

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. А.Р. БЕРУНИ**

*На правах рукописи
УДК 665.6*

Кайпназаров Кыдырбай

**“Исследование процесса очистки этан-этиленовой фракции от ацетилена
производства этилена”**

Диссертация

На соискание академической степени магистра по специальности:
5А522504 “Переработка нефти и газа и ее химическая технология”

Работа рассмотрена и
рекомендована к защите

Научный руководитель
проф. Турабжонов С. С.

“ _____ ” _____ 2012 г.

Зав. кафедрой: “ТПНГ”:
доц. Бозоров О.Н.

“ _____ ” _____ 2012 г.

Ташкент 2012г.

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. А.Р. БЕРУНИ**

Кафедра: “Технология переработка нефти и газа”

Специальность: 5А522504 “Переработка нефти и газа и его химической
технология”

группа 50М-10 "ТНПГ"

“Утверждаю”

Заведующий кафедрой

доц. Бозоров О.Н.

“ ___ ” _____ 2012 год

Задание на диссертационную работу

студента магистратуры Кайпназарова Кыдырбая Пирбаевича

1. Тема диссертации «Исследование процесса очистки этан-этиленовой фракции от ацетиленового производства этилена» одобрено на заседании кафедры «ТНПГ» от “23” марта 2011г.
2. Срок выполнения диссертационной работы 01.06.2012 г.
3. Сведения для выполнения диссертационной работы. Периодическая литература по процессам гидрирования непредельных углеводородов.
4. Содержание расчетно-пояснительной записки диссертационной работы (перечень рассмотренных вопросов)

Введение

Литературная часть

Технологическая часть

Проектно-аналитическая и экспериментальная часть

Заключение и использованная литература.

5. Перечень графической части диссертационной работы (наименование чертежей указывается конкретно)

1 лист - Тема диссертационной работы

2 лист - Цель работы, научная новизна

3 лист - Общие понятия о гидрировании ацетилена

4 лист - Общие понятия о гидрировании ацетилена

5 лист - Полученные результаты

6 лист - Методика эксперимента

7 лист - Лактатный способ приготовления катализатора

8 лист - Этаноламинный способ приготовления катализатора

9 лист - Хлоридный способ приготовления катализатора

10 лист - Сведения о приготовлении катализатора

11 лист - Выбор оптимального метода приготовления катализатора гидрирования

12 лист - Выводы на основании результатов

13 лист - Блок схема холодной секции этиленового цеха

14 лист - Выводы

6. Консультанты по диссертационной работе

№	Тема раздела	Консультант	Дата	
			Задание выдано	Задание выполнено
1.	Литературный обзор, состояние	проф. Турабжонов С.	10.02.2011	16.03.12

	вопроса			
2.	Методика исследования	проф. Турабжонов С.	10.02.2012	29.04.12
3.	Методика обработки опытных данных	проф. Турабжонов С.	18.04.2012	01.06.12

7. Выполнение диссертационной работы и представление к защите

№	Содержание диссертационной работы	Срок выполнения (дата)	Отметка о проверке
1.	Литературный обзор	16.03.12	
2.	Испытание экспериментальных образцов катализатора гидрирования	29.04.12	
3.	Обработка полученных данных исследований, заключение	24.05.12	
4.	Оформление диссертационной работы и иллюстрационных материалов	01.06.2012	

Научный руководитель проф. Турабжонов С.

(подпись)

Задание получил Кайпназаров К.

(подпись)

Задание выдано 23 марта 2011 года (Приказ № 04/9-165 от 23.03.2011)

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

1. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА В ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ПИРОГАЗА

1.1 Механизм каталитического гидрирования непредельных углеводородов.....	11
1.2 Способы приготовления нанесенных катализаторов гидрирования ацетилена.....	21

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Приготовление экспериментальных образцов катализатора гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции.....	29
2.2 Способы приготовления опытных образцов катализатора гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции.....	30
2.3 Установки испытаний экспериментальных образцов катализатора гидрирования.....	35
2.4 Методика хроматографического анализа.....	36
2.5 Испытания образцов на пилотной установке.....	39
2.6 Испытания образцов на лабораторной установке.....	40

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Сравнительные пилотные испытания катализаторов гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции.....	41
3.2 Кинетические закономерности процессов гидрирования ацетилена и этилена.....	57
3.3 Расчет модели реактора гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции.....	73

3.4 Технология производства катализатора гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции.....	76
--	----

ВЫВОДЫ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУР

ПРИЛОЖЕНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Не построив нового дома, не разрушай старый. Мы выбрали эволюционный подход в процессе перехода от административно-командной к рыночной системе управления, путь постепенных и поэтапных реформ, действуя по вышеуказанному принципу.

В Узбекистане в годы независимости созданы достаточный запас прочности и необходимая база для того, чтобы обеспечить устойчивую и бесперебойную работу нашей финансово-экономической, бюджетной, банковско-кредитной системы, а также предприятий и отраслей реальной экономики.

Только в прошлом году по республике введены в эксплуатацию 45 производственных объектов.

И в ближайшее четыре года огромное перспективное значение для выхода нашей экономики на ведущие позиции имеет реализация таких стратегически важных проектов, как Ташкентской, Навоискской и Талимарджанской ТЭС, строительство Устюртского газохимического комплекса, строительство GTL завода на базе Шуртанского газохимического комплекса, строительство Мубарекского газохимического комплекса, строительство Бухарского газоперерабатывающего завода на базе месторождения Денгизкуль и ряд других проектов.

Один из наших успехов в независимых годах, это - строительство Шуртанского газохимического комплекса.

Мною под руководством преподавателей факультета нефти и газа руководителя диссертационной работы были рассмотрены несколько вариантов по гидрированию ацетилена. Наиболее приемлемый, перспективной для моей дальнейшей работы была выбрана "Этиленовый цех" ШГХК.

Основная цель этого цеха - получение этилена с чистотой 99.9 %. Ключевым процессом является пиролиз.

Актуальность проблемы. Пиролиз остается основным способом получения низших олефинов - этилена и пропилена. Существующие мощности установок пиролиза составляют 113 млн.т/год по этилену или 100 % мирового производства и 38.6 млн.т/год по пропилену или чуть более 65% мирового производства.

Современная мировая структура сырья пиролиза выглядит следующим образом: этан - 27.6 % (масс.), сжиженные газы - 14.0 % (масс.), прямогонный бензин (нафта) - 53.1 % (масс.), гидроочищенные керосиногазойлевые фракции - 5.3 % (масс.).

Разделение потока углеводородов на фракции: метано-водородную, этан - этиленовую, пропан-пропиленовую и т.д. происходит при охлаждении при температурах от 110 - до-130°С и давлении от 0.5 до 5.0 МПа.

Наибольшую ценность представляют этилен и пропилен, применяемые для производства полимерных материалов. Однако для производства полиэтилена, полипропилена различных марок, а также оксида этилена требуется, чтобы исходное сырье имело высокую степень чистоты (не более 10 ppm ацетилена), так как в производстве полимеров присутствие алкинов может привести к обрыву полимерной цепи и снижению молекулярной массы полимера.

Для очистки этан-этиленовой фракции от примеси ацетилена ее подвергают каталитическому гидрированию. Для этого процесса наиболее распространены высокоактивные палладиевые катализаторы на основе γ -оксиде алюминия, активированном угле (МА-15, ПУ-2, ХПУ-1, G-58I). Основными их недостатками являются:

- низкая механическая прочность,
- протекание побочных реакций олигомеризации этилена и ацетилена с образованием "зеленого масла".

Актуальным является поиск катализатора, соизмеримого по активности с известными и широко применяемыми промышленными катализаторами, но обладающего более высокими механической прочностью и селективностью.

Цель работы. Оптимизация технологической схемы промышленного производства палладиевого высокоселективного катализатора гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции.

Научная новизна. Исследован катализатор на основе этаноламинного комплекса палладия на кольцевом корундовом носителе. Подтверждено наличие на внутренней поверхности катализатора двух типов активных центров, ответственных за гидрогенизацию ацетилена и этилена. Отмечено влияние носителя на селективность и активности палладиевого катализатора.

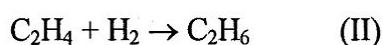
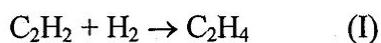
На основании исследования кинетических закономерностей газофазного гидрирования ацетилена и этилена в потоке этан-этилена на кольцевом трегерном и промышленном G-58I катализаторах в проточном реакторе получены уравнения скоростей гидрирования этилена и ацетилена. Найдено, что скорость гидрирования ацетилена выше скорости гидрирования этилена. Добавка серы в виде сульфида натрия приводит к снижению скорости реакции гидрогенизации ацетилена и практически не влияет на скорость гидрогенизации этилена. Определены значения кажущейся энергии активации реакций.

По результатам исследования кинетики реакций гидрирования ацетилена и этилена проведен расчет реактора процесса.

1. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА В ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ПИРОГАЗА

В основе процесса очистки этан-этиленовой фракции (ЭЭФ) пирогаза от примеси ацетиленовых углеводородов лежит реакция каталитического гидрирования алкинов. Реакция гидрогенизации протекает в присутствии металлических или оксидных катализаторов.

На поверхности катализатора протекают основные две реакции:



Для данного процесса известны различные формы металлических катализаторов: массивные металлы и сплавы, скелетные металлы, черни, губки, металлы на носителях - трегерные катализаторы, получившие наибольшее распространение.

Наибольшую удельную каталитическую активность среди всех металлов в процессе гидрирования проявляют металлы VIII группы периодической системы Д.И.Менделеева. Для металлов этой группы удельная каталитическая активность растет в ряду Ir, Pt, Rh, Pd. Нанесенные металлы по активности, согласно [1-5], находятся в следующей последовательности: Pd>Pt>Ni>Rh>Co>Fe>Cu>Ir>Ru>Os. Селективность процесса гидрирования ацетилена в зависимости от металла: Ir, Os, Ru, Ni, Rh, Pt, Pd- растет от 50 до 100 % [1-5].

В качестве носителя трегерных катализаторов гидроочистки ЭЭФ пирогаза используют различные формы оксида алюминия (α -, β -, γ -, θ -формы), диоксид кремния, цеолиты, пемзу, кизельгур, активированный уголь и т.д. [1, 2, 4, 6- 8]. В виду химической инертности, развитой удельной поверхности и доступности чаще используется γ - оксид алюминия.

Вследствие указанных причин, а так же из-за удовлетворительной механической прочности носителя наибольшее распространение в промышленности получил трегерный катализатор состава Pd/Al₂O₃,

содержание металлического палладия в котором колеблется в пределах 0.05-2.0 %.

1.1 Механизм каталитического гидрирования непредельных углеводородов

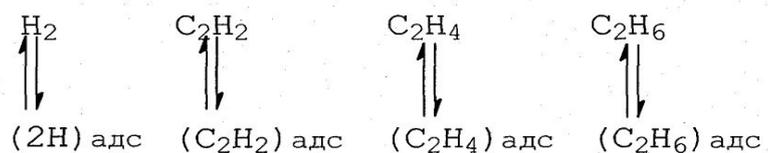
Реакция каталитического гидрирования ацетилена изучалась [9] на никелевых сплавах, палладиевой и платиновой проволоках, нанесенных палладиевых, никелевых, платиновых и медных катализаторах. В большинстве случаев наблюдался нулевой порядок по ацетилену вследствие его сильной адсорбции и первый порядок по водороду. В ряде случаев имело место сильное торможение процесса адсорбции водорода ацетиленом.

Мнения ряда исследователей [1-5, 9, 10] сходятся в том, что основной причиной высокой селективности гидрогенизации ацетилена является прочная адсорбция алкина, которая препятствует адсорбции этилена на активных центрах катализатора. Так, найдено [10], что при температуре 25 °С отношение констант адсорбции ацетилена и этилена составляет примерно 2000.

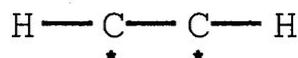
Скорость гидрирования ацетилена на палладиевом катализаторе по данным того же источника примерно в 100 раз выше скорости гидрогенизации этилена в присутствии ацетилена (при равных условиях), что однако противоречит выводам [1-5], согласно которым ацетилен гидрируется значительно медленнее олефинов, но легко вытесняет с поверхности катализатора промежуточно образующиеся алкены.

После практически полного исчерпывания ацетилена начинается новый этап каталитического процесса с резким возрастанием скорости гидрирования этилена и падением селективности [10].

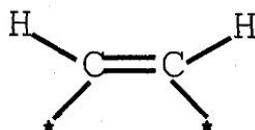
По предложенной в [11] схеме, в реакции гидрирования ацетилена на платиновых и палладиевых катализаторах все компоненты (H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 и C_2H_6) адсорбируются следующим образом:



На основании большого количества экспериментальных данных, приведенных в [12], прочная адсорбция ацетилена на поверхности катализатора представляется как ассоциативная хемосорбция, графическое изображение которой предложено в [13]



Изучая адсорбцию алкинов, в частности ацетилена, на поверхности металла, группа исследователей [14] пришла к выводу, что углеводород связывается с поверхностью металла двумя δ - связями, образуя при этом этиленоподобную структуру



Кроме этой структуры возможна и другая, когда углеводород связывается с поверхностными атомами металла π - связью



Согласно этой схеме, для каждой π - связи требуется один поверхностный атом металла, причем первая π - связь в ацетилеине слабее второй [15].

Более сильную адсорбцию ацетилена по сравнению с этиленом в [15] объясняют тем, что π - адсорбированный алкин связан с двумя поверхностными атомами металла, а алкен - только с одним.

Условия превращения ацетилена в этилен создаются тогда, когда ацетилен адсорбируется сильнее водорода, вытесняя его с поверхности катализатора, а этилен, в свою очередь, должен адсорбироваться слабее водорода [16]. Избирательное насыщение водородом кратных связей зависит

от адсорбционной способности ацетилен, водорода, этилена и этана на поверхности катализатора и от природы последнего [16,17].

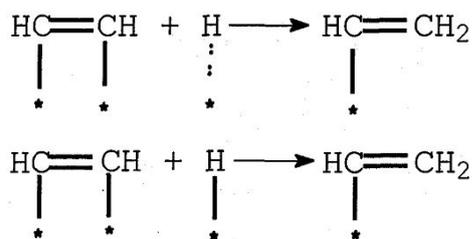
На поверхности катализатора между ацетиленом и водородом имеет место конкуренция при адсорбции: ацетилен адсорбируется сильнее водорода. Этилен в сравнении с ацетиленом также адсорбируется слабее, и добавка этилена к ацетилену почти не изменяет адсорбционной способности алкина; в таких условиях олефин ведет себя как инертный разбавитель, во всяком случае, до тех пор, пока не прореагирует большая часть алкина.

В случае низкоселективного в процессе гидрирования ацетилен никелевого катализатора найдено [18], что адсорбция этана на поверхности катализатора почти не сказывается на характере процесса гидрогенизации.

При допущении однородности центров и ассоциативной адсорбции этилена и ацетилен было показано [9], что при различии $\Delta G_{\text{адс}}$ (или теплота адсорбции) ацетилен и этилена на 18.0 - 25.0 кДж/моль доля центров, занятых C_2H_2 ($\theta_{C_2H_2}$), больше $\theta_{C_2H_4}$ примерно в 100 раз при реальных соотношениях $[C_2H_2] / [C_2H_4] = 0.01 - 0.02$. Повышению селективности гидрирования способствуют все факторы, приводящие к относительному уменьшению адсорбции этилена: снижение температуры, промотирование катализатора металлами (свинец, медь, серебро и т.д.) [9].

Иначе действуют на катализаторы сернистые соединения RSR' ($R'=H, SR, R$), заметно снижающие активность катализатора [19].

Как было показано в [13], реакция между адсорбированным ацетиленом и адсорбированным водородом идет по одному из двух путей:



Для первого пути характерна слабая адсорбция атомарного водорода на поверхности палладия. Второй путь требует более прочной адсорбции атомарного водорода.

В дальнейших работах той же группы исследователей [20 - 23] селективное гидрирование ацетилена в этилен связано с различной устойчивостью π - комплексов, которые эти углеводороды образуют с поверхностными атомами.

Другое объяснение причин образования в начале реакции этана и неизменности селективности S процесса в широком интервале степеней превращения ацетилена высказано в [24, 25]. Авторы полагали, что этилен образуется в результате взаимодействия хемосорбированных ацетилена и водорода, а этан - из хемосорбированного ацетилена и водорода из газовой фазы, т.е. продукты парциального и полного гидрирования образуются по параллельным маршрутам.

В [10] селективное гидрирование ацетилена на палладиевом катализаторе связывали с существованием двух типов активных центров, на одном из которых этилен может гидрироваться в присутствии ацетилена, а на другом - нет, или двух форм хемосорбированного этилена, одна из которых не может десорбироваться в газовую фазу и гидрироваться до этана.

