

УДК 547.314:66.097.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛАЦЕТИЛЕНА В МЕТИЛАЦЕТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ СМЕСЯХ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАЛЛАДИЙ-ОКСИДНЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРАХ

© 2021 г. Е. В. Писаренко<sup>а, \*</sup>, А. Б. Пономарев<sup>б</sup>, В. Н. Писаренко<sup>с</sup>

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

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

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

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

Поступила в редакцию 02.02.2021 г.

После доработки 04.02.2021 г.

Принята к публикации 08.02.2021 г.

Изучен механизм и кинетика каталитической реакции селективного гидрирования метилацетилен в пропан-пропиленовых газовых смесях вплоть до полного исчерпания в них метилацетилен на Pd-нанокатализаторе (Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), промотированного металлами I, II, VI групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева при содержании 0.05 мас. % Pd. Опыты проводили в изотермическом проточном реакторе объемом 100 см<sup>3</sup> и стендовом политропическом реакторе объемом 8 дм<sup>3</sup>. При проведении опытов варьировали объемную скорость сырьевого потока от 2000 до 3000 ч<sup>-1</sup>, температуру реакционной смеси от 303 до 420 К, мольное отношение водород/метилацетилен от 1.5 до 3.0. Было поставлено 40 опытов в изотермическом проточном реакторе и 30 опытов в стендовом политропическом реакторе. По результатам лабораторных экспериментов предложен стадийный механизм каталитической реакции и построена соответствующая ему кинетическая модель. Методом наименьших квадратов оценены константы модели. Определена область селективного проведения изучаемой реакции, в которой метилацетилен полностью отсутствует, а концентрация пропилена в выходном потоке превышает концентрацию пропилена в исходном потоке реагентов.

*Ключевые слова:* моделирование, метилацетилен, гидрирование, пропан-пропиленовая фракция пирогаза, кинетика, оценка параметров модели, оптимальные режимы эксплуатации реактора

DOI: 10.31857/S0040357121030179

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных продуктов нефтехимической промышленности является пропилен. Он производится в промышленных процессах дегидрирования пропана, термического пиролиза бензиновой фракции нефти, парового крекинга углеводородов различных фракций газового конденсата и нефти. При этом наряду с пропиленом образуются также ацетиленовые, олефиновые, парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды. Они должны быть разделены и при этом выделен чистый пропилен. Иначе последующие синтезы на основе пропилена – полипропилена, бутиловых, октиловых спиртов, фенола, ацетона и т.д. не позволяют получить высококачественные целевые продукты. В первую очередь пропилен должен быть очищен от метилацетилен обычно каталитическим способом его селективного гидрирования в дополнительные количества пропилен. Поэтому подбор селективного катали-

затора гидрирования метилацетилен имеет чрезвычайно важное экономическое значение. Производительность процесса определяется обычно в сотни тысяч тонн целевого продукта в год при общем объеме используемого катализатора в десятки тонн.

Следовательно, к промышленному катализатору предъявляются следующие требования.

1. Катализатор должен быть высокоэффективным, т.е. его количество и общая цена должны минимизироваться. Для высокоэффективного катализатора тепловые затраты на проведение процесса также снижаются.

2. Катализатор должен быть высокоселективным, т.е. при 100% конверсии метилацетилен должен быть обеспечен прирост пропилен. Дополнительно необходимо обеспечить прирост водорода по сравнению с расходом водорода на исчерпывающее гидрирование метилацетилен.

3. Продукты олигомеризации и/или полимеризации пропилена и/или метилацетилена должны отсутствовать.

4. Длительность эксплуатации катализатора должна быть несколько лет, не менее 3 лет.

5. Катализатор должен выдерживать 6–8 регенераций.

В настоящее время происходит неуклонный рост производственных мощностей установок получения полимеров, таких как полиэтилен и полипропилен, при возрастании требований по качеству производимой продукции. Так, в 2015 г. мировое производство пропилена составляло 94.2 млн тонн/год, в 2018 мировое потребление возросло до 106 млн тонн/год, а к 2025 мировое производство пропилена составит по прогнозам до 132 млн тонн/год [1].

В качестве промышленных катализаторов гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов традиционно используются катализаторы, содержащие металлы VIII группы Периодической системы Д.И. Менделеева (Ni, Pd, Pt) [2, 3].

Проводятся многочисленные исследования по разработке новых эффективных катализаторов как селективного гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции (ЭЭФ), так и метилацетилена и пропана в пропан-пропиленовой фракции пирогаза (ППФ). При селективном гидрировании алкинов возможно не только уменьшение их содержания до ppm долей, но и увеличение содержания алкенов в продуктивном потоке газа.

В [4–7] рассмотрены катализаторы селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов на основе палладия. В [4] показано влияние солей прекурсоров на основе ацетилацетоната и ацетата Pd на каталитическую активность и селективность работы палладиевых катализаторов Pd/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции гидрирования метилацетилена и пропана в пропан-пропиленовой фракции пирогаза и установлена оптимальная температура восстановления катализатора. Показано, что для прекурсора ацетилацетоната палладия образуются наночастицы палладия меньшего диаметра в интервале 1.9–2.9 нм при различных температурах восстановления катализатора. В [5] гидрирование ацетиленовых углеводородов осуществляли на палладиевых полимер-модифицированных катализаторах (1% Pd–полимер–ZnO). В качестве полимеров использовались водорастворимые полиэтиленгликоль и пектин на оксиде цинка. В [6] активация катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводилась с использованием  $\gamma$ -излучения. В [7] предложен биметаллический палладийсодержащий катализатор (Pd–Mn, Fe или Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов.

