

УДК 547.314.2:66.097.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ЭТИЛЕНА ОТ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРАХ

© 2020 г. Е. В. Писаренко^{а, *}, А. Б. Пономарев^б, А. А. Ильинова^а, В. Н. Писаренко^с

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

^сООО “Синтон”, Москва, Россия

*e-mail: evpisarenko@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2020 г.

После доработки 13.01.2020 г.

Принята к публикации 13.01.2020 г.

Выполнен анализ процесса селективного гидрирования ацетиленов в этан-этиленовой фракции пирогаза на палладийсодержащем катализаторе, промотированном элементами I, II, VI групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева, марки КПНМ-45М. В качестве носителя использовались сферические гранулы α -Al₂O₃ диаметром 0.4 см. Содержание палладия на носителе менее 0.05 мас. %. Активация катализатора КПНМ-45М и кинетические опыты проводились в каталитическом проточном лабораторном реакторе диаметром 2 см с длиной каталитической зоны 35 см. При проведении опытов варьировали объемный расход сырьевого потока от 2000 до 4000 ч⁻¹, давление от 20 до 30 атм, температуру реакционной среды от 333 до 393 К, мольное отношение водород/ацетилен от 1.5 до 3. Предложен стадийный механизм реакций гидрирования ацетиленов и этилена и построена соответствующая ему кинетическая модель. Всего было поставлено 80 кинетических опытов. По результатам эксперимента методом наименьших квадратов оценены параметры кинетической модели. Определена область селективного гидрирования ацетиленов в ацетилен-этилен-этановых смесях, при которых наблюдается в ходе реакции гидрирования ацетиленов прирост этилена в выходном потоке реагентов. Результаты лабораторного кинетического эксперимента подтверждены на стендовых и опытно-промышленных реакторах.

Ключевые слова: моделирование, химическая кинетика, оценка параметров модели, оптимальные режимы эксплуатации реактора

DOI: 10.31857/S0040357120030100

ВВЕДЕНИЕ

Бурный рост потребности химических, нефтехимических, газохимических производств в полимерных материалах, особенно в полиэтилене, требует как улучшения его качества, так и усовершенствования и интенсификации работы каталитических установок получения этилена полимеризационной чистоты [1–4]. Он производится в крупнотоннажных промышленных реакторах гидрирования ацетиленов в этан-этиленовой фракции (ЭЭФ) пирогаза. При этом остаточное содержание в ней ацетиленов должно быть не более 10⁻⁴ об. %. При гидрировании ацетиленов возможно также гидрирование этилена, что нежелательно, так как сокращается производительность каталитических реакторов. Так, например, для катализатора ICI 38-1 потери этилена при получении этилена полимеризационной чистоты достигают 1 мас. % [5], что для производств этиле-

на производительности 350 или 600 тыс. т/год при цене 1 тонны этилена полимеризационной чистоты порядка \$1000 приводит к значительным экономическим потерям.

В настоящее время проводятся многочисленные исследования по разработке эффективных катализаторов гидрирования ацетиленов в ЭЭФ пирогаза. Установлен промотирующий эффект Ag, Ni, Co, Ti для палладиевых катализаторов гидрирования ацетиленов.

Показано влияние различных носителей на каталитическую активность и длительность эксплуатации палладиевых катализаторов гидрирования ацетиленов, в частности мезопористого носителя MCM-41, модифицированного TiO₂, содержащего наночастицы Pd [6], носителя на основе карбида кремния SiC с наночастицами Pd [7], нанокластеров Ag, содержащих Pd [8], многослойных углеродных нанотрубок с наночастица-

ми палладия Pd/MWNTs [9], многослойных углеродных нанотрубок Pd/MWNTs, содержащих Pd и промотированных оловом [10], палладиевых нанокатализаторов на углеродных нановолокнах, допированных азотом Pd-N-CNFs [11], биметаллических палладиевых нанокатализаторов типа Pd-M/C (M: Zn, Ga, Ag) [12], носителя TiO₂, содержащего наночастицы фосфида палладия [13], нанокатализаторы Pd/Ag, нанесенные на γ -Al₂O₃ [14].

Осуществлен подбор новых катализаторов селективного гидрирования ацетилена и на основе других металлов, в том числе содержащих наночастицы золота, нанесенных на различные носители MgO_x/Al₂O₃ [15], xCeO₂/Al₂O₃ [16], C-TiO₂ [17], катализаторы, содержащие нанокластеры Cu₁₁, нанесенные на графен [18], биметаллические нанокатализаторы Ag-Ni, нанесенные на SiO₂ [19], Ni_x-In/SiO₂ [20], Fe/W(111) [21].

Для промышленных катализаторов селективного гидрирования ацетилена необходимо также использовать носители инертные в реакциях олигомеризации этилена и полимеризации этилена, при протекании которых образуются зеленые и оранжевые масла, способствующие снижению активности катализатора и загрязняющие вспомогательное оборудование реакторов. В известной мере, подобным недостатком обладает как катализатор ГИПХ-105 (Pd/C), так и катализатор МА-15 (Pd/ γ -Al₂O₃) [22]. Следовательно, одним из основных недостатков работы катализаторов по очистке ЭЭФ пирогаза является их невысокая селективность (первый показатель), заключающаяся в том, что в выходном потоке реагентов концентрация этилена равна или меньше исходной концентрации этилена в сырье.

Вторым важным показателем является производительность катализатора, ибо в основном используются палладиевые, платиновые, рениевые катализаторы, которые являются достаточно дорогими металлами. Их содержание на поверхности контактов должно быть невелико, обычно в пределах 0.04–0.05 мас. %, и они должны обеспечивать объемную скорость сырьевого потока не менее 2000 ч⁻¹, но предпочтительнее 3000–4000 ч⁻¹.