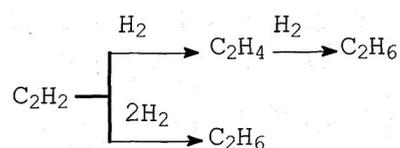
В [26, 27] было показано, что зависимость скорости реакции на палладиевом катализаторе от температуры предварительного прогрева имеет экстремальный характер: в интервале температур 200 - 500 °C она снижается и снова возрастает симбатно селективности при подъеме температуры до 800 ° C. Этот результат позволил авторам предположить, что на поверхности низкотемпературного и высокотемпературного катализаторов имеются различные по своей природе активные центры: на одних гидрирование происходит за счет растворенного в палладии водорода, на других - адсорбированного водорода.

В ряде работ [28 - 34] рассматривалась возможность гидрирования ацетилена не на поверхности частиц палладия, а либо на носителе за счет эффекта спилловера водорода [28 - 30], либо через адсорбированные частицы вида C_2H_x [31-34].

Согласно результатам [30], селективность в отношении этана (т.е. количество молей полученного этана на моль превращенного ацетилена) увеличивается от 30 до 100 % вследствие параллельного гидрирования этилена. Применение меченных $^{14}\text{C}_2\text{H}_2$ и $^{14}\text{C}_2\text{H}_4$ позволило установить, что для большинства катализаторов удельная селективность при гидрировании ацетилена до этилена составляет примерно 95 - 99 %. Отмечено, что поскольку этилен также гидрируется в тех же условиях, то низкая общая селективность получается в том случае, когда поверхность металлического палладия покрыта полностью ацетиленом.

Добавление меди в качестве промотора к палладиевому катализатору уменьшало активность и увеличило стабильность работы катализатора. Это приводило к значительному понижению общей скорости образования этана, а также к предельному уменьшению селективности в отношении последнего, обусловленного уменьшением числа активных центров палладия, ответственных за диссоциативную адсорбцию этилена.

По результатам исследования вклада маршрута образования этана в общую селективность по этану на палладиевом катализаторе [35] найдено, что он составляет 20 - 25 %:



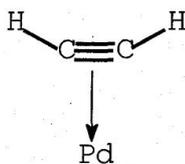
Установлены факторы, влияющие на "собственную" селективность, т.е. на изменение соотношения констант скоростей стадий, ведущих к образованию этана и этилена из ацетилена.

По результатам [35 - 37] основным вредным фактором, влияющим на селективность, является гидрид палладия, $\beta\text{-PdH}$. Так, определено, что симбатно образованию ($\beta\text{-PdH}$ растет скорость и падает селективность гидрирования ацетилена. Гидридные формы палладия участвуют в образовании из ацетилена интермедиатов, ведущих к образованию этана. Обнаружено, что с ростом дисперсности палладия возрастают число

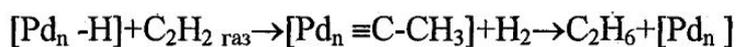
оборотов реакции и селективность процесса: доля этана, образующегося непосредственно из ацетилена, минуя стадию образования этилена, снижается в 3 - 4 раза - и уменьшается вероятность образования поверхностного гидрида палладия.

В [36] изучалось влияние способа приготовления катализатора и его обработки (условий регенерации кислородом), чистоты этилена и замены водорода на дейтерий на селективность гидрирования ацетилена. Замена водорода на дейтерий приводила к уменьшению активности при неизменной селективности катализатора, что связывали с большим влиянием дейтерия на структуру палладиевого катализатора.

В последнее время все более обоснованным считается [9] образование этилена из ацетилена, расположенного параллельно поверхности и связанного с несколькими атомами металла



а этана - из этилидиновой группы. Для образования такой группы нужны свободные центры и поверхностный атом водорода [36]:



Поверхностный атом может принадлежать PdH, а может быть продуктом гидрогенолиза связи $[Pd_n - CH = CH_2]$ при образовании этилена.

Исследования процесса адсорбции ацетилена на поверхности Pd (111) с предварительно адсорбированным водородом в ультравысоком вакууме [38] позволили сделать вывод, что адсорбция водорода приводит к уменьшению количества параллельно поверхности адсорбированного ацетилена (данные фотоэлектронной УФ - спектроскопии и термодесорбции), который превращается в винилиденную группу ($M_n = C = CH_2$) при повышении температуры с -98 до -3 °С. Образование этана подавляется предварительной адсорбцией водорода, при этом возрастает конверсия ацетилена в винилиден <-> этилиден в адсорбированном слое. По этим данным именно

винилиденовый интермедиат является предшественником этилена (в условиях проведения эксперимента: температура 7 °С ультравысокий вакуум).

В [39] обнаружено, что при взаимодействии ацетилена с обезводороженной поверхностью Pd/Al₂O₃ образуются только прочносвязанные с поверхностью углеводородные комплексы, разлагающиеся при нагреве с выделением водорода в области 200 – 500 °С, как и в случае палладиевой фольги и пленки.

Наличие обратимо адсорбированной формы этилена и адсорбированного продукта реакции этана на поверхности катализатора после взаимодействия, а также одновременное гидрирование и вытеснение этиленом водорода с поверхности катализатора дало основание авторам [39] заключить, что процессу гидрогенизации этилена на палладиевом катализаторе хемосорбированным водородом предшествует стадия его адсорбции. Реакционно-способной формой в гидрировании этилена является молекулярный водород, в гидрировании ацетилена - атомарный.

В [40] селективность процесса гидрирования ацетилена на катализаторе Pd/ α - Al₂O₃ определяли как отношение скорости накопления этилена к скорости накопления этана.

Для свежего катализатора она составила 17 - 20 % при температуре процесса 50 °С, что близко к результатам [10, 21]. Прогрев катализатора в токе водорода до 800 °С приводил к росту избирательности почти в три раза, как описано в [27] для палладиевых пленок до прогрева, хотя для последних селективность после подобного процесса обработки водородом при 800 °С снижалась примерно в два раза.

На стационарном катализаторе селективность была равна 1.5 - 3.0 %, что совпадает с данными [10], где описывающими падение селективности до 3.0 - 4.0 % после четырех циклов работы палладиевого контакта в условиях циркуляционного реактора. С повышением температуры процесса селективность на стационарном катализаторе увеличивалась с 1.4 до 2.3 %.

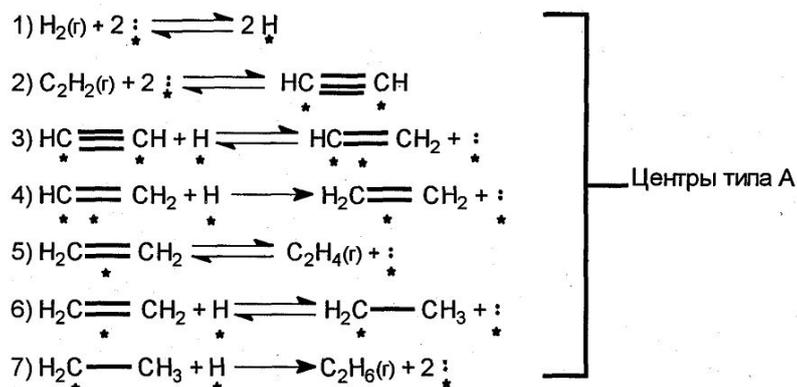
Найдено [40], что на стационарном катализаторе Pd/ α -Al₂O₃ скорость расходования ацетилена во всем изученном интервале температур является линейной функцией от парциального давления водорода.

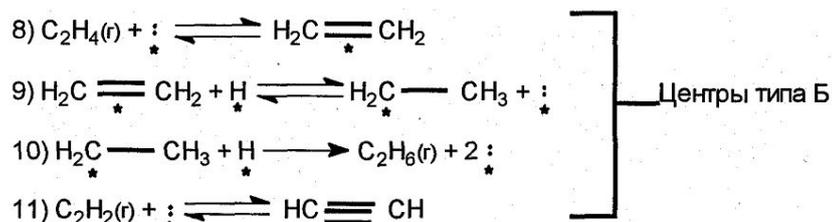
Результатами [40] подтвержден вывод из [27], что прокалывание нанесенных и пленочных палладиевых катализаторов до 650 °С в токе водорода не приводит к каким-либо заметным изменениям в структуре металлической поверхности катализатора, а при 800 °С она представлена, в основном, гранями Pd (111). Именно до этой температуры наблюдалось резкое изменение селективности свежего катализатора.

По результатам ранее опубликованных в [40] постулируется существование двух типов активных центров, одновременно и независимо гидрирующих ацетилен и этилен.

Резкое ускорение образования этана после израсходования ацетилена в системе не исключает возможность их конкурентного гидрирования на одних и тех же центрах. Предложена модель активной поверхности нанесенного палладиевого катализатора: на Pd (111) существуют активные центры (тип А), где гидрируются ацетилен и этилен и возможна конкурентная адсорбция этих двух молекул.

При контакте с реакционной средой возможен переход Pd (111) в другие грани. На поверхности палладия присутствуют и другие центры (тип Б), где гидрируется только этилен и нет конкуренции. Центры А присутствуют в основном на свежем, центры Б - на стационарном палладиевом катализаторе:





Полученные результаты [40] показали, что наблюдаемая кинетика процесса селективного гидрирования ацетилена на Pd/Al₂O₃ хорошо описывается уравнением:

$$\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{r_{\text{C}_2\text{H}_6} * P_{\text{C}_2\text{H}_4}^2} \right)^{1/3} = \left(\frac{K_8^2}{k_{10} * K_1 * K_4} \right)^{1/3} + k * \frac{K_{11}}{K_8} * \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_2}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4}},$$

выведенном в предположении о наличии двух типов активных центров, существенно отличающихся характером адсорбции реагирующих веществ.

По результатам экспериментов, проведенных в интервале температур 38- 120 °С и в широком диапазоне концентраций реагентов в [41 - 43], было предположено, что гидрогенизация ацетилена и этилена происходит на одних и тех же активных центрах, формирующихся в ходе реакции, причем этилен и этан образуются из ацетилена по параллельным маршрутам; часть этана получается из промежуточного соединения zH₂*C₂H₄. Присутствие монооксида углерода в исходном углеводородном сырье в количестве более 10⁻⁴ об. % значительно снижает селективность работы катализатора.

Исследование влияния дисперсности частиц палладия в порах катализатора на его активность [44] показало, что порядок реакции по ацетилену зависит от величины частиц палладия: нулевой порядок соответствовал крупным агломератам, половинный отмечен в присутствии малых вследствие более сильного взаимодействия молекул ацетилена с малыми частицами металлического палладия. В [9] показано, что в случае частиц палладия размером меньше 0.13 нм селективность гидрирования ацетилена достигает 100 %, а для кристаллитов палладия, чьи размеры больше 0.40 нм, селективность снижалась до 50 %.

Селективность по этану определена в широком интервале степеней превращения, варьируемых изменением температуры реакции, и при постоянной объемной скорости исходного газового потока. Количество этана, образующегося при участии крупных частиц палладия, значительно при соотношении водорода и палладия менее 0.2 [44].

Селективность по этилену близка к 100 % вплоть до высоких степеней превращения ацетилена. Невысокая селективность по этилену, наблюдаемая на катализаторе с низкой дисперсностью, обусловлена параллельным протеканием реакции гидрирования этилена. Образование адсорбционных комплексов на крупных частицах палладия препятствует сильному связыванию ацетилена, способствуя тем самым одновременной адсорбции и реакции гидрогенизации этилена. Повышение селективности по этилену требует увеличения дисперсности металлического палладия и парциального давления водорода. Отмечается, что добавление незначительного количества (не более 10^{-4} %) монооксида углерода ингибирует процесс гидрирования этилена.

Помимо реакций гидрирования ацетилена до этилена и этилена до этана на поверхности катализатора протекает реакция олигомеризации, в результате которой образуется "зеленое масло". По данным [39], на реакцию олигомеризации на катализаторе расходуется до 7% этилена, содержащегося в исходном газовом потоке.

В [45] представлены результаты изучения влияния зеленого масла, полученного из промышленного реактора гидроочистки этилена от примеси ацетилена, на скорость гидрирования ацетилена и на характер распределения продуктов реакции, а также методами ИК - спектроскопии и ЯМР (^1H и ^{13}C) исследован состав зеленого масла. Обнаружено, что по причине наличия в исходной газовой смеси незначительного количества монооксида углерода, вводимый в исходный газ для ингибирования процесса образования этана, и его внедрения в цепочку олигомера происходит образование карбоновых кислот, кетонов. В состав зеленого масла входят небольшие количества

карбоновых кислот и кетонов и олигомеры, химическую структуру которых не удалось определить.

В [46] представлены результаты исследований влияния старения катализатора Pd/Al₂O₃ на гидрирование смесей этилена и ацетилен, на основании которых установлено, что удаление поверхностных полимеров в среде ацетона приводит к резкому снижению скорости образования этана при постоянстве скорости гидрирования ацетилен и, следовательно, к росту селективности.

Основными причинами наблюдаемого под влиянием зеленого масла уменьшения скорости гидрирования ацетилен названы блокирование определенной части слоя катализатора за счет погружения, образование тонкой пленки зеленого масла на частицах катализатора и отравление активных центров металлической поверхности. Предположено, что эти центры блокируются хемосорбированными алканами, и хотя зеленое масло и отравляет центры гидрогенизации, оно мало влияет на характер распределения продуктов.

Также возможными причинами дезактивации катализатора палладий на оксиде алюминия указываются [47, 48]:

- потеря металлического палладия вследствие механического истирания таблеток катализатора;
- присутствие гидрирующих элементов в невозстановленной форме;
- присутствие металлического или соединений железа на поверхности катализатора, физически блокирующего активные центры.

1.2 Способы приготовления нанесенных катализаторов гидрирования

Нанесенные катализаторы чаще готовят пропиткой пористого носителя раствором соли либо комплекса гидрирующего металла, при последующей прокалки образуется оксид металла, который легко восстанавливается во время высокотемпературной обработки в токе водорода. При выпаривании

растворитель удаляется из пор носителя до насыщения раствора солью металла, поэтому размеры и число кристаллитов зависит от концентрации пропиточного раствора, следовательно, от количества соли в порах, от количества и размера самих пор, а также от условий прокалики и восстановления [1, 4, 6, 8, 9].

Для приготовления экспериментальных образцов палладиевого катализатора в [30] предлагалось применять этанол - ацетоновые растворы хлорида палладия и нитрата меди (II), которыми пропитывались носители из оксида алюминия смешанного состава и диоксида кремния. После пропитки образцы сушили на воздухе, что объясняется использованием легко летучих растворителей, прокаливали 1 ч при 600 °С, восстанавливали 2 ч в токе водорода при 373 °С и окисляли 0.5 ч кислородом при 195 °С.

Для изучения кинетики процесса гидрирования ацетилен в качестве катализатора использовали контакт, содержащий 0.04 масс. % палладия на α - оксиде алюминия с удельной поверхностью 9 м²/г [40]. Катализатор готовили пропиткой носителя водным раствором нитрата палладия с последующей сушкой в течение 6 ч при температуре 120 °С, прокаливанием в течение 3 ч на воздухе при 500 °С и 6-и часовым восстановлением в токе водорода при ступенчатом изменении температуры в заданном интервале.

Часть приготовленного катализатора стабилизировали в промышленном реакторе в течение 360 ч при 100 °С, обрабатывая его смесью, содержащей 93 - 94 масс. % этилена, 0.8 - 1.0 масс. % ацетилен и 3.0 - 4.0 масс. % водорода. Селективность работы свежего катализатора составляла 17 - 20 %, у стационарного катализатора она снизилась до 1.5 - 3.0 %.

Результаты изучения влияния способа приготовления нанесенных палладиевых катализаторов очистки ЭЭФ от ацетилен на их свойства обсуждены в [49], где исследованы каталитические свойства пленочного катализатора, особенностью которого являлось формирование частиц палладия на носителе вместе с термостойким оксидом γ - Al₂O₃. Найдено, что

пленочный катализатор с содержанием палладия 0.1 - 0.2% обеспечивает селективность гидроочистки ЭЭФ от примеси ацетилена, равную 91-92 % в то время, как на промышленном катализаторе G-58I (1 % палладия) селективность составила 82 %. Активность пленочного катализатора с содержанием палладия менее 0.3 % выше, чем у G-58I. При испытаниях на реальном сырье селективность пленочного катализатора с содержанием 0.1 % Pd в два раза выше по сравнению с G-58I.

В [50] для изучения влияния способа получения смешанного платино - палладиевого катализатора на оксиде алюминия на его активность и стабильность в реакциях гидрирования образцы были приготовлены пропиткой носителя растворами соды разных концентраций, сушкой от влаги и последующим осаждением гидроксидов платины и палладия.

Из результатов [50] следовало, что наибольшие активность и стабильность характерны для катализаторов, приготовленных осаждением активных металлов в виде гидроксидов на носитель с помощью значительного избытка соды, остатки которой укрепляют связь водорода с поверхностью и увеличивают дисперсность контактов.

