



(51) МПК  
*B01D 53/56* (2006.01)  
*B01D 53/86* (2006.01)  
*B01J 23/40* (2006.01)  
*B01J 23/755* (2006.01)  
*B01J 23/89* (2006.01)  
*B01J 21/04* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*B01D 53/56* (2021.08); *B01D 53/86* (2021.08); *B01J 23/40* (2021.08); *B01J 23/755* (2021.08); *B01J 23/89* (2021.08); *B01J 21/04* (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2021113488, 12.05.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
12.05.2021Дата регистрации:  
22.11.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.05.2021

(45) Опубликовано: 22.11.2021 Бюл. № 33

Адрес для переписки:

117036, Москва, Профсоюзная ул., 3, офис 709,  
ООО "Юнайтед Кэталит Текнолоджис",  
Малышкин Борис Юрьевич

(72) Автор(ы):

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

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью  
"Юнайтед Кэталит Текнолоджис" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: CA 2660334 C, 15.07.2014. RU 2464297  
C2, 20.10.2012. RU 2414300 C1, 20.03.2011. JP  
9206561 A, 12.08.1997. RU 2186621 C1, 10.08.2002.  
EP 782880 A1, 09.07.1997.

(54) Способ очистки потоков насыщенных углеводородов от примесей

(57) Реферат:

Изобретение относится к области очистки газовых смесей и может использоваться при добыче и переработке газа, на газоочистительных сооружениях и в других отраслях промышленности, которые требуют получения более чистого газового потока. Предложен способ очистки газовых потоков насыщенных углеводородов от оксидов азота, в том числе от N<sub>2</sub>O, в котором поток очищаемого газа пропускают через емкостный аппарат, заполненный катализатором, перед входом в реактор осуществляется подача водорода в очищаемый поток, при этом аппарат заполнен гетерогенным катализатором на основе оксида алюминия с нанесенными металлами,

выбранными из группы: Pt, Pd, Pt/Pd и Ni, содержащим от 0,1 до 3% активного металла по массе, а остальное оксид алюминия в качестве связующего, причем поток пропускают при температуре от 150 до 280°C, давлении от 1,5 до 3,0 МПа, объемной скорости от 500 до 3000 ч<sup>-1</sup>, при этом перед пуском аппарата в работу проводят восстановление катализатора азотоводородной или метано-водородной смесью. Технический результат заключается в нейтрализации негативного воздействия оксидов азота на технологическую схему установки пиролиза и дальнейшие производства. 2 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл., 4 пр.