Третьим важным показателем является температура реакционной среды при гидрировании, ибо тепловые эффекты реакции гидрирования ацетилена и этилена значительны. Поэтому стартовая температура сырьевого потока ЭЭФ пирогаза поддерживается в пределах 328–343 К, чтобы устойчиво регулировать температурное поле в каталитическом реакторе, не допуская температурных всплесков. Последние приводят к падению селективности процесса гидрирования ацетилена и при значительных концентрациях водорода способствуют сплавлению частиц катализатора друг с другом и со стенками реактора. Для катализато-

ра ICI 38-1 с содержанием 0.04 мас. % Pd на Al₂O₃ с удельной поверхностью 17–18 м²/г при начальном содержании ацетилена в 5000 ppm достигается его конечное содержание в 5–6 ppm при потерях этилена порядка 1 мас. %, особенно когда требуется достичь остаточного содержания ацетилена в 1–2 ppm для получения высокочистого этилена.

Четвертым важным показателем является длительность эксплуатации палладиевого катализатора. Обычно в средах ЭЭФ, очищенных от серы, длительность эксплуатации промышленных катализаторов не превосходит 2–3 лет. Естественно, если этот период удастся увеличить в два раза, то подобное приводит к увеличению эффективности работы крупнотоннажных промышленных реакторов.

Следовательно, каждый новый промышленный катализатор будет эффективным только в том случае, если он превосходит по всем показателям или основным из них известные промышленные катализаторы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовлен палладиевый катализатор КПНМ-45М с основным компонентом палладием, промотированный элементами I, II, VI групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Он позволяет подавить реакции уплотнения непредельных углеводородов, обеспечить высокую конверсию ацетилена вплоть до остаточного содержания менее 1 ppm, высокую селективность в реакции гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза при возрастании концентрации этилена в продуктовом потоке по сравнению с сырьевым потоком.

Кинетические опыты по изучению реакции селективного гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза проводились на катализаторе КПНМ-45М (содержание Pd 0.05 мас. %) в интервале температур 333–393 К, давлений 20–30 атм, объемных скоростей потока 2000–4000 ч⁻¹, мольных отношений водорода к ацетилену в сырьевом потоке от 1.5 : 1 до 3.1 : 1. Для проведения лабораторных экспериментов использовался проточный каталитический реактор с объемом реакционной зоны 100 см³, диаметром 2 см. Общее число опытов, поставленных в лабораторном реакторе, составило 80. Для подтверждения лабораторных экспериментов дополнительно реализован стендовый эксперимент в реакторе диаметром 3.2 см, длиной трубки 500 см, охлаждаемом во внешнем контуре кипящим теплоносителем, в качестве которого использовалась вода. Реализован также опытно-промышленный эксперимент в двухсекционном реакторе производств типа ЭП-60.

			$N^{(1)}$	$N^{(2)}$
1.	$\text{HC}\equiv\text{CH} + \theta \rightleftharpoons \text{HC}\equiv\text{CH}\theta$	(б)	1	0
	$X_1 \quad X_5 \quad X_6$			
2.	$\text{H}_2 + 2\theta \rightleftharpoons 2\text{H}\theta$	(б)	1	1
	$X_2 \quad X_5 \quad X_7$			
3.	$\text{HC}\equiv\text{CH}\theta + 2\text{H}\theta \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\theta + 2\theta$	(м)	1	0
	$X_6 \quad X_7 \quad X_8 \quad X_5$			
4.	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\theta \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \theta$	(б)	1	-1
	$X_8 \quad X_3 \quad X_5$			
5.	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\theta + 2\text{H}\theta \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3\theta + 2\theta$	(м)	0	1
	$X_8 \quad X_7 \quad X_9 \quad X_5$			
6.	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3\theta \rightleftharpoons \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3 + \theta$	(б)	0	1
	$X_8 \quad X_4 \quad X_5$			

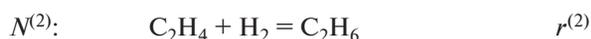
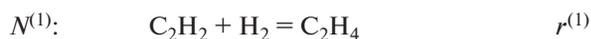


Рис. 1. Стадийный механизм реакции гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза.

ПОСТРОЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В ЭЭФ ПИРОГАЗА

Предложен шестистадийный двухмаршрутный механизм реакции гидрирования ацетилена и этилена в этан-этиленовой фракции пирогаза. При этом предполагали, что адсорбция водорода происходит быстро и диссоциативно, стадии адсорбции ацетилена, этилена и этана быстрые, а стадии гидрирования ацетилена и этилена – медленные (рис. 1).

Из условия квазистационарности протекания процесса

$$W_{6 \times 1} = v_{6 \times 2} \cdot r_{2 \times 1} \quad (1)$$

следует, что скорости реакций по маршрутам равны

$$r^{(1)} = W_3, \quad (2)$$

$$r^{(2)} = W_5. \quad (3)$$

Стехиометрическая матрица B стадийного механизма реакции гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза может быть представлена в виде клеточной матрицы:

$$B = [B_1 | B_2], \quad (4)$$

где B_1 – подматрица стехиометрических коэффициентов небоденштейновских веществ, B_2 – подматрица стехиометрических коэффициентов боденштейновских веществ стадийного механизма сложной химической реакции.