Стабильность смешанных катализаторов определяется способом восстановления и максимальна в случае их восстановления в атмосфере водорода при высоких температурах.

В [51] предложен катализатор гидрирования ацетилена в ЭЭФ с содержанием палладия 0.005 - 0.05 % на γ -оксиде алюминия с удельной поверхностью 185 ± 2.7 м²/г. В качестве модификатора предлагалось вводить в состав катализатора оксид бария, способствующий увеличению его активности.

Образцы катализатора готовили следующим образом: носитель из γ -Al₂O₃, предварительно прокаленный при 600 °С в течение 3 ч, пропитывали водным раствором нитрата бария с содержанием соли бария в количестве, необходимом для нанесения 0.5 - 1.0 масс. % в пересчете на оксид бария. Затем сушили при температурах до 120 °С и прокаливали 5 ч при 800 °С,

после чего пропитывали водным раствором хлорида палладия, снова сушили при температурах до 120 °С и восстанавливали в токе водорода в установке гидрирования.

При содержании ацетилен в исходной газовой смеси 0.8 об. % катализатор обеспечивал его полное превращение при 70 °С и объемной скорости газа 3000-9000 ч⁻¹.

Для придания большей механической прочности носителю из γ -оксида алюминия в структуру носителя вводили [52] диоксид кремния, диоксид титана и диоксид циркония. Удельная поверхность катализатора на таком носителе колебалась в пределах от 10 до 65 м²/г, для подавления кислотных центров на поверхности вносили добавку оксида магния.

Подготовленный таким образом носитель пропитывали водным раствором хлорида палладия так, чтобы в готовом катализаторе содержание металлического палладия составило 0.01 - 0.1 %, сушили и восстанавливали водородом.

После чего готовый катализатор модифицировали адсорбцией монооксида углерода таким образом, чтобы при 25 °С на 1 г металлического палладия приходилось от 5 до, максимально, 75 мг адсорбированного монооксида углерода. Для чего катализатор нужно погрузить в органические соединения типа алифатического спирта (метанол или этанол), алифатической карбоновой кислоты (уксусная или пропионовая) или крахмал при температуре до 200 °С на время от 1 ч до 10 суток, и окончательно обжечь при 600 °С.

Подобный способ приготовления трегерного катализатора представлен в [53]. Вместо γ -оксида алюминия предлагается использовать α -оксид алюминия с удельной поверхностью до 50 м²/г. Содержание металлического палладия то же, что в предыдущем способе, составляет 0.01 - 0.1 %. Катализатор предварительно обрабатывают в токе монооксида углерода с инертным газом (N₂) в вакууме при 40 °С с объемной скоростью до 70 ч⁻¹ перед пропуском крекинг газа, содержащего примеси ацетиленовых

углеводородов. Катализатор поглощает примерно до 150 мл монооксида углерода на 1 г металлического палладия.

В [54] утверждается, что наибольшую активность палладиевый катализатор гидрирования проявляет, когда частицы металла концентрируются на глубине не более 300 микрон от внешней геометрической поверхности носителя из α -оксида алюминия, удельная поверхность которого варьируется в интервале 3 - 7 м²/г, объем пор колеблется в пределах 0.24 - 0.34 см³/г, а средний радиус пор равен примерно 1400 Å.

Промотировать катализатор предложено [54] металлическим серебром в количестве, превышающем содержание металлического палладия не менее чем вдвое, т.е. при содержании палладия 0.02 % серебра должно было быть, в среднем, 0.04 - 0.06 %. Носитель из сухого α - оксида алюминия предлагается пропитывать подкисленным водным раствором хлорида палладия, степень проникания в поры носителя которого может контролироваться регулированием кислотности раствора соляной кислотой. Затем после высушивания частицы носителя пропитываются водным раствором нитрата серебра в количестве, большем, чем это необходимо для заполнения объема пор катализатора. Пропитанный катализатор высушивается при ступенчатом нагреве до 150 °С. Затем для разрушения солей палладия и серебра катализатор обжигается примерно при 500 °С, после чего готовый катализатор восстанавливают в исходном газовом потоке.

Предполагалось, что серебро способствует стабилизации катализатора и увеличению его активности за счет ускорения скорости адсорбции водорода, а также снижает чувствительность катализатора к отравлению мышьяком, который может присутствовать в исходном газе.

Согласно результатам испытаний контрольных и опытных образцов, промотированных серебром, последние проявили большие селективность и активность в процессе гидроочистки пирогаза от ацетилена.

Для полного удаления ацетилена из газового потока предлагается подавать оптимально 1 моль водорода на 1 моль ацетилена, температуру процесса варьировать в пределах от 35 до, максимум, 100 °С, давление до 6.9 МПа; содержание монооксида углерода в исходном потоке не должно превышать 250 ppm [54].

В [55] предложен катализатор селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов в олефиновых газовых потоках на носителе из α - и γ - оксидов алюминия с общей удельной поверхностью менее 5 м²/г, объемом пор 0.5 см³/г, 40 % пор диаметром более 10 микрон и содержанием палладия от 0.01 до 0.5 %.

Для увеличения селективности и срока службы катализатора до его регенерации в состав вводили хром в соотношении с палладием, примерно, 1:1.

Носитель сначала пропитывали водным раствором нитрата палладия, затем сушили при 200 °С, прокачивали при 700 °С, после прокалики готовый катализатор пропитывали водным раствором нитрата хрома и окончательно сушили и прокачивали при 750 °С.

Найдено, что при значительно высоких температурах прокалики катализатора содержащаяся соль хрома превращается в оксид Cr₂O₃, нерастворимый в воде. В менее жестких условиях прокалики возможен переход хрома в водорастворимое состояние CrO₃, что в случае контакта с водой может повлиять негативным образом на свойства катализатора.

Из результатов испытаний катализатора следовало, что промотированный оксидом хрома катализатор обеспечивает уровень конверсии 80 % ацетилена. По сравнению с традиционными промышленными катализаторами селективность предложенного снижается с 75 до 50 % за 450 ч работы против с 70 до 0 % за 300 ч [55].

Для процесса гидрирования диеновых и ацетиленовых углеводородов в потоках олефинов был разработан палладиевый катализатор на носителе из α -оксида алюминия, 80 % пор которого составляют поры со средним

размером от 300 до 600 Å. Носитель готовили из смеси $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (до 35 %) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (остальное). Смесь $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получали в результате нейтрализации алюмината натрия азотной кислотой при невысоких температурах [56]. Затем из готовой смеси оксидов алюминия формировали таблетки и гранулы диаметром до 8 мм. Воду, входящую в состав носителя удаляли прокалкой полученных частиц носителя при температурах до 1400 °С, после чего удельная поверхность готового прокаленного носителя составляла 10 - 15 м²/г, пористость колебалась в диапазоне от 0.2 до 1.0 мл/г, в среднем, 0.3 - 0.6 мл/г.

Поверхностная кислотность определялась количеством адсорбированного пиридина при 120 °С и атмосферном давлении, и, в среднем, равнялась 0.05 миллимоль адсорбированного пиридина на 1 г катализатора.

Затем предварительно подогретый до 20 - 50 °С носитель пропитывали водным раствором хлорида палладия при рН=3.3-6.0 и температуре до 50 °С, при ступенчатом нагреве сушили, начальная температура была равна 60 °С и конечная - 120 °С, так чтобы содержание металлического палладия в катализаторе варьировалось в пределах 0.2 - 0.5 %. Для разрушения хлорида палладия пропитанный носитель прокачивали при температурах до 500 °С в течение 10 ч.

Активную металлическую поверхность палладиевого катализатора определяли кислородно-водородным титрованием, и она оказалась равной примерно 20 м²/г. Средний размер кристаллитов палладия составил 25 Å, максимально, до 100 Å и в основном, они располагались на глубине не более 160 микрон под внешней геометрической поверхностью носителя.

Испытания готового катализатора проводили при температурах 40 - 60 °С, давлении 2.3-2.5 МПа и молярном соотношении водорода и ацетиленовых 1.6-1.9. Селективность гидрирования ацетиленовых на данном катализаторе составила 90 % [56].

В [57] описан промышленный катализатор G-58I для селективного гидрирования ацетилена в потоке этилена на носителе из α - оксида алюминия с удельной поверхностью до 6 м/г, имеющей 61 % пор диаметром 100-1000 Å, 26 % - 1000-5000 Å, 10 % - 5000-10000 Å и 3 % более 10000 Å.

Из обзора литературных данных можно сделать выводы:

- 1) из всех катализаторов очистки ЭЭФ пирогаза наиболее активен и селективен нанесенный палладиевый катализатор;
- 2) на поверхности палладиевого катализатора существуют, как минимум, два типа активных центров, на одном из которых происходит конкурентное гидрирование и ацетилена и этилена, на другом - только этилена;
- 3) в результате протекания реакции олигомеризации на поверхности катализатора образуется "зеленое масло", которое дезактивирует часть катализатора.

Приведенный литературный анализ позволил также выявить не решенные и сохраняющие дискуссионный характер вопросы:

- влияет ли способ приготовления палладиевого катализатора и природа носителя на химические и физические свойства катализатора (селективность, активность, стабильность) в процессе гидрирования ацетилена в ЭЭФ;
- можно ли подавить или уменьшить образование зеленого масла в процессе?

Исходя из литературного обзора в настоящей работе предпринята попытка ответить на вопросы, связанные с исследуемым катализатором, отличающегося высокой селективностью в процессе гидрирования ацетилена и механической прочностью, и устойчивого к образованию зеленого масла.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Приготовление экспериментальных образцов катализатора гидрирования ацетилен в этан-этиленовой фракции

Экспериментальные образцы катализатора гидрирования ацетилен в ЭЭФ готовили пропиткой кольцевого корундового носителя КН-8 водными растворами хлорида палладия и этаноламинных комплексов палладия в установке, показанной на Рис. 2.1, с дальнейшими промывками, сушкой, пропиткой модифицирующими составами и сушкой.

Процесс получения экспериментальных образцов состоял из следующих стадий:

- 1) приготовление пропиточного раствора;
- 2) пропитывание раствором носителя;
- 3) сушка катализатора в мягких условиях;
- 4) промывка;
- 5) пропитывание модифицирующим составом;
- 6) сушка и прокалка катализатора.

Установка приготовления катализатора состоит из электроплитки 1, водяной или масляной бани 2, кругло донной одногорлой колбы 3, перемешивающего устройства 4, термометра 5. В колбу 3 насыпали сухой носитель, затем при включенных перемешивающем устройстве 4 и электроплитке 1 в колбу приливали пропиточный раствор из расчета 1 объем жидкости на 3 объема носителя, т.е. так чтобы носитель полностью впитал жидкость. Потом пропитывали при нагреве и продувке воздухом, после чего сушили готовый катализатор.

С целью выяснить, как влияет химический состав пропиточного раствора на свойства готового катализатора, экспериментальные образцы катализатора готовили по нескольким методикам.

Было приготовлено 32 опытных образцов катализатора, отличавшихся способом получения пропиточного раствора для первой стадии,

продолжительностью промывок и сушек, структурой носителя и содержанием металлического палладия и добавок. Содержание металлического палладия в катализаторе варьировали в пределах 0.03-0.5

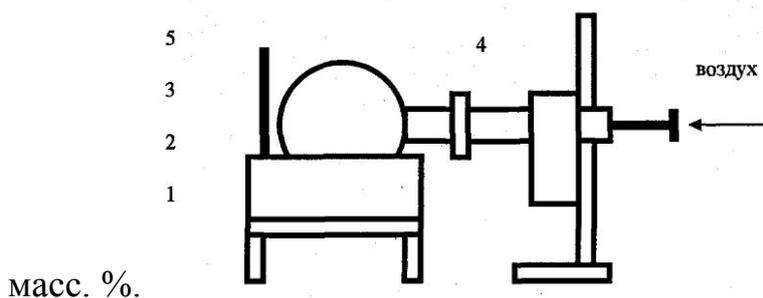


Рис. 2.1. Установка приготовления катализатора

- 1 - электроплитка;
- 2 - баня;
- 3 - колба;
- 4 - перемешивающее устройство;
- 5 - термометр.

2.2 Способы приготовления опытных образцов катализатора гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции

Для изучения влияния способа приготовления катализатора гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции на его свойства было изготовлено 32 опытных образцов тремя способами: лактатным, этаноламинным и хлоридным.

Лактатный способ заключается в пропитывании носителя катализатора раствором лактата палладия (соли молочной кислоты), получаемого, например, по обменной реакции с лактатом серебра или самой молочной кислотой, и последующей сушкой.

По этаноламинному способу, носитель пропитывается водным раствором этаноламинного комплекса хлорида либо нитрата палладия; этаноламинный комплекс $\{Pd [H_2 NC_2 H_5 OH]_2\} Cl_2$ образуется при растворении хлорида палладия (или нитрата палладия) в этаноламине (моноэтаноламине

или триэтаноламине). Дальнейшая сушка катализатора, при которой происходит восстановление палладия до металлического состояния, исключает необходимость отдельной стадии восстановления водородом или каким-либо другим сильным восстановителем.

Хлоридный метод является традиционным и заключается в пропитывании носителя раствором хлорида палладия с последующими сушкой катализатора от влаги и восстановлением водородом при высокой температуре.

Лактатным способом готовили образцы №№ 1-4. Носитель пропитывали прозрачным раствором темно-коричневого цвета. Затем во время сушки пропитанного носителя при температуре до 100 °С происходило разложение соли и образование металлической поверхности в порах носителя. Применение хорошо растворимого лактата палладия обеспечивало равномерное пропитывание гранулы носителя, следовательно, и равномерное распределение металлического палладия.

Недостатком этого метода является образование кислотных центров на внутренней поверхности катализатора, на которых протекают реакции полимеризации и олигомеризации ацетилена и этилена (до 7 % от общего количества, содержащегося в исходном потоке) в продукты, входящие в состав зеленого масла [45].

Достоинством метода является отсутствие необходимости стадии высокотемпературного восстановления палладия из ионной формы до металлической по причине легкости разложения органической соли.

Образцы №№ 5 - 21, 27, 31 готовили по этаноламинному способу. Выбор этого метода объясняется следующими причинами:

- 1) простотой приготовления пропиточного раствора (хлорид палладия легко растворяется в моноэтаноламине),
- 2) нейтрализацией поверхностных кислотных центров и кислотных остатков аминами при разложении комплекса,

3) температурой разложения комплекса палладия 110 - 150 °С, когда происходит восстановление палладия,

4) равномерным пропитыванием гранулы носителя раствором комплекса палладия за счет проявления самим моноэтаноламином поверхностно-активных свойств, следовательно, равномерным распределением металлического палладия в порах носителя.

При растворении хлорида палладия в моноэтаноламине образуется прозрачный раствор светло-зеленого цвета. Недостатком способа является некоторое осмоление этаноламинов на внешней поверхности гранул во время сушки с быстрым подъемом температуры.

Опытные образцы №№ 22 - 26, 28 - 30, 32 получали хлоридным методом, по которому хлорид палладия растворяли в слабо подкисленной воде (рН = 4 - 5) с образованием прозрачного светло-коричневого пропиточного раствора, затем этим раствором пропитывали носитель, после сушки от влаги катализатор обрабатывали в токе водорода для восстановления палладия.

Недостатком способа является образование кислотных центров на внутренней поверхности гранулы. Чтобы устранить этот недостаток в состав пропиточного раствора в качестве восстановителя вводили диэтиленгликоль, который вступает в химическое взаимодействие с хлорид-ионом.

В качестве носителя катализатора использовали корундовый кольцевой носитель двух марок и корундовый шариковый носитель. Корундовый кольцевой носитель марки А представляет собой гранулу кольцевой формы (кольцо Рашига) из свежего α -оксида алюминия с удельной поверхностью до 3 м²/г и средним диаметром пор 45 тысяч Å.

Носитель марки Б - гранулы кольцевой формы из α -оксида алюминия после обработки кислотой в процессе регенерации серебряного катализатора эпоксидирования этилена. Удельная поверхность такого носителя составляет 100 м²/г.

Шариковый корундовый носитель марки В обладает удельной поверхностью величиной 0.01 - 0.1 м²/г. Выбор корундового носителя объясняется более высокой механической прочностью, отсутствием кислотных центров на внутренней поверхности гранулы по сравнению с другими типами носителя (β -, γ -, Θ - оксидами алюминия, цеолитами и активированным углем).

Содержание металлического палладия в катализаторе варьировали в пределах 0.03 - 0.5 масс. % с целью определения оптимального значения, сверх которого дальнейшее увеличение доли палладия не оказывает определяющего влияния на активность и селективность катализатора процесса гидрирования ацетилена в ЭЭФ в течение всего срока эксплуатации.

Для изучения влияния добавок на свойства катализатора в его состав вводили соединения натрия, цезия, магния и меди (Na_2S , Cs_2O , MgO и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [9]. Добавки способствовали нейтрализации кислотных центров на внутренней поверхности катализатора и повышению механической прочности гранул. Об отравлении катализатора соединениями серы и снижении вследствие этого активности катализатора судили по снижению чувствительности предварительно "осерненного" сульфидами катализатора к присутствию органических соединений серы в исходном газовом потоке. Опытные образцы катализатора гидрирования ацетилена.