RU 2 760 126 C1

RU 2 760 126 C1

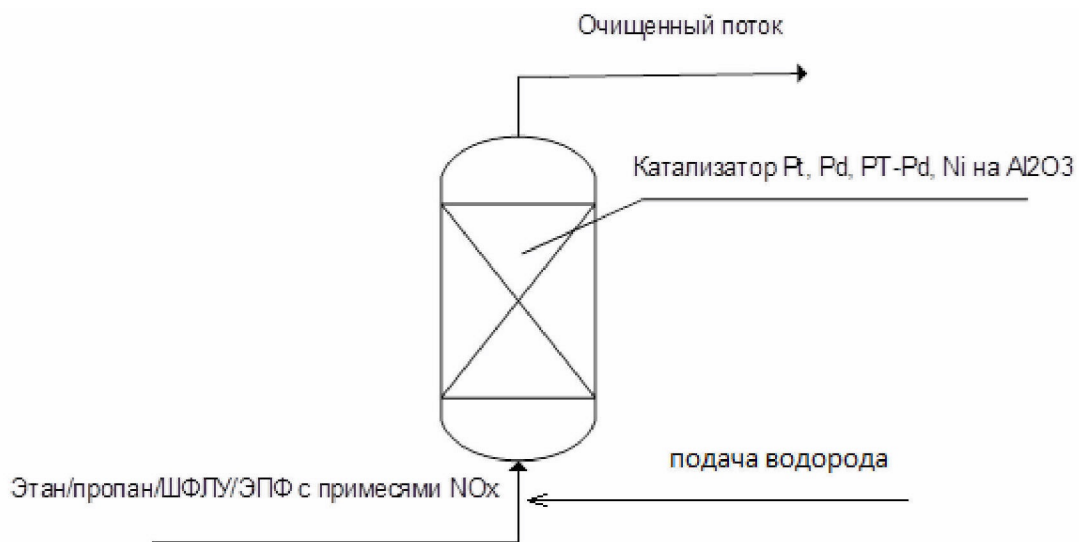


Схема очистки углеводородных газов от оксидов азота

Фиг. 1

RU 2760126 C1

RU 2760126 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*B01D 53/56* (2006.01)  
*B01D 53/86* (2006.01)  
*B01J 23/40* (2006.01)  
*B01J 23/755* (2006.01)  
*B01J 23/89* (2006.01)  
*B01J 21/04* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*B01D 53/56* (2021.08); *B01D 53/86* (2021.08); *B01J 23/40* (2021.08); *B01J 23/755* (2021.08); *B01J 23/89* (2021.08); *B01J 21/04* (2021.08)

(21)(22) Application: **2021113488, 12.05.2021**(24) Effective date for property rights:  
**12.05.2021**Registration date:  
**22.11.2021**

Priority:

(22) Date of filing: **12.05.2021**(45) Date of publication: **22.11.2021** Bull. № 33

Mail address:

**117036, Moskva, Profsoyuznaya ul., 3, ofis 709,  
OOO "Yunajted Ketalist Teknologzhis", Malyshkin  
Boris Yurevich**

(72) Inventor(s):

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

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu  
"Yunajted Ketalist Teknologzhis" (RU)**

(54) **METHOD FOR PURIFICATION OF SATURATED HYDROCARBONS FROM IMPURITIES**

(57) Abstract:

FIELD: gas mixtures purification.

SUBSTANCE: invention relates to the field of purification of gas mixtures and can be used in the extraction and processing of gas, at gas cleaning facilities and in other industries that require a cleaner gas flow. A method is proposed for purifying gas streams of saturated hydrocarbons from nitrogen oxides, including N<sub>2</sub>O, in which the stream of the purified gas is passed through a tank filled with a catalyst, before entering the reactor, hydrogen is supplied to the stream to be purified, while the apparatus is filled with a heterogeneous catalyst based on oxide aluminum with

supported metals selected from the group: Pt, Pd, Pt/Pd and Ni, containing from 0.1 to 3% of active metal by weight, and the rest is aluminum oxide as a binder, and the flow is passed at a temperature of 150 to 280°C, a pressure of 1.5 to 3, 0 MPa, space velocity from 500 to 3000 h<sup>-1</sup>, while before starting the apparatus into operation, the catalyst is reduced with a nitrogen-hydrogen or methane-hydrogen mixture.

EFFECT: neutralization of the negative impact of nitrogen oxides on the technological scheme of the pyrolysis unit and further production.

