

УДК 547.313:66.097.3

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ ПИРОГАЗА ОТ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА НИКЕЛЕВЫХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2023 г. Е. В. Писаренко<sup>а</sup>, А. Б. Пономарев<sup>б</sup>, В. Н. Писаренко<sup>с</sup>,  
Н. А. Мамченков<sup>а</sup>, Л. Н. Хандожко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>б</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>с</sup>ООО Синтон, Москва, Россия

\*e-mail: [evpisarenko@mail.ru](mailto:evpisarenko@mail.ru)

Поступила в редакцию 25.12.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

Изучена кинетика реакций селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов в этан-этиленовой и пропан-пропиленовой фракциях (ЭЭФ и ППФ) пирогаза на полиметаллическом никелевом катализаторе, промотированном металлами I, III, IV и VI групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Размеры цилиндрических гранул, используемых в каталитических исследованиях – диаметр 2 мм, длина 10 мм. Содержание никеля в катализаторе менее 32 мас. %. Кинетические опыты проводили в лабораторном проточном реакторе диаметром 2 см с длиной реакционной зоны 20 см и стендовом реакторе с внутренним диаметром трубки 3.2 см и длиной реакционной зоны 600 см. При проведении опытов варьировали объемной скоростью сырьевого потока 2000–42000 ч<sup>-1</sup>, температурой реакционной зоны 330–410 К, давлением 1–30 атм, мольным отношением водород : ацетиленовые углеводороды 2–10. Предложен стадийный двухмаршрутный механизм протекания реакции гидрирования ацетиленовых углеводородов и выведена соответствующая ему кинетическая модель. Всего поставлено 80 опытов на лабораторной и стендовой установках. Нелинейным методом наименьших квадратов оценены константы кинетической модели и макрокинетические константы модели стендового реактора. Показано соответствие предложенных моделей результатам эксперимента. Доказана возможность совместной очистки ЭЭФ и ППФ пирогаза в одном реакторе при приросте олефинов в продуктовом потоке по сравнению с сырьевым потоком.

*Ключевые слова:* моделирование, метилацетилен, ацетилен, гидрирование, кинетика, оценка параметров модели, оптимальные режимы эксплуатации реактора

DOI: 10.31857/S0040357123020082, EDN: EJEAFH

### ВВЕДЕНИЕ

Высокие темпы развития промышленности в мире требуют разработки и внедрения в промышленности передовых высокоэффективных энерго- и ресурсосберегающих каталитических процессов получения моторных топлив – карбюраторных, дизельных, реактивных, а также ключевых продуктов нефтехимического синтеза – олефинов, изоалканов, алкилароматики, спиртов, органических кислот и кетонов [1–6]. Следует отметить при этом, что габариты реакционных аппаратов для их производства уже столь значительны, что дальнейшее увеличение их объема при масштабировании уже не приводит к заметному возрастанию рентабельности вышеуказанных производств. Поэтому требуется создание новых способов организации каталитических процессов, при кото-

рых не происходит существенного увеличения общего реакционного объема промышленных катализаторов с увеличением производительности производств. Для решения этой проблемы необходима разработка новых бифункциональных и/или полифункциональных катализаторов, обеспечивающих в заданном объеме реактора селективное протекание всех целевых реакций при значительной конверсии исходного сырья за счет увеличения производительности работы катализаторов [7, 8]. Необходимо добиться также в промышленности разработки каталитических систем, которые способствуют сокращению энергетических и эксплуатационных затрат на реализацию каталитического процесса. В частности, сроки эксплуатации каталитических систем должны быть несколько лет, а регенерация катализаторов

должна быть осуществлена без потери их активности. В создаваемых катализаторах необходимо обеспечить отсутствие благородных дорогостоящих металлов [9–13]. Катализаторы должны быть не дороги и способствовать ускорению протекающую химическую реакцию различных классов. Активность и селективность катализаторов должны регулироваться в основном за счет процессов их активации.

Необходима разработка новых конструкций каталитических реакторов, обеспечивающих высокую производительность комплексной переработки сырья. Иначе, требуется реализовать совмещение реакционных, тепло-массообменных процессов в одном аппарате при совмещении каталитических реакций как в зерне катализатора, так и в объеме каталитического слоя. Последнее приводит к сокращению числа реакционных аппаратов, общего количества используемого катализатора и к упрощению технологической схемы производства.

В настоящее время процессы гидрирования непредельных алканов осуществляются в основном на Pd- или Pt-содержащих катализаторах [14–17], а также бифункциональных Pt-Re и/или Pd-Re катализаторах. Они обеспечивают высокую селективность проведения реакций гидрирования в частности в этан-этиленовой, пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциях пирогаза. Содержание активных компонентов на поверхности катализаторов не велико и обычно находится в пределах 0.02–0.5 мас. %. Объемная скорость каталитического процесса гидрирования ацетиленовых углеводородов обычно в пределах 2000–10000 ч<sup>-1</sup>. При длительной эксплуатации катализаторов они работают как правило при объемной скорости 2000–6000 ч<sup>-1</sup>. В качестве носителей перечисленных выше катализаторов обычно используются оксиды алюминия [18], кремния [19], титана [20], алюмосиликаты [21], карбиды кремния [22]. Теплопроводность подобных гранул как правило невелика и при содержании ацетиленовых углеводородов в сырье свыше 1 об. % возможен значительный разогрев гранул катализатора. При этом перепад температур в гранулах может быть 320–340 К, что нежелательно, так как резко снижается селективность реакций гидрирования ацетиленовых углеводородов в олефиновые углеводороды. Иначе требуемое содержание ацетиленовых углеводородов в продуктовом потоке не может быть менее 1 ppm. При этом и концентрация олефинов в продуктовом потоке никогда не будет превосходить содержание олефинов в сырьевом потоке. Диапазон температур реакционной среды в каталитическом реакторе должен находиться в пределах 328–408 К.

Следовательно, в настоящее время представляется перспективным использовать полиметал-

лические катализаторы, в частности, никелевые, промотированные металлами I, III, IV, VI групп Периодической Таблицы Д.И. Менделеева. Они могут быть изготовлены с любой формой гранул, обеспечивающие как микротурбулентность сырьевого потока, обтекающего гранулу, так и высокую теплопроводность каждой отдельной гранулы и каталитического слоя в целом, а также большую скорость реакционного потока в аппарате от 2000 до 42000 ч<sup>-1</sup>. Последнее допускает уменьшение реакционного объема реактора и проведение в одном аппарате различных химических реакций на одном и том же катализаторе. При этом безусловно сокращается и общий объем необходимого для промышленной эксплуатации катализатора.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении кинетических экспериментов использовали катализатор КСН-47 с основным компонентом никелем, промотированный элементами I, III, VI групп Периодической Таблицы Д.И. Менделеева. Катализатор приготавливался методами порошковой металлургии по стадиям:

- 1) Подготовка шихты,
- 2) Формование шихты,
- 3) Спекание формованных образцов,
- 4) Восстановление образцов катализатора.

Никелевые катализаторы подобного типа высокоактивны, подавляют реакции олигомеризации непредельных соединений на внешней и внутренней поверхности катализатора КСН-47 и позволяют проводить гидрирование ацетиленовых углеводородов вплоть до их остаточного содержания в продуктовом потоке 1 ppm при объемных скоростях потока от 2000 до 42000 ч<sup>-1</sup>. Потери олефинов при гидрировании ацетиленовых углеводородов на никелевых катализаторах практически отсутствуют. Содержание никеля в гранулах катализатора 2 × 10 мм составляет менее 32 мас. %. При начальной концентрации водорода и ацетиленовых углеводородов в сырье менее 5 и 1.5 об. % соответственно, наблюдается возрастание концентрации целевых олефиновых углеводородов в продуктовом потоке при объемной скорости подачи сырья менее 42000 ч<sup>-1</sup>.

Изучение кинетики и макрокинетики химических реакций гидрирования в пропан-пропиленовых углеводородных смесях и при совмещенной очистке олефинов этан-этиленовой и пропан-пропиленовой фракций проводили как в изотермическом проточном реакторе с объемом реакционной зоны 60 см<sup>3</sup>, так и в стендовом реакторе внутренним диаметром 3.2 см и длиной реакционной зоны 600 см. В ходе проведения опытов варьировали объемной скоростью потока от