Таблица 2.1.

№ образца	Способ приготовления	Носитель, марка	Содержание палладия, %	Добавки, про межзубчатые стадии
1	2	3	4	5
1	лактатный	А	0.10	-
2	лактатный	А	0.10	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
3	лактатный	А	0.05	-
4	лактатный	А	0.20	-
5	этаноламинный	А	0.05	-
6	этаноламинный	А	0.05	0.1%
7	этаноламинный	А	0.05	0.1% Cs_2O
8	этаноламинный	А	0.20	-
9	этаноламинный	А	0.10	-
10	этаноламинный	А	0.30	0.1% Cs_2O промывка
11	этаноламинный	А	0.30	
12	этаноламинный	А	0.10	0.05% Na_2S , 0.1% HCOONa
13	этаноламинный	А	0.10	0.05% Na_2S , промывка
14	этаноламинный	А	0.10	0.05% Na_2S , промывки
15	избыток этаноламина	А	0.10	0.02% Na_2S
16	этаноламинный	А	0.03	0.02% Na_2S
17	этаноламинный	А	0.03	промывка, 0.02% Na_2S
18	этаноламинный	А	0.20	0.05% Na_2S
19	этаноламинный	А	0.10	0.05% Na_2S
20	этаноламинный	А	0.30	промывка, 0.05% Na_2S
21	этаноламинный	А	0.30	обратный порядок пропитки
22	хлоридный	А	0.30	0.1% Na_2S , ДЭГ
23	аминный	А	0.05	0.02% Na_2S
24	хлоридный	А	0.10	ДЭГ, 0.1% CH_3COONa
25	хлоридный	А	0.20	0.05% Na_2S
26	хлоридный	А	0.30	-
27	этаноламинный	В	0.10	
28	хлоридный	Б	0.20	-
29	хлоридный	А	0.20	-
30	хлоридный	В	0.20	-
31	этаноламинный	А	0.5	
32	хлоридный	А	0.5	-

2.3 Установки испытаний экспериментальных образцов катализатора гидрирования

Для сравнения экспериментальных образцов между собой и с промышленными катализаторами процесса гидрирования ацетилена в ЭЭФ и определения лучшего по активности и селективности проводили испытания на пилотном и лабораторных реакторах проточного типа.

Схема пилотной установки, состоящей из пилотного реактора 4, вентиля 1, 2, 3, капиллярного расходомера 5, приведена на Рис. 2.2.

Газовая смесь ЭЭФ и водорода (40-45 % этана, 50-55 % этилена, около 0.3 % ацетилена, 0.9 % водорода, остальное - метан, пропан, пропилен) поступала в пилотный реактор 4 через ventиль 1, и далее через ventиль 2 в систему промышленных реакторов. Давление в реакторе 1 устанавливали ventилем 1, расход газовой смеси регулировали ventилем на выходе 2 и определяли посредством капиллярного расходомера 5. Отбор проб на анализ проводили при помощи ventиля 3.

Пилотный реактор проточного типа с неподвижным слоем катализатора снабжен внутренней и внешней рубашками (Рис. 2.3.). Высота пилотного реактора 4000 мм, внутренний диаметр 25 мм, объем загружаемого катализатора 0.633 - 0.800 дм³. Исходная газовая смесь подается снизу реактора с предварительным подогревом в трубе, проходящей через систему рубашек реактора.

Во внешнюю рубашку реактора подается пар давлением примерно 0.3 МПа, во внутреннюю рубашку из специальной емкости сверху реактора поступает смесь воды и диэтиленгликоля. Подобное устройство рубашек предназначено для плавного управления тепловым режимом работы реактора.

Контроль за температурой внутри реактора осуществляется посредством термопары 1, за температурой внешней рубашки - термопары 2 и температурой входящей газовой смеси - термопары 3.

Схема лабораторной установки, состоящей из реактора с печкой 1, пенного расходомера 2, газового хроматографа с ДИП. 3, вторичного прибора регистрации температуры в реакторе 4, блока подготовки газов 5,

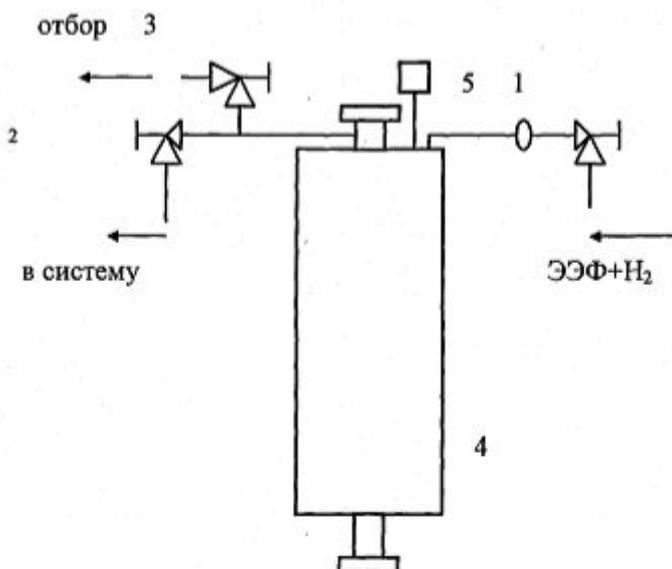


Рис. 2.2. Схема пилотной установки

- 1, 2, 3 - Вентили;
- 4 - Реактор;
- 5 - Капиллярный расходомер.

вентиль 6, представлена на Рис. 2.4.

На Рис. 2.5 показан реактор проточного типа высотой 3000 мм, внутренним диаметром - 4 мм, - с неподвижным слоем катализатора (объем загрузки катализатора 1.3 - 1.61 см³). Исходная газовая смесь подается в реактор 1, далее через пенный расходомер 2 газ поступает на анализ в газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором 3. Температура внутри реактора измеряется посредством термопары сверху реактора и регистрируется вторичным прибором 4.

2.4 Методика хроматографического анализа

Для определения ацетилена в газовой смеси после реактора применяли газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором по ГОСТ 24975.1-89, с целью разделения газовой смеси использовали

хроматографическую колонку длиной 1 м, заполненную активированным углем СКТ, предварительно прокаленном при температуре 400°C в токе азота в течение 4 ч. Температура термостата колонки – 144°C , расход газоносителя (азота) установили $2\text{ дм}^3/\text{ч}$, объем пробы - 1 см^3 . Типовая хроматограмма пробы с содержанием ацетилена 0.0003% приведена на Рис. 2.6.

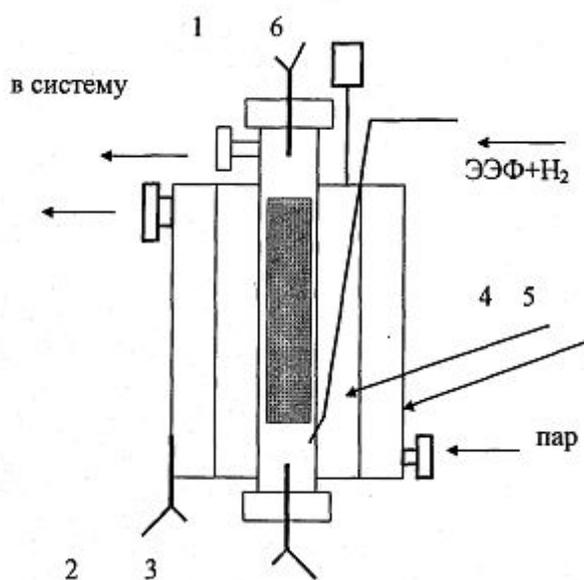


Рис. 2.3. Пилотный реактор

- 1, 2, 3 - Термопары;
- 4 - Внутренняя рубашка;
- 5 - Внешняя рубашка;
- 6 - Емкость для воды.

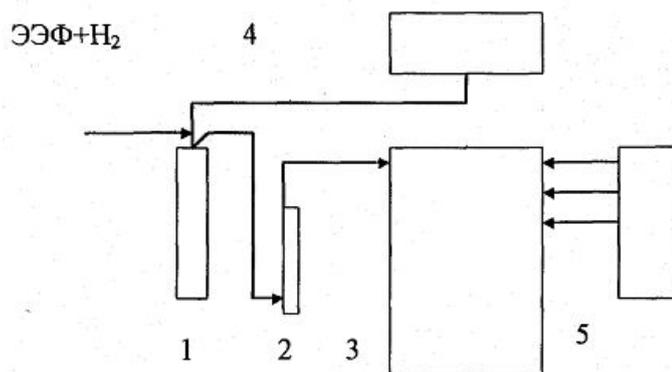


Рис. 2.4. Схема лабораторной установки

- 1 - Реактор с печкой;
- 2 - Пенный расходомер;
- 3 - Газовый хроматограф;
- 4 - Вторичный прибор регистрации температуры;
- 5 - Блок подготовки газов (H_2 , N_2 , воздух).

Кроме хроматографического метода анализа для качественной оценки контактного газа на содержание ацетилена применяли раствор Илосвая. Присутствие ацетилена в контактном газе определяли по изменению окраски раствора Илосвая от бесцветной до розовой или красной.

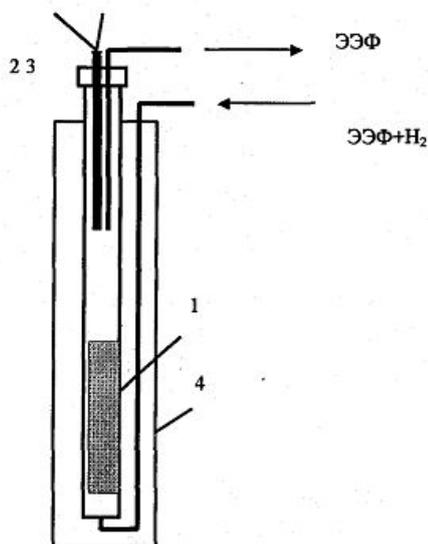


Рис. 2.5. Лабораторный реактор

- 1- Реактор;
- 2- Термопара;
- 3- Трубка вывода газа;
- 4- Печка.

Для определения водорода в потоке на выходе из реактора применяли газовый хроматограф с детектором по теплопроводности, колонку длиной 3

м заполняли алюмогелем фракции 0.2 - 0.4 мм. Температура колонки 24 °С, ток детектора - 90 мА, расход газа - носителя (азот) 1 л/ч, объем дозы - 0.5 мл. Для количественного расчета ацетилена и водорода использовали метод абсолютной калибровки (Рис. 2.7).

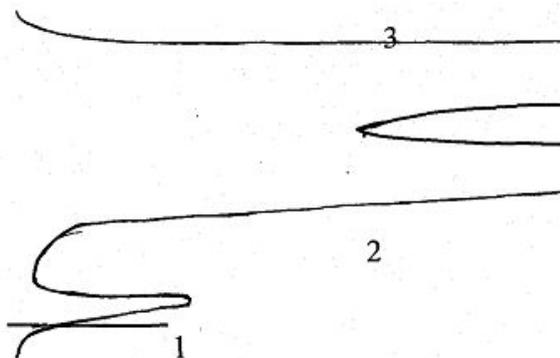


Рис. 2.6. Типовая хроматограмма
1 - Ацетилен;
2, 3 - Этан и этилен

2.5 Испытания образцов на пилотной установке

Для выбора наиболее эффективного образца катализатора процесса гидроочистки ЭЭФ от примеси ацетилена проводили сравнительные испытания ряда экспериментальных образцов и промышленного катализатора G-58I (1 % Pd на γ - Al_2O_3) на пилотной установке. Испытания проводили в температурном интервале 50-90 °С, давлении 3.0 МПа, объемных скоростях газовой смеси 0.3472-1.0417 с^{-1} . Объем загружаемого промышленного катализатора G-58I составлял 800 см^3 , а опытных образцов - 633 см^3 , и так как насыпная плотность экспериментальных образцов, в среднем, составляет 0.79 $\text{г}/\text{см}^3$, G-58I - 0.62 $\text{г}/\text{см}^3$. Таким образом, обеспечивались равенство масс загружаемых катализаторов и корректное сравнение активности масс металлического палладия в них. С учетом объемов загружаемых катализаторов варьировали расход газового потока так, чтобы поддержать одну и ту же объемную скорость этан-этиленового потока.

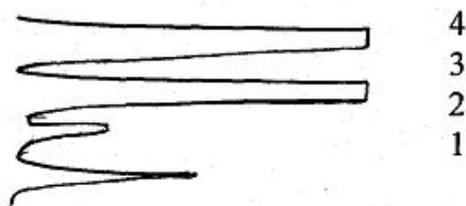


Рис. 2.7. Типовая хроматограмма

- 1 - Водород;
- 2 - Метан;
- 3, 4 - Этан и этилен.

2.6 Испытания образцов на лабораторной установке

Испытания образцов на лабораторной установке проводили в следующих условиях: температурный интервал испытаний - $50-75^{\circ} \text{C}$, объемная скорость исходной газовой смеси - 0.3472 c^{-1} .

Перед испытанием катализатор G-58I и опытные образцы дробили, объем загружаемого в лабораторный реактор G-58I равен 1.61 см^3 , а объем опытных образцов - 1.3 см^3 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Сравнительные пилотные испытания катализаторов гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции

Важным этапом в разработке и внедрении нового типа катализатора является проверка его основных характеристик в условиях максимально сопоставимых с реальными промышленными. Такой подход необходим для предсказания стабильности его эксплуатационных свойств: активности и селективности, срока службы, что имеет особое значение в случае применения дорогостоящего металла - палладия.

Поставленная задача решалась на основе оценки значений активности и селективности опытных образцов и сравнения их с промышленными катализаторами во время испытаний в реакторах четырех уровней: лабораторном, пилотном, опытном и промышленном (Рис. 3.1.).

Сравнительные испытания опытных образцов и промышленного катализатора G-58I на лабораторной, пилотной и опытной установках проводили на реальной промышленной газовой смеси - этан-этиленовой фракции состава: этилен, примерно, - 55 %, этан - 43 %, ацетилен - 0.3 %, водород - 0.9 % , остальное - метан, пропилен, пропан, монооксид углерода и т.д. В контактном газе содержание ацетилена не должно превышать 10 ppm.

В таблице 3.1 представлены данные сравнительных испытаний 32 опытных образцов и промышленного катализатора G-58I: минимальные температуры процесса гидрирования ацетилена, при которых происходит полное его устранение (до 1 ppm), конверсия водорода и селективность, соответствующие этим температурам, образование зеленого масла в результате протекания побочных реакций олигомеризации этилена и ацетилена на кислотных центрах внутренней поверхности носителя. Из таблицы 3.1 видно, что для большинства опытных образцов характерна более высокая избирательность по водороду по сравнению с G-58I.

Конверсию водорода и селективность для реакций (I) и (II) рассчитывали по следующим формулам:

$$K = \{ [H_2]_0 - [H_2] \} / [H_2]_0 * 100 \% \quad (3.1)$$

$$S = [H_2]_{\text{ацет}} / \{ [H_2]_0 - [H_2] \} * 100 \% \quad (3.2),$$

где $[H_2]_0$ - содержание водорода в исходной смеси, $[H_2]$ - содержание водорода в контактном газе, $[H_2]_{\text{ацет}}$ - доля водорода, пошедшего на гидрирование ацетилена в этилен (по стехиометрии), т.е. в данном случае равна 0.3 %.

Конверсию ацетилена считали по формуле:

$$K_{\text{ацет}} = \{ [C_2H_2]_0 - [C_2H_2] \} / [C_2H_2]_0 * 100 \% \quad (3.3),$$

где $[C_2H_2]_0$ - содержание ацетилена в исходной ЭЭФ, $[C_2H_2]$ - содержание ацетилена в контактном газе.

Из данных, представленных в таблицах 2.1 и 3.1, видно, что наиболее оптимальными по своим характеристикам являются образцы №№ 8, 9, 10, 12, 13, 15, 31, т. е. образцы, полученные этаноламинным способом на корундовом кольцевом носителе марки А (с различным содержанием палладия от 0.1 до 0.5 масс. %). Эти образцы характеризуются более высокими значениями селективности и активности (об активности катализатора судили по конверсиям водорода и ацетилена) по сравнению с опытными образцами, приготовленными другими способами (хлоридным и лактатным) и промышленным катализатором G-58I, содержащим 1 % масс. палладия и обработанным сероводородом. «Этаноламинные» опытные образцы №№ 12, 13, 15 обработаны водным раствором сульфида натрия.