3 cl, 1 dwg, 1 tbl, 4 ex

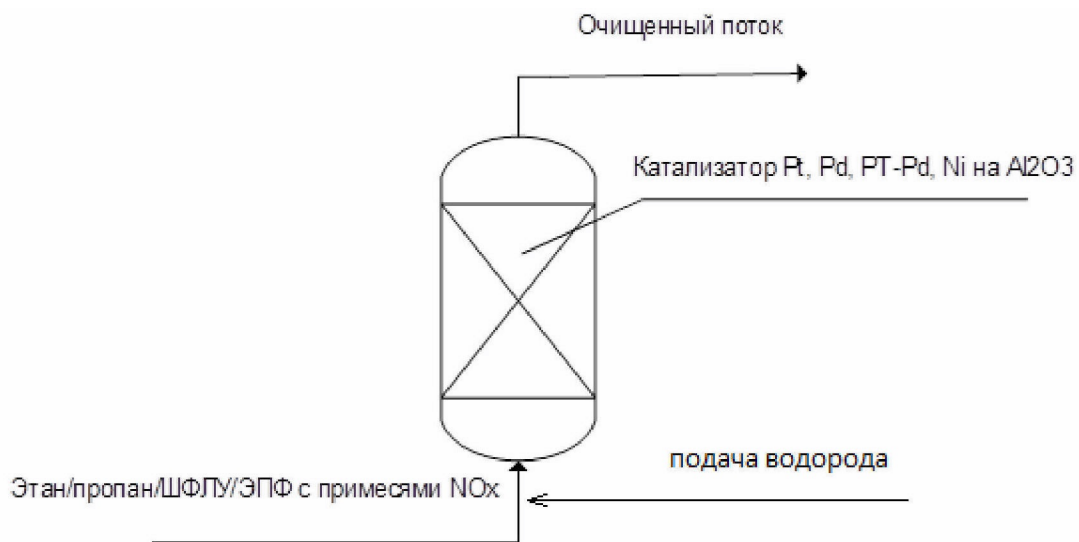


Схема очистки углеводородных газов от оксидов азота

Фиг. 1

RU 2760126 C1

RU 2760126 C1

*Область техники*

Изобретение относится к области очистки газовых смесей и может использоваться при добыче и переработке газа, на газоочистительных сооружениях, нефте-, газохимических предприятиях и в других отраслях промышленности, которые требуют получения более чистого газового потока, в частности, изобретение представляет собой способ очистки от примесей оксидов азота (в том числе N<sub>2</sub>O) сырьевых потоков производства пиролиза: этана, пропана, бутана, ШФЛУ, этан-пропановой фракции (ЭПФ), других углеводородных фракций, в том числе и влажных потоков.

*Уровень техники*

Процесс пиролиза, представляющий собой паровой крекинг углеводородного сырья в трубчатых печах, является наиболее распространенным способом получения олефинов (этилена и пропилена) для дальнейших нефтехимических процессов. В качестве сырья процесса могут применяться бензин, ШФЛУ (широкая фракция лёгких углеводородов), этан, СУГ (сжиженные углеводородные газы) [Мухина Т.Н., Пиролиз углеводородного сырья / Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. и др. // М.: Химия, 1987. - 240 с.].

Примеси оксидов азота, содержащиеся в сырье пиролиза, частично конвертируются в самом процессе парового крекинга, после чего в ходе газоразделения пирогаза концентрируются в целевых потоках (этан-этиленовой и пропан-пропиленовой фракциях).

Наибольшим негативным воздействием из азотистых примесей обладает закись азота (N<sub>2</sub>O), относящаяся к взрывоопасным соединениям и вызывающая забивки оборудования твердыми частицами, так как закись азота склонна к криоосаждению в низкотемпературном блоке [Дробышев А., Особенности структурно-фазовых превращений в твердой закиси азота / Дробышев А., Алдияров А., Коршиков Е., Соколов Д., Курносое В., // Физика низких температур, 2012, 1340 с.].

Кроме того, закись азота попадает в продуктовые потоки этилена и пропилена, направляемые на установки полимеризации, где негативно влияет на процесс и является сильным каталитическим ядом.

Чтобы избежать негативных влияний соединений азота, в частности, закиси азота, целесообразно производить очистку сырья и/или продуктов пиролиза. Существуют известные методы очистки различных потоков от закиси азота, описанные в различных публикациях:

Так, удаление оксидов азота, кислорода и ацетиленистых соединений из газов каталитического крекинга осуществляют гидрированием на NiO катализаторе, например, Olemax 100-series (SudChemie) или NiO-MoO катализаторе PuriStar R8-21 (BASF). При температурах процесса 190-232°C, парциальном давлении водорода 10<sup>5</sup>-2·10<sup>5</sup> Па удаление NO<sub>x</sub> происходит до концентрации менее 0,01 ppm об. Для газов с высокой концентрацией CO рекомендуется применение катализатора R3-81 (BASF) с активным комплексом на основе CuO. После первичного восстановления и сульфидирования данный катализатор обеспечивает конверсию NO<sub>x</sub> на 99,7% при температуре процесса 150-275°C и давлении 5·10<sup>5</sup>-3,5·10<sup>6</sup> Па. [Чурилин А. С., Методы очистки и выделения этилена из сухих газов каталитического крекинга / Чурилин А. С., Зеленцова Н.И., // Переработка 49 - 50 с.].