В [8] реакция гидрирования метилацетилена на Pt(111) и Sn/Pt(111) изучена методом температурно-программированной десорбции. Установлено, что добавление олова подавляет реакцию декомпозиции метилацетилена с образованием поверхностного углерода.

В [9] предложен катализатор, включающий высококремнистый носитель и, по крайней мере, 1 активный компонент с возможностью формирования заряженных, либо металлических, оксидных, металл-оксидных кластеров (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, V, Cr, Mn, Zn, Cu, Sn, Ag, Au, Pd, Pt), либо биметаллических кластеров (соединений атомов Pd, либо Pt с атомами Ag, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Au).

В [10] использован алюмопалладиевый катализатор КГС-3 для очистки пиролизной ППФ от ацетиленовых и диеновых углеводородов. Проведены испытания КГС-3 на пилотной установке. Установлены оптимальные условия проведения процесса.

В [11–13] представлены математические модели процесса селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов. В [11] предложены кинетические модели реакции селективного гидрирования пропилена и метилацетилена на промышленном катализаторе G-55A фирмы Sud-Chemie. В [12] разработана модель промышленного реактора гидрирования ацетилена для смесей типа front-end. В [13] проведена оптимизация промышленного реактора гидрирования метилацетилена и пропана. Установлено влияние скорости сырьевого потока, концентрации метилацетилена в сырье, доли разбавителя и скорости подачи водорода на скорость производства пропилена.

После очистки ЭЭФ и ППФ от ацетиленовых углеводородов традиционно осуществляется выделение этилена и пропилена полимеризационной чистоты из соответствующих фракций. В [1] показана коммерческая возможность использования мембраны на основе цеолитного имидзольного каркаса для разделения пропана и пропилена при содержании пропилена в сырье 70 мас. % и содержании пропилена в продуктивном потоке 99.5 мас. % для двухстадийной схемы процесса. В [14] рассмотрены адсорбенты Cu-MOF-74 и Co-MOF-74 на основе металлических органических каркасов для разделения смесей пропан-пропилен.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При селективном гидрировании метилацетилена в пропан-пропилен-метилацетиленовых газовых смесях использован палладиевый катализатор КПНМ-45М с основным компонентом палладием, промотированный элементами I, II, VI групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева, показав-

ший хорошие результаты в реакции гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза [15].

Эксперименты проводились в изотермическом проточном реакторе диаметром 2 см и протяженностью реакционной зоны 20 см. Варьировали объемную скорость потока исходных реагентов от 2000 до 3000 ч<sup>-1</sup>, температуру в реакторе от 303 до 393 К, давление в реакторе от 20 до 30 атм, давление водорода от 0.8 до 2.4 атм, давление метилацетилена от 0.32 до 1.2 атм, давление пропилена от 18.8 до 26.8 атм.

Эксперименты также проводились в политропическом стендовом реакторе диаметром 0.32 дм и длиной реакционной зоны 80 дм. Реакционная зона охлаждалась циркулирующей горячей водой либо циркулирующей кипящей водой. Объемная скорость потока изменялась от 2000 до 3000 ч<sup>-1</sup> при давлении 30 атм в диапазоне изменения температуры реакционной зоны от 303 до 420 К, мольного отношения водород:метилацетилен от 1.5 до 3. Анализ продуктов реакции как изотермического, так и политропического реактора осуществляли газохроматографически.

В каталитический реактор был загружен катализатор типа КПНМ-45М, содержащий 0.05 мас. % Pd, промотированный элементами I, II, VI групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Размер катализатора в изотермическом проточном реакторе был 0.3 мм, размер катализатора в политропическом стендовом реакторе 4.5 мм.

Длительность испытания катализатора КПНМ-45М в изотермическом проточном реакторе составляла 10 ч, в политропическом стендовом реакторе 700 ч. Заметного снижения активности в каждом единичном опыте как в изотермическом проточном реакторе, так и в политропическом стендовом реакторе обнаружено не было, также как и никаких явлений самовозгорания метилацетилена.

### СТАДИЙНЫЙ МЕХАНИЗМ И КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛАЦЕТИЛЕНА В ПРОПАН- ПРОПИЛЕН-МЕТИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

При изучении кинетики реакции совместного гидрирования метилацетилена с пропиленом значительные трудности при оценке кинетических констант представляет собой неравноточность наблюдений. Обычно в качестве ключевых веществ выбираются метилацетилен (МАЦ) и пропилен, ибо концентрации этих реагентов в значительной мере определяют экономические показатели промышленного процесса. В области экспериментирования диапазон изменения концентрации МАЦ

в продуктивном потоке от 4 до 10<sup>-5</sup> об. %, а диапазон изменения концентрации пропилена от 95 до 80 об. %. Вследствие этого концентрация пропилена в продуктивном потоке может превосходить концентрацию МАЦ более чем в 10<sup>6</sup> раз.

В качестве функционала  $\Phi(\mathbf{k})$ , характеризующего степень соответствия результатов расчета экспериментальным данным, выбран функционал  $\Phi(\mathbf{k})$  следующего вида:

$$\Phi(\mathbf{k}) = \sum_{u=1}^N (\mathbf{Y}_u - \boldsymbol{\eta}_u(\mathbf{x}_u, \mathbf{k}))^T \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{x}_u) (\mathbf{Y}_u - \boldsymbol{\eta}_u(\mathbf{x}_u, \mathbf{k})), \quad (1)$$

где  $\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{x}_u) = \begin{pmatrix} \omega_1(\mathbf{x}_u) & 0 \\ 0 & \omega_2(\mathbf{x}_u) \end{pmatrix}$ ,  $\omega_1(\mathbf{x}_u)$ ,  $\omega_2(\mathbf{x}_u)$  – веса наблюдений,  $\mathbf{Y}_u^T = (Y_2 \ Y_3)$  – вектор наблюдений,  $Y_2$  – парциальное давление метилацетилена,  $Y_3$  – парциальное давление пропилена.