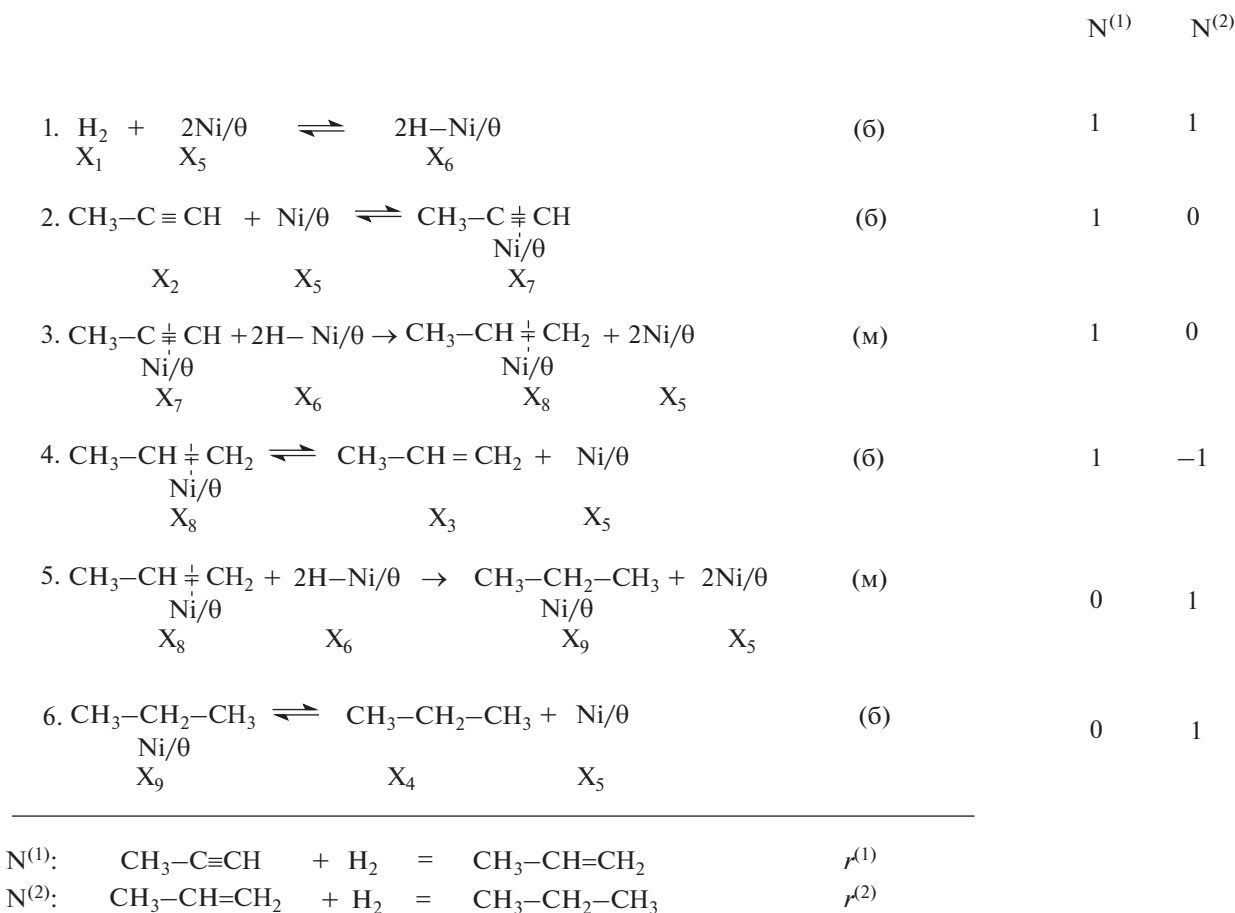


Рис. 1. Стадийный механизм реакции селективного гидрирования метилацетилена на никельсодержащих полиметаллических катализаторах.

2000 до 42000 ч<sup>-1</sup>, температурой реакции от 330 до 410 К, давлением от 1 до 30 атм, мольным отношением водород : ацетиленовые углеводороды от 2 до 10. По результатам эксперимента предложен стадийный механизм реакции гидрирования ацетиленовых углеводородов, построена кинетическая модель и модель каталитического реактора. Оценены кинетические и макрокинетические константы моделей методом нелинейных наименьших квадратов. Подтверждено соответствие моделей результатам стендового и кинетического эксперимента.

**ПОСТРОЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕАКЦИЙ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

Выполнен анализ 6-стадийного, двухмаршрутного механизма реакций гидрирования ацетиленовых углеводородов в ЭЭФ и ППФ пирогаза на многокомпонентных никелевых катализаторах

типа КСН-47. При этом предполагали, что реакции олигомеризации олефиновых и ацетиленовых углеводородов на поверхности катализатора не протекают, стадии адсорбции ацетиленовых, олефиновых и алкановых углеводородов протекают быстро и обратимо, а адсорбция водорода происходит быстро и диссоциативно. Медленными стадиями являются реакции гидрирования ацетиленовых и олефиновых углеводородов. Стадийный механизм реакций гидрирования представлен на рис. 1.

Основная система кинетических уравнений представима в виде:

$$\mathbf{R}_{9 \times 1}^B = \mathbf{B}_{9 \times 6}^T \cdot \mathbf{W}_{6 \times 1}, \tag{1}$$

где  $B$  – стехиометрическая матрица элементарных химических реакций.

Стехиометрическая матрица  $B$  стадийного механизма реакций очистки олефинов пирогаза от ацетиленовых углеводородов может быть представлена в виде клеточной матрицы:

$$\mathbf{B} = [\mathbf{B}_{nb} \mid \mathbf{B}_b], \tag{2}$$

где  $B_{nb}$  – подматрица стехиометрических коэффициентов небоденштейновских веществ,  $B_b$  – подматрица стехиометрических коэффициентов боденштейновских веществ стадийного механизма сложной химической реакции.

Ранг подматрицы  $B_b$  равен 4, а число боденштейновских веществ равно 5, следовательно, существует один химический инвариант для боденштейновских веществ, т.е.:

$$\sum_{i=1}^{N_b} X_i = 1, \quad (3)$$

где  $X_i$  – поверхностная концентрация  $i$ -го реагента.

Для небоденштейновских веществ в качестве ключевых веществ выберем метилацетилен ( $P_2$ ) и пропилен ( $P_3$ ).

Число маршрутов по правилу Хориути определяется следующим образом:

$$P = Q - r(B_b) = 6 - 4 = 2. \quad (4)$$

Векторы стехиометрических чисел Хориути для соответствующих маршрутов реакций  $\mathbf{v}^{(1)}$ ,  $\mathbf{v}^{(2)}$ , ...,  $\mathbf{v}^{(P)}$  определяются в результате решения уравнений:

$$B_b^T \cdot \mathbf{v}^{(i)} = 0. \quad (5)$$

Вычисляется вектор скоростей реакций по маршрутам  $\mathbf{r}$  и матрица итоговых уравнений по маршрутам  $B_f$ :

$$\mathbf{W}_{6 \times 1} = \mathbf{v}_{6 \times 2} \cdot \mathbf{r}_{2 \times 1}, \quad (6)$$

$$B_f^T_{4 \times 2} = B_{nb, 4 \times 6}^T \cdot \mathbf{v}_{6 \times 2}, \quad (7)$$

что позволяет записать систему кинетических уравнений в виде:

$$\mathbf{R}_{nb}^B = B_f^T \cdot \mathbf{r}. \quad (8)$$

Ранг  $B_f$  равен двум, следовательно существуют два уравнения химических инвариантов для небоденштейновских веществ. Таким образом, поскольку имеем два химических инварианта в множестве 4 небоденштейновских веществ, то система 4 дифференциальных уравнений для небоденштейновских веществ может быть преобразована к системе двух дифференциальных уравнений для ключевых небоденштейновских веществ (метилацетилена и пропилен) и двух уравнений химических инвариантов для неключевых небоденштейновских веществ.

Уравнения химических инвариантов:

$$P_1 = (P_1^0 - 2P_2^0 - P_3^0) + 2P_2 + P_3, \quad (9)$$

$$P_4 = (P_2^0 + P_3^0 + P_4^0) - P_2 - P_3, \quad (10)$$

где  $P_1, P_2, P_3, P_4$  – парциальные давления небоденштейновских веществ: водорода, метилацетилена, пропилен и пропана, соответственно (атм).

Кинетическая модель имеет вид:

$$R_2^B = - \frac{k_{+3} K_1 K_2 P_1 P_2}{(1 + K_1^{0.5} P_1^{0.5} + K_2 P_2 + K_4^{-1} P_3 + K_6^{-1} P_4)^3}, \quad (11)$$

$$R_3^B = \frac{k_{+3} K_1 K_2 P_1 P_2 - k_{+5} K_2 K_4^{-1} P_1 P_3}{(1 + K_1^{0.5} P_1^{0.5} + K_2 P_2 + K_4^{-1} P_3 + K_6^{-1} P_4)^3}, \quad (12)$$

где  $R_2^B, R_3^B$  – скорости по ключевым веществам, соответственно (атм  $\text{с}^{-1}$ ),  $k_{+i}$  – кинетическая константа прямой  $i$ -ой стадии механизма химической реакции (атм  $\text{с}^{-1}$ ),  $K_l$  – константа адсорбционно-десорбционного равновесия  $l$ -ой стадии механизма химической реакции.

Уравнения (9)–(10) могут быть использованы также для дополнительной проверки соответствия кинетической модели эксперименту.

Система дифференциальных уравнений модели политропического стендового реактора имеет вид:

$$\frac{dP_i}{d\tau} = R_i^B, \quad i = 1, \dots, 4, \quad (13)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \left[ \left( \frac{\Delta H_1}{RT} \right) r^{(1)} + \left( \frac{\Delta H_2}{RT} \right) r^{(2)} \right] / C_p C_m + \frac{4\alpha}{d_R C_p C_m} (T - T_x). \quad (14)$$

Начальные условия:

$$\tau = 0, \quad P_i(0) = P_i^0, \quad i = 1, \dots, 4, \quad (15)$$

$$T(0) = T^0.$$

Проводится сравнительный анализ новых полиметаллических никелевых катализаторов КСН-47 с испытанными ранее модифицированными палладийсодержащими катализаторами КПНМ-45М селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов в ЭЭФ и ППФ пирогаза [7, 8]. Длительные испытания катализаторов гидрирования ацетиленовых углеводородов КПНМ-45М в ЭЭФ и ППФ пирогаза показывают, что катализаторы обладают высокой селективностью только при проведении каталитических реакций с объемной скоростью, не превышающей  $10000 \text{ ч}^{-1}$ . При объемных скоростях выше  $6000 \text{ ч}^{-1}$  не наблюдали превышения содержания этилена в продуктовом потоке по отношению к сырьевому потоку при содержании ацетиленовых углеводородов в продуктовом потоке менее 1 ppm. Аналогичная ситуация имеет место и в процессе гидрирования метилацетилена в пропилен на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М. Такими же свойствами обладают катализаторы МА-15 и ГИПХ-108.