Существует метод каталитической очистки отходящих газов при производстве азотной и серной кислот, нитрата аммония и натрия, приведенный в заявке SU 793933 A1, дата публикации 07.01.1981, в котором применяется неплатиновый катализатор в присутствии аммиака. Данный метод отличается тем, что, с целью повышения степени очистки и снижения расхода аммиака, объемное отношение аммиака к окислам азота

в исходных газах поддерживают равным 0,7-1,5 и очистку ведут на алюмованадиевомарганцевом катализаторе на носителе - окиси алюминия при 350°C. Степень очистки отходящих газов от окислов азота достигает 98-100%. Недостатком данного метода является его невозможность очистки от N<sub>2</sub>O.

5       Использование различных цеолитов также помогает избавиться от нежелательных примесей окислов азота. Известен метод, описанный в заявке ES 2693283 T3, дата публикации 10.12.2018, однако данный метод применяется к очистке воздуха от N<sub>2</sub>O, а целью данного изобретения является очистка потоков этилена и пропилена.  
10       Низкотемпературное разделение воздуха требует предварительной очистки для удаления высококипящих компонентов. Для удаления воды, углекислого газа и закиси азота из воздуха была применена схема загрузки в несколько слоев, при которой на первом слое адсорбента удаляется CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, на втором - N<sub>2</sub>O. Предполагалось, что N<sub>2</sub>O хорошо удаляется цеолитом CaX, однако, CaX проявил себя не эффективно, поэтому его заменили цеолитами 13X (NaLSX), имеющим отношение Si/Al не менее 1,15.

15       К предлагаемому изобретению наиболее близким является метод, описанный фирмой BASF в патенте CA 2660334 A1, дата публикации 28.02.2008 (наиболее близкий аналог). Данный метод заключается в удалении кислорода, оксидов азота, ацетиленов и/или диенов из газовых смесей, богатых водородом, содержащих олефины, полученные в результате пиролиза. Удаление примесей основывается на контактировании в зоне  
20       реакции газовой смеси, содержащей в основном этилен, пропилен (около 60 %) и большой избыток водорода, с катализатором, который содержит CuS на носителе. Исходное содержание окислов азота в газовой смеси составило от 1 до 2000 ppm. Температура в зоне реакции находится в диапазоне от 150 до 300°C, давление - от 5 до  
25       40 бар. В результате адсорбции на данном катализаторе удаляется 98% мешающих примесей, в том числе каталитические яды и окислы азота.

Недостатками предложенного метода являются:

- потери целевых продуктов за счет реакции гидрирования;
- необходимость подачи избытка водорода;
- 30       - высокие температуры процесса.

С целью нейтрализации негативного воздействия оксидов азота на технологическую схему установки пиролиза и дальнейшие производства, например, производство полиэтилена, наиболее целесообразно их удаление методом гидрирования в сырьевых потоках пиролиза.

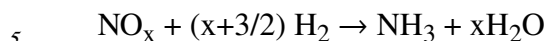
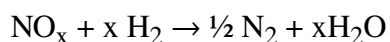
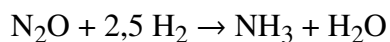
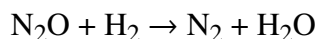
#### 35       *Перечень чертежей*

На фиг. 1 изображена схема очистки углеводородных газов от оксидов азота.

#### *Раскрытие изобретения*

40       Целью настоящего изобретения является преодоление недостатков известных из уровня техники технических решений и разработка способа очистки сырьевых потоков насыщенных углеводородов, например, сырья пиролиза, от примесей оксидов азота (в том числе N<sub>2</sub>O).