Веса наблюдений обычно обратно пропорциональны дисперсиям наблюдений и определяются при проведении повторного эксперимента.

Согласно предварительно проведенным опытам и литературным данным, предложен следующий стадийный механизм реакции селективного гидрирования МАЦ в пропан-пропиленовой-метилацетиленовой смеси (рис. 1).

Стехиометрическая матрица  $B$  стадийного механизма реакции гидрирования метилацетилена может быть представлена в виде клеточной матрицы:

$$B = [B_{nb} | B_b], \quad (2)$$

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.

Далее по правилу Хориути имеем  $P$ -маршрутов, т.е.

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

Векторы маршрутов  $\mathbf{v}^{(1)}$ ,  $\mathbf{v}^{(2)}$ , ...,  $\mathbf{v}^{(P)}$  определяются в результате решения уравнений

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

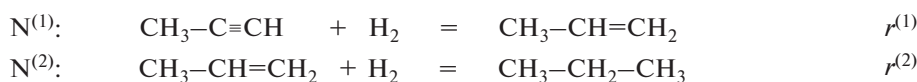
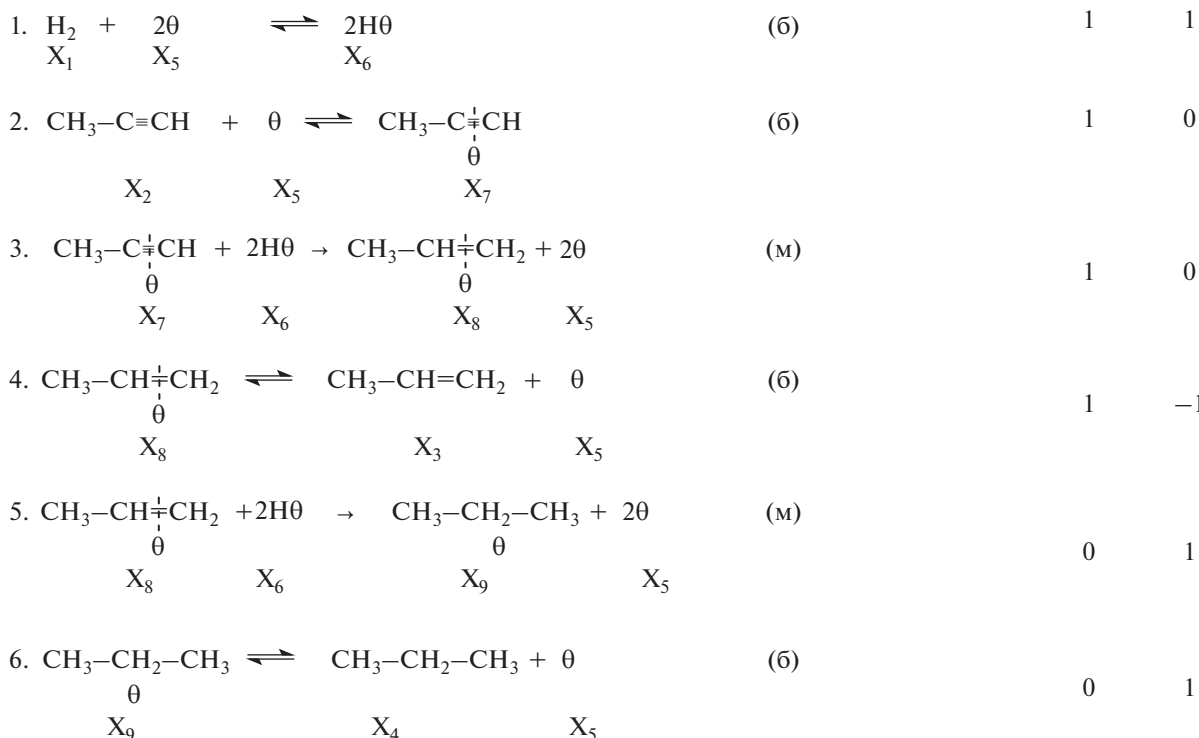
N<sup>(1)</sup> N<sup>(2)</sup>

Рис. 1. Стадийный механизм реакции селективного гидрирования метилацетилена.

Из условия квазистационарности протекания процесса

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

вычисляется вектор скоростей по маршрутам  $\mathbf{r}$ , а также матрица итоговых уравнений по маршрутам  $\mathbf{B}_f$ :

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

что позволяет записать систему кинетических уравнений в виде

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

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

Скорости реакций по маршрутам имеют следующий вид:

$$r^{(1)} = \frac{k_{+3} K_1 K_2 P_1 P_2}{(1 + K_1^{0.5} P_1^{0.5} + K_2 P_2 + K_4^{-1} P_3 + K_6^{-1} P_4)^3}, \quad (9)$$

$$r^{(2)} = \frac{k_{+5} K_2 K_4^{-1} P_1 P_3}{(1 + K_1^{0.5} P_1^{0.5} + K_2 P_2 + K_4^{-1} P_3 + K_6^{-1} P_4)^3}, \quad (10)$$

где  $r^{(1)}$ ,  $r^{(2)}$  – скорости реакций гидрирования метилацетилена и пропилена соответственно (атм с<sup>-1</sup>),  $k_{+i}$  – кинетическая константа прямой  $i$ -й стадии механизма химической реакции (атм с<sup>-1</sup>),  $K_l$  – константа адсорбционно-десорбционного равновесия  $l$ -й стадии механизма химической реакции.