Ранг матрицы B_2 равен 4, число боденштейновских веществ равно 5, следовательно, для боденштейновских веществ имеется один химический инвариант:

$$X_5 + X_6 + X_7 + X_8 + X_9 = 1. \quad (5)$$

Для небоденштейновских веществ справедливо матричное уравнение

$$R_1^B = B_f \cdot r, \quad (6)$$

Таблица 1. Оценки кинетических констант модели

Кинетические константы					
$k_1 = K_1$		$k_2 = K_2^{0.5}$		$k_3 = k_{+3}K_1K_2$	
$k_{01} = -10.173$	$k_{02} = 2507.49$	$k_{03} = 3.624$	$k_{04} = 46.27$	$k_{05} = 25.188$	$k_{06} = -5155.0$
$k_4 = K_4^{-1}$		$k_5 = k_{+5}K_2K_4^{-1}$		$k_6 = K_6^{-1}$	
$k_{07} = -2.5375$	$k_{08} = 827.9279$	$k_{09} = 4.04$	$k_{010} = -695.14$	$k_{011} = -7.7588$	$k_{012} = 1511.7948$

где B_f – матрица стехиометрических коэффициентов итоговых реакций по маршрутам, определяемая уравнениями $N^{(1)}$ и $N^{(2)}$.

Ранг матрицы B_f равен двум, следовательно, в системе имеются два ключевых небоденштейновских вещества, в качестве последних выберем ацетилен (X_1) и этилен (X_3). Два химических инварианта для небоденштейновских веществ будут иметь следующий вид:

$$P_2 = (-2P_1^0 + P_2^0 - P_3^0) + (2P_1 + P_3), \quad (7)$$

$$P_4 = (P_1^0 + P_3^0 + P_4^0) - (P_1 + P_3), \quad (8)$$

где $P_1^0, P_2^0, P_3^0, P_4^0$ – парциальные давления ацетилена, водорода, этилена и этана на входе в реактор (атм), P_1, P_2, P_3, P_4 – парциальные давления ацетилена, водорода, этилена и этана (атм) при времени контакта τ .

Используя полученные химические инварианты для боденштейновских и небоденштейновских веществ, уравнения кинетической модели реакций гидрирования ацетилена и этилена в ЭЭФ пирогаза могут быть представлены в виде

$$R_1^B = -r^{(1)}, \quad (9)$$

$$R_3^B = r^{(1)} - r^{(2)}, \quad (10)$$

$$r^{(1)} = \frac{k_{+3}K_1K_2P_1P_2}{(1 + K_1P_1 + K_2^{0.5}P_2^{0.5} + K_4^{-1}P_3 + K_6^{-1}P_4)^3}, \quad (11)$$

$$r^{(2)} = \frac{k_{+5}K_2K_4^{-1}P_1P_3}{(1 + K_1P_1 + K_2^{0.5}P_2^{0.5} + K_4^{-1}P_3 + K_6^{-1}P_4)^3}, \quad (12)$$

где $r^{(1)}, r^{(2)}$ – скорости реакций по маршрутам гидрирования ацетилена и этилена соответственно (атм с⁻¹), R_1^B, R_3^B – скорости изменения концентраций ключевых веществ ацетилена и этилена соответственно (атм с⁻¹), k_{+i} – кинетическая константа прямой i -й стадии механизма химической реакции (атм с⁻¹), K_l – константа адсорбционно-десорбционного равновесия l -й стадии механизма химической реакции.

Общий вид кинетических констант модели:

$$k_j = e^{k_{0,j} + k_{0,j+1}/T}, \quad j = 1, \dots, 6, \quad (13)$$

при $j = 3, 5$ – номера кинетических констант, при $j = 1, 2, 4, 6$ – номера констант адсорбционно-десорбционного равновесия соответствующих стадий.

Следовательно, построена кинетическая модель каталитической реакции гидрирования ацетилена и этилена в ЭЭФ пирогаза. Определены уравнения химических инвариантов для боденштейновских и небоденштейновских веществ, которые позволяют сократить размерность дифференциальных уравнений модели и упростить как оценку кинетических констант, так и поиск оптимальных высокоселективных режимов проведения реакции очистки этилена от ацетилена в ЭЭФ пирогаза [23, 24].

По экспериментальным данным, представленным в табл. 2–8, методом наименьших квадратов оценены кинетические константы модели (табл. 1).

В табл. 2–4 приведены результаты испытания катализатора КПНМ-45М в проточном изотермическом лабораторном реакторе. Показано, что при увеличении температуры реакционной зоны в реакторе от 333 до 363 и 393 К скорость реакций гидрирования существенно возрастает, а время контакта приобретает значения 50, 15 и 7.5 с. При этом во всех случаях имеет место глубокая очистка этилена. В продуктивном потоке концентрация ацетилена равна десятым долям млн⁻¹. Иначе получен высокочистый мономер этилена, пригодный для использования в любых производствах его переработки. Соответственно он и характеризуется более высокой ценой.

В табл. 5 и 6 приведены результаты испытаний катализатора КПНМ-45М при очистке этилена от ацетилена в пирогазе при температурах 348 и 393 К, когда содержание ацетилена невелико (порядка 1 об. %), так же как и водорода (порядка 2.6 об. %). Скорость реакции гидрирования ацетилена на выходе из реактора сильно замедляется, ибо содержание ацетилена в нем доли процента, а водорода порядка 1 об. %. Однако и в этом случае в продуктивном потоке только ацетилена десятые доли ppm, и содержание этилена на

Таблица 2. Результаты кинетических исследований реакции гидрирования ЭЭФ пирогаза в проточном изотермическом реакторе (условия эксперимента: $T = 333$ К, $P = 30$ атм, объемная скорость 2000 ч⁻¹, состав сырья: $P_1 = 0.94$ атм, $P_2 = 2.34$ атм, $P_3 = 26.8$ атм, $P_4 = 0.0372$ атм, остальное – азот)