Указанная цель достигается тем, что для очистки сырья насыщенных углеводородов, в частности, сырья пиролиза, газовый поток пропускают через вертикальный аппарат, заполненный неподвижным слоем гетерогенного катализатора. Перед входом в реактор  
45       осуществляется подача водорода в очищаемый поток. При прохождении потока через слой катализатора происходит очистка от примесей оксидов азота в результате протекающих реакций гидрирования (происходит восстановление оксидов азота до молекулярного азота или аммиака):



Процесс очистки от примесей оксидов азота путем гидрирования протекает при температурах 150-280°C, давлении от 1,5 до 3,0 МПа, объемной скорости от 500 до 3000 ч<sup>-1</sup>. В качестве катализаторов процесса могут применяться палладиевые (Pd), платиновые (Pt) или смешанные палладиево-платиновые системы (Pt/Pd) на носителе на основе оксида алюминия, либо никелевые катализаторы гидрирования (Ni). Катализатор содержит от 0,1 до 3% активного металла по массе, а остальное оксид алюминия в качестве связующего. При этом перед пуском аппарата в работу проводят восстановление катализатора азото-водородной или метано-водородной смесью.

10 При этом дополнительным преимуществом предложенного способа является то, что он также может быть применен для очистки влажных газовых потоков (с содержанием H<sub>2</sub>O до 0,5% об.), т.е. предварительная осушка потока не требуется, что также позволяет упростить способ очистки газовых потоков, а также позволяет снизить энергетические и финансовые затраты.

15 Более подробно предложенный способ и его преимущества будут описаны ниже.

20 Известные технологии предлагают способы очистки потоков с установки каталитического крекинга, которые содержат олефины до 30% и водород до 20%. Далее эти потоки могут вовлекаться на установку пиролиза но уже не на стадию пиролиза, а на стадию газоразделения (после пиролиза). Мы же предлагаем очистку потока сырья пиролиза - этана, пропана, ШФЛУ и пр. фракций, которые содержат только парафины. Суть процесса очистки при этом очень похожа. В предложенном процессе также проводят гидрирование, только в случае известных способов очистки ненасыщенных потоков основная цель очистки это селективное гидрирование, т.е. должны прогидрироваться примеси и при этом минимально прогидрироваться олефины. В нашей технологии вопрос селективного гидрирования не стоит, гидрируются примеси, при этом парафины гидрироваться не могут, так как они насыщенные. Таким образом, исключаются потери целевых продуктов и упрощается схема процесса: например, при селективном гидрировании потоков с кат крекинга необходимо дозировать серу, чтобы управлять активностью катализатора, в нашем случае никаких дополнительных манипуляций не требуется.

35 Состав очищаемого потока по углеводородам не изменяется, оксиды азота превращаются в элементарный азот и частично в аммиак, согласно указанным выше реакциям, далее этот поток, не содержащий примесей оксидов азота, уже идет на пиролиз.

40 При этом образующиеся продукты реакции идут дальше с газовым потоком на пиролиз и далее в схему газоразделения установки, учитывая их небольшие концентрации (ppm) они не влияют на схему: азот попадает при разделении в метан и далее в топливо, аммиак поглощается водой на стадии водной промывки и выводится вместе со стоками. В таких количествах они не изменяют качество потоков.

45 Таким образом, речь идет о новом способе очистки именно потоков насыщенных углеводородов - сырья пиролиза в частности. К преимуществам предложенного способа относятся низкая потребность в водороде (только для реакции с оксидами азота) и отсутствие проблемы гидрирования олефинов из-за параллельно протекающих реакций гидрирования этилена и пропилена, поскольку олефины в данном потоке отсутствуют.

В качестве катализаторов процесса могут применяться палладиевые, платиновые

или смешанные палладиево-платиновые системы на носителе на основе оксида алюминия, либо никелевые катализаторы гидрирования. Катализатор в реактор гидрирования загружается на весь срок службы и не регенерируется в ходе работы, первичная активация катализатора производится азото-водородной или метано-водородной смесью. Преимущество данных катализаторов - это обеспечение 100% очистки при относительно низких температурах гидрирования. Катализатор не расходуется, являясь гетерогенным катализатором, металлы нанесены на носитель - оксид алюминия. Механизм действия катализатора предполагается стандартный: адсорбция водорода и оксидов азота на поверхности, реакция, десорбция продуктов.