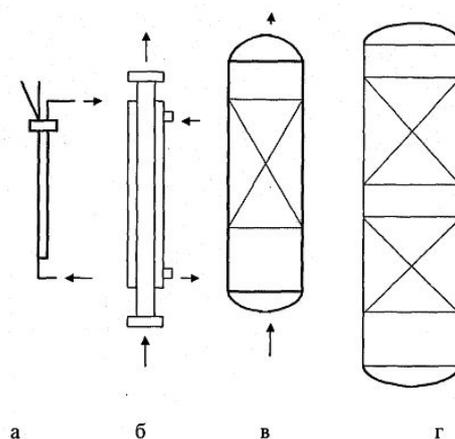


Рис. 3. 1. Масштабные уровни испытаний

- а - лабораторный реактор;
- б - пилотный реактор;
- в - опытный реактор (элемент промышленного реактора);
- г - промышленный реактор.

Результаты сравнительных испытаний опытных образцов и промышленного катализатора G-58I в процессе гидрирования ацетилена в ЭЭФ $[C_2H_2]_{нач.} = 0.3$ об. %, $[H_2]_{нач.} = 0.9$ об. %

№№ образца	[Pd], %	Мин. температура полной очистки ЭЭФ, °С	$[C_2H_2]_{конц.}$ не более ppm	$[H_2]_{конц.}$ %	Примечание
1	2	3	4	5	8
G-58I	1	65	1	0.37	зеленое масло
1	0.1	68	1	0.20	зеленое масло
2	0.1	70	1	0.18	зеленое масло
3	0.05	75	1	0.31	зеленое масло
4	0.2	65	1	0.10	зеленое масло
5	0.05	70	1	0.31	
6	0.05	70	1	0.37	
7	0.05	72	1	0.39	

8	0.2	65	1	0.44	
9	0.1	68	1	0.44	
10	0.3	65	1	0.40	
11	0.3	65	1	0.38	
12	0.1	70	1	0.46	
13	0.1	70	1	0.41	
14	0.1	70	1	0.38	
15	0.1	70	1	0.42	
16	0.03	80	1	0.12	
17	0.03	78	1	0.10	
18	0.2	66	1	0.32	
19	0.10	68	1	0.39	
20	0.3	68	1	0.30	
21	0.10	72	1	0.37	
22	0.10	70	1	0.26	зеленое масло
23	0.05	80	1	0.08	
24	0.1	80	1	0.02	зеленое масло
25	0.2	80	1	0.02	зеленое масло
26	0.3	65	1	0.33	зеленое масло
27	0.1	66	1	0.25	зеленое масло
28	0.2	65	1	0.31	зеленое масло
29	0.2	65	1	0.27	зеленое масло
30	0.2	65	1	0.29	зеленое масло
31	0.5	65	1	0.39	
32	0.5	65	1	0.39	зеленое масло

Из табличных результатов видно, что внесение добавок щелочных и щелочноземельных элементов в состав опытных образцов (№№ 6, 7, 12-25) привело к увеличению значения минимальной температуры процесса полной очистки этан-этиленовой фракции от ацетилена с 65 до 70-80 °С, что свидетельствует о снижении активности вопреки литературным данным [9].

При выгрузке ряда опытных образцов (№ 1-4, 22-26, 28-30) и промышленного катализатора G-58I из лабораторного и пилотного реакторов после испытаний в течение 1000 ч. было отмечено увеличение общей массы катализатора (до 5 %) за счет образовавшегося зеленого масла.

Оптимальным содержанием палладия в катализаторе по результатам сравнительных испытаний приняли 0.2 %, сверх этой величины для катализатора характерна высокая активность в ущерб селективности, ниже ее катализатор отличается нестабильностью работы при продолжительных испытаниях.

В таблицах 3.2, 3.3 и на Рис. 3.2 - 3.6 приведены данные по конверсиям водорода и ацетилена и селективности для образцов №№ 8, 9, 12, 13, 15, 28-30 и промышленного катализатора G-58I в зависимости от температуры процесса и продолжительности испытаний. Как видно из таблицы 3.2 и Рис. 3.2 - 3.5, температурные и временные зависимости селективности, конверсий водорода и ацетилена для опытного образца № 8 являются наиболее оптимальными (высокие активность и селективность, стабильность работы в течение длительного срока испытаний и изменения температуры процесса), по сравнению с другими опытными образцами и промышленным катализатором G-58I. Наименьшие значения селективности отмечены для образца № 30, после 700 ч испытаний наблюдалось снижение избирательности, а с подъемом температуры с 65 °С до 75 °С отмечено увеличение доли превращенного водорода.

На рисунках 3.4, 3.5 цифрой I обозначен период испытаний при температуре 55 °С, II - при 60 °С, III - при 65 °С, IV - при 70 °С, V - при 75 °С.

Наиболее вероятно, что активность и избирательность опытных образцов связана с величиной внутренней поверхности как носителя, так и самого металла в порах гранул.

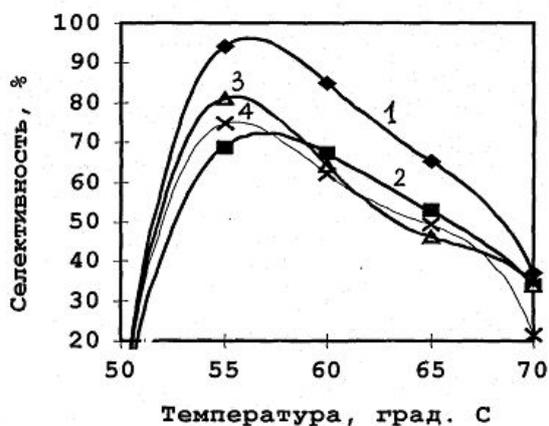


Рис. 3. 2. Зависимость селективности от температуры

1 - «этаноламинный» образец № 8 на носителе А, 2 - «хлоридный» образец № 28 на носителе Б, 3 - «хлоридный» образец № 29 на носителе А, 4 - «хлоридный» образец № 30 на носителе В.

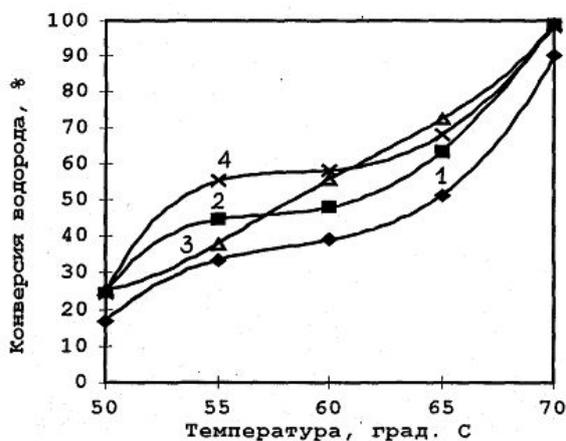


Рис. 3.3. Зависимость конверсии водорода от температуры

1 - «этаноламинный» образец № 8 на носителе А, 2 - «хлоридный» образец № 28 на носителе Б, 3 - «хлоридный» образец № 29 на носителе А, 4 - «хлоридный» образец № 30 на носителе В.

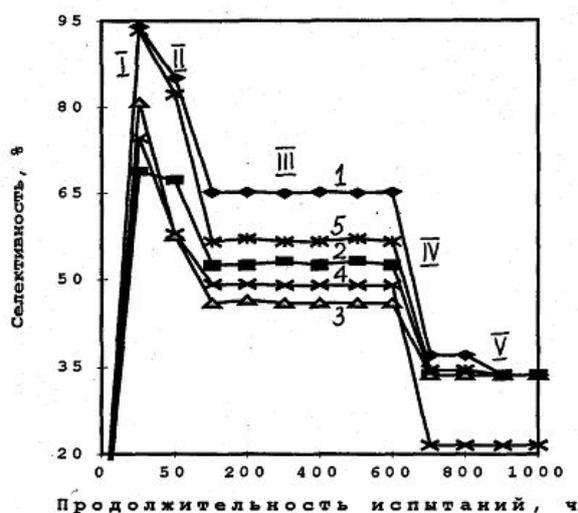


Рис. 3. 4. Зависимость селективности от продолжительности испытаний
 1 - образец № 8, 2 - образец № 28, 3 - образец № 29, 4 - образец № 30, 5 - промышленный катализатор G-58I.

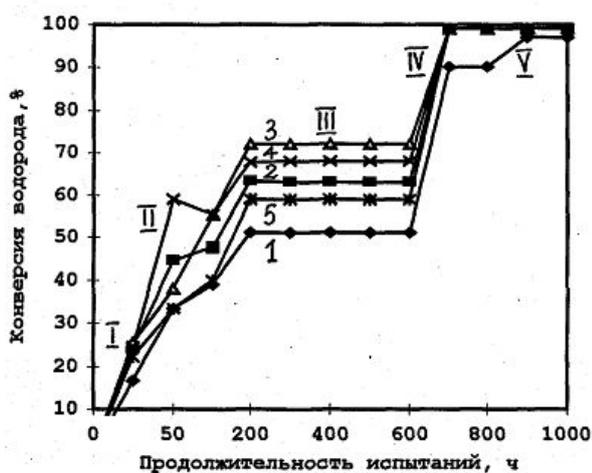


Рис. 3.5. Зависимость конверсии водорода от продолжительности испытаний

1 - образец № 8, 2 - образец № 28, 3 - образец № 29, 4 - образец № 30, 5 - промышленный катализатор G-58I.

Так, в случае № 30 использовали шариковый корундовый носитель марки В с удельной поверхностью до $0.1 \text{ м}^2/\text{г}$, после нанесения палладия на носитель, предположительно, получилась неравномерная и неоднородная металлическая поверхность. Большая часть нанесенного палладия

присутствует в порах в виде крупных агломератов; чем, возможно объясняется невысокая по сравнению с другими испытанными образцами селективность [9, 44]. Общая активность металлической поверхности сопоставима с другими образцами.

Крупные частицы металлического палладия в порах гранул носителя, точнее шариков, в процессе гидрогенизации непредельных углеводородов активно адсорбируют присутствующие в исходном и контактном газовых потоках монооксид углерода, продукты побочных реакций олигомеризации этилена и ацетилен, соединения серы, что способствует блокированию активных центров, ответственных за гидрирование ацетилен и тем самым снижению селективности процесса.

Результаты, полученные на опытных образцах подтверждают выводы работ [40, 44] о наличии на внутренней поверхности нанесенного палладиевого катализатора активных центров двух типов, один из которых ответственен за гидрирование ацетилен и присутствует на свежем катализаторе [40], второй - за гидрогенизацию этилена, его доля на поверхности растет в процессе работы, т. е. избирательность процесса гидрогенизации падает.

В случае образцов №№ 28 и 29 отмечено, что значения конверсии ацетилен на катализаторе на носителе, предварительно обработанном кислотой и удельная поверхность которого составляет $100 \text{ м}^2/\text{г}$, и на катализаторе на свежем носителе (до $3 \text{ м}^2/\text{г}$) практически не отличаются. При температуре 55°C № 29 проявляет большую избирательность по этилену, чем № 28, однако с повышением температуры она падает, активность наоборот растет. При достижении 70°C активности образцов №№ 28 и 29 становятся равными. В интервале температур $55\text{-}70^\circ \text{C}$ по селективности образцы №№ 28 - 30 уступают образцу №8.

Повышенная активность и меньшая селективность образца № 28 по сравнению с №№ 8 и 29 объясняются тем, что общая и металлическая поверхность на № 28 больше, чем на №№ 8 и 29, следовательно, можно

предположить преимущественное наличие центров второго типа - ответственных за гидрирование этилена.

После выгрузки образцов из лабораторного и пилотного реакторов было отмечено, что внешняя поверхность значительной части гранул образца № 28 (примерно одна треть объема загруженного катализатора - нижний слой) была покрыта продуктами олигомеризации ацетилена - зеленым маслом, что, вероятно, объясняется наличием кислотных центров на поверхности материала носителя, образовавшихся при обработке носителя кислотой. При дальнейших операциях пропитки носителя раствором хлорида палладия, сушки и восстановления палладия до металлического вида эти центры не были нейтрализованы. Согласно литературным данным, состав и соотношение продуктов, входящих в "зеленое масло", до сих пор не идентифицированы, поэтому его общее количество оценивали по разнице масс свежего загружаемого и отработанного выгруженного катализатора с учетом потерь, по изменению цвета нижней части слоя катализатора, легкости его выгрузки из реактора: разница масс до и после загрузки составляла до 5 %. Гранулы, покрытые зеленым маслом окрашены в коричнево-зеленый цвет в то время, как свежий катализатор имеет серую окраску, гранулы катализатора, "склеенные" зеленым маслом представляли собой крупные куски разных форм, что затрудняло выгрузку реакторов.

Еще одним существенным недостатком носителя марки В была низкая механическая прочность по сравнению с марками А и Б.

Таким образом, по результатам испытаний опытных образцов на разных марках корундового носителя с содержанием 0.2 % палладия (№№ 8, 28 - 30), приготовленных по разным рецептурам, был отобран один - № 8, как показавший высокие селективность, активность и стабильность работы в процессе гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции.

Зависимость характеристик опытных образцов от температуры

Таблица 3.2

$P = 3.0 \text{ М Па}$, $v/V = 0.35 \text{ с}^{-1}$ $V_{\text{КАТ}} = 633 \text{ см}^3$, $t=1000 \text{ ч}$, $V_{\text{G-58I}} = 800 \text{ см}^3$ $[\text{Pd}] = 0.2 \%$

T, °C	№8					№ 28					№ 29					№ 30					M A -15				
	ацет- н	H ₂	S	KH ₂	Кац	ацет- н	H ₂	S	KH ₂	Кац	ацет- н	H ₂	S	KH ₂	Кац	ацет- н	H ₂	S	KH ₂	Кац	ацет- н	H ₂	S	KH ₂	Кац
50	3000	0.75	0	16.7	0	3000	0.68	0	24.4	0	3000	0.67	0	25.5	0	3000	0.68	0	24.4	0	3000	0.70	0	22.2	0
55	180	0.60	94.0	33.3	94.0	250	0.50	68.7	44.4	91.7	250	0.56	80.9	37.8	91.7	240	0.53	74.6	58.9	92.0	200	0.60	93.3	33.3	93.3
60	80	0.55	84.9	38.9	97.3	110	0.47	67.2	47.8	96.3	120	0.40	57.6	55.5	96.0	100	0.40	58.0	55.5	96.7	40	0.54	82.2	40.0	98.7
65	1	0.44	65.2	51.1	100	1	0.33	52.6	63.3	100	1	0.25	46.0	72.2	100	1	0.29	49.2	67.8	100	1	0.37	56.6	58.9	100
70	1	0.10	37.0	90.0	100	1	0.01	33.7	98.9	100	1	0.01	33.7	98.9	100	900"	0.02	21.5	98.3	63.3	1	0.03	34.5	96.7	100
75	1	0.02	34.2	97.0	100	1	0.01	33.7	98.9	100	1	0.01	33.7	98.9	100	1000	0.01	22.5	98.9	66.7	1	0.01	33.7	98.9	100

*- снижение селективности после 700 ч испытаний.

Зависимость характеристик опытных образцов от температуры

Таблица 3.3

$P = 3.0 \text{ М Па}$, $v/V = 0.35 \text{ с}^{-1}$ $V_{\text{КАТ}} = 633 \text{ см}^3$, $t=1000 \text{ ч}$, $[\text{Pd}] = 0.1 \%$

T, °C	№ 9					№ 12					№ 13					№ 15				
	ацет- н	H ₂	S	KH ₂	Кац	ацет- н	H ₂	S	KH ₂	Кац	ацет- н	H ₂	S	KH ₂	Кац	ацет- н	H ₂	S	KH ₂	Кац
50	3000	0.90	0	0	0	3000	0.90	0	0	0	3000	0.90	0	0	0	3000	0.90	0	0	0
55	200	0.60	93.3	33.3	93.3	250	0.58	85.9	35.5	91.7	240	0.60	92.0	33.3	92.0	220	0.59	89.7	34.4	92.7
60	90	0.56	85.6	37.8	97.0	100	0.52	76.3	42.2	96.7	100	0.53	78.4	41.1	96.7	85	0.55	83.3	38.9	97.2
65	1	0.46	68.2	48.9	100	1	0.49	73.2	45.5	100	1	0.42	62.5	53.3	100	1	0.43	63.8	52.2	100
70	1	0.41	61.2	54.4	100	1"	0.45	66.7	50.0	100	1	0.40	60.0	55.5	100	1	0.40	60.0	55.5	100

** - снижение селективности после 480 ч испытаний; содержание ацетилена приведено в ppm, водорода - в %.



Рис. 3.6. Зависимость конверсии ацетилена от продолжительности испытаний

1 - «этаноламинный» образец № 8 на носителе А, 2 - «хлоридный» образец № 28 на Б, 3 - «хлоридный» образец № 29 на носителе А, 4 - «хлоридный» образец № 30 на носителе В, 5 - промышленный катализатор G-58I.