**Таблица 1.** Оценки кинетических констант модели реакции гидрирования ацетилена на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М

Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 1 стадии $K_1^{0.5} = e^{k_{0,1}+k_{0,2}/T}$ , атм <sup>-0.5</sup>		Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 2 стадии $K_2 = e^{k_{0,3}+k_{0,4}/T}$ , атм <sup>-1</sup>		Константа скорости медленной 3 стадии $k_{+3}K_1K_2 = e^{k_{0,5}+k_{0,6}/T}$ , атм с <sup>-1</sup>	
$k_{0,1}$	$k_{0,2}$	$k_{0,3}$	$k_{0,4}$	$k_{0,5}$	$k_{0,6}$
-10.173	2507.49	3.624	46.27	25.188	-5155.0
Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 4 стадии $K_4^{-1} = e^{k_{0,7}+k_{0,8}/T}$ , атм <sup>-1</sup>		Константа скорости медленной 5 стадии $k_{+5}K_2K_4^{-1} = e^{k_{0,9}+k_{0,10}/T}$ , атм с <sup>-1</sup>		Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 6 стадии $K_6^{-1} = e^{k_{0,11}+k_{0,12}/T}$ , атм <sup>-1</sup>	
$k_{0,7}$	$k_{0,8}$	$k_{0,9}$	$k_{0,10}$	$k_{0,11}$	$k_{0,12}$
-2.5375	827.9279	4.04	-695.14	-7.7588	1511.7948

**Таблица 2.** Оценки кинетических констант модели реакции гидрирования метилацетилена на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М

Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 1 стадии $K_1^{0.5} = e^{k_{0,1}+k_{0,2}/T}$ , атм <sup>-0.5</sup>		Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 2 стадии $K_2 = e^{k_{0,3}+k_{0,4}/T}$ , атм <sup>-1</sup>		Константа скорости медленной 3 стадии $k_{+3}K_1K_2 = e^{k_{0,5}+k_{0,6}/T}$ , атм с <sup>-1</sup>	
$k_{0,1}$	$k_{0,2}$	$k_{0,3}$	$k_{0,4}$	$k_{0,5}$	$k_{0,6}$
-10.173	2507.49	4.224	46.47	24.33	-5134.0
Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 4 стадии $K_4^{-1} = e^{k_{0,7}+k_{0,8}/T}$ , атм <sup>-1</sup>		Константа скорости медленной 5 стадии $k_{+5}K_2K_4^{-1} = e^{k_{0,9}+k_{0,10}/T}$ , атм с <sup>-1</sup>		Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 6 стадии $K_6^{-1} = e^{k_{0,11}+k_{0,12}/T}$ , атм <sup>-1</sup>	
$k_{0,7}$	$k_{0,8}$	$k_{0,9}$	$k_{0,10}$	$k_{0,11}$	$k_{0,12}$
-2.5677	887.9079	3.94	-755.14	-7.3889	1812.84

Целью исследований является проверка возможности использования катализатора КСН-47 модифицированного никельсодержащего в реакциях селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов при скоростях подачи сырья в реактор от 2000 до 42000 ч<sup>-1</sup>, а также возможности организации совместного гидрирования двух фракций ЭЭФ и ППФ в одном реакторе при повышенных скоростях подачи сырья.

Численные значения параметров кинетических моделей селективного гидрирования ацетилена и метилацетилена на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М приводятся в табл. 1 и 2 соответственно.

Численные значения параметров кинетической модели реакций гидрирования ацетиленовых

углеводородов в ЭЭФ и ППФ пирогаза на никелевых полиметаллических катализаторах КСН-47 представлены в табл. 3.

Результаты экспериментальных исследований кинетики реакций селективного гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза в лабораторном изотермическом проточном реакторе на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М при различных условиях проведения процесса приведены в табл. 4–7. Из результатов, представленных в табл. 4–7 следует, что при возрастании температуры реакции от 333 до 393 К скорость реакции гидрирования заметно возрастает.

Из результатов, представленных в табл. 4 следует, что при проведении реакции гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза на палладийсодержа-

**Таблица 3.** Оценки кинетических констант модели реакций гидрирования ацетиленовых углеводородов в ЭЭФ и ППФ пирогаза на никелевых полиметаллических катализаторах КСН-47

Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 1 стадии $K_1^{0.5} = e^{k_{0,1}+k_{0,2}/T}$ , атм <sup>-1</sup>		Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 2 стадии $K_2 = e^{k_{0,3}+k_{0,4}/T}$ , атм <sup>-1</sup>		Константа скорости медленной 3 стадии $k_{+3}K_1K_2 = e^{k_{0,5}+k_{0,6}/T}$ , атм с <sup>-1</sup>	
$k_{0,1}$	$k_{0,2}$	$k_{0,3}$	$k_{0,4}$	$k_{0,5}$	$k_{0,6}$
-9.97	2497.49	4.224	46.47	24.98	-5234.09
Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 4 стадии $K_4^{-1} = e^{k_{0,7}+k_{0,8}/T}$ , атм <sup>-1</sup>		Константа скорости медленной 5 стадии $k_{+5}K_2K_4^{-1} = e^{k_{0,9}+k_{0,10}/T}$ , атм с <sup>-1</sup>		Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 6 стадии $K_6^{-1} = e^{k_{0,11}+k_{0,12}/T}$ , атм <sup>-1</sup>	
$k_{0,7}$	$k_{0,8}$	$k_{0,9}$	$k_{0,10}$	$k_{0,11}$	$k_{0,12}$
-2.5677	887.9279	4.94	-755.3879	-7.3889	1812.84

**Таблица 4.** Результаты экспериментальных исследований кинетики реакций гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М (условия опыта  $T = 333$  К,  $P = 30$  атм, объемная скорость  $2000$  ч<sup>-1</sup>, состав сырья  $P_{H_2} = 2.34$  атм,  $P_{C_2H_2} = 0.94$  атм,  $P_{C_2H_4} = 26.8$  атм,  $P_{C_2H_6} = 0.037$  атм)

№	Время контакта, с	Состав продуктового потока (расч.), атм				Состав продуктового потока (эксп.), атм		
		H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	прирост этилена
1	0.05	2.3356	$9.3572 \times 10^{-1}$	26.8042	$3.7052 \times 10^{-2}$	$9.3427 \times 10^{-1}$	26.8035	$3.5 \times 10^{-3}$
2	0.75	2.2745	$8.7533 \times 10^{-1}$	26.8638	$3.7819 \times 10^{-2}$	$8.6923 \times 10^{-1}$	26.8462	0.0462
3	1.5	2.2079	$8.0869 \times 10^{-1}$	26.9286	$3.8719 \times 10^{-2}$	$8.1279 \times 10^{-1}$	26.9574	0.1574
4	2.0	2.1629	$7.6531 \times 10^{-1}$	26.9723	$3.9370 \times 10^{-2}$	$7.5564 \times 10^{-1}$	26.9955	0.1955
5	3.0	2.0716	$6.7548 \times 10^{-1}$	27.0607	$4.0816 \times 10^{-2}$	$6.5098 \times 10^{-1}$	27.1128	0.3128
6	5.0	1.8868	$4.9429 \times 10^{-1}$	27.2382	$4.4451 \times 10^{-2}$	$5.2692 \times 10^{-1}$	27.3513	0.5513
7	10.0	1.4960	$1.1832 \times 10^{-1}$	27.5974	$6.1282 \times 10^{-2}$	$1.3128 \times 10^{-1}$	27.4689	0.6689
8	15.0	1.3572	$1.0366 \times 10^{-3}$	27.6764	$9.0151 \times 10^{-2}$	$1.0689 \times 10^{-3}$	27.6096	0.8096
9	20.0	1.3173	$8.0807 \times 10^{-4}$	27.6557	$1.2041 \times 10^{-1}$	$8.1214 \times 10^{-4}$	27.7034	0.9034
10	30.0	1.2624	$8.3539 \times 10^{-5}$	27.6024	$1.7457 \times 10^{-1}$	$8.2965 \times 10^{-5}$	27.5996	0.7996
11	40.0	1.2155	$1.5902 \times 10^{-7}$	27.5555	$2.8140 \times 10^{-1}$	$1.6256 \times 10^{-7}$	27.5089	0.7089
12	50.0	1.1742	$4.8057 \times 10^{-9}$	27.5142	$2.627 \times 10^{-1}$	Отсутствует	27.5062	0.7062

шем катализаторе КПНМ-45М при температуре 333 К, давлении 30 атм (состав реакционной смеси:  $P_{H_2} = 2.34$  атм,  $P_{C_2H_2} = 0.94$  атм,  $P_{C_2H_4} = 26.8$  атм,  $P_{C_2H_6} = 0.037$  атм) максимальный состав олефинов достигается при времени контакта 20 с и составляет 27.70 атм. Следует отметить, что при времени контакта 40 с достигается селективная очистка ЭЭФ пирогаза от ацетиленовых углеводородов. Прирост олефиновых углеводородов в продукто-

вом потоке по сравнению с сырьевым составляет 0.71 атм. Селективность по этилену  $S_{C_2H_4}$  (прирост этилена, полученный вследствие конверсии ацетилена) достигает 75.4% при данном времени контакта.

$$S_{C_2H_4} = \frac{C_{C_2H_4} - C_{C_2H_4(in)}}{C_{C_2H_2(in)} - C_{C_2H_2}} \times 100\%. \quad (16)$$