№	Время контакта τ , с	Состав продуктового потока, атм (расчет по модели)				Состав продуктового потока, атм (результаты эксперимента)	
		H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄
1	0.05	2.3081	9.2853×10^{-1}	26.801	3.7383×10^{-2}	9.301×10^{-1}	26.798
2	1.00	1.8880	5.1527×10^{-1}	27.237	4.2211×10^{-2}	5.221×10^{-1}	27.251
3	5.00	1.4091	6.1435×10^{-2}	27.666	6.9301×10^{-2}	6.211×10^{-2}	27.564
4	49.90	1.1439	2.0589×10^{-9}	27.528	2.7305×10^{-1}	Отсутствует	27.416

Таблица 3. Результаты кинетических исследований реакции гидрирования ЭЭФ пирогаза в проточном изотермическом реакторе (условия эксперимента: $T = 363$ К, $P = 30$ атм, объемная скорость 2000 ч⁻¹, состав сырья: $P_1 = 0.94$ атм, $P_2 = 2.34$ атм, $P_3 = 26.8$ атм, $P_4 = 0.0372$ атм, остальное – азот)

№	Время контакта τ , с	Состав продуктового потока, атм (расчет по модели)				Состав продуктового потока, атм (результаты эксперимента)	
		H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄
1	0.05	2.263	8.833×10^{-1}	26.876	3.731×10^{-2}	8.546×10^{-1}	26.646
2	0.25	2.022	6.437×10^{-1}	27.114	3.852×10^{-2}	6.394×10^{-1}	27.731
3	0.75	1.689	3.132×10^{-1}	27.442	4.131×10^{-2}	3.421×10^{-1}	27.518
4	1.00	1.597	2.231×10^{-1}	27.531	4.263×10^{-2}	2.380×10^{-1}	27.542
5	1.50	1.487	1.151×10^{-1}	27.636	4.521×10^{-2}	1.240×10^{-1}	27.512
6	2.00	1.429	6.002×10^{-2}	27.670	4.777×10^{-2}	6.001×10^{-2}	27.689
7	3.00	1.380	1.626×10^{-2}	27.727	5.29×10^{-2}	1.580×10^{-2}	27.801
8	4.00	1.363	4.377×10^{-3}	27.734	5.805×10^{-2}	4.281×10^{-3}	27.775
9	5.00	1.354	1.182×10^{-3}	27.732	6.320×10^{-2}	1.273×10^{-3}	27.724
10	7.50	1.341	4.735×10^{-5}	27.721	7.584×10^{-2}	3.612×10^{-5}	27.718
11	10.0	1.329	2.122×10^{-6}	27.709	8.802×10^{-2}	4.001×10^{-6}	27.710
12	15.0	1.306	6.050×10^{-9}	27.685	11.10×10^{-2}	Отсутствует	27.682

выходе из реактора превышает его содержание в сырьевых потоках на входе в реактор. Иначе во всех ситуациях происходит прирост этилена за счет селективного гидрирования ацетилена.

Система дифференциальных уравнений модели политропического стендового реактора имеет следующий вид:

$$\frac{dP_1}{d\tau} = -r^{(1)}, \tag{14}$$

$$\frac{dP_3}{d\tau} = r^{(1)} - r^{(2)}, \tag{15}$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \left[\left(\frac{\Delta H_1}{C_p C_m} \right) r^{(1)} + \left(\frac{\Delta H_2}{C_p C_m} \right) r^{(2)} \right] + \frac{4\alpha}{d_R C_p C_m} (T - T_x). \tag{16}$$

Начальные условия:

$$\tau = 0, \quad P_i(0) = P_i^0, \quad i = 1, 3, \quad T(0) = T^0. \tag{17}$$

Парциальные давления неключевых небоденштейновских веществ вычисляются по уравнениям реакторных инвариантов. Начальные температуры реакционной среды и теплоносителя на входе в реактор одинаковы.

Таблица 4. Результаты кинетических исследований реакции гидрирования ЭЭФ пирогаза в проточном изотермическом реакторе (условия эксперимента: $T = 393$ К, $P = 30$ атм, объемная скорость 2000 ч⁻¹, состав сырья: $P_1 = 0.94$ атм, $P_2 = 2.34$ атм, $P_3 = 26.8$ атм, $P_4 = 0.0372$ атм, остальное – азот)

№	Время контакта τ , с	Состав продуктового потока, атм (расчет по модели)				Состав продуктового потока, атм (результаты эксперимента)	
		H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄
1	0.05	2.2018	8.2208×10^{-1}	26.937	3.72×10^{-2}	8.329×10^{-1}	27.031
2	0.25	1.8453	4.6639×10^{-1}	27.292	3.808×10^{-2}	4.724×10^{-1}	27.492
3	0.75	1.5906	1.3361×10^{-1}	27.623	3.999×10^{-2}	1.389×10^{-1}	27.909
4	1.00	1.4497	7.3633×10^{-2}	27.682	4.090×10^{-2}	7.214×10^{-2}	27.561
5	1.50	1.3967	2.2470×10^{-2}	27.732	4.272×10^{-2}	2.448×10^{-2}	27.612
6	2.00	1.3792	6.8044×10^{-2}	27.745	4.456×10^{-2}	7.193×10^{-3}	27.858
7	3.00	1.3693	6.1087×10^{-3}	27.748	4.827×10^{-2}	6.315×10^{-3}	27.726
8	4.00	1.3651	5.5038×10^{-4}	27.745	5.198×10^{-2}	5.405×10^{-4}	27.720
9	5.00	1.3613	5.1138×10^{-5}	27.741	5.062×10^{-2}	5.103×10^{-5}	27.733
10	7.50	1.3530	1.5380×10^{-7}	27.732	6.456×10^{-2}	5.10×10^{-7}	27.702

Таблица 5. Результаты кинетических исследований реакции гидрирования ЭЭФ пирогаза в проточном изотермическом реакторе (условия эксперимента: $T = 348$ К, $P = 30$ атм, объемная скорость 2000 ч⁻¹, состав сырья: $P_1 = 0.32$ атм, $P_2 = 0.8$ атм, $P_3 = 26.8$ атм, $P_4 = 0.0372$ атм, остальное – азот)

№	Время контакта τ , с	Состав продуктового потока, атм (расчет по модели)				Состав продуктового потока, атм (результаты эксперимента)	
		H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄
1	0.05	7.9352×10^{-1}	3.1365×10^{-1}	26.0806	3.7129×10^{-2}	8.146×10^{-1}	26.051
2	0.25	7.6921×10^{-1}	2.8985×10^{-1}	26.8295	3.7638×10^{-2}	2.905×10^{-1}	26.816
3	0.75	7.1782×10^{-1}	2.3968×10^{-1}	26.8784	3.8866×10^{-2}	2.512×10^{-1}	26.858
4	1.00	6.9624×10^{-1}	2.1870×10^{-1}	26.8988	3.9459×10^{-2}	2.241×10^{-1}	26.882
5	1.50	6.5947×10^{-1}	1.8308×10^{-1}	26.9333	4.0620×10^{-2}	1.861×10^{-1}	26.921
6	2.00	6.2951×10^{-1}	1.5424×10^{-1}	26.9610	4.1722×10^{-2}	1.602×10^{-1}	26.958
7	3.00	5.8416×10^{-1}	1.1102×10^{-1}	27.0021	4.3856×10^{-2}	1.256×10^{-1}	27.001
8	5.00	5.2894×10^{-1}	5.9824×10^{-2}	27.0493	4.7877×10^{-2}	5.793×10^{-2}	27.039
9	10.00	4.7392×10^{-1}	1.4177×10^{-2}	27.0855	5.7256×10^{-2}	1.622×10^{-2}	27.065
10	15.00	4.5434×10^{-1}	3.5777×10^{-3}	27.0872	6.6230×10^{-2}	3.621×10^{-3}	27.092
11	20.00	4.4293×10^{-1}	9.3188×10^{-4}	27.0810	7.4998×10^{-2}	1.042×10^{-3}	27.085
12	40.00	4.0975×10^{-1}	6.5869×10^{-6}	27.0497	1.0724×10^{-1}	6.691×10^{-6}	27.062
13	45.00	4.0239×10^{-1}	2.1255×10^{-6}	27.0423	1.1461×10^{-1}	2.521×10^{-6}	27.048
14	50.00	3.9528×10^{-1}	7.1310×10^{-7}	27.0352	1.2171×10^{-1}	7.131×10^{-7}	27.043

В табл. 7 и 8 приводятся результаты очистки ЭЭФ пирогаза в неизотермическом трубчатом реакторе.

Стеновые эксперименты проводились в проточном реакторе, представляющим собой стальную

трубку с внутренним диаметром 3.2 см, длиной каталитического слоя 420 см и толщиной стенки 0.3 см. С внешней стороны каталитическая трубка охлаждается кипящей водой, расположенной в циркуляционном контуре. Давление в нем переменное,

Таблица 6. Результаты кинетических исследований реакции гидрирования ЭЭФ пирогаза в проточном изотермическом реакторе (условия эксперимента: $T = 393 \text{ K}$, $P = 30 \text{ атм}$, объемная скорость 2000 ч^{-1} , состав сырья: $P_1 = 0.32 \text{ атм}$, $P_2 = 0.8 \text{ атм}$, $P_3 = 26.8 \text{ атм}$, $P_4 = 0.0372 \text{ атм}$, остальное – азот)

№	Время контакта τ , с	Состав продуктового потока, атм (расчет по модели)				Состав продуктового потока, атм (результаты эксперимента)	
		H_2	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	C_2H_4
1	0.05	7.856×10^{-1}	3.0571×10^{-1}	26.8142	3.7068×10^{-2}	3.006×10^{-1}	26.841
2	0.25	7.3585×10^{-1}	2.5619×10^{-1}	26.8634	3.7330×10^{-2}	2.462×10^{-1}	26.724
3	0.75	6.4922×10^{-1}	1.7016×10^{-1}	26.9488	3.7941×10^{-2}	1.842×10^{-1}	26.948
4	1.00	6.1922×10^{-1}	1.4045×10^{-1}	26.9783	3.8228×10^{-2}	1.424×10^{-1}	26.953
5	1.50	5.7553×10^{-1}	9.7313×10^{-2}	27.0209	3.8778×10^{-2}	9.852×10^{-2}	27.310
6	2.00	5.4619×10^{-1}	6.8496×10^{-2}	27.0491	3.9304×10^{-2}	6.648×10^{-2}	27.240
7	3.00	5.1152×10^{-1}	3.4844×10^{-2}	27.0818	4.0319×10^{-2}	3.675×10^{-2}	27.160
8	5.00	4.8416×10^{-1}	9.4456×10^{-3}	27.1052	4.2281×10^{-2}	9.246×10^{-3}	27.125
9	10.00	4.7027×10^{-1}	3.8168×10^{-4}	27.1095	4.7105×10^{-2}	4.132×10^{-4}	27.104
10	15.00	4.6515×10^{-1}	1.6175×10^{-5}	27.1051	5.1858×10^{-2}	1.827×10^{-5}	27.102
11	20.00	4.6045×10^{-1}	7.1740×10^{-6}	27.1004	5.6542×10^{-2}	7.156×10^{-7}	26.95