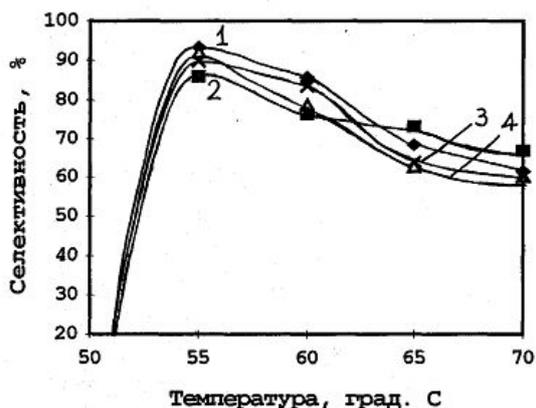


Рис. 3.7. Зависимость селективности от температуры

1 - опытный образец № 9 (0.1 % Pd), 2 - опытный «осерненный» образец № 12 (0.1 % Pt), обработанный раствором формиата натрия, 3 - отмытый опытный

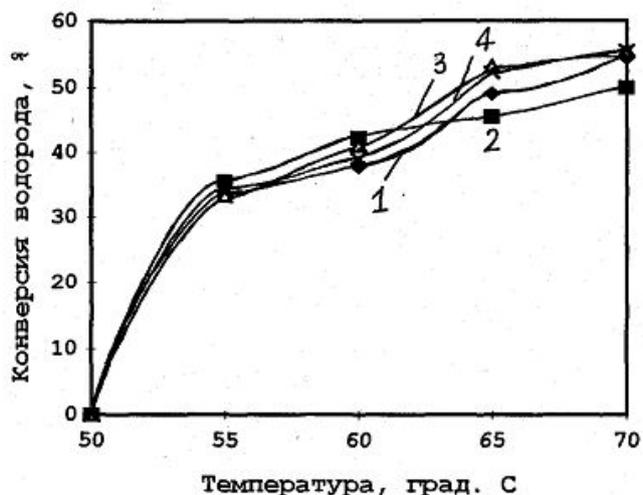


Рис. 3.8. Зависимость конверсии водорода от температуры

1 - опытный образец № 9 (0.1 % Pd), 2 - опытный «осерненный» образец № 12 (0.1 % Pd), обработанный раствором формиата натрия, 3 - отмытый опытный «осерненный» образец № 13 (0.1 % Pd), 4 - опытный «осерненный» образец № 15 (0.1 % Pd), обработанный моноэтаноламином.

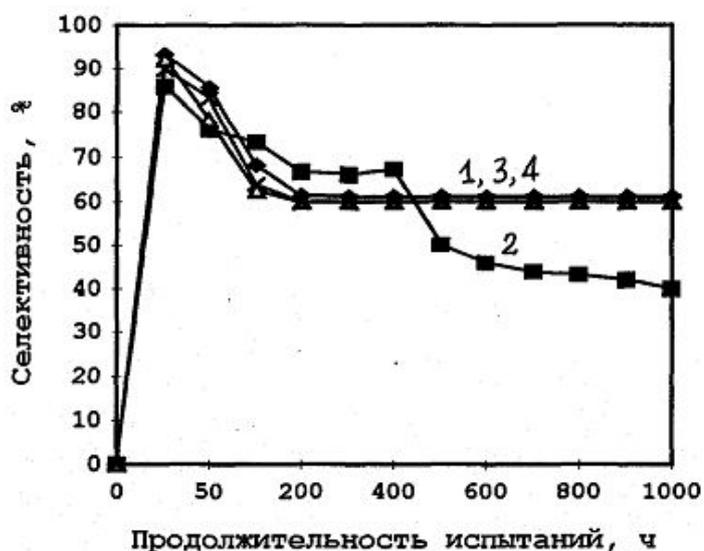


Рис. 3.9. Зависимость селективности от продолжительности испытаний

1 - опытный образец № 9, 2 - опытный «осерненный» образец № 12, обработанный раствором формиата натрия, 3 - отмытый опытный «осерненный» образец № 13, 4 - опытный «осерненный» образец № 15, обработанный моноэтаноламином.

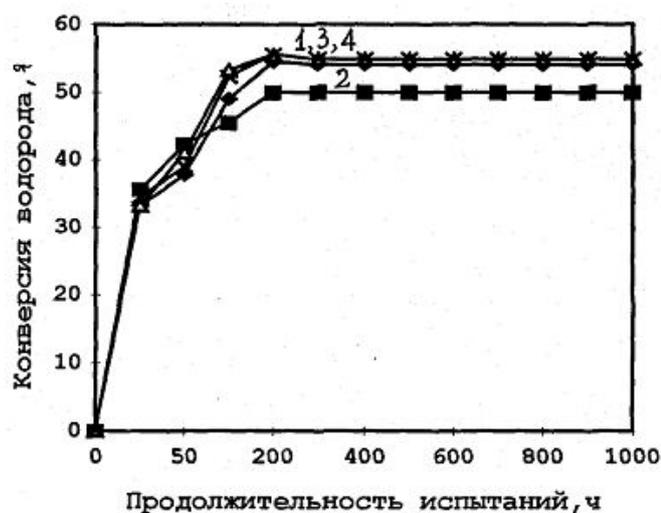


Рис. 3.10. Зависимость конверсии водорода от продолжительности испытаний

1 - опытный образец № 9, 2 - опытный «осерненный» образец № 12, обработанный раствором формиата натрия, 3 - отмытый опытный «осерненный» образец № 13, 4 - опытный «осерненный» образец № 15, обработанный моноэтаноламином.

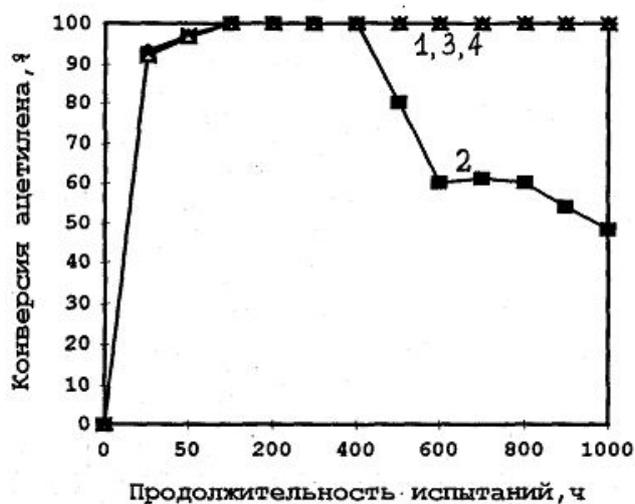


Рис. 3.11. Зависимость конверсии ацетилена от продолжительности испытаний

1 - опытный образец № 9, 2 - опытный «осерненный» образец № 12, обработанный раствором формиата натрия, 3 - отмытый опытный «осерненный» образец № 13, 4 - опытный «осерненный» образец № 15, обработанный моноэтаноламином.

Высокие по сравнению с другими опытными образцами свойства № 8 объясняются применением этаноламинного способа при его приготовлении. Этанол амины (моноэтанол амин, триэтанол амин), взаимодействуя с хлоридом палладия при температуре 70 °С, образуют неустойчивый этаноламинный комплекс, который разлагается при температуре до 150 °С. При пропитывании носителя раствором этаноламинного комплекса палладия и дальнейшей ступенчатой сушки с 70 до 150 °С через 10 °С получается катализатор с равномерным распределением металлического палладия по внутренней поверхности. В результате разложения комплекса происходят восстановление металлического палладия, нейтрализация хлоридионов аминами и этаноламинами и частичное осмоление этаноламинов, которое можно избежать, если процесс восстановления проводить в среде азота. Хлориды аминов удаляются промывкой готового катализатора глубоко обессоленной водой.

О влиянии добавок в состав катализатора гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции можно судить по данным, представленным в таблице 3.3 и Рис. 3.7 - 3.11. Из результатов испытаний опытных образцов с содержанием 0.1 % палладия (№№ 9, 12, 13, 15) видно, что наиболее оптимальным является № 9, в состав которого не вводили никаких добавок. Для этого образца характерны высокие селективность и конверсия водорода.

Примерно аналогичные результаты были получены для образца № 12, однако после 480 ч испытаний наблюдалось резкое снижение селективности и активности, что объясняется присутствием серы в катализаторе. Сульфид натрия вводили в состав катализатора с целью снизить чувствительность катализатора к примесям органических соединений серы в газовом потоке. Однако в результате получили ухудшение каталитических свойств в целом. Сульфид натрия, взаимодействуя с этаноламинным комплексом палладия, невосстановленным палладием, вероятно, способствует образованию каталитически неактивных форм центров палладия на внутренней поверхности. С вводом стадий промежуточных и окончательных промывок

готового катализатора удалось незначительно ослабить влияние серы на активность катализатора. Что касательно добавок щелочных и щелочноземельных элементов найдено, они существенного влияния на каталитические свойства палладия не оказывают (таблицы 2.1 и 3.1).

При сравнении опытного образца № 8 и промышленного катализатора G-58I отмечено, что селективность гидрирования ацетилена в ЭЭФ на промышленном катализаторе ниже, чем на опытном образце, расхождения же в значениях конверсии водорода на № 8 и G-58I незначительны. На Рис. 3.12 показана зависимость максимальной объемной скорости ЭЭФ через слой катализатора, при которой происходит очистка от примеси ацетилена, от температуры процесса. Как видно из Рис. 3. 12, при температуре процесса до 65 °С активность опытного образца № 8 выше, чем у G-58I, а ростом температуры границы очистки ЭЭФ от ацетилена на № 8 и G-58I сближаются, и при 70 °С и выше образец №8 и G-58I проявляют одинаковую активность.

Из данных, представленных на Рис. 3.13, следует, что с ростом содержания палладия в образцах от 0.03 до 0.3 масс. % селективность процесса гидрирования ацетилена на опытных образцах снижается, в интервале от 0.3 до 0.5 % палладия селективность образцов приближается к экстремальному значению при температуре 65 °С и далее не зависит от содержания палладия. Связано это, на наш взгляд, с увеличением роли побочной реакции гидрирования этилена. На основании приведенных результатов испытаний мы приняли, что оптимальным содержанием палладия в катализаторе гидрирования алкинов приняли 0.2 - 0.3 масс. %. Селективность G-58I (с содержанием 1 % Pd) оказалась ниже (56.61 % против 58.82 % для опытного образца № 31, также содержащего 0.5 масс. %). Это свидетельствует о большей избирательности опытных образцов, приготовленных по этаноламинному способу.

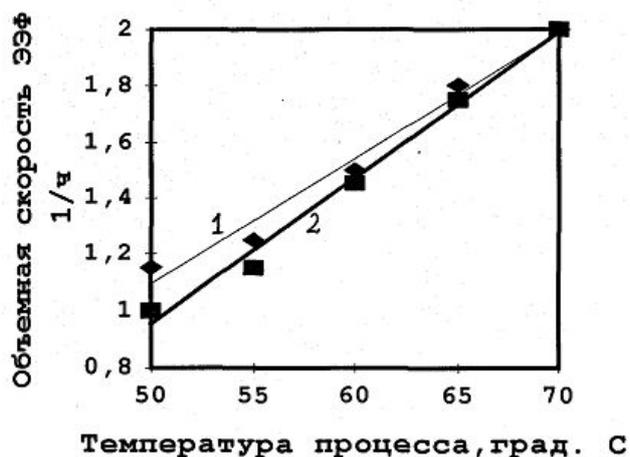


Рис. 3.12. Границы очистки ЭЭФ от примеси ацетилена

1 - «этаноламинный» образец № 8 (0.2 %Pd), 2 - промышленный катализатор G-58I.

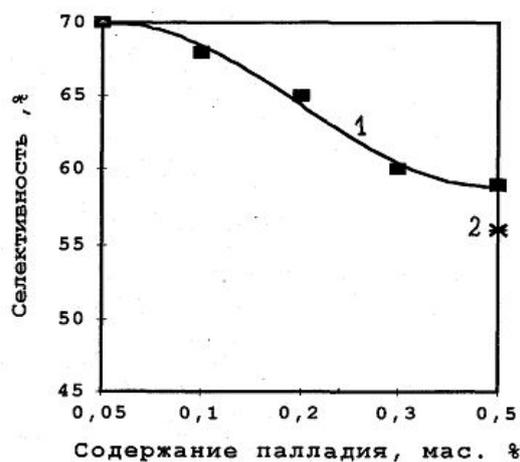


Рис. 3.13. Зависимость селективности катализатора от содержания палладия при 65 °С

1 - селективность опытных «этаноламинных» образцов, 2 - селективность промышленного катализатора G-58I.

Таким образом, из общего числа приготовленных и испытанных опытных образцов катализаторов гидрирования ацетилена в ЭЭФ по результатам сравнительных исследований определен наиболее оптимальный по активности, селективности и стабильности работы - образец № 8 с содержанием 0.2 % палладия, на свежем кольцевом корундовом носителе, приготовленный этаноламинным способом.

На основании результатов сравнительных испытаний можно сделать следующие выводы:

- наиболее селективными и активными проявляют себя опытные образцы, приготовленные по этаноламинному методу;
- лучшим из использованных марок корундового носителя оказался свежий кольцевой с удельной поверхностью до $3 \text{ м}^2/\text{г}$ и насыпной плотностью $790 \text{ кг}/\text{м}^3$;
- оптимальное содержание металлического палладия в опытных образцах катализатора 0.2 - 0.3 масс. %;
- добавки соединений щелочных и щелочноземельных металлов (Na, Ca, Cs) заметного влияния на свойства образцов не оказали. Внесение в состав катализатора сульфида серы снизило каталитическую активность опытных образцов.

3.2 Кинетические закономерности процессов гидрирования ацетилена и этилена

На втором этапе исследований в продолжение сравнительных испытаний опытных образцов, лучших по активности и селективности, отличающихся по типу носителя, содержания палладия и степени отравления сульфидом натрия, и промышленного катализатора G-58I на пилотной установке были проведены кинетические исследования процесса гидрирования ацетилена и этилена на лабораторной установке.

Обзору новых данных исследований кинетики процесса гидрирования непредельных углеводородов на палладиевых катализаторах посвящены [58 - 63]. Согласно этим данным, гидрирование ацетилена на палладиевом катализаторе протекает по адсорбционному механизму Ленгмюра - Хиншельвуда. Водород, присутствуя на свежей поверхности палладия, преимущественно, в атомарном виде, вступает в реакцию с адсорбированным ацетиленом.

Для проведения кинетических исследований ряда газофазных каталитических гетерогенных реакций известны так называемые безградиентные, статические, проточные методы [64 - 66]. Статические и проточные методы являются интегральными, безградиентные - дифференциальными.

Кинетику процесса очистки ЭЭФ от ацетилена изучали на проточных интегральных (лабораторном и пилотном) реакторах, исходя из этого, кинетические уравнения реакций гидрирования ацетилена и этилена могут быть представлены в интегральном виде [66].

Интегрирование кинетических уравнений для реакций при постоянном давлении (проточный метод) требует учета изменения объема реакционной системы, и в уравнение должны входить величины, связанные с объемом компонентов реакции [66- 69].

Однако содержания ацетилена и водорода в этан-этиленовой фракции малы (0.3 об. % и 0.9 об. %, соответственно), а этилена, наоборот, велико (около 55 об. %), следовательно, в ходе реакции объем системы уменьшается незначительно, и им можно пренебречь. Интегрирование кинетических уравнений в этом случае аналогично интегрированию кинетических уравнений для реакций протекающих при постоянном объеме, т. е. статическим системам [66, 67].

Из-за отсутствия торможения скорости реакции гидрогенизации ацетилена образующимся этиленом (согласно литературным данным, адсорбционная способность ацетилена значительно выше, чем этилена, вследствие чего, ацетилен вытесняет этилен с поверхности палладия) и отсутствия градиента температур по слою катализатора, результаты, полученные на безградиентных установках практически аналогичны результатам, полученным на интегральных, проточных установках [66].

Так как этилен в исходном газовом потоке находится в большом избытке, и реакция гидрирования не зависела от парциального давления этилена, порядок реакции по нему приняли равным нулю.

Согласно данным [70, 71], d - элементы платиновой группы при поглощении водорода не образуют гидридов, но водород в них может находиться в виде твердого раствора, существенно изменяя параметры кристаллической решетки при насыщении. Так, у палладия, поглотившего 936 объемов водорода на 1 объем металла, снижается плотность с 12030 до 11790 кг/м³ [70]. На основании этого, мы предположили избыток водорода в приповерхностном слое металлической подложки, и убыль водорода в ходе реакции восполняется из объема металла. Водород, адсорбируясь на поверхности металлической подложки, в дальнейшем, либо расходуется на реакции гидрирования, либо растворяется в палладии. В этом случае возможен следующий механизм: ацетилен адсорбируется на поверхности палладия и вступает в реакцию с водородом, растворенным в палладии и находящимся в избытке в приповерхностном слое, постоянно восполняющем долю израсходованного водорода, т. е. скорость реакции не зависит от парциального давления водорода в потоке. Такому механизму реакции гидрирования ацетилена наиболее соответствует нулевой порядок по водороду и первый порядок по ацетилену.