Интервал количественного содержания активного металла 0,1 до 3 мас. % обусловлен следующим: количество металла в катализаторе должно быть большим, поскольку, чем больше металла, тем больше активность катализатора по удаляемым примесям, при этом для изготовления катализатора необходимо связующее - оксид алюминия. Если металла менее 0,1 мас. %, резко снижается эффективность очистки, а если больше 3 мас. %, то резко возрастают экономические затраты в связи с дороговизной материалов. При этом эффективность очистки заметно не увеличивается и 3 мас. % вполне достаточно для того, чтобы полностью удалить вредные примеси.

Что касается используемого при гидрировании интервала температур 150-280°C, при котором происходит очистка, то при температуре менее 150°C реакция замедляется, а увеличение температуры более 280°C не целесообразно, так как активность катализатора уже не увеличивается, но увеличиваются энергетические затраты на работу реактора. При этом повышая температуру в указанном интервале можно увеличивать активность катализатора и его емкость, т.е. продлевать цикл работы, а также варьировать активность катализатора в зависимости от содержания оксидов азота в газовой смеси и требуемой степени очистки.

Что касается приведенного интервала давления 1,5 до 3,0 МПа, то он обусловлен созданием оптимальных условий для прохождения реакции внутри реактора без существенного увеличения температуры внутри реактора и потери реакционной способности катализатора, а также без риска вывода из строя оборудования.

Что касается указанного интервала объемной скорости 500 до 3000 ч<sup>-1</sup>, то снижать значение ниже указанного минимального значения нецелесообразно, так как при этом увеличивается объем катализатора, а при увеличении значения выше максимально увеличивается вероятность проскока, т.е. прохождения объема очищаемого газа через слой катализатора без удаления примесей.

Реактор представляет собой емкостной аппарат с неподвижным слоем гетерогенного катализатора (таблетки, шарики, экструдаты) (см. фиг. 1). Очистка газовой смеси происходит в аппарате путем пропускания газового потока через слой катализатора.

Предложенный способ был экспериментально опробован. Результаты испытаний приведены ниже.

#### *Осуществление изобретения*

Способ был опробован в аппарате с неподвижным слоем гетерогенного катализатора в виде шаров 2-4 мм. Аппарат для всех испытаний использовали один и тот же, его конструкция не менялась.

#### *Пример 1.*

Поток этан-пропановой фракции при температуре 180°C и давлении 2,5 МПа пропускали через слой катализатора, содержащего 0,3% Pd на оксиде алюминия, с объемной скоростью 2000 ч<sup>-1</sup> в течение 21 часа. При этом концентрация N<sub>2</sub>O на входе



составляла 50 ppm, на выходе - 0,1 ppm. Концентрация NO, NO<sub>2</sub> на входе составляла 50 ppm, на выходе менее 0,1 ppm.

Пример 2.

Поток этан-пропановой фракции при температуре 230°C и давлении 2,1 МПа пропускали через слой катализатора, содержащего 0,5% Pt на оксиде алюминия, с объемной скоростью 1000 ч<sup>-1</sup> в течение 21 часа. При этом концентрация N<sub>2</sub>O на входе составляла 50 ppm, на выходе - 0,1 ppm. Концентрация NO, NO<sub>2</sub> на входе составляла 50 ppm, на выходе менее 0,1 ppm.

Пример 3.

Поток этан-пропановой фракции при температуре 280°C и давлении 1,9 МПа пропускали через слой Ni катализатора, содержащего 1,0% Ni на оксиде алюминия, с объемной скоростью 1000 ч<sup>-1</sup> в течение 20 часов. При этом концентрация N<sub>2</sub>O на входе составляла 50 ppm, на выходе - 0,1 ppm. Концентрация NO, NO<sub>2</sub> на входе составляла 50 ppm, на выходе менее 0,1 ppm.

Пример 4.

Поток этан-пропановой фракции при температуре 240°C и давлении 2,1 МПа пропускали через слой катализатора, содержащего 0,25% Pt и 0,25% Pd на оксиде алюминия, с объемной скоростью 1000 ч<sup>-1</sup> в течение 20 часов. При этом концентрация N<sub>2</sub>O на входе составляла 50 ppm, на выходе - 0,1 ppm. Концентрация NO, NO<sub>2</sub> на входе составляла 50 ppm, на выходе менее 0,1 ppm.