Ранг матрицы  $\mathbf{B}_f$  равен двум, следовательно, имеются два инварианта среди небоденштейновских веществ. Последние записываются следующим образом:

$$\mathbf{R}_1^B = 2\mathbf{R}_2^B + \mathbf{R}_3^B, \quad (11)$$

**Таблица 1.** Условия проведения первой серии кинетических опытов в реакции селективного гидрирования метилацетилена в пропан-пропилен-метилацетиленовой смеси при температуре 348 К, давлении 30 атм и объемной скорости потока 2000 ч<sup>-1</sup>. Состав сырья: водород ( $P_1 = 0.8$  атм), метилацетилен ( $P_2 = 0.32$  атм), пропилен ( $P_3 = 26.8$  атм), пропан – остальное

№	Время контакта, с	Состав реагентов в потоке (расчет), атм			Скорости по маршрутам, атм/с		Состав реагентов в потоке (эксперимент), атм		
		$P_1$	$P_2$	$P_3$	$r_{(1)}$	$r_{(2)}$	$P_1$	$P_2$	$P_3$
1	3.0	$6.325 \times 10^{-1}$	$1.601 \times 10^{-1}$	26.952	$3.499 \times 10^{-2}$	$2.397 \times 10^{-3}$	$6.051 \times 10^{-1}$	$1.727 \times 10^{-1}$	26.932
2	5.0	$5.722 \times 10^{-1}$	$1.045 \times 10^{-1}$	27.003	$2.183 \times 10^{-2}$	$2.295 \times 10^{-3}$	$5.860 \times 10^{-1}$	$1.358 \times 10^{-1}$	27.013
3	10.0	$4.946 \times 10^{-1}$	$3.799 \times 10^{-2}$	27.158	$7.540 \times 10^{-3}$	$2.185 \times 10^{-3}$	$5.241 \times 10^{-1}$	$0.422 \times 10^{-1}$	27.042
4	15.0	$4.600 \times 10^{-1}$	$1.424 \times 10^{-2}$	27.071	$2.734 \times 10^{-3}$	$2.148 \times 10^{-3}$	$4.752 \times 10^{-1}$	$1.302 \times 10^{-2}$	27.092
5	20.0	$4.404 \times 10^{-1}$	$5.368 \times 10^{-3}$	27.069	$1.034 \times 10^{-3}$	$2.122 \times 10^{-3}$	$4.502 \times 10^{-1}$	$3.806 \times 10^{-2}$	27.072
6	30.0	$4.143 \times 10^{-1}$	$7.943 \times 10^{-3}$	27.053	$1.475 \times 10^{-4}$	$2.089 \times 10^{-3}$	$3.985 \times 10^{-1}$	$8.022 \times 10^{-3}$	27.062
7	40.0	$3.941 \times 10^{-1}$	$1.278 \times 10^{-4}$	27.039	$2.211 \times 10^{-5}$	$1.939 \times 10^{-3}$	$3.821 \times 10^{-1}$	$1.403 \times 10^{-4}$	27.045
8	50.0	$3.749 \times 10^{-1}$	$2.274 \times 10^{-5}$	27.015	$3.780 \times 10^{-6}$	$1.827 \times 10^{-3}$	$3.670 \times 10^{-1}$	$4.412 \times 10^{-5}$	27.002
9	60.0	$3.570 \times 10^{-1}$	$4.469 \times 10^{-6}$	26.997	$6.995 \times 10^{-7}$	$1.719 \times 10^{-3}$	$3.565 \times 10^{-1}$	$5.234 \times 10^{-6}$	27.000
10	70.0	$3.402 \times 10^{-1}$	$9.667 \times 10^{-7}$	26.980	$1.424 \times 10^{-7}$	$1.618 \times 10^{-3}$	$3.406 \times 10^{-1}$	$9.727 \times 10^{-7}$	27.995

$$R_4^B = -R_2^B - R_3^B, \quad (12)$$

где  $R_1^B, R_2^B, R_3^B, R_4^B$  – скорости изменения концентраций небоденштейновских веществ: водорода, метилацетилена, пропилена и пропана соответственно (атм с<sup>-1</sup>).

Таким образом, система 4 дифференциальных уравнений может быть преобразована к системе дифференциальных уравнений типа (8) по ключевым веществам метилацетилену и пропилену. Уравнения (11)–(12) могут быть использованы также для дополнительной проверки соответствия кинетической модели эксперименту.

Кинетические константы модели оценивались по результатам лабораторных опытов, проводимых в изотермическом проточном каталитическом реакторе при температурах 348, 363 и 393 К, давлении 20–30 атм, объемной скорости подачи сырья 2000–3000 ч<sup>-1</sup>, мольном отношении водород : метилацетилен 1.5–3 методом нелинейных наименьших квадратов [16]. Каждый единичный эксперимент завершался только по достижении концентрации метилацетилена в выходном продуктовом потоке 1 ppm и менее. В каждом опыте определяли селективность и активность катализатора КПНМ-45М по целевому продукту пропилену.

В табл. 1–3 приведены результаты испытания катализатора КПНМ-45М в изотермическом проточном лабораторном реакторе. Показано при этом, что при увеличении температуры реакционной зоны в реакторе от 348 до 363 и 393 К время контакта приобретает значения 70, 50 и 30 с соответственно. При этом во всех случаях имеет место

глубокая очистка пропилена. Иначе получен высокоочищенный мономер пропилен пригодный для использования в любых производствах его переработки. Соответственно он и характеризуется более высокой ценой.

По результатам кинетических опытов вычисляли численные значения констант модели и их зависимости от температуры.

Численные значения кинетических констант модели представлены в табл. 4.