Вероятен также другой механизм, при котором адсорбированный ацетилен (для него характерна высокая адсорбционная способность) реагирует с водородом, адсорбирующимся на поверхности из газового потока, скорость реакции зависит от парциальных давлений ацетилена и водорода в газовом потоке. Следовательно, можно принять порядки реакции гидрирования ацетилена по водороду и ацетилену равными единице.

Таким образом, вероятны два варианта кинетического уравнения реакции гидрогенизации ацетилена, из которых необходимо было выбрать наиболее точно описывающее полученные результаты.

1) Порядок реакции (I) по водороду приняли равным 0, а по ацетилену - 1. Согласно закону действующих масс скорость реакции описывается уравнением:

$$r_1 = k_1 * p_{C_2H_2} \quad (3.4),$$

где k_1 - константа скорости, $P_{C_2H_2}$ - парциальное давление ацетилена в газовом потоке, МПа, рассчитывается, исходя из известных общего давления газовой смеси и объемной или мольной доли компонента.

Скорость каталитической реакции также можно выразить следующим образом

$$r_1 = - dp_{C_2H_2} / (s \cdot \rho \cdot R \cdot T \cdot d\tau) \quad (3.5),$$

где s - удельная поверхность катализатора, m^2/g , ρ - плотность катализатора, g/cm^3 , R - универсальная газовая постоянная, T - температура процесса.

При отсутствии данных о величине поверхности катализатора можно использовать выражение [66]:

$$r_v = - dp_{C_2H_2} / R \cdot T \cdot d\tau \quad (3.6),$$

отнесенное к объему загружаемого катализатора.

Из уравнений (3.4) и (3.5) с учетом (3.6) получили

$$k_1 \cdot p_{C_2H_2} = - dp_{C_2H_2} / (R \cdot T \cdot d\tau) \quad (3.7)$$

$$k_1 \cdot d\tau = - dp_{C_2H_2} / (-R \cdot T \cdot p_{C_2H_2}) \quad (3.8)$$

После интегрирования уравнение (3.8) приобретает вид:

$$k_1 \cdot \tau = \ln (p_0_{C_2H_2} / p_{C_2H_2}) / (R \cdot T) \quad (3.9),$$

где τ - время контакта, которое можно выразить как

$$\tau = V_{кат} / v_r \quad (3.10),$$

где $V_{кат}$ - объем загружаемого катализатора, m^3 , v_r - расход газового потока, пропущенного через реактор, m^3/c . Константу скорости реакции гидрирования ацетилена из (3.9) представили как

$$k_1 = \ln (p_0_{C_2H_2} / p_{C_2H_2}) / (\tau \cdot R \cdot T) \quad (3.11)$$

2) Для второго варианта, согласно методике расчета кинетических параметров гетерогенных каталитических реакций при постоянном объеме, когда порядки реакции по водороду и ацетилену приняли равными 1, получили следующие выражения:

$$p_{H_2} = a * p_{C_2H_2} \quad (3.12),$$

где a - соотношение парциальных давлений водорода и ацетилена в исходном газе

$$r_1 = k_1 * p_{C_2H_2} * p_{H_2} \quad (3.13)$$

$$r_1 = - dp_{C_2H_2} / (R * T * d\tau) \quad (3.14)$$

$$k_1 * d\tau = - dp_{C_2H_2} / (a * p_{C_2H_2}^2 * R * T) \quad (3.15)$$

После интегрирования уравнение (3.15) приняло следующий вид:

$$k_1 = \{ [1/p_{C_2H_2}] - [1/p_0 C_2H_2] \} / (a * \tau * R * T) \quad (3.16)$$

Для выбора уравнения, наиболее точно описывающего данные экспериментов (таблица 3.3), по правилам интерпретации результатов кинетических опытов [66, 67], сопоставляли значения констант скоростей реакции (I) при разных объемных скоростях движения газового потока, рассчитанные по (3.11) и (3.16) (таблица 3.4).

Зависимость значений констант скоростей от объемной скорости Таблица 3.4

$T = 65^0 \text{ C}$, $P = 3 \text{ МПа}$, $p_0 C_2H_2 = 9000 \text{ Па}$

$v/V, \text{ c}^{-1}$	$p_0 C_2H_2$	k_1 по (3.11), моль / (м ² *кг)	k_1 по (3.16), моль / (м ² *кг ²)
0.3472	3	$9.896 * 10^{-4}$	13.7301
0.5208	$4.32 * 10$	$9.899 * 10^{-4}$	1.4238
0.6944	$1.68 * 10$	$9.841 * 10^{-4}$	0.4814
0.8680	$3.6 * 10^2$	$9.947 * 10^{-4}$	0.2747
1.0417	$6.3 * 10^2$	$9.861 * 10^{-4}$	0.1825

Как видно из таблицы 3.4, значения константы скорости реакции (I), рассчитанные по уравнению (3.16) снижаются по какому-то закону в то время, как полученные по (3.11) колеблются вокруг некой средней величины, и отклонения составляют менее 20 %. Таким образом, в качестве кинетического уравнения, которое наиболее точно описывает течение процесса гидрирование ацетилена, было уравнение (3.11).

Для реакции гидрирования этилена на никелевых и палладиевых катализаторах, согласно [66, 67], выражение для скорости реакции имеет вид:

$$r_{II} = k_{II} * p_{H_2}, \quad (3.17),$$

т. е. порядок реакции по водороду - первый, а по этилену - нулевой. Константа скорости реакции (II) рассчитывается аналогично константе скорости реакции (I):

$$k_{II} = \ln(p_{0H_2} / p_{H_2}) / (\tau * R * T) \quad (3.18)$$

Это выражение справедливо и в нашем случае, так как этилен в исходном потоке находится в большом избытке (около 55 %) и обладает низкой адсорбционной способностью, т. е. на поверхности палладия, преимущественно, присутствует водород.

Зависимость значений константы скорости от объемной скорости Таблица 3.5

$T = 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 3 \text{ МПа}$, $\rho_0 \text{ C}_2\text{H}_2 = 27000 \text{ Па}$

$v/V, \text{ c}^{-1}$	$P_{H_2}, \text{ Па}$	$K_{II}, \text{ моль}/(\text{м}^2 * \text{кг})$
0.3472	13200	$8.84 * 10^{-5}$
0.5208	16800	$8.79 * 10^{-5}$
0.6944	18600	$9.20 * 10^{-5}$
0.8680	20100	$9.11 * 10^{-5}$
1.0417	21000	$9.31 * 10^{-5}$

Как видно из таблицы 3.5, отклонение значений константы скорости реакции не превышает 20 %, следовательно, уравнения (3.17) и (3.18) подходят для обработки результатов экспериментов.

Таким образом, реакция гидрирования ацетилена имеет первый порядок по ацетилену, нулевой - по водороду, которой соответствует интегральное кинетическое уравнение (3.11), для реакции гидрогенизации этилена характерны первый порядок по водороду и кинетическое уравнение (3.18).

Данные кинетических исследований процесса гидрирования ацетилена и этилена на опытных образцах №№ 8, 28, 29, 30 (на разных типах корундового носителя), №№ 9, 12, 13, 15 (с различным содержанием сульфида натрия) и промышленного катализатора G-58I, полученные на проточном лабораторном реакторе, представлены в таблицах 3.6 - 3.9.

Константы скоростей реакций в таблицах 3.6 - 3.9 представлены в размерности [моль]/[м²*кг], значения скоростей реакций - в моль/[м³*с].

Зависимость константы скорости реакции (I) от температуры процесса

Образцы №№8, 28, 29, 30, G58I; P=3 МПа, v/V = 0.35 с⁻¹ Таблица 3.6

T, °C	№8		№28		№29		№30		G-58I	
	K ₁ *10 ⁴	r ₁								
55	3.579	3.221	3.165	2.848	3.165	2.848	3.215	2.893	2.942	2.648
60	4.999	4.499	4.485	4.036	4.636	4.172	4.485	4.036	4.021	3.619
65	9.888	8.899	9.124	8.212	9.200	8.280	8.755	7.879	7.988	7.189

Из таблицы 3.6 видно, что в интервале температур 55 - 60 °С скорость реакции гидрирования ацетилена на опытных образцах выше, чем на промышленном катализаторе G-58I, и наибольшая скорость реакции характерна для № 8, приготовленного этаноламинным способом.

Сравнивая контрольные образцы №№ 28-30, отметим, что ацетилен гидрируется на образце на шариковом носителе (№ 30) несколько медленнее, чем на образцах на кольцевом носителе (№№ 28, 29). Этот факт можно объяснить значительно меньшей удельной поверхностью корундового шарикового носителя - 0.1 м²/г против 3 м²/г (для образца №29) и 100 м²/г (для № 28). Величина удельной поверхности носителя, пористость определяют величину металлической поверхности, характер распределения и размер активных центров палладия на поверхности носителя.

Как отмечено в [44], селективность катализатора прямо связана с величиной частиц палладия на поверхности в порах носителя. Низкая селективность по этилену, наблюдаемая на катализаторе с низкой дисперсностью, обусловлена параллельным протеканием реакции гидрирования этилена. Образование адсорбционных комплексов на крупных частицах палладия препятствует сильному связыванию ацетилена,

способствуя тем самым одновременной адсорбции и реакции гидрогенизации этилена. Повышение селективности по этилену требует увеличения дисперсности металлического палладия и парциального давления водорода.

Исходя из этого, мы предположили, что на поверхности шарикового носителя палладия по причине малой поверхности и пористости идет образование крупных кристаллитов, способствуя снижению селективности гидрирования ацетиленов по этилену.

В таблице 3.7 приведены значения скорости реакции гидрогенизации этилена для опытных образцов №№ 8, 28 - 30 и G58I. Стоит отметить, скорость реакции гидрогенизации этилена на опытных образцах примерно одинакова и она на 15 - 20 % меньше скорости гидрирования этилена на G58I, что также является доказательством большей селективности опытных образцов по сравнению с промышленным катализатором. Различия в величинах скорости гидрирования этилена на опытных образцах незначительны в пределах ошибки эксперимента.

В таблицах 3.8 и 3.9 представлены константы скоростей и скорости реакций гидрирования ацетиленов и этиленов для опытных образцов с содержанием палладия 0.1 %, приготовленных этаноламинным способом.

Образцы №№ 12, 13, 15 (таблица 2.1) обработаны водными растворами сульфида натрия с концентрациями 0.05 % (№№ 12, 13) и 0.02 % (№ 15). Помимо сульфида натрия на стадии приготовления образец № 12 пропитывали раствором формиата натрия. Как предполагалось, он должен был способствовать восстановлению палладия. Образец № 13 после пропитки носителя раствором моноэтаноламинного комплекса палладия и обработки восстановленного катализатора раствором сульфида натрия промывали несколько часов водой. В пропиточный раствор этаноламинного комплекса палладия для получения образца №15 вводили избыток моноэтанолamina.

Зависимость константы скорости реакции (II) от температуры процесса

Образцы №№8, 28, 29, 30, G58I; P=3 МПа, $v/V = 0.35 \text{ c}^{-1}$ Таблица 3.7

T, °C	№8		№28		№29		№30		G58I	
	$k_{II} \cdot 10^5$	r_{II}								
50	2.525	0.681	2.814	0.760	3.065	0.827	2.814	0.760	3.241	0.875
55	5.163	1.394	5.439	1.468	5.627	1.519	5.439	1.468	6.196	1.673
60	6.356	1.716	6.507	1.757	6.431	1.736	6.544	1.767	8.809	2.184
65	8.793	2.374	8.893	2.401	8.891	2.401	8.918	2.408	10.552	2.849
70	9.911	2.676	10.024	2.706	10.061	2.716	10.024	2.706	11.893	3.241

Из таблицы 3.8 видно, что для опытных моноэтаноламинных образцов №№ 9, 13, 15 характерны одинаковые значения скорости гидрирования ацетилена, скорость реакции на образце № 12 ниже, примерно, на 15 %. Наблюдаемое снижение активности в гидрировании ацетилена образца № 12 объясняется влиянием сульфида натрия и формиата натрия и их присутствием на каталитической поверхности.

При восстановлении до металлической поверхности, вероятно, происходит отравление части активных центров серой, образующейся при разложении сульфида натрия, и образование неактивных центров, вследствие, разложения формиата натрия до диоксида и монооксида углерода, адсорбирующихся на активной поверхности и являющихся ингибиторами процесса гидрирования непредельных углеводородов. Возможно также образование поверхностных углеродистых отложений в результате разложения этаноламина. При продолжительной промывке водой в процессе приготовления образца адсорбированные соединения, снижающие каталитическую активность, вероятно, удаляются с поверхности.

Зависимость константы скорости реакции (I) от температуры процесса

Образцы №№ 9, 12, 13, 15; P=3 МПа, $v/V = 0.35 \text{ c}^{-1}$ Таблица 3.8

T, °C	№9		№ 12		№ 13		№ 15	
	$k_{II} \cdot 10^4$	r_{II}	$k_{II} \cdot 10^4$	r_{II}	$k_{II} \cdot 10^4$	r_{II}	$k_{II} \cdot 10^6$	r_{II}
55	3.442	3.097	2.943	2.649	3.216	2.894	3.329	2.996
60	4.836	4.353	4.090	3.681	4.685	4.217	4.685	4.217

65	8.943	8.049	7.795	7.178	8.931	8.038	8.994	8.095
----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

В случае образца № 15, предполагаем, что происходит взаимодействие моноэтаноламина, взятого в избытке, с сульфидом натрия, препятствующее дезактивации каталитической поверхности, ответственной за гидрогенизацию ацетилена.

Скорости реакции гидрогенизации этилена на опытных образцах №№ 9, 12, 13, 15 (таблица 3.9) практически равны, что свидетельствует о нечувствительности реакции к примесям соединений серы в катализаторе. Отсутствует эффект ингибирования процесса углеродистыми отложениями, монооксидом и диоксидом углерода.

Из таблиц 3.7 и 3.9 следует, что процесс гидрирования этилена протекает с одинаковыми значениями скорости реакции, практически, на всех опытных образцах №№ 8, 28 - 30 (0.2 % палладия), 9, 12, 13, 15 (0.1 % палладия), которые ниже скорости реакции, протекающей на G-58I, примерно, на 20 %. Однако образцы №№ 12 и 30 отличаются своей пониженной активностью, а после 480 и 700 ч испытаний на пилотной установке она резко падает, что связано со свойствами носителя (удельная поверхность и пористость) и ингибированием реакции гидрирования соединениями серы, оксидами углерода.

Зависимость константы скорости реакции (II) от температуры процесса

Образцы №№ 9, 12, 13, 15; P=3 МПа, v/V = 0.35 с⁻¹ Таблица 3.9

T, °C	№9		№ 12		№ 13		№ 15	
	$k_{II} \cdot 10^5$	r_{II}						
55	5.153	1.394	5.250	1.418	5.200	1.404	5.277	1.424
60	6.130	1.655	6.381	1.723	6.306	1.703	6.268	1.692
65	8.378	2.262	8.554	2.310	8.378	2.262	8.491	2.292
70	9.571	2.584	9.408	2.540	9.873	2.666	9.710	2.622

Определенные графически из наклона прямой Аррениуса в координатах $\lg k - 1/T$ (см. Рис. 3. 14 и Приложение 1) значения кажущихся энергий активации реакций гидрирования ацетилен и этилена на опытных образцах и G-58I ($E_{aI} = 98-110$ кДж/моль и $E_{aII} = 40-44$ кДж/моль) согласуются с литературными данными: 100-128 кДж/моль для гидрирования ацетилен [9, 10, 72, 73] и 42-48 кДж/моль для гидрирования этилена [9, 10, 74], рассчитанными из предположения адсорбционного механизма Ленгмюра - Хиншельвуда.

Однако в литературе встречаются полученные расчетными методами величины кажущихся энергий активации гидрирования ацетилен и этилена; в [73] приведены расчетные значения E_a : для взаимодействия молекулы ацетилен с адсорбированными атомами водорода значение E_a было определено равной 128 кДж/моль, что согласуется с нашими результатами, а для взаимодействия молекул водорода и ацетилен - 552 кДж/моль. Согласно данным [75], E_a гидрогенизации ацетилен равна 43.57 кДж/моль, а гидрогенизации этилена - 50.3 кДж/моль. Величины кажущейся энергии активации реакции гидрирования ацетилен для опытных образцов №№ 12, 13, 15, т. е. обработанных раствором сульфида натрия, несколько выше, чем для необработанных №№ 8, 9, 28 - 30 (106 - 110 кДж/моль против 98 - 102 кДж/моль). Заметного влияния добавки сульфида натрия на значение энергии активации реакции гидрогенизации этилена нами не обнаружено, так для №№ 8, 9, 13, 15, 28 и G-58I E_a колеблется в интервале 41 - 42.5 кДж/моль, для № 12 равна 40 кДж/моль, для №№ 29 и 30 - 44 кДж/моль. Значение предэкспоненциального множителя k_0 , определенное графически из наклона прямой Аррениуса в координатах $\lg k - 1/T$ для моноэтаноламинного образца № 8 (0.2 % Pd), равно $2.0 \cdot 10^{13}$ моль/(м²*кг), для хлоридных образцов k_0 составил $1.7 \cdot 10^{13}$ моль/(м²*кг), для промышленного катализатора G-58I - $1.6 \cdot 10^{13}$ моль/(м²*кг). В интервале температур процесса гидрирования 55 - 75 °С нами не установлено никаких отклонений аррениусовских зависимостей, прямая зависимости $\lg k - 1/T$ в

интервале исследованных температур не имеет отклонений и изломов. При повышении температуры процесса гидрирования ацетилена до 90 - 95 °С в [76] было отмечено появление резких изломов на аррениусовских зависимостях, что, предположительно, связано с различием в способе упаковки адсорбированных молекул ацетилена на поверхности палладия.