Таблица 7. Результаты эксперимента по гидрированию ЭЭФ пирогаза на КПНМ-45М в проточном неизотермическом реакторе (условия эксперимента: $T = 373 \text{ K}$, $T_x = 373 \text{ K}$, $P = 30 \text{ атм}$, объемная скорость 3000 ч^{-1} , состав сырья: $P_1 = 0.32 \text{ атм}$, $P_2 = 0.8 \text{ атм}$, $P_3 = 26.8 \text{ атм}$, $P_4 = 0.0372 \text{ атм}$, остальное – азот)

№	Время контакта τ , с	Состав продуктового потока, атм (расчет по модели)				Состав продуктового потока, атм (результаты эксперимента)		Температура, К	
		H_2	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	C_2H_4	результаты расчета	результаты эксперимента
1	0.05	7.9292×10^{-1}	3.1238×10^{-1}	26.8075	3.7025×10^{-2}	3.146×10^{-1}	26.806	373.04	—
2	0.25	7.6374×10^{-1}	2.8407×10^{-1}	26.8356	3.7324×10^{-2}	2.905×10^{-1}	26.856	373.15	—
3	1.00	6.8102×10^{-1}	2.0226×10^{-1}	26.9164	3.8246×10^{-2}	2.013×10^{-1}	26.905	373.41	373.39
4	1.50	6.4149×10^{-1}	1.6331×10^{-1}	26.9548	3.8221×10^{-2}	1.583×10^{-1}	26.968	373.63	—
5	2.00	6.1058×10^{-1}	1.3295×10^{-1}	26.9846	3.9373×10^{-2}	1.315×10^{-1}	27.015	373.80	373.91
6	3.00	5.6638×10^{-1}	8.9812×10^{-2}	27.0267	4.0423×10^{-2}	8.851×10^{-2}	27.031	373.98	—
7	5.00	5.1786×10^{-1}	4.3238×10^{-2}	27.0713	4.8371×10^{-2}	4.296×10^{-2}	27.051	374.13	374.00
8	10.00	4.7821×10^{-1}	8.0529×10^{-3}	27.1021	4.6840×10^{-2}	7.906×10^{-3}	27.084	374.18	—
9	15.00	4.6754×10^{-1}	1.6330×10^{-3}	27.1042	4.1090×10^{-2}	1.502×10^{-3}	27.122	374.10	—
10	20.00	4.6208×10^{-1}	3.4239×10^{-4}	27.101	5.5262×10^{-2}	3.224×10^{-4}	27.098	374.01	373.99
11	25.00	4.5771×10^{-1}	7.4261×10^{-5}	27.097	5.9355×10^{-2}	7.561×10^{-5}	27.044	373.93	—
12	30.00	4.5364×10^{-1}	1.6661×10^{-5}	27.0936	4.3367×10^{-2}	2.045×10^{-5}	27.012	373.85	373.88
13	35.00	4.4970×10^{-1}	3.8598×10^{-6}	27.0896	6.7302×10^{-2}	4.098×10^{-6}	27.079	373.77	373.79
14	40.00	4.4583×10^{-1}	9.2192×10^{-7}	27.0858	7.1162×10^{-2}	8.926×10^{-7}	27.091	373.71	373.68

следовательно, в кипящем контуре может быть установлена различная температура. Внутри трубки располагается реакционная зона, заполненная ка-

тализатором КПНМ-45М. В реактор подается реакционная смесь с небольшими концентрациями водорода и ацетилена. Результаты расчета по мо-

Таблица 8. Результаты эксперимента по гидрированию ЭЭФ пирогаза на КПНМ-45М в проточном неизотермическом реакторе (условия эксперимента: $T = 393$ К, $T_x = 373$ К, $P = 30$ атм, объемная скорость 3000 ч⁻¹, состав сырья: $P_1 = 0.32$ атм, $P_2 = 0.8$ атм, $P_3 = 26.8$ атм, $P_4 = 0.0372$ атм, остальное – азот)

№	Время контакта τ , с	Состав продуктового потока, атм (расчет по модели)				Состав продуктового потока, атм (результаты эксперимента)		Температура, К	
		H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	результаты расчета	результаты эксперимента
1	0.05	7.8209×10^{-1}	3.0224×10^{-1}	26.8175	3.7155×10^{-2}	2.985×10^{-1}	26.820	373.097	373.1
2	0.25	7.2142×10^{-1}	2.4218×10^{-1}	26.877	3.7756×10^{-2}	2.326×10^{-1}	26.881	373.441	373.5
3	1.00	6.2266×10^{-1}	1.4480×10^{-1}	26.973	3.9131×10^{-2}	1.527×10^{-1}	26.951	374.065	–
4	1.50	5.9105×10^{-1}	1.1382×10^{-1}	27.003	3.9771×10^{-2}	1.218×10^{-1}	27.015	374.298	–
5	2.00	5.4796×10^{-1}	7.1939×10^{-2}	27.044	4.0976×10^{-2}	7.053×10^{-1}	27.056	374.676	375.01
6	3.00	4.9281×10^{-1}	2.0077×10^{-2}	27.093	4.4271×10^{-2}	2.154×10^{-1}	27.076	375.47	–
7	5.00	4.7268×10^{-1}	4.0157×10^{-3}	27.1046	4.8327×10^{-2}	3.986×10^{-3}	27.110	376.27	376.5
8	10.00	4.5927×10^{-1}	8.0471×10^{-5}	27.099	5.7800×10^{-2}	7.981×10^{-5}	27.094	378.982	–
9	15.00	4.5036×10^{-1}	1.7363×10^{-6}	27.098	6.6634×10^{-2}	1.836×10^{-6}	27.092	379.51	379.90
10	20.00	4.4201×10^{-1}	3.8983×10^{-8}	27.0820	7.4987×10^{-2}	3.986×10^{-8}	27.084	380.903	381.15

дели и результаты эксперимента, концентрации ключевых веществ ацетилена и этилена и температура стенки реактора представлены в табл. 7.

Из табл. 7 следует, что при заданных составах ЭЭФ пирогаза, начальной температуре реакционной среды и температуре хладагента не происходит существенного повышения температуры в реакторе. Реактор показывает устойчивые эксплуатационные характеристики. Наблюдается полное исчерпание ацетилена (ацетилена на выходе из реактора менее 1 ppm при приросте этилена в продуктивном потоке более 0.28 атм).

Так как температурных всплесков при подобных низких температурах хладагента, концентрациях ацетилена и водорода не происходит, оказывается возможным интенсифицировать процесс гидрирования ацетилена в реакторе. Теперь используем теплоноситель не для отвода тепла из реакционной зоны, а для подвода тепла (табл. 8). Для этого начальную температуру теплоносителя задаем равной 393 К, процесс в реакторе интенсифицируется, и полное гидрирование ацетилена заканчивается при объемной скорости потока 3000 ч⁻¹ и времени контакта, равном 40 с. При этом продуктивный поток выводится из реактора при режимных параметрах, близких к режимам воспламенения. Так как реакционная среда выводится из реактора, то имеет место быстрое затухание температуры в нем. Ввиду того что размеры реакторного оборудования уменьшаются, снижается и себестоимость производимой продукции наряду и с сокращением объема катализатора. Конструкции реакторов могут быть секциониро-

ванными, что приведет к снижению капитальных затрат.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основная цель данной работы создание промышленного катализатора КПНМ-45М, промышленного реактора, обеспечивающего высокую производительность процесса гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза с объемной скоростью подачи сырья 2000 – 4000 ч⁻¹ в интервале температур 333 – 393 К и давлений 20 – 30 атм. При этом процесс должен быть высокоселективным и высокопроизводительным с концентрацией этилена в продуктивном потоке, превышающей его концентрацию в сырье. Катализатор должен не терять своей активности и селективности в течение 40000 ч. При его длительной эксплуатации состав ЭЭФ пирогаза может изменяться в связи с изменением условий его получения при пиролизе бензиновых углеводородов. Поэтому при проведении испытаний работы катализатора варьировали не только мольное отношение водорода к ацетилену, но и концентрацию ацетилена, которую изменяли от 3 до 1 об. %. Последнее обычно характеризует большинство этан-этиленовых фракций пирогаза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый катализатор КПНМ-45М селективного гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции пирогаза с длительностью

непрерывной работы в течение 40000 ч. Изучена кинетика реакций гидрирования ацетилен и этилена в проточном изотермическом реакторе. Поставлено 80 лабораторных опытов. При проведении лабораторных экспериментов варьировали объемную скорость потока от 2000 до 4000 ч⁻¹, давление от 20 до 30 атм, температуру реакционной зоны от 333 до 393 К, мольное отношение водород : ацетилен от 1.5 : 1 до 3 : 1, концентрацию ацетилен в пирогазе от 0.3 до 0.96 атм.

Предложен 6-стадийный двухмаршрутный механизм каталитической реакции селективного гидрирования ацетилен в ЭЭФ пирогаза на палладий-содержащих нанокатализаторах КПНМ-45М и построена соответствующая ему кинетическая модель. Методом наименьших квадратов по результатам кинетического эксперимента оценены параметры кинетической модели и показано соответствие кинетической модели полученным экспериментальным данным во всей области экспериментирования. Найдены высокоинтенсивные режимы работы реакторного оборудования для промышленных составов ЭЭФ пирогаза, при которых получен прирост производительности по этилену при содержании ацетилен менее 1 ppm в продуктовом потоке.

P	давление в реакторе, атм
P_i	парциальное давление i -го реагента в реакторе, атм
p	номер маршрута химической реакции, $p = 1, \dots, 2$
Q	число элементарных стадий механизма химической реакции
R_i^B	скорость изменения концентрации i -го вещества, атм с ⁻¹
$r^{(p)}$	скорость химической реакции по p -му маршруту, атм с ⁻¹
T	температура в реакторе, К
T^0	температура на входе в каталитический слой, К
T_x	температура теплоносителя, К
\mathbf{W}	вектор скоростей стадий механизма химической реакции, атм с ⁻¹
α	коэффициент теплопередачи от реакционной среды к теплоносителю, кал/(м ² с К)
$\mathbf{v}^{(p)}$	вектор стехиометрических чисел p -го маршрута химической реакции
τ	время контакта реакционной смеси в каталитическом реакторе, с

ОБОЗНАЧЕНИЯ

B	матрица стехиометрических коэффициентов стадийного механизма сложной химической реакции
B_1	подматрица матрицы B стехиометрических коэффициентов небоденштейновских веществ
B_2	подматрица матрицы B стехиометрических коэффициентов боденштейновских веществ
B_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 ³
d_R	диаметр трубки стендового реактора, м
ΔH_i	тепловой эффект химической реакции по p -му маршруту, кал/моль
K_i	константа равновесия i -й стадии механизма химической реакции, K_1, K_2 – атм ⁻¹ ; K_4, K_6 – атм
k_{+i}	константа скорости прямой реакции i -й стадии механизма химической реакции, атм с ⁻¹
$N^{(i)}$	номер i -го маршрута химической реакции

ИНДЕКСЫ

1	ацетилен
2	водород
3	этилен
4	этан
5–9	боденштейновские (неустойчивые) вещества

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rijo B., Lemos F., Fonseca I., Vilelas A.* Development of a model for an industrial acetylene hydrogenation reactor using plant data – Part I // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 379. P. 122.
2. *Khold O.D., Parhoudeh M., Rahimpour M.R., Raeissi S.* A new configuration in the tail-end acetylene hydrogenation reactor to enhance catalyst lifetime and performance // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2016. V. 65. P. 8.
3. *Götz D., Kuhn M., Claus P.* Numerical modelling and performance studies of the original and advanced TEMKIN reactor in laboratory scale testing of industrial egg shell catalysts for the selective hydrogenation of acetylene // *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. V. 94. P. 594.
4. *Samavatia M., Ebrahima H.A., Dorjib Y.* Effect of the operating parameters on the simulation of acetylene hydrogenation reactor with catalyst deactivation // *Appl. Catal., A.* 2018. V. 567. P. 45.
5. *Саттерфилд Ч.* Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984.

6. Gong T., Huang Y., Qin L., Zhang W., Li J., Hui L., Feng H. Atomic layer deposited Palladium nanoparticle catalysts supported on Titanium dioxide modified MCM-41 for selective hydrogenation of acetylene // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 495. P. 143.
7. Guo Z., Liu Y., Liu Y., Chu W. Promising SiC support for Pd catalyst in selective hydrogenation of acetylene to ethylene // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 442. P. 736.
8. Liu D. DFT study of selective hydrogenation of acetylene to ethylene on Pd doping Ag nanoclusters // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 386. P. 125.
9. Bazzazzadegan H., Kazemeini M., Rashidi A.M. A high performance multi-walled carbon nanotube-supported palladium catalyst in selective hydrogenation of acetylene-ethylene mixtures // Appl. Catal., A. 2011. V. 399. P. 184.
10. Esmailia E., Mortazavia Y., Khodadadia A.A., Rashidib A.M., Rashidzadeh M. The role of tin-promoted Pd/MWNTs via the management of carbonaceous species in selective hydrogenation of high concentration acetylene // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 263. P. 513.
11. Chesnokova V.V., Kriventsov V.V., Malykhin S.E., Svinitskiy D.A., Podyacheva O.Yu., Lisitsyn A.S., Richards R.M. Nature of active palladium sites on nitrogen doped carbon nanofibers in selective hydrogenation of acetylene // Diamond Relat. Mater. 2018. V. 89. P. 67.
12. Glyzdova D.V., Vedyagin A.A., Tsapina A.P., Kaichev V.V., Trigub A.L., Trenikhin M.V., Shlyapin D.A., Tsyrunikov P.G., Lavrenov A.V. A study on structural features of bimetallic Pd-M/C (M: Zn, Ga, Ag) catalysts for liquid-phase selective hydrogenation of acetylene // Appl. Catal., A. 2018. V. 563. P. 18.
13. Liu Y., McCue A.J., Miao C., Feng J., Li D., Anderson J.A. Palladium phosphide nanoparticles as highly selective catalysts for the selective hydrogenation of acetylene // J. Catal. 2018. V. 364. P. 406.
14. Тюрина Л.А., Николаев С.А., Гуревич С.А., Кожевнин В.М., Смирнов В.В., Занавескин К.Л. Селективное гидрирование ацетилена на наноразмерных катализаторах // Катал. пром-сти. 2008. Спецвыпуск. С. 86.
15. Sun X., Li F., Shi J., Zheng Y., Su H., Sun L., Peng S., Qi C. Gold nanoparticles supported on MgO_x-Al₂O₃ composite oxide: An efficient catalyst for selective hydrogenation of acetylene // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 487. P. 625.
16. Sun L., Jiang L., Hua X., Zheng Y., Sun X., Zhang M., Su H., Qi C. Preparation of Au/xCeO₂-Al₂O₃ catalysts with enhanced catalytic properties for the selective acetylene hydrogenation // J. Alloys Compd. 2019. V. 811. P. 152.
17. Yan X., Bao J., Yuan C., Wheeler J., Lin W.Y., Li R., Jang B.W.-L. Gold on carbon and titanium oxides composites: Highly efficient and stable acetylene hydrogenation in large excess of ethylene // J. Catal. 2016. V. 344. P. 194.
18. Abdollahi T., Farmanzadeh D. Graphene-supported Cu11 nanocluster as a candidate catalyst for the selective hydrogenation of acetylene: A density functional study // J. Alloys Compd. 2018. V. 735. P. 117.
19. Pei G.X., Liu X.Y., Wang A., Su Y., Li L., Zhang T. Selective hydrogenation of acetylene in an ethylene-rich stream over silica supported Ag-Ni bimetallic catalysts // Appl. Catal., A. 2017. V. 545. P. 90.
20. Chen Y., Chen J. Selective hydrogenation of acetylene on SiO₂ supported Ni-In bimetallic catalysts: Promotional effect of In // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 387. P. 16.
21. Chang C.-C., Yeh C.-H., Ho J.-J. Theoretical study of selective hydrogenation in a mixture of acetylene and ethylene over Fe@W(1 1 1) bimetallic surfaces // Appl. Catal., A. 2013. V. 462. P. 296.
22. Бусыгин В.М., Гильманов Х.Х., Трифонов С.В., Ламберов А.А. Проблемы и перспективы эксплуатации катализаторов в ОАО "Нижнекамскнефтехим". Сообщение I. Катализаторы производств этилена, пропилена, мономеров и продуктов на их основе // Катал. пром-сти. 2005. № 23. С. 23.
23. Pisarenko E.V., Pisarenko V.N. Analysis and simulation of the nonlinear kinetics of reacting chemical systems // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 2. P. 128. [Писаренко Е.В., Писаренко В.Н. Анализ и моделирование нелинейной кинетики химических реагирующих систем // Теор. осн. хим. технол. 2013. Т. 47. № 2. С. 173.]
24. Ziyatdinov N.N. Modeling and optimization of chemical engineering processes and systems // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 6. P. 889. [Зиятдинов Н.Н. Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов и систем // Теор. осн. хим. технол. 2017. Т. 51. № 6. С. 613.]