**Таблица 5.** Результаты экспериментальных исследований кинетики реакций гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М (условия опыта  $T = 343$  К,  $P = 30$  атм, объемная скорость  $2000$  ч<sup>-1</sup>, состав сырья  $P_{H_2} = 0.8$  атм,  $P_{C_2H_2} = 0.32$  атм,  $P_{C_2H_4} = 26.8$  атм,  $P_{C_2H_6} = 0.037$  атм, остальное – азот)

№	Время контакта, с	Состав продуктового потока (расч.), атм				Состав продуктового потока (эксп.), атм		
		H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	прирост этилена
1	0.05	$7.968 \times 10^{-1}$	$3.1689 \times 10^{-1}$	26.8090	$3.7069 \times 10^{-2}$	$3.1702 \times 10^{-1}$	26.8080	$8 \times 10^{-3}$
2	0.25	$7.8432 \times 10^{-1}$	$3.0463 \times 10^{-1}$	26.8150	$3.7917 \times 10^{-2}$	$3.0388 \times 10^{-1}$	26.8150	0.0150
3	0.75	$7.5428 \times 10^{-1}$	$2.7526 \times 10^{-1}$	26.8437	$3.7972 \times 10^{-2}$	$2.6845 \times 10^{-1}$	26.8205	0.0205
4	1.0	$7.3995 \times 10^{-1}$	$2.6126 \times 10^{-1}$	26.8574	$3.8309 \times 10^{-2}$	$2.5849 \times 10^{-1}$	26.8585	0.0585
5	1.5	$7.1267 \times 10^{-1}$	$2.3468 \times 10^{-1}$	26.8833	$3.9009 \times 10^{-2}$	$2.4612 \times 10^{-1}$	26.8775	0.0775
6	2.0	$6.8728 \times 10^{-1}$	$2.1000 \times 10^{-1}$	26.9072	$3.9722 \times 10^{-2}$	$2.0995 \times 10^{-1}$	26.8944	0.0944
7	3.0	$6.4209 \times 10^{-1}$	$1.6632 \times 10^{-1}$	26.9494	$4.1233 \times 10^{-2}$	$1.8064 \times 10^{-1}$	26.9304	0.1304
8	5.0	$5.7315 \times 10^{-1}$	$1.0065 \times 10^{-1}$	27.0118	$4.4495 \times 10^{-2}$	$1.2334 \times 10^{-1}$	27.0060	0.2060
9	10.0	$4.8910 \times 10^{-1}$	$2.5530 \times 10^{-2}$	27.0780	$5.3427 \times 10^{-2}$	$2.7035 \times 10^{-2}$	27.0654	0.2654
10	15.0	$4.6073 \times 10^{-1}$	$6.2905 \times 10^{-3}$	27.0881	$6.2559 \times 10^{-2}$	$9.3256 \times 10^{-3}$	27.0901	0.2901
11	20.0	$4.4707 \times 10^{-1}$	$1.5929 \times 10^{-3}$	27.0839	$7.1513 \times 10^{-2}$	$3.0569 \times 10^{-3}$	27.0824	0.2824
12	30.0	$4.2867 \times 10^{-1}$	$1.1853 \times 10^{-4}$	27.0684	$8.8444 \times 10^{-2}$	$1.2268 \times 10^{-4}$	27.0758	0.2758
13	40.0	$4.1290 \times 10^{-1}$	$1.0700 \times 10^{-5}$	27.0588	$1.0410 \times 10^{-1}$	$1.0366 \times 10^{-5}$	27.0629	0.2629
14	50.0	$3.9834 \times 10^{-1}$	$1.1443 \times 10^{-6}$	27.0383	$1.1865 \times 10^{-1}$	$4.1238 \times 10^{-6}$	27.0458	0.2458
15	60.0	$3.8476 \times 10^{-1}$	$1.4202 \times 10^{-7}$	27.0247	$1.3223 \times 10^{-1}$	$2.0218 \times 10^{-7}$	27.0324	0.2324

**Таблица 6.** Результаты экспериментальных исследований кинетики реакций гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М (условия опыта  $T = 373$  К,  $P = 30$  атм, объемная скорость  $2000$  ч<sup>-1</sup>, состав сырья  $P_{H_2} = 0.8$  атм,  $P_{C_2H_2} = 0.32$  атм,  $P_{C_2H_4} = 26.8$  атм,  $P_{C_2H_6} = 0.037$  атм, остальное – азот)

№	Время контакта, с	Состав продуктового потока (расч.), атм				Состав продуктового потока (эксп.), атм		
		H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	прирост этилена
1	0.05	$7.8963 \times 10^{-1}$	$3.0972 \times 10^{-1}$	26.8101	$3.7089 \times 10^{-2}$	$3.1120 \times 10^{-1}$	26.8090	0.0290
2	0.25	$7.5220 \times 10^{-1}$	$2.7264 \times 10^{-1}$	26.8469	$3.7437 \times 10^{-2}$	$3.0262 \times 10^{-1}$	26.8350	0.0350
3	0.75	$6.8059 \times 10^{-1}$	$2.0181 \times 10^{-1}$	26.9169	$3.8262 \times 10^{-2}$	$2.0641 \times 10^{-1}$	26.8910	0.0910
4	1.0	$6.5330 \times 10^{-1}$	$1.7495 \times 10^{-1}$	26.9433	$3.8654 \times 10^{-2}$	$1.8220 \times 10^{-1}$	26.9212	0.1212
5	2.0	$5.7909 \times 10^{-1}$	$1.0223 \times 10^{-1}$	27.0146	$4.0131 \times 10^{-2}$	$1.2330 \times 10^{-1}$	27.0101	0.2101
6	3.0	$5.3722 \times 10^{-1}$	$6.1791 \times 10^{-2}$	27.0536	$4.1519 \times 10^{-2}$	$7.0215 \times 10^{-2}$	27.0484	0.2484
7	5.0	$4.9655 \times 10^{-1}$	$2.3716 \times 10^{-2}$	27.0891	$4.4161 \times 10^{-2}$	$3.2404 \times 10^{-3}$	27.0714	0.2714
8	10.0	$4.6882 \times 10^{-1}$	$2.3610 \times 10^{-3}$	27.1041	$5.0534 \times 10^{-2}$	$5.0150 \times 10^{-3}$	27.0980	0.2980
9	15.0	$4.6046 \times 10^{-1}$	$2.4608 \times 10^{-4}$	27.0999	$5.6780 \times 10^{-2}$	$2.0228 \times 10^{-4}$	27.0920	0.2920
10	17.5	$4.5721 \times 10^{-1}$	$8.0472 \times 10^{-5}$	27.0971	$5.9867 \times 10^{-2}$	$9.6889 \times 10^{-5}$	27.0900	0.2900
11	20.0	$4.5410 \times 10^{-1}$	$2.6597 \times 10^{-5}$	27.0940	$6.2925 \times 10^{-2}$	$3.0677 \times 10^{-5}$	27.0880	0.2880
12	22.5	$4.5106 \times 10^{-1}$	$8.9279 \times 10^{-6}$	27.0910	$6.5594 \times 10^{-2}$	$9.6540 \times 10^{-6}$	27.0852	0.2852
13	25.0	$4.4809 \times 10^{-1}$	$3.0445 \times 10^{-6}$	27.0881	$6.8910 \times 10^{-2}$	$4.3696 \times 10^{-6}$	27.0830	0.2830
14	27.5	$4.4516 \times 10^{-1}$	$1.0544 \times 10^{-6}$	27.0851	$7.1837 \times 10^{-2}$	$2.6262 \times 10^{-6}$	27.0820	0.2820
15	30.0	$4.4277 \times 10^{-1}$	$3.7084 \times 10^{-7}$	27.0822	$7.4722 \times 10^{-2}$	$4.2460 \times 10^{-7}$	27.0810	0.2810

**Таблица 7.** Результаты экспериментальных исследований кинетики реакций гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М (условия опыта  $T = 393$  К,  $P = 30$  атм, объемная скорость  $2000$  ч<sup>-1</sup>, состав сырья  $P_{H_2} = 0.8$  атм,  $P_{C_2H_2} = 0.32$  атм,  $P_{C_2H_4} = 26.8$  атм,  $P_{C_2H_6} = 0.037$  атм, остальное – азот)

№	Время контакта, с	Состав продуктового потока (расч.), атм				Состав продуктового потока (эксп.), атм		
		H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	прирост этилена
1	0.05	$7.8564 \times 10^{-1}$	$3.0571 \times 10^{-1}$	26.8142	$3.7068 \times 10^{-2}$	$3.1608 \times 10^{-1}$	26.8084	0.0084
2	0.25	$7.3585 \times 10^{-1}$	$2.5619 \times 10^{-1}$	26.8634	$3.7330 \times 10^{-2}$	$2.7866 \times 10^{-1}$	26.8554	0.0554
3	0.75	$6.4922 \times 10^{-1}$	$1.7016 \times 10^{-1}$	26.9488	$3.7941 \times 10^{-2}$	$2.0156 \times 10^{-1}$	26.9015	0.1015
4	1.0	$6.1922 \times 10^{-1}$	$1.4045 \times 10^{-1}$	26.9783	$3.8228 \times 10^{-2}$	$1.2011 \times 10^{-2}$	26.9513	0.1513
5	1.5	$5.7553 \times 10^{-1}$	$9.7313 \times 10^{-2}$	27.0209	$3.8778 \times 10^{-2}$	$1.0016 \times 10^{-2}$	27.0012	0.2012
6	2.0	$5.4619 \times 10^{-1}$	$6.8496 \times 10^{-2}$	27.0491	$3.9304 \times 10^{-2}$	$7.2082 \times 10^{-2}$	27.0312	0.2312
7	3.0	$5.1152 \times 10^{-1}$	$3.4844 \times 10^{-2}$	27.0818	$4.0319 \times 10^{-2}$	$5.0124 \times 10^{-2}$	27.0693	0.2693
8	5.0	$4.8416 \times 10^{-1}$	$9.4456 \times 10^{-3}$	27.1052	$4.2281 \times 10^{-2}$	$1.0652 \times 10^{-2}$	27.0899	0.2899
9	10.0	$4.7027 \times 10^{-1}$	$3.8168 \times 10^{-4}$	27.1095	$4.7105 \times 10^{-2}$	$0.7012 \times 10^{-3}$	27.0990	0.2990
10	15.0	$4.6515 \times 10^{-1}$	$1.6175 \times 10^{-5}$	27.1051	$5.1858 \times 10^{-2}$	$0.9062 \times 10^{-5}$	27.0960	0.2960
11	20.0	$4.6045 \times 10^{-1}$	$7.1740 \times 10^{-7}$	27.1004	$5.6542 \times 10^{-2}$	$0.8956 \times 10^{-7}$	27.0920	0.2920