В Приложении 1 приведены температурные зависимости констант скоростей реакций гидрирования ацетилена и этилена для опытных образцов №№ 9, 12, 13, 15, 28 - 30 и промышленного катализатора G-58I. Исходя из литературных данных по адсорбции ацетилена и этилена ($a_{C_2H_2}/a_{C_2H_4} = 2000$, где $a_{C_2H_2}$ и $a_{C_2H_4}$ - коэффициенты адсорбции ацетилена и этилена [9]), мы определили, что $a_{C_2H_2} \cdot C_{C_2H_4} = 0.003 \ll 1$, $a_{C_2H_2} \cdot C_{C_2H_4} = 0.45 \cdot 10^{-5} \ll 1$ [9, 10], то есть реакция гидрирования ацетилена на поверхности катализатора протекает в области малых заполнений (области Генри). На основании этого и кинетического уравнения гидрирования ацетилена (3. 11), имеющего первый порядок, мы предположили, что процесс протекает в кинетической области. В пользу нашего предположения говорит и совпадение полученных при 50-70 °С значений кажущейся энергии активации реакции гидрогенизации ацетилена с приведенными в литературе [9,10,72,73].

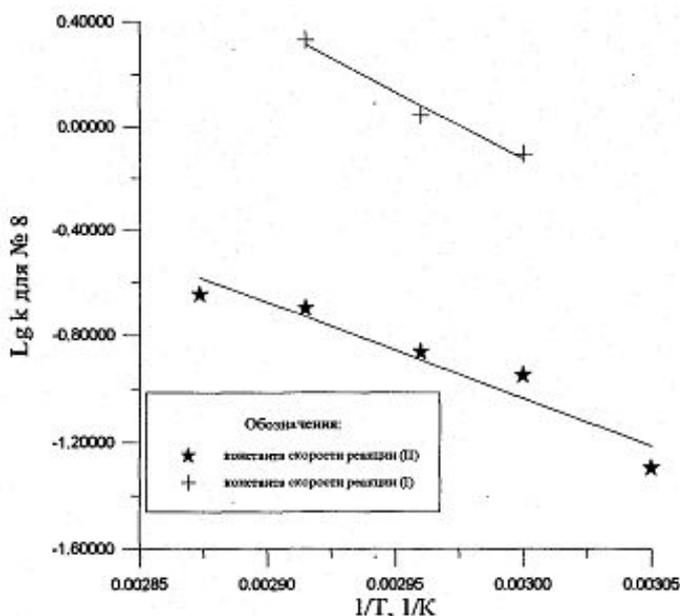


Рис. 3.14. Зависимость константы скорости от температуры процесса для образца № 8

* - константа скорости реакции гидрирования этилена, + - константа скорости реакции гидрирования ацетилена.

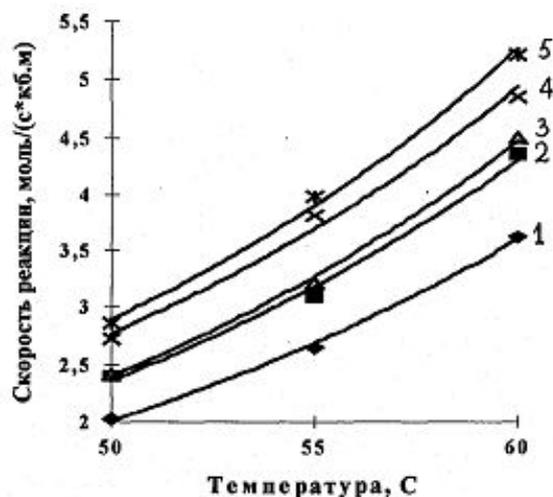


Рис. 3.15. Зависимость скорости реакции гидрирования ацетилена от температуры

1- промышленный катализатор G-58I (1 % Pd), 2 - образец № 9 (0.1 % Pd), 3 - № 8 (0.2 % Pd), 4 - № 10 (0.3 % Pd), 5 - № 31 (0.5 % Pd).

На Рис. 3. 15 представлена зависимость скорости реакции гидрирования ацетилена на опытных «этаноламинных» образцах с различным содержанием палладия от температуры. Из Рис. 3.15 видно, что на опытных образцах скорость гидрирования ацетилена выше, чем на промышленном катализаторе G-58I. Так, на опытном образце № 31, содержащем 0.5 % палладия, скорость гидрирования ацетилена выше скорости гидрирования ацетилена на G-58I примерно в полтора раза.

По результатам сравнительных испытаний и исследований кинетики реакций гидрогенизации ацетилена и этилена на различных опытных образцах катализатора мы приняли «этаноламинный» образец на кольцевом корундовом носителе марки А (№8) за прототипоснову нового промышленного катализатора. После выбора марки носителя и способа приготовления катализатора необходимо было определить оптимальное содержание палладия в катализаторе. На основе образца - прототипа (№ 8) были приготовлены «этаноламинные» образцы с содержанием палладия от 0.03 до 0.5 масс. % на кольцевом корундовом носителе марки А. Готовили

их следующим образом: шесть порций кольцевого корундового носителя марки А пропитывали водным раствором этаноламинного комплекса палладия таким образом, чтобы порция № 1 содержала 0.03 масс. % палладия, порция № 2 - 0.05 %, порция № 3 - 0.1 %, порция № 4 - 0.2 %, порция № 5 - 0.3 % и порция № 6 - 0.5 % палладия.

На Рис. 3.16 представлена зависимость скорости реакций гидрирования ацетилена на опытном «этаноламинном» образце от содержания палладия в опытном образце катализаторе при 60 °С. Из Рис. 3.16 видно, что скорость реакции гидрогенизации ацетилена возрастает с увеличением массового содержания палладия в опытных образцах с 0.05 до 0.5 масс. %. Особенно это характерно для интервала содержания палладия от 0.03 до 0.1 %, затем кривая роста принимает более пологий характер.

На опытных образцах с содержанием палладия 0.1 - 0.5 % скорость гидрирования ацетилена выше, чем на промышленном катализаторе G-58I.

Более высокая активность опытных образцов в гидрировании ацетилена, на наш взгляд, объясняется, во-первых, влиянием моноэтаноламина на дисперсность и распределение частиц палладия в порах корундового носителя, во-вторых, природой самого носителя: опытные образцы были приготовлены на основе корундового носителя, не имеющего на внутренней поверхности кислотных центров, в отличие от носителя из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, используемого в производстве G-58I.

Для уменьшения активности кислотных центров и увеличения селективности G-58I, а также для снижения его чувствительности к соединениям серы, присутствующим в газовом потоке, катализатор обрабатывают сероводородом, что является, по нашему мнению, третьей причиной меньшей скорости гидрирования ацетилена по сравнению с опытными образцами (№№ 8, 9, 10, 31). В результате обработки катализатора G-58I сероводородом происходит отравление части активных центров, ответственных за гидрогенизацию этилена и ацетилена, общая

активность катализатора снижается. При длительной эксплуатации, согласно литературным данным [39, 40, 45, 46], число активных центров гидрирования ацетилена падает за счет их блокирования продуктами олигомеризации этилена и ацетилена.

На Рис. 3.17 представлены зависимости скорости реакции гидрогенизации этилена от содержания палладия в катализаторе при температуре процесса 60 °С. Из Рис. 3.17 видно, что скорость гидрирования этилена на опытных образцах с различным содержанием палладия, приготовленных этаноламинным способом, заметно ниже, чем на промышленном катализаторе G-58I.

Скорость реакции гидрогенизации этилена растет с увеличением содержания палладия в катализаторе. Как и в случае гидрирования ацетилена, наблюдается подъем скорости реакции гидрирования этилена при увеличении содержания палладия с 0.03 до 0.1 масс. %. Участок кривой зависимости при содержании палладия в интервале 0.2 - 0.5 масс. % имеет пологий характер.

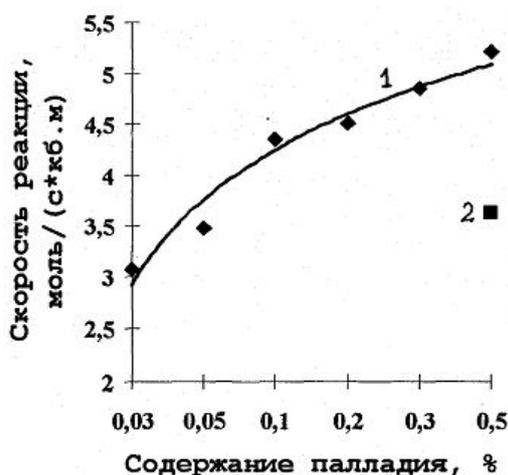


Рис. 3.16. Зависимость скорости гидрирования ацетилена от содержания палладия

1 - опытный образец, 2 - промышленный катализатор G-58I.

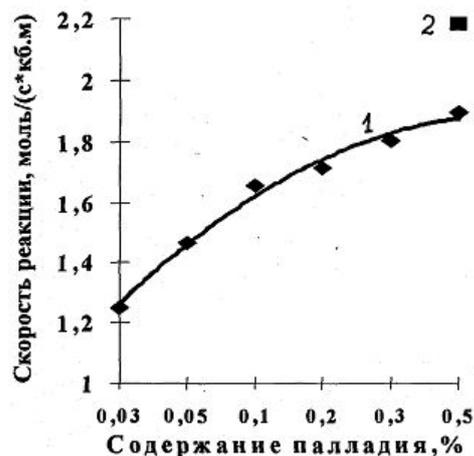


Рис. 3. 17. Зависимость скорости реакции гидрирования этилена от содержания палладия

1 - опытный образец, 2 - G-58I

Хотелось бы отметить, что при одинаковом значении содержания палладия в опытном образце и промышленном катализаторе G-58I (0.5 масс. %) скорость гидрирования этилена на последнем больше, а скорость гидрирования ацетилена, наоборот, меньше. Следовательно, селективность опытного образца с содержанием палладия 0.5 % в процессе гидрогенизации ацетилена в этан- этиленовом потоке выше селективности G-58I.

Таким образом, из результатов сравнительных испытаний на пилотной установке и кинетических исследований на лабораторной установке можно заключить, что

- реакция гидрогенизации ацетилена имеет первый порядок по ацетилену, нулевой по водороду; реакция гидрирования этилена - первый порядок по водороду и нулевой по этилену;
- скорости реакций гидрирования ацетилена и этилена зависят от содержания палладия в катализаторе; для опытных образцов найдено, что оптимальным является содержание 0.2 - 0.3 масс. %, свыше 0.5 масс. % оно мало влияет на скорость реакций;
- добавки сульфида натрия и формиата натрия способствуют снижению скорости реакции гидрогенизации ацетилена, практически не

влияя на скорость гидрирования этилена, чем объясняется снижение селективности «осерненных» опытных образцов;

- активность опытных образцов в гидрировании ацетилен, приготовленных по этаноламинному методу, выше, чем для других образцов и промышленного катализатора G-58I;

- лучшим, из использованных для приготовления опытных образцов марок корундового носителя, оказался свежий кольцевой с удельной поверхностью до $3.0 \text{ м}^2/\text{г}$ и насыпной плотностью $790 \text{ кг}/\text{м}^3$;

- на опытных образцах, приготовленных по этаноламинному методу, не отмечено образование зеленого масла.

3.3 Расчет модели реактора гидрирования ацетилен этан - этиленовой фракции

Математическое моделирование процессов позволяет на основе данных по кинетике реакций, математической модели реактора и известных характеристик катализатора провести расчеты работы промышленного реактора, выбрать его оптимальный режим.

Основные технологические параметры гетерогенно-каталитических процессов, которые задаются или определяются расчетом - степень конверсии, активность катализатора, селективность, константа скорости процесса, время контакта реагентов с катализатором, объемная скорость газового потока в слое катализатора и др.

На основании результатов проведенных исследований кинетики реакций гидрирования непредельных углеводородов и анализа данных испытаний катализатора нами произведен расчет реактора непрерывного действия.

Для расчета реактора непрерывного действия - реактора проточного типа (реактор идеального вытеснения) использовали уравнения (3.9) и (3.10), согласно алгоритму подобных расчетов [68, 69, 77].

Время пребывания в каталитических реакторах идеального вытеснения одинаково для всех молекул. Определение времени пребывания t производится с помощью уравнений кинетики процесса. Фиктивное время пребывания (время контакта) выражается уравнением (3.10), истинное время пребывания определяется, как

$$\tau_{\text{н}} = \tau_{\text{ф}} / \varepsilon \quad (4.1),$$

где ε - порозность слоя катализатора, равная отношению свободного слоя объема, не занятого катализатором, к объему катализатора.

Объем катализатора, необходимый для обеспечения заданной степени превращения, определяют по формуле

$$V_{\text{кат}} = c * v_{\text{Г}} * \tau_{\text{ф}} \quad (4.2),$$

где c - коэффициент запаса, принимаемый для компенсации снижения активности катализатора из-за отравления и механических потерь, обычно принимается равным 1.3, $v_{\text{Г}}$ - объемная скорость потока, $\tau_{\text{ф}}$ - фиктивное время контакта газа с катализатором. Комбинируя выражения (3.9), (3.10) и (4.2), получаем

$$V_{\text{кат}} = c * v_{\text{Г}} * \ln(p^0/p) / (R * T * k) \quad (4.3),$$

k - константа скорости реакции, определенная при температуре процесса T .

По известному реакционному объему катализатора - определяется высота слоя катализатора:

$$S = V_{\text{кат}} / w \quad (4.4),$$

S - площадь сечения реактора, w - линейная скорость газового потока. Диаметр аппарата и высота слоя катализатора:

$$D = (4 * S / \pi)^{0.5} \quad (4.5)$$

$$h = V_{\text{кат}} / S \quad (4.6)$$

Для расчета объема опытного образца № 8, необходимого для загрузки в промышленный реактор гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции, воспользовались следующими данными цеха «Этилен» Шуртанского газохимического комплекса: средняя температура процесса гидрирования на

промышленном катализаторе G-58I, 65 °С (338 К), диаметр реактора D - 2000 мм или 2 м, объем загружаемого катализатора G-58I $V_{кат}$ -16.90 м³, масса катализатора $m_{кат}$ - 10478 кг, расход газового потока этан-этиленовой фракции при 65 °С $v_{г}$ - 13000 м³/ч.

В уравнение (4.3) подставили значение фиктивного времени контакта $\tau_{ф}$, определенное по уравнению (3.9), константа скорости реакции гидрирования ацетилена на опытном образце № 8 k -9.889* 10⁻⁴ моль/(м²*кг), константа скорости гидрирования ацетилена на промышленном катализаторе G-58I k -7.988 * 10⁻⁴ моль/(м² *кг).

$$\tau_{ф} = \ln(p^0 / p) / (R * T * k) = \ln 3000 / (8.31 * 338 * 9.889 * 10^{-4}) = 2.9 \text{ с}$$

$$V_{кат} = c * v_{г} * \tau_{ф} = 1.3 * 13000 * 2.9 / 3600 = 13.53 \text{ м}^3$$

По известному объему катализатора и площади поперечного сечения реактора гидрирования рассчитали высоту слоя образца № 8

$$h = V_{кат} / S = 4 * V_{кат} / (\pi * D^2) = 4 * 13.53 / (3.14 * 4) = 4.31 \text{ м}$$

Аналогично рассчитали высоту слоя катализатора G-58I .

$$h = 4 * 16.90 / (3.14 * 4) = 5.38 \text{ м.}$$

Для сравнения в таблице 4.1 представлены результаты расчетов по загрузке в промышленный реактор цеха «Этилен» Шуртанского газохимического комплекса опытного образца и исходные данные для катализатора G-58I для процесса гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции при температуре 65 °С и расходе газового потока 13000 м³/ч.

Загрузка катализатора в реактор

Таблица 4.1

	Образец (0.2 %Pd)	G-58I (1 %Pd)
Объем катализатора, м ³	13.53	16.90
Масса катализатора, кг	10689	10478
Масса палладия, кг	21.378	52.390
Высота слоя, м	4.31	5.38

Таким образом, для проведения процесса очистки этан-этиленовой фракции от примеси ацетилена при 65 °С и расходе этан-этиленовой фