
	оксид кальция	0,1-0,6
	оксид магния	0,25-0,8
	сульфидная сера	0,1-0,5
	диоксид кремния	остальное

3. Способ получения селективного гетерогенного катализатора гидрирования
25 ненасыщенных углеводородов и сероочистки по п.2, в котором после нагревания до 85°C и перемешивания в течение часа в полученную смесь добавляют графит в таком количестве, чтобы его содержание в катализаторе составляло 3-5 мас.%, и перемешивают в течение 30 минут.

4. Способ получения селективного гетерогенного катализатора гидрирования
30 ненасыщенных углеводородов и сероочистки по п.3, в котором катализаторную массу перед таблетированием сушат при температуре 110-120°C.

5. Способ получения селективного гетерогенного катализатора гидрирования
ненасыщенных углеводородов и сероочистки по п.4, в котором активацию катализатора
35 перед использованием производят непосредственно в реакторе гидрирования и сероочистки в токе циркулирующего водорода при температуре 230-500°C в течение 5-50 часов.

6. Способ применения селективного гетерогенного катализатора гидрирования
ненасыщенных углеводородов и сероочистки, включающий контактирование исходного
40 сырья, содержащего ненасыщенные углеводороды и серу, с катализатором, содержащим никель, нанесенный на носитель, в условиях селективного гидрирования и сероочистки и выделение продукта, имеющего меньше ненасыщенных углеводородов и серы, чем указанное исходное сырье, отличающийся тем, что носитель представляет собой либо диатомитовый порошок, имеющий следующие физические свойства: площадь

45 поверхности по БЭТ от 20 до 50 м²/г, размер частиц менее 10 мкм - не более 15 мас.%, более 71 мкм - не более 40 мас.%, 10-71 мкм - остальное, либо таурит сланцевый дезинтеграционный, имеющий следующие физические свойства: площадь поверхности по БЭТ от 12 до 16 м²/г, размер частиц менее 10 мкм - не более 40 мас.%, либо их смесь

в соотношении 50:50, где указанный катализатор имеет следующий состав, мас. %:

	никель	52,0-54,0
	оксид алюминия	2,5-3,8
	оксид железа	1,3-1,7
5	оксид натрия	0,5-1,5
	оксид кальция	0,1-0,6
	оксид магния	0,25-0,8
	сульфидная сера	0,1-0,5
	диоксид кремния	остальное

10

15

20

25

30

35

40

45