Ниже в таблице 1 для наглядности приведены сведенные вместе результаты очистки газов по примерам 1-4 по заявляемому способу, показывающие эффективность предложенного способа и достижение технического результата. Для каждого примера масса испытываемого образца катализатора составляла 0,145 кг (объем 120 мл). Для каждого опыта использовалась модельная смесь, содержащая 70% этана и 30% пропана, остальное оксиды азота.

Таблица 1. Примеры очистки углеводородных газов от N<sub>2</sub>O, NO и NO<sub>2</sub>.

№	Начальная концентрация N <sub>2</sub> O, ppm об.	Начальная концентрация ΣNO <sub>x</sub> , ppm об.	Содержание металла в катализаторе	Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>	Температура, °C	Давление, МПа изб.	Соотношение Водород: ΣNO <sub>x</sub> , моль: моль	Концентрация N <sub>2</sub> O после очистки, ppm	Концентрация ΣNO <sub>x</sub> после очистки, ppm об.
1	50	50	0,3% Pd	2000	180	2,5	10:1	0,1	Менее 0,1
2	50	50	0,5% Pt	1000	230	2,1	10:1	0,1	Менее 0,1
3	50	50	1,0% Ni	1000	280	1,9	10:1	0,1	Менее 0,1
4	50	50	0,25% Pt и 0,25% Pd	1000	240	2,1	10:1	0,1	Менее 0,1

Представленные примеры наглядно показывают эффективность предложенного способа при очистке газовых потоков насыщенных углеводородов от оксидов азота, а именно, от N<sub>2</sub>O, NO и NO<sub>2</sub>.

### (57) Формула изобретения

1. Способ очистки газовых потоков насыщенных углеводородов от оксидов азота, в том числе от N<sub>2</sub>O, в котором поток очищаемого газа пропускают через емкостный аппарат, заполненный катализатором, при этом перед входом в реактор осуществляется подача водорода в очищаемый поток, отличающийся тем, что аппарат заполнен гетерогенным катализатором на основе оксида алюминия с нанесенными металлами, выбранными из группы: Pt, Pd, Pt/Pd и Ni, содержащим от 0,1 до 3% активного металла

по массе, а остальное оксид алюминия в качестве связующего, причем поток пропускают при температуре от 150 до 280°C, давлении от 1,5 до 3,0 МПа, объемной скорости от 500 до 3000 ч<sup>-1</sup>, при этом перед пуском аппарата в работу проводят восстановление катализатора азотоводородной или метано-водородной смесью.

5 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что осуществляется очистка газового потока насыщенных углеводородов – сырья пиролиза, при этом не происходит гидрирование олефинов.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что осуществляется очистка в том числе и влажного газового потока с содержанием Н<sub>2</sub>О до 0,5% об.

10

15

20

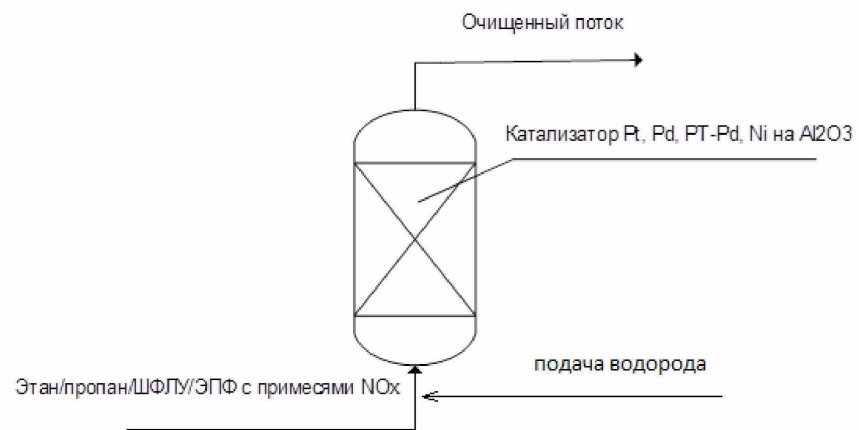
25

30

35

40

45



Фигура 1. Схема очистки углеводородных газов от оксидов азота