В табл. 5 представлены результаты опытов при температуре 343 К, давлении 30 атм при составе реакционной смеси: парциальном давлении водорода 0.8 атм, ацетилена 0.32 атм, этилена 26.8 атм, этана 0.037 атм, остальное – азот, соответственно. Максимальный состав олефинов в продуктовом потоке достигается при времени контакта 15 с и составляет 27.09 атм. Прирост олефинов при этом времени контакта составляет 0.29 атм. При времени контакта 60 с достигается селективная очистка ЭЭФ пирогаза от ацетиленовых углеводородов. Селективность по этилену достигает 72.6%.

В табл. 6 представлены результаты экспериментов при температуре 373 К, давлении 30 атм. Максимальный состав олефинов в продуктовом потоке достигается при времени контакта 10 с и составляет 27.10 атм. Прирост олефинов при этом времени контакта составляет 0.30 атм. При времени контакта 30 с достигается селективная очистка ЭЭФ пирогаза от ацетиленовых углеводородов. Селективность по этилену достигает 87.8%.

В табл. 7 представлены результаты экспериментов при температуре 393 К, давлении 30 атм. При времени контакта 20 с достигается селективная очистка ЭЭФ пирогаза от ацетиленовых углеводородов. Селективность по этилену 91.25%.

Результаты гидрирования метилацетилена в ППФ пирогаза на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М приведены в табл. 8.

В табл. 8 представлены результаты экспериментов по гидрированию метилацетилена в ППФ

пирогаза на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М при температуре 393 К, давлении 30 атм. Максимальный состав олефинов в продуктовом потоке достигается при времени контакта 10 с и составляет 27.15 атм. Прирост олефинов при этом времени контакта составляет 0.35 атм. При времени контакта 40 с достигается селективная очистка ППФ пирогаза от ацетиленовых углеводородов. Селективность по пропилену (прирост пропилена, полученный вследствие конверсии метилацетилена) достигает 87.06%.

$$S_{C_3H_6} = \frac{C_{C_3H_6} - C_{C_3H_6(in)}}{C_{C_3H_4(in)} - C_{C_3H_4}} \times 100\%.$$

Результаты изучения реакции гидрирования метилацетилена в ППФ пирогаза на никельсодержащем катализаторе КСН-47 в лабораторном изотермическом проточном реакторе при разных условиях проведения реакции представлены в табл. 9–10.

Из результатов, представленных в табл. 9 следует, что при проведении реакции гидрирования метилацетилена в ППФ пирогаза на модифицированном никельсодержащем катализаторе КСН-47 при температуре 348 К и давлении 30 атм, объемной скорости  $2000$  ч<sup>-1</sup> максимальное содержание пропилена в продуктовом потоке достигается при времени контакта 15 с и составляет 27.19 атм, при этом прирост пропилена достигает 0.39 атм. При времени контакта 70 с достигается селективная очистка ППФ пирогаза от метилацетилена.



**Таблица 8.** Результаты экспериментальных исследований кинетики реакций гидрирования метилацетилена в ППФ пирогаза на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М (условия опыта  $T = 393$  К,  $P = 30$  атм, объемная скорость  $2000$  ч<sup>-1</sup>, состав сырья  $P_{H_2} = 0.8$  атм,  $P_{C_3H_4} = 0.32$  атм,  $P_{C_3H_6} = 26.8$  атм,  $P_{C_3H_8} = 0.037$  атм, остальное – азот)

№	Время контакта, с	Состав продуктового потока (расч.), атм				Состав продуктового потока (эксп.), атм		
		H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	прирост пропилена
1	0.05	$7.9707 \times 10^{-1}$	$3.1710 \times 10^{-1}$	26.8028	$3.7023 \times 10^{-2}$	$3.1801 \times 10^{-1}$	26.8020	0.0200
2	0.25	$7.8545 \times 10^{-1}$	$3.0557 \times 10^{-1}$	26.8143	$3.7119 \times 10^{-2}$	$3.2080 \times 10^{-1}$	26.8164	0.0164
3	0.75	$7.5691 \times 10^{-1}$	$2.7728 \times 10^{-1}$	26.8423	$3.7370 \times 10^{-2}$	$2.8112 \times 10^{-1}$	26.8360	0.0360
4	1.0	$7.4296 \times 10^{-1}$	$2.6346 \times 10^{-1}$	26.8560	$3.7502 \times 10^{-2}$	$2.6211 \times 10^{-1}$	26.8506	0.0506
5	1.5	$7.1578 \times 10^{-1}$	$2.3656 \times 10^{-1}$	26.8836	$3.7781 \times 10^{-2}$	$2.4012 \times 10^{-1}$	26.8710	0.0710
6	2.0	$6.8972 \times 10^{-1}$	$2.1080 \times 10^{-1}$	26.9081	$3.8080 \times 10^{-2}$	$2.1524 \times 10^{-1}$	26.8964	0.0964
7	3.0	$6.4155 \times 10^{-1}$	$1.6330 \times 10^{-1}$	26.9545	$3.8748 \times 10^{-2}$	$1.7028 \times 10^{-1}$	26.9621	0.1621
8	5.0	$5.6511 \times 10^{-1}$	$8.8449 \times 10^{-2}$	27.0287	$4.0337 \times 10^{-2}$	$9.2682 \times 10^{-2}$	26.9947	0.1947
9	10.0	$4.8342 \times 10^{-1}$	$1.2024 \times 10^{-2}$	27.3994	$4.5542 \times 10^{-2}$	$1.2016 \times 10^{-2}$	27.1482	0.3482
10	15.0	$4.6698 \times 10^{-1}$	$1.3125 \times 10^{-3}$	27.1043	$5.1325 \times 10^{-2}$	$1.3436 \times 10^{-3}$	27.1122	0.3122
11	20.0	$4.6000 \times 10^{-1}$	$1.4180 \times 10^{-4}$	27.0997	$5.7138 \times 10^{-2}$	$1.3579 \times 10^{-4}$	27.0941	0.1941
12	30.0	$4.4853 \times 10^{-1}$	$1.8450 \times 10^{-6}$	27.0885	$6.8469 \times 10^{-2}$	$1.7350 \times 10^{-6}$	27.0836	0.2836
13	40.0	$4.3761 \times 10^{-1}$	$2.8124 \times 10^{-8}$	27.0776	$6.5433 \times 10^{-2}$	$3.0247 \times 10^{-8}$	27.0786	0.2786

**Таблица 9.** Результаты экспериментальных исследований кинетики реакций гидрирования метилацетилена в ППФ пирогаза на никельсодержащем катализаторе КСН-47 (условия опыта  $T = 348$  К,  $P = 30$  атм, объемная скорость  $2000$  ч<sup>-1</sup>, состав сырья  $P_{H_2} = 0.8$  атм,  $P_{C_3H_4} = 0.32$  атм,  $P_{C_3H_6} = 26.8$  атм,  $P_{C_3H_8} = 0.037$  атм, остальное – азот)