Стендовые эксперименты проводились в проточном реакторе, представляющим собой стальную трубку с внутренним диаметром 0.32 дм, длиной каталитического слоя 80 дм. С внешней стороны каталитическая трубка охлаждается горячей или кипящей водой, расположенной в циркуляционном контуре. Давление в нем переменное, следовательно, в кипящем контуре может быть установлена различная температура. Внутри трубки располагается реакционная зона, заполненная катализатором КПНМ-45М. В реактор подается реакционная смесь с небольшими концентрациями водорода и метилацетилена.

Система дифференциальных уравнений модели политропического стендового реактора имеет следующий вид:

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

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

**Таблица 2.** Условия проведения второй серии кинетических опытов в реакции селективного гидрирования метилацетилена в пропан-пропилен-метилацетиленовой смеси при температуре 363 К, давлении 30 атм и объемной скорости потока 2000 ч<sup>-1</sup>. Состав сырья: водород ( $P_1 = 0.8$  атм), метилацетилен ( $P_2 = 0.32$  атм), пропилен ( $P_3 = 26.8$  атм), пропан – остальное

№	Время контакта, с	Состав реагентов в потоке (расчет), атм			Скорости по маршрутам, атм/с		Состав реагентов в потоке (эксперимент), атм		
		$P_1$	$P_2$	$P_3$	$r_{(1)}$	$r_{(2)}$	$P_1$	$P_2$	$P_3$
1	3.0	$6.016 \times 10^{-1}$	$1.276 \times 10^{-1}$	26.986	$3.661 \times 10^{-2}$	$1.871 \times 10^{-3}$	$6.788 \times 10^{-1}$	$1.309 \times 10^{-1}$	26.897
2	5.0	$5.433 \times 10^{-1}$	$7.256 \times 10^{-2}$	27.037	$2.002 \times 10^{-2}$	$1.794 \times 10^{-3}$	$5.392 \times 10^{-1}$	$2.309 \times 10^{-2}$	27.137
3	10.0	$4.806 \times 10^{-1}$	$1.902 \times 10^{-2}$	27.082	$5.070 \times 10^{-3}$	$1.739 \times 10^{-3}$	$4.912 \times 10^{-1}$	$1.851 \times 10^{-2}$	27.079
4	15.0	$4.580 \times 10^{-1}$	$5.084 \times 10^{-3}$	27.087	$1.344 \times 10^{-3}$	$1.733 \times 10^{-3}$	$4.496 \times 10^{-1}$	$5.291 \times 10^{-3}$	27.089
5	20.0	$4.455 \times 10^{-1}$	$1.349 \times 10^{-3}$	27.082	$3.541 \times 10^{-4}$	$1.719 \times 10^{-3}$	$4.446 \times 10^{-1}$	$1.409 \times 10^{-3}$	27.083
6	30.0	$4.272 \times 10^{-1}$	$9.984 \times 10^{-5}$	27.067	$2.528 \times 10^{-5}$	$1.657 \times 10^{-3}$	$4.320 \times 10^{-1}$	$9.820 \times 10^{-5}$	27.071
7	40.0	$4.108 \times 10^{-1}$	$8.247 \times 10^{-6}$	27.051	$1.990 \times 10^{-6}$	$1.579 \times 10^{-3}$	$4.153 \times 10^{-1}$	$5.261 \times 10^{-6}$	27.052
8	50.0	$3.958 \times 10^{-1}$	$7.691 \times 10^{-7}$	27.035	$1.764 \times 10^{-7}$	$1.499 \times 10^{-3}$	$3.982 \times 10^{-1}$	$8.257 \times 10^{-7}$	27.041

**Таблица 3.** Условия проведения третьей серии кинетических опытов в реакции селективного гидрирования метилацетилена в пропан-пропилен-метилацетиленовой смеси при температуре 393 К, давлении 30 атм и объемной скорости потока 2000 ч<sup>-1</sup>. Состав сырья: водород ( $P_1 = 0.8$  атм), метилацетилен ( $P_2 = 0.32$  атм), пропилен ( $P_3 = 26.8$  атм), пропан – остальное

№	Время контакта, с	Состав реагентов в потоке (расчет), атм			Скорости по маршрутам, атм/с		Состав реагентов в потоке (эксперимент), атм		
		$P_1$	$P_2$	$P_3$	$r_{(1)}$	$r_{(2)}$	$P_1$	$P_2$	$P_3$
1	3.0	$5.494 \times 10^{-1}$	$7.331 \times 10^{-2}$	27.043	$3.315 \times 10^{-2}$	$1.178 \times 10^{-3}$	$5.501 \times 10^{-1}$	$7.408 \times 10^{-2}$	27.051
2	5.0	$5.040 \times 10^{-1}$	$3.016 \times 10^{-2}$	27.083	$1.324 \times 10^{-2}$	$1.145 \times 10^{-3}$	$5.020 \times 10^{-1}$	$3.008 \times 10^{-2}$	27.096
3	10.0	$4.715 \times 10^{-1}$	$3.387 \times 10^{-3}$	27.104	$1.488 \times 10^{-3}$	$1.146 \times 10^{-3}$	$4.822 \times 10^{-1}$	$3.289 \times 10^{-3}$	27.102
4	15.0	$4.628 \times 10^{-1}$	$3.764 \times 10^{-4}$	27.156	$1.610 \times 10^{-4}$	$1.139 \times 10^{-3}$	$4.681 \times 10^{-1}$	$3.680 \times 10^{-4}$	27.100
5	20.0	$4.567 \times 10^{-1}$	$4.166 \times 10^{-5}$	27.096	$1.811 \times 10^{-5}$	$1.135 \times 10^{-3}$	$4.522 \times 10^{-1}$	$4.205 \times 10^{-5}$	27.097
6	25.0	$4.510 \times 10^{-1}$	$4.734 \times 10^{-6}$	27.091	$2.025 \times 10^{-6}$	$1.116 \times 10^{-3}$	$4.484 \times 10^{-1}$	$4.809 \times 10^{-6}$	27.092
7	30.0	$4.454 \times 10^{-1}$	$5.592 \times 10^{-7}$	27.085	$2.346 \times 10^{-7}$	$1.096 \times 10^{-3}$	$4.458 \times 10^{-1}$	$6.009 \times 10^{-7}$	27.079

**Таблица 4.** Кинетические константы модели

Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 1-й стадии $K_1^{0.5} = e^{k_{0.1}+k_{0.2}/T}$ , атм <sup>-0.5</sup>		Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 2-й стадии $K_2 = e^{k_{0.3}+k_{0.4}/T}$ , атм <sup>-1</sup>		Константа скорости медленной 3-й стадии $k_{+3}K_1K_2 = e^{k_{0.5}+k_{0.6}/T}$ , атм с <sup>-1</sup>	
$k_{0.1}$	$k_{0.2}$	$k_{0.3}$	$k_{0.4}$	$k_{0.5}$	$k_{0.6}$
-10.17	2507.49	4.22	46.27	24.33	-5134.0
Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 4-й стадии $K_4^{-1} = e^{k_{0.7}+k_{0.8}/T}$ , атм <sup>-1</sup>		Константа скорости медленной 5-й 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-й стадии $K_6^{-1} = e^{k_{0.11}+k_{0.12}/T}$ , атм <sup>-1</sup>	
$k_{0.7}$	$k_{0.8}$	$k_{0.9}$	$k_{0.10}$	$k_{0.11}$	$k_{0.12}$
-2.57	887.93	3.94	-755.14	7.39	1812.84

**Таблица 5.** Условия проведения стендового эксперимента в политропическом реакторе ( $d_R = 0.32$  дм) при начальной температуре подачи сырья  $T_0 = 333$  К, давлении  $P_0 = 30$  атм, объемной скорости  $V_0 = 3000$  ч<sup>-1</sup>, температуре теплоносителя 343 К. Состав сырья: водород ( $P_1 = 0.8$  атм), метилацетилен ( $P_2 = 0.32$  атм), пропилен ( $P_3 = 26.8$  атм), пропан – остальное

№	Время контакта, с	Состав реагентов в потоке (расчет), атм			T, К	Состав реагентов в потоке (эксперимент), атм			T, К
		$P_1$	$P_2$	$P_3$		$P_1$	$P_2$	$P_3$	
1	1.0	$7.222 \times 10^{-1}$	$2.465 \times 10^{-1}$	26.869	341.1	$7.336 \times 10^{-1}$	$2.584 \times 10^{-1}$	26.854	340.5
2	2.0	$6.489 \times 10^{-1}$	$1.777 \times 10^{-1}$	26.934	347.7	$6.574 \times 10^{-1}$	$1.853 \times 10^{-1}$	26.902	345.2
3	3.0	$5.895 \times 10^{-1}$	$1.217 \times 10^{-1}$	26.986	352.0	$6.034 \times 10^{-1}$	$1.328 \times 10^{-1}$	26.992	353.0
4	5.0	$5.160 \times 10^{-1}$	$5.520 \times 10^{-2}$	27.045	355.1	$5.254 \times 10^{-1}$	$5.408 \times 10^{-2}$	27.008	354.0
5	10.0	$4.536 \times 10^{-1}$	$8.981 \times 10^{-3}$	27.075	351.7	$4.650 \times 10^{-1}$	$8.871 \times 10^{-3}$	27.072	355.0
6	15.0	$4.304 \times 10^{-1}$	$1.898 \times 10^{-3}$	27.066	348.1	$4.112 \times 10^{-1}$	$1.632 \times 10^{-3}$	27.052	349.0
7	25.0	$3.971 \times 10^{-1}$	$1.280 \times 10^{-4}$	27.037	345.2	$3.892 \times 10^{-1}$	$1.234 \times 10^{-4}$	27.040	344.0
8	30.0	$3.821 \times 10^{-1}$	$3.799 \times 10^{-5}$	27.022	344.7	$3.795 \times 10^{-1}$	$4.502 \times 10^{-5}$	27.018	343.0
9	35.0	$3.678 \times 10^{-1}$	$1.205 \times 10^{-5}$	27.007	344.5	$3.682 \times 10^{-1}$	$1.526 \times 10^{-5}$	27.009	342.2
10	40.0	$3.542 \times 10^{-1}$	$4.049 \times 10^{-6}$	26.994	344.3	$3.529 \times 10^{-1}$	$4.062 \times 10^{-6}$	26.899	342.0
11	50.0	$3.287 \times 10^{-1}$	$5.343 \times 10^{-7}$	26.968	344.2	$3.354 \times 10^{-1}$	отс.	26.952	342.0

Начальные условия:

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

В табл. 5–7 приведены результаты расчета по модели (13)–(15) и результаты испытаний катализатора КПНМ-45М, проведенных в политропическом стендовом реакторе очистки пропилена от метилацетилена в пирогазе при давлении 30 атм, объемной скорости потока на входе в реактор 3000 ч<sup>-1</sup>, начальной температуре подачи сырья 333 К при различных температурах теплоносителя 343 и 353 К соответственно, начальной температуре подачи сырья 303 К и температуре теплоносителя 340 К. Состав сырья на входе в реактор: водород 0.8 атм, метилацетилен 0.32 атм, пропилен 26.8 атм, пропан – остальное (табл. 5); водород 2.4 атм, метилацетилен 1.2 атм, пропилен 26.1 атм, пропан – остальное (табл. 6, 7).

Показано, что в продуктовом потоке метилацетилен на выходе из реактора отсутствует, а содержание пропилена на выходе из реактора превышает его содержание в сырьевых потоках на входе в реактор. Иначе, во всех ситуациях происходит прирост пропилена за счет селективного гидрирования метилацетилена.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основная цель данной работы создание катализатора КПНМ-45М, обеспечивающего высокую производительность процесса гидрирования метилацетилена в метилацетилен-пропиленовых газовых смесях с объемной скоростью подачи сы-

рья 2000–3000 ч<sup>-1</sup>, в интервале температур 303–420 К, давлений 20–30 атм. При этом процесс должен быть высокоселективным и высокорентабельным с концентрацией пропилена в продуктовом потоке, превышающей его концентрацию в сырье. При длительной эксплуатации катализатора состав метилацетилен-пропиленовых газовых смесей может изменяться в связи с изменением условий их получения при пиролизе бензиновых углеводородов. Поэтому при проведении испытаний работы катализатора варьировали не только мольным отношением водорода к метилацетилену, но и концентрацией метилацетилена, которую изменяли от 4 до 1 об. %. Последнее характеризует большинство фракций ППФ пирогаза.

Показано, что организация переменных температурных полей в политропическом реакторе способствует увеличению производительности работы аппарата и повышению селективности работы катализатора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен модифицированный палладий-оксидный нанокатализатор селективного гидрирования метилацетилена в метилацетилен-пропиленовых газовых смесях. Изучена кинетика реакций гидрирования метилацетилена и пропилена в изотермическом проточном реакторе. Поставлено 40 лабораторных опытов. При проведении лабораторных экспериментов варьировали объемную скорость сырьевого потока от 2000 до 3000 ч<sup>-1</sup>, температуру реакционной смеси от 303 до 420 К,

**Таблица 6.** Условия проведения стендового эксперимента в политропическом реакторе ( $d_R = 0.32$  дм) при начальной температуре подачи сырья  $T_0 = 333$  К, давлении  $P_0 = 30$  атм, объемной скорости  $V_0 = 3000$  ч<sup>-1</sup>, температуре теплоносителя 353 К. Состав сырья: водород ( $P_1 = 2.4$  атм), метилацетилен ( $P_2 = 1.2$  атм), пропилен ( $P_3 = 26.1$  атм), пропан – остальное

№	Время контакта, с	Состав реагентов в потоке (расчет), атм			T, К	Состав реагентов в потоке (эксперимент), атм			T, К
		$P_1$	$P_2$	$P_3$		$P_1$	$P_2$	$P_3$	
1	$5 \times 10^{-2}$	2.395	1.195	26.104	333.5	2.382	1.189	26.104	333.6
2	$2.5 \times 10^{-1}$	2.375	1.175	26.123	335.7	2.371	1.168	26.118	335.6
3	$7.5 \times 10^{-1}$	2.311	1.112	26.185	342.0	2.305	1.106	26.190	341.8
4	1.0	2.268	1.070	26.223	346.4	2.230	1.050	26.210	345.0
5	1.5	2.146	$9.491 \times 10^{-1}$	26.348	357.5	2.122	$8.810 \times 10^{-1}$	26.440	358.2
6	2.0	1.938	$7.423 \times 10^{-1}$	26.553	375.6	1.865	$7.360 \times 10^{-1}$	26.602	374.4
7	3.0	1.358	$1.657 \times 10^{-1}$	27.127	421.7	1.412	$1.620 \times 10^{-1}$	27.106	419.5
8	5.0	1.190	$2.591 \times 10^{-3}$	27.285	416.5	1.210	$2.637 \times 10^{-3}$	27.315	418.0
9	10.0	1.171	$1.543 \times 10^{-6}$	27.271	385.8	1.159	$1.509 \times 10^{-6}$	27.270	384.6
10	15.0	1.150	$8.592 \times 10^{-9}$	27.250	371.2	1.152	отс.	27.240	370.8
11	20.0	1.126	$1.298 \times 10^{-11}$	27.226	363.0	1.138	отс.	27.230	365.2

**Таблица 7.** Условия проведения стендового эксперимента в политропическом реакторе ( $d_R = 0.32$  дм) при начальной температуре подачи сырья  $T_0 = 303$  К, давлении  $P_0 = 30$  атм, объемной скорости  $V_0 = 3000$  ч<sup>-1</sup>, температуре теплоносителя 340 К. Состав сырья: водород ( $P_1 = 2.4$  атм), метилацетилен ( $P_2 = 1.2$  атм), пропилен ( $P_3 = 26.1$  атм), пропан – остальное

№	Время контакта, с	Состав реагентов в потоке (расчет), атм			T, К	Состав реагентов в потоке (эксперимент), атм			T, К
		$P_1$	$P_2$	$P_3$		$P_1$	$P_2$	$P_3$	
1	$2.5 \times 10^{-1}$	2.396	1.196	26.103	304.3	2.394	1.190	26.094	304.5
2	$7.5 \times 10^{-1}$	2.389	1.189	26.110	306.9	2.390	1.182	26.124	306.7
3	1.5	2.374	1.175	26.123	310.9	2.380	1.178	26.130	309.6
4	3.0	2.327	1.129	26.167	319.7	2.310	1.130	26.159	320.0
5	5.0	2.181	$9.870 \times 10^{-1}$	26.307	336.7	2.204	1.020	26.260	339.0
6	10.0	1.182	$3.297 \times 10^{-3}$	27.276	399.1	1.180	$4.201 \times 10^{-3}$	27.280	398.0
7	15.0	1.159	$1.065 \times 10^{-5}$	27.259	370.3	1.148	$1.059 \times 10^{-5}$	27.260	371.2
8	20.0	1.132	$1.993 \times 10^{-7}$	27.233	356.8	1.141	$2.204 \times 10^{-7}$	27.230	357.0
9	25.0	1.103	$8.093 \times 10^{-9}$	27.203	350.3	1.119	отс.	27.210	351.0
10	30.0	1.073	$4.949 \times 10^{-10}$	27.173	347.1	1.093	отс.	27.169	348.0
11	35.0	1.043	$3.897 \times 10^{-11}$	27.142	345.3	1.065	отс.	27.140	346.0
12	40.0	1.014	$3.663 \times 10^{-12}$	27.114	344.4	1.028	отс.	27.124	344.8

мольное отношение водород/метилацетилен от 1.5 до 3.0. По результатам эксперимента методом наименьших квадратов для заданного стадийного механизма реакции гидрирования метилацетилена и пропилена оценены кинетические констан-

ты модели. Показано соответствие модели эксперименту во всей области экспериментирования.

Поставлено 30 опытов в политропическом стендовом реакторе. Определены высокоинтенсивные режимы работы реакторного оборудова-



ния. Получен прирост производительности реактора по пропилену во всей области экспериментирования при содержании метилацетилена в продуктовом потоке менее 1 ppm.

Изучена кинетика реакции гидрирования метилацетилена в метилацетилен-пропиленовых смесях на модифицированных палладий-оксидных нанокатализаторах. Предложен шестистадийный двухмаршрутный механизм каталитической реакции селективного гидрирования метилацетилена в пропан-пропиленовой фракции пирогаза на палладийсодержащих нанокатализаторах 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, при которых получен прирост производительности по пропилену при содержании метилацетилена менее 1 ppm в продуктовом потоке.

Работа выполнена при поддержке 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
$\Delta H_i$	тепловой эффект химической реакции по $p$ -му маршруту, кал/моль
$K_i$	константа равновесия $i$ -й 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 $i$ -й 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, $p = 1, \dots, 2$
$Q$	число элементарных стадий механизма химической реакции
$R$	универсальная газовая постоянная, (атм м <sup>3</sup> )/(моль К)
$R_i^B$	скорость изменения концентрации $i$ -го вещества, атм с <sup>-1</sup>
$r^{(p)}$	скорость химической реакции по $p$ -му маршруту, 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>
$x_u$	условия проведения $u$ -го опыта
$Y_u$	результат $u$ -го эксперимента
$\alpha$	коэффициент теплопередачи от реакционной среды к теплоносителю, кал/(м <sup>2</sup> с К)
$\eta_u(x_u, k)$	отклик, оцененный по модели
$v^{(p)}$	вектор стехиометрических чисел $p$ -го 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. *Alcheikhhadon Y., Pinnau I., Hoorfar M., Chen B.* Propylene – propane separation using Zeolitic-Imidazolate Framework (ZIF-8) membranes: Process techno-commercial evaluation // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 591. P.117.
2. *Стыценко В.Д., Мельников Д.П.* Селективное гидрирование диеновых и ацетиленовых соединений на металлсодержащих катализаторах // *Журн. физ. хим.* 2016. Т. 90. № 5. С. 691.
3. *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.
4. Ласкин А.И., Ильясов И.Р., Ламберов А.А. Трансформация прекурсоров палладия, нанесенных на алюмооксидный носитель, в процессе восстановительной активации // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 2. С. 200
  5. Жармагамбетова А.К., Сейткалиева К.С., Талгатов Э.Т., Ауезханова А.С., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. Модифицированные полимерами нанесенные палладиевые катализаторы гидрирования ацетиленовых соединений // Кинет. катал. 2016. Т. 57. № 3. С. 362.
  6. Yu H., Mao Z., Dai W., Peng J., Zhai M., Wei G. Highly selective Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for hydrogenation of methylacetylene and propadiene in propylene stream prepared by  $\gamma$ -radiation // Appl. Catal., A. 2012. V. 445–446. P. 246.
  7. Мельников Д.П., Кустов Л.М., Стыценко В.Д., Савельева Е.В., Ткаченко О.П., Шестеркина А.А., Новиков А.А. Катализатор селективного гидрирования диеновых и ацетиленовых углеводородов и способ его получения. Пат. 2669397 РФ. 2018.
  8. Peck J.W., Mahon D.I., Koel B.E. A temperature programmed desorption study of the reaction of methylacetylene on Pt(111) and Sn/Pt(111) surface alloys // Surf. Sci. 1998. V. 410. P. 200.
  9. Бальжинмаев Б.С., Ковалев Е.В., Сукнев А.П., Паукитис Е.А. Способ селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов. Пат. 2601751 РФ. 2016.
  10. Ласкин А.И., Ильясов И.Р., Назаров М.В., Ламберов А.А., Назмиева И.Ф., Шатилов В.М., Бикмурзин А.Ш. Опытные-промышленные испытания катализатора селективного гидрирования метилацетиленов и пропандиена // Катал. пром-сти. 2013. № 3. С. 42.
  11. Fajardo J.C., Godinez C., Cabanes A.L., Villora G. Kinetic analysis of rate data for propylene and methylacetylene hydrogenation // Chem. Eng. Process. 1996. V. 35. P. 203.
  12. 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. 122390.
  13. Samimi F., Khadem Modarresi Z., Dehghani O., Rahimpour M.R., Bolhasani A. Application of response surface methodology for optimization of an industrial methylacetylene and propadiene hydrogenation reactor // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2015. V. 46. P. 51.
  14. Abedini H., Shariati A., Khosravi-Nikout M.R. Adsorption of propane and propylene on M-MOF-74 (M = Cu, Co): Equilibrium and kinetic study // Chem. Eng. Res. Des. 2020. V. 153. P. 96.
  15. 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 // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 3. С. 326.]
  16. 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.]