№	Время контакта, с	Состав продуктового потока (расч.), атм				Состав продуктового потока (эксп.), атм		
		H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	прирост пропилена
1	1.0	$7.0057 \times 10^{-1}$	$2.2761 \times 10^{-1}$	26.8853	$4.4037 \times 10^{-2}$	$2.3213 \times 10^{-1}$	26.9053	0.1053
2	2.0	$6.3178 \times 10^{-1}$	$1.6543 \times 10^{-1}$	26.9409	$5.0646 \times 10^{-2}$	$1.5980 \times 10^{-1}$	26.9612	0.1612
3	3.0	$5.8211 \times 10^{-1}$	$1.2206 \times 10^{-1}$	26.9779	$5.6954 \times 10^{-2}$	$1.2834 \times 10^{-1}$	27.0040	0.2040
4	5.0	$5.1668 \times 10^{-1}$	$6.8611 \times 10^{-2}$	27.0194	$6.8924 \times 10^{-2}$	$6.7990 \times 10^{-2}$	27.0202	0.2202
5	10.0	$4.3823 \times 10^{-1}$	$1.8000 \times 10^{-2}$	27.0422	$9.6763 \times 10^{-2}$	$1.9804 \times 10^{-2}$	27.0398	0.2398
6	15.0	$3.9932 \times 10^{-1}$	$5.1443 \times 10^{-3}$	27.0590	$1.2282 \times 10^{-1}$	$5.1848 \times 10^{-3}$	27.1898	0.3898
7	20.0	$3.7106 \times 10^{-1}$	$1.5699 \times 10^{-3}$	27.0790	$1.4750 \times 10^{-1}$	$2.2112 \times 10^{-3}$	27.0560	0.2560
8	25.0	$3.4692 \times 10^{-1}$	$5.1668 \times 10^{-4}$	26.9856	$1.7053 \times 10^{-1}$	$4.9493 \times 10^{-4}$	27.0010	0.2010
9	30.0	$3.2512 \times 10^{-1}$	$1.8371 \times 10^{-4}$	26.9647	$1.9205 \times 10^{-1}$	$1.7068 \times 10^{-4}$	26.9732	0.1732
10	35.0	$3.0509 \times 10^{-1}$	$7.0325 \times 10^{-5}$	26.9449	$2.1197 \times 10^{-1}$	$8.1234 \times 10^{-5}$	26.9568	0.1568
11	40.0	$2.8657 \times 10^{-1}$	$8.8837 \times 10^{-5}$	26.9265	$2.3045 \times 10^{-1}$	$1.7558 \times 10^{-5}$	26.8885	0.0885
12	50.0	$2.5346 \times 10^{-1}$	$5.2335 \times 10^{-6}$	26.8934	$2.6354 \times 10^{-1}$	$7.0125 \times 10^{-6}$	26.8790	0.0790
13	60.0	$2.2480 \times 10^{-1}$	$1.4603 \times 10^{-6}$	26.8443	$2.9219 \times 10^{-1}$	$2.1234 \times 10^{-6}$	26.8590	0.0590
14	70.0	$1.9988 \times 10^{-1}$	$4.3713 \times 10^{-7}$	26.8398	$2.1711 \times 10^{-1}$	$5.8130 \times 10^{-7}$	26.8412	0.0412

**Таблица 10.** Результаты экспериментальных исследований кинетики реакций гидрирования метилацетилена в ППФ пирогаза на никельсодержащем катализаторе КСН-47 (условия опыта  $T = 363$  К,  $P = 30$  атм, объемная скорость  $2000$  ч<sup>-1</sup>, состав сырья  $P_{H_2} = 0.8$  атм,  $P_{C_3H_4} = 0.32$  атм,  $P_{C_3H_6} = 26.8$  атм,  $P_{C_3H_8} = 0.037$  атм, остальное – азот)

№	Время контакта, с	Состав продуктового потока (расч.), атм				Состав продуктового потока (эксп.), атм		
		H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	прирост пропилена
1	0.05	$7.9781 \times 10^{-1}$	$3.1789 \times 10^{-1}$	26.8020	$3.7079 \times 10^{-2}$	$3.1910 \times 10^{-1}$	26.8018	0.0018
2	0.25	$7.8908 \times 10^{-1}$	$3.0949 \times 10^{-1}$	26.8101	$3.7404 \times 10^{-2}$	$3.1050 \times 10^{-1}$	26.8096	0.0096
3	0.75	$7.6737 \times 10^{-1}$	$2.8869 \times 10^{-1}$	26.8301	$3.8250 \times 10^{-2}$	$2.9011 \times 10^{-1}$	26.8286	0.0286
4	1.0	$7.5660 \times 10^{-1}$	$2.7829 \times 10^{-1}$	26.8400	$3.8692 \times 10^{-2}$	$2.8086 \times 10^{-1}$	26.8395	0.0395
5	1.5	$7.3524 \times 10^{-1}$	$2.5785 \times 10^{-1}$	26.8595	$3.9617 \times 10^{-2}$	$2.5801 \times 10^{-1}$	26.8620	0.0620
6	2.0	$7.1419 \times 10^{-1}$	$2.3779 \times 10^{-1}$	26.8786	$4.0601 \times 10^{-2}$	$2.3960 \times 10^{-1}$	26.9010	0.1010
7	3.0	$6.7331 \times 10^{-1}$	$1.9907 \times 10^{-1}$	26.9151	$4.2761 \times 10^{-2}$	$2.3720 \times 10^{-1}$	26.9650	0.1650
8	5.0	$5.9912 \times 10^{-1}$	$1.3002 \times 10^{-1}$	26.9789	$4.7945 \times 10^{-2}$	$1.2840 \times 10^{-1}$	27.0252	0.2252
9	10.0	$4.8028 \times 10^{-1}$	$2.9398 \times 10^{-2}$	27.0614	$6.6112 \times 10^{-2}$	$2.8412 \times 10^{-2}$	27.0880	0.2880
10	15.0	$4.3392 \times 10^{-1}$	$4.9167 \times 10^{-3}$	27.0641	$8.7987 \times 10^{-2}$	$4.9004 \times 10^{-3}$	27.0904	0.2904
11	20.0	$4.0817 \times 10^{-1}$	$8.3502 \times 10^{-4}$	27.0465	$1.0966 \times 10^{-1}$	$8.2162 \times 10^{-4}$	27.0564	0.2564
12	25.0	$3.8708 \times 10^{-1}$	$1.5711 \times 10^{-4}$	27.0267	$1.3007 \times 10^{-1}$	$1.6408 \times 10^{-4}$	27.0365	0.2365
13	30.0	$3.6788 \times 10^{-1}$	$3.2934 \times 10^{-5}$	27.0078	$1.4915 \times 10^{-1}$	$3.4381 \times 10^{-5}$	27.0182	0.2182
14	40.0	$3.3327 \times 10^{-1}$	$1.9351 \times 10^{-6}$	26.9732	$1.8722 \times 10^{-1}$	$2.0128 \times 10^{-6}$	26.9812	0.1812
15	50.0	$3.0281 \times 10^{-1}$	$1.5875 \times 10^{-7}$	26.9428	$2.1418 \times 10^{-1}$	$1.6882 \times 10^{-7}$	26.9521	0.1521

Прирост метилацетилена составляет 0.041 атм. Селективность по пропилену достигает 12.87%.

При увеличении температуры реакционной смеси до 363 К, давлении 30 атм, объемной скорости  $2000$  ч<sup>-1</sup> максимальное содержание пропилена в продуктивном потоке достигается при времени контакта 15 с и составляет 27.09 атм, при этом прирост пропилена достигает 0.29 атм. При времени контакта 50 с достигается селективная очистка ППФ пирогаза от метилацетилена. Прирост метилацетилена составляет 0.15 атм. Селективность по пропилену достигает 47.53%.

Результаты стендовых экспериментов по проведению реакции селективного гидрирования метилацетилена в ППФ пирогаза на никельсодержащем катализаторе КСН-47 представлены в табл. 11.

В табл 11 приведены результаты расчета по модели (13)–(15) и результаты испытаний катализатора КСН-47, проведенных в политропическом стендовом реакторе очистки пропилена от метилацетилена в ППФ пирогаза. Условия проведения экспериментов: давление 30 атм, объемная скорость потока на входе в реактор  $3000$  ч<sup>-1</sup>, начальная температура подачи сырья 333 К, температура теплоносителя 373 К. Состав сырьевого потока:

водород 0.8 атм, метилацетилен 0.32 атм, пропилен 26.8 атм, пропан – 0.037 атм, остальное азот. Максимальный прирост пропилена достигается при времени контакта 5 с и составляет 0.26 атм. Селективная очистка ППФ пирогаза от метилацетилена достигается при времени контакта 20 с. При этом прирост пропилена 0.22 атм. Селективность по пропилену 68.4%.

Результаты каталитических экспериментов по проведению совместной очистки ППФ и ЭЭФ фракций пирогаза от ацетиленовых углеводородов в одном реакторе представлены в табл. 12–13. Результаты экспериментов проведены в широком интервале температур 353–408 К, давлений 10–32 атм, расходе сырья  $12000$ – $42000$  ч<sup>-1</sup>.

Показано, что в продуктивном потоке содержание метилацетилена и ацетилена при разных условиях проведения процесса меняется от 1 до 3 ppm, т.е. возможно проведение селективного гидрирования ЭЭФ и ППФ пирогаза в одном аппарате с приростом олефинов в продуктивном потоке по сравнению с сырьевым. Найдены режимы работы реакторного оборудования, при которых содержание ацетилена и метилацетилена в продуктивном потоке не превышает 1 ppm (опыты 2, 5, 7, 8). В частности, показано, что при высоких объемных скоростях потока  $40000$ ,  $24000$ ,  $16000$ ,  $15000$  ч<sup>-1</sup>

**Таблица 11.** Результаты стендового эксперимента никельсодержащего катализатора КСН-47 в реакции гидрирования метилацетилена в трубчатом политропическом реакторе, охлаждаемом водным конденсатом. Катализатор загружен в трубку реактора ( $d_{тр}=3.2$  см,  $l=60$  см). Условия опыта  $T=333$  К,  $P=30$  атм, объемная скорость  $3000$  ч<sup>-1</sup>, состав сырья  $P_{H_2}=0.8$  атм,  $P_{C_3H_4}=0.32$  атм,  $P_{C_3H_8}=26.8$  атм,  $P_{C_3H_6}=0.037$  атм, остальное – азот, температура водного конденсата 373 К

№	Время контакта, с	Состав продуктового потока (расч.), атм				Скорость по маршрутам		Состав продуктового потока (эксп.), атм		Температура продуктового потока
		H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	
1	0.05	$7.940 \times 10^{-1}$	$3.152 \times 10^{-1}$	26.809	$3.755 \times 10^{-2}$	$9.721 \times 10^{-2}$	$1.101 \times 10^{-2}$	$3.132 \times 10^{-1}$	26.807	333.76
2	0.25	$7.723 \times 10^{-1}$	$2.951 \times 10^{-1}$	26.822	$3.975 \times 10^{-2}$	$1.029 \times 10^{-1}$	$1.082 \times 10^{-2}$	$3.051 \times 10^{-1}$	26.825	336.91
3	1.0	$6.823 \times 10^{-1}$	$2.131 \times 10^{-1}$	26.896	$7.776 \times 10^{-2}$	$1.114 \times 10^{-1}$	$1.021 \times 10^{-2}$	$2.146 \times 10^{-1}$	26.901	349.57
4	2.0	$5.734 \times 10^{-1}$	$1.135 \times 10^{-1}$	26.986	$5.703 \times 10^{-2}$	$8.183 \times 10^{-2}$	$8.304 \times 10^{-3}$	$1.156 \times 10^{-1}$	26.975	364.68
5	5.0	$4.499 \times 10^{-1}$	$9.855 \times 10^{-3}$	27.070	$7.694 \times 10^{-2}$	$8.297 \times 10^{-3}$	$5.732 \times 10^{-3}$	$9.966 \times 10^{-3}$	27.065	381.07
6	10.0	$4.138 \times 10^{-1}$	$1.613 \times 10^{-4}$	27.053	$1.033 \times 10^{-1}$	$1.294 \times 10^{-4}$	$4.957 \times 10^{-3}$	$4.592 \times 10^{-4}$	27.049	384.19
7	15.0	$3.904 \times 10^{-1}$	$3.355 \times 10^{-6}$	27.030	$1.268 \times 10^{-1}$	$2.523 \times 10^{-6}$	$4.483 \times 10^{-3}$	$4.283 \times 10^{-6}$	27.040	386.84
8	20.0	$3.686 \times 10^{-1}$	$8.587 \times 10^{-8}$	27.009	$1.483 \times 10^{-1}$	$1.817 \times 10^{-9}$	$3.763 \times 10^{-9}$	$9.121 \times 10^{-8}$	27.019	386.27

**Таблица 12.** Состав сырья при испытаниях никелевого катализатора КСН-47 совместной очистки этиленовой и пропиленовой фракции пирогаза от ацетиленовых углеводородов

№	T, К	WHSV, ч <sup>-1</sup>	P, атм	Состав сырья, об. %								
				H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Ост.
1	353	16000	32	13.1	0.14	0.28	26.7	9.5	37.5	8.24	1.8	2.74
2	358	15000	30	15.1	0.105	0.15	28.0	9.7	38.1	6.2	1.9	0.74
3	363	12000	30	13.8	0.16	0.20	24.8	10.2	36.6	8.7	2.2	3.34
4	378	42000	12	14.6	0.17	0.21	26.8	9.04	36.7	7.03	1.5	3.95
5	408	40000	10	15.2	0.13	0.26	25.5	12.3	36.3	6.47	0.28	3.56
6	393	40000	10	13.7	0.12	0.20	28.9	11.3	34.3	7.61	1.21	2.66
7	368	24000	20	14.8	0.15	0.22	25.4	10.5	36.4	6.80	1.78	3.95
8	358	16000	30	13.3	0.16	0.30	25.2	9.9	37.9	8.93	1.43	2.88

**Таблица 13.** Состав продуктового потока при испытаниях никелевого катализатора КСН-47 совместной очистки этиленовой и пропиленовой фракции пирогаза от ацетиленовых углеводородов

№	T, К	WHSV, ч <sup>-1</sup>	P, атм	Время работы, ч	Состав продуктового потока								
					об. %	ppm			об. %				
					H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Ост.
1	353	16000	32	24	12.4	3	2	26.80	9.81	37.46	8.28	1.44	3.81
2	358	15000	30	24	14.4	1	1	27.85	9.80	38.19	6.13	1.76	1.87
3	363	12000	30	24	11.8	2	1	24.90	12.54	36.80	8.85	2.27	2.84
4	378	42000	12	24	13.5	3	3	26.89	9.26	36.87	7.11	1.48	4.89
5	408	40000	10	24	12.6	1	1	25.71	13.85	36.43	6.69	0.21	4.51
6	393	40000	10	24	10.8	2	2	28.95	12.81	34.72	7.80	1.28	3.64
7	368	24000	20	24	13.1	1	1	25.56	10.73	36.60	6.85	1.83	5.33
8	358	16000	30	100	12.05	1	1	25.33	10.15	38.20	9.03	1.50	3.74

имеет место селективная очистка от ацетиленовых углеводородов с остаточным содержанием ацетилена и метилацетилена менее 1 ppm.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В нефтехимической промышленности РФ как и в других странах Западной Европы, Америки, Ближнего Востока, Юго-Восточной Азии спрос на этилен и пропилен, как полимеризационной чистоты, так и химически чистый непрерывно возрастает. С пятидесятих годов предыдущего века производительность их монотонно возрастает. Были испытаны в промышленности каталитические реакторы типа ЭП-45, ЭП-60, ЭП-300, ЭП-640. В них практическую проверку прошли катализаторы отечественные МА-15 ( $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), ГИПХ-108 ( $\text{Pd}/\text{C}$ ),  $\text{Pd}/\text{Ag}$  – катализатор Ангарского НКК, КПНМ-45 ( $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , РХТУ им. Д.И. Менделеева), зарубежные ICI-38-1 ( $\text{Pd}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), и т.д. Их испытания показали, что обычно длительность эксплуатации промышленных катализаторов приблизительно 3 года при непрерывной их работе 8000 ч в год.

Объемная скорость потока не превышает  $10000 \text{ ч}^{-1}$ , содержание водорода на входе в реакторный узел гидрирования превышает концентрацию ацетиленовых углеводородов в 1.5–2 раза без учета промежуточного ввода водорода между секциями в двух- или трехсекционных реакторах. В процессе эксплуатации этиленовых производств использовались и реакторные узлы с двумя или тремя реакторами в узле с дополнительным вводом водорода в каждый реактор. Температура реакционного потока на входе в каталитический реактор при эксплуатации палладийсодержащих катализаторов составляла 333–353 К. Для других типов катализаторов она была значительно больше.

Катализаторы на основе Pd ГИПХ-108 и G-55A обеспечивали при годовой эксплуатации потери олефинов в интервале 0.1–0.2 мас. %. Длительно-го заметного прироста олефинов в продуктовом потоке по сравнению с сырьевым для подобных катализаторов обнаружено не было.

Важной проблемой в разработке новых каталитических систем гидрирования тройных углерод-углеродных связей является подбор катализаторов, в частности, палладиевых и никелевых, которые обеспечивали бы прирост концентрации олефинов в выходном потоке и достижение по крайней мере 70% селективности по олефиновым углеводородам при практически 100% конверсии ацетиленовых углеводородов. Такие показатели достигаются в настоящее время в основном на палладиевых катализаторах. При этом необходимо также определить условия гидрирования трой-

ной углерод-углеродной связи при которых получается подобный результат. При этом палладиевые катализаторы должны быть проверены по показателям активности – объемная скорость сырьевого потока должна превосходить  $3000 \text{ ч}^{-1}$ , желательно даже превышать  $10000 \text{ ч}^{-1}$ , которая недостижима для большинства промышленных катализаторов.

Предложен модифицированный никельсодержащий катализатор очистки низших олефинов пирогаза от ацетиленовых углеводородов. Изучена кинетика реакций селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов в ЭЭФ и ППФ пирогаза, а также совместной очистки ЭЭФ и ППФ пирогаза от ацетиленовых углеводородов на модифицированном никельсодержащем катализаторе. Проводится сравнение разработанных никельсодержащих катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов с разработанными ранее палладиевыми катализаторами селективного гидрирования [7, 8]. Экспериментальные исследования проводились в лабораторном изотермическом проточном реакторе в широком диапазоне изменения температур, давлений, объемной скорости подачи сырья, мольных отношений водород : ацетиленовые углеводороды. По результатам эксперимента методом наименьших квадратов для заданных стадийных механизмов реакций селективного гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза и метилацетилена в ППФ пирогаза оценены кинетические константы модели для различных катализаторов и показано их соответствие эксперименту во всей области экспериментирования.

Проведены эксперименты в политропическом стендовом реакторе. Построена математическая модель реактора и определены методом нелинейных наименьших квадратов макрокинетические параметры модели. Установлены высокоинтенсивные режимы работы реакторного оборудования. Получен прирост производительности реактора по пропилену и этилену во всей области экспериментирования при содержании ацетиленовых углеводородов в продуктовом потоке менее 1 ppm. Доказана возможность совместной очистки ЭЭФ и ППФ пирогаза в одном реакторе.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предварительно проведенные эксперименты показали, что никелевые полиметаллические катализаторы обладают существенно большей производительностью, чем палладиевые катализаторы, но меньшей селективностью, хотя при этом также наблюдается прирост олефинов в продуктовом потоке, по сравнению с их

концентрацией в сырьевом потоке. Так, например, производительность процесса гидрирования ацетиленовых углеводородов (метилацетилена) может достигать  $40000 \text{ ч}^{-1}$  при превышении концентрации пропилена в продуктовом потоке, по сравнению с сырьевым. Необходимо отметить при этом, что при подобных скоростях потока требуемый объем катализатора в реакторе будет в 10 раз меньше, следовательно, резко сократится стоимость изготовления промышленной партии катализатора одновременно со стоимостью и промышленного реактора, что позволяет в частности сократить и расход металла на его изготовление.

При этом дополнительно проведен эксперимент по совместному гидрированию ацетиленовых углеводородов, т.е. смешенных ЭЭФ и ППФ пирогаза на никелевых катализаторах или смешанных палладий-никелевых катализаторах в одном реакторе, что также позволяет упростить технологическую схему процесса за счет уменьшения числа используемых реакторов. Тем самым дополнительно повышается рентабельность анализируемых производств при дальнейшем сокращении себестоимости производимой продукции.

## ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика реакций гидрирования ацетилена в этан-этиленовых смесях и метилацетилена в метилацетилен-пропиленовых смесях на модифицированных никелевых полиметаллических катализаторах в проточных каталитических реакторах.

2. Предложен шестистадийный двухмаршрутный механизм каталитической реакции селективного гидрирования метилацетилена в пропан-пропиленовой фракции пирогаза на никельсодержащих катализаторах и построена соответствующая ему кинетическая модель, аналогично предложен механизм и разработана кинетическая модель селективного гидрирования ацетилена на никельсодержащих катализаторах.

3. Методом наименьших квадратов по результатам кинетического эксперимента оценены параметры кинетических моделей гидрирования ацетилена и метилацетилена в ЭЭФ и ППФ газах пиролиза на катализаторах, полученных спеканием формованных порошков никеля совместно с металлами I, III, IV, VI групп Периодической Таблицы Д.И. Менделеева и показано соответствие кинетических моделей экспериментальным данным во всей области экспериментирования.

4. Установлено для катализаторов типа КПНМ-45М и КСН-47 высокоселективные ре-

жимы протекания процесса гидрирования ацетилена и метилацетилена в ЭЭФ и ППФ пирогаза в диапазоне температур 333–413 К, при которых достигается 91% селективность по этилену и 70% селективность по пропилену.

5. Найдены высокоинтенсивные режимы работы реакторного оборудования, при которых получен прирост производительности по этилену и пропилену при содержании ацетилена и метилацетилена менее 1 ppm в продуктовых потоках ЭЭФ и ППФ пирогаза. Показана возможность совместной очистки ЭЭФ и ППФ пирогаза в одном реакторе при высокоинтенсивных режимах работы реакторного оборудования.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$V$	матрица стехиометрических коэффициентов стадийного механизма сложной химической реакции
$V_b$	подматрица матрицы $V$ стехиометрических коэффициентов боденштейновских веществ
$V_{nb}$	подматрица матрицы $V$ стехиометрических коэффициентов небоденштейновских веществ
$V_f$	матрица стехиометрических коэффициентов небоденштейновских веществ в итоговых реакциях по маршрутам
$C_p$	молярная теплоемкость реакционной смеси, кал/моль К
$C_m$	суммарная молярная концентрация реагентов в реакционном потоке, моль/м <sup>3</sup>
$d_R$	диаметр трубки стендового реактора, м
$K_i$	константа равновесия $i$ -ой стадии механизма химической реакции, $K_1$ – атм <sup>-1</sup> ; $K_2$ – атм <sup>-1</sup> $K_4, K_6$ атм
$k_{+i}$	константа скорости прямой реакции $i$ -ой стадии механизма химической реакции, атм с <sup>-1</sup>
$N^{(i)}$	номер $i$ -го маршрута химической реакции
$N_b$	число боденштейновских веществ
$P$	давление в реакторе, атм
$P_i$	парциальное давление $i$ -го реагента в реакторе, атм
$p$	номер маршрута химической реакции, $p = 1, \dots, 2$
$r^{(p)}$	скорость химической реакции по $p$ -му маршруту, атм с <sup>-1</sup>

$R$	универсальная газовая постоянная, атм м <sup>3</sup> /(моль К)
$R_i^B$	скорость изменения концентрации $i$ -ого вещества, атм с <sup>-1</sup>
$T$	температура в реакторе, К
$T_x$	температура теплоносителя, К
$T^0$	температура на входе в каталитический слой, К
$W$	вектор скоростей стадий механизма химической реакции, атм с <sup>-1</sup>
$Q$	число элементарных стадий механизма химической реакции
$x_u$	условия проведения $u$ -го опыта
$\alpha$	коэффициент теплопередачи от реакционной среды к теплоносителю, кал/м <sup>2</sup> с К
$\Delta H_i$	тепловой эффект химической реакции по $p$ -му маршруту, кал/моль
$\mathbf{v}^{(p)}$	вектор стехиометрических чисел $p$ -ого маршрута химической реакции
$\tau$	время контакта реакционной смеси в каталитическом реакторе, с

## ИНДЕКСЫ

1	водород
2	метилацетилен
3	пропилен
4	пропан
5–9	боденштейновские (неустойчивые) вещества

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao Z., Jiang J., Wang F. An economic analysis of twenty light olefin production pathways // J. Energy Chemistry. 2021. V. 56. P. 193.
2. Zhang L., Zhou M., Wang A., Zhang T. Selective Hydrogenation over Supported Metal Catalysts: From Nanoparticles to Single Atoms // Chem. Rev. 2020. V. 120. P. 683.
3. Pisarenko E.V., Ponomarev A.B., Smirnov A.V., Pisarenko V.N., Shevchenko A.A. Prospects for Progress in Developing Production Processes for the Synthesis of Olefins Based on Light Alkanes // Theor. Found. Chem. Eng. 2022. V. 56. № 5. P. 687. [Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Смирнов А.В., Писаренко В.Н., Шевченко А.А. Перспективы развития процессов и производств получения олефинов на основе легких алканов // Теорет. осн. хим. технологии. 2022. Т. 56. № 5. С. 559]
4. Boulamanti A., Moya J.A. Production costs of the chemical industry in the EU and other countries: Ammonia, methanol and light olefins // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. V. 68. P. 1205.
5. Ball M.R., Rivera-Dones K.R., Gilcher E.B., Ausman S.F. et al. AgPd and CuPd Catalysts for Selective Hydrogenation of Acetylene // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 8567.
6. Левин В.О., Потехин В.М., Кудимова М.В. Производство низших олефинов как базис развития газонефтехимии в России // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2017. Т. 4. С. 28.
7. Pisarenko E.V., Ponomaryov A.B., Ilinova A.A., Pisarenko V.N. Modeling the Process of Purifying Ethylene from Acetylene Hydrocarbons over Palladium Nanocatalysts // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 3. P. 446. [Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Ильинова А.А., Писаренко В.Н. Моделирование процесса очистки этилена от ацетиленовых углеводородов на палладиевых нанокатализаторах // Теорет. осн. хим. технологии. 2020. Т. 54. № 3. С. 326.]
8. Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Писаренко В.Н. Исследование реакции селективного гидрирования метилацетилена в метилацетилен-пропиленовых смесях на модифицированных палладий-оксидных нанокатализаторах // Теорет. осн. хим. технологии. 2021. Т. 55. № 3. С. 309.
9. Fu B., McCue A.J., Liu Y., Weng S. et al. Highly Selective and Stable Isolated Non-Noble Metal Atom Catalysts for Selective Hydrogenation of Acetylene // ACS Catal. 2022. V. 12. P. 607.
10. Liu H. et al. Effect of IB-metal on Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst for selective hydrogenation of acetylene // Chinese J. Catalysis. 2020. V. 41. I. 7. P. 1099–1108.
11. Chen Y., Chen J. Selective hydrogenation of acetylene on SiO<sub>2</sub> supported Ni-In bimetallic catalysts: Promotional effect of In // Applied Surface Science. 2016. V. 387. P. 16.
12. Xu Z., Zhou S., Zhu M. Ni catalyst supported on nitrogen-doped activated carbon for selective hydrogenation of acetylene with high concentration // Catalysis Communications. 2021. V. 149. P. 106241.
13. Yuan Z., Kumar A., Zhou D., Feng J., Liu B., Sun X. Highly Efficient Semi-Hydrogenation of Acetylene over Ni Supported Mesoporous MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Derived from Aluminate-Intercalated Layered Double Hydroxide // J. Catalysis. 2022. V. 414. P. 374.
14. Glyzdova D.V. et al. Effect of pretreatment with hydrogen on the structure and properties of carbon-supported Pd-Ag nanoalloys for ethylene production by acetylene hydrogenation // Molecular catalysis. 2021. V. 511. P. 1.
15. Wang S. et al. High performance Pd/brass fiber catalyst for selective hydrogenation of acetylene: Effect of calcination-assisted endogenous growth of ZnO–CuO<sub>x</sub> on brass fiber // J. Catalysis. 2020. V. 382. P. 295.
16. Bogdan V.I., Koklin A.E., Kalenchuk A.N. Kustov L.M. Hydrogenation of acetylene onto ethane-ethene mixtures over modified Pd-alumina catalysts // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 462–464.
17. Hu M. et al. N<sub>8</sub> stabilized single-atom Pd for highly selective hydrogenation of acetylene // J. Catalysis. 2021. V. 395. P. 46.

18. *Xu L., Hua S., Zhou J., Xu Y. et al.* Anchoring Pd species over defective alumina to achieve high atomic utilization and tunable electronic structure for semi-hydrogenation of acetylene // *Applied Catalysis A, General*. 2022. V. 642. P. 118690.
19. *Wu Q., Shen C., Liu C.-J.* Amino acid (histidine) modified Pd/SiO<sub>2</sub> catalyst with high activity for selective hydrogenation of acetylene // *Applied Surface Science*. 2023. V. 607. P.154976.
20. *Liu Y. et al.* Palladium phosphide nanoparticles as highly selective catalysts for the selective hydrogenation of acetylene // *J. Catalysis*. 2018. V. 364. P. 406.
21. *Huang W., Pyrz W., Lobo R.F., Chen J.G.* Selective hydrogenation of acetylene in the presence of ethylene on K<sup>+</sup>-β-zeolite supported Pd and PdAg catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2007. V. 333. P. 254.
22. *Guo Z., Liu Y., Liu Y., Chu W.* Promising SiC support for Pd catalyst in selective hydrogenation of acetylene to ethylene // *Applied Surface Science*. 2018. V. 442. P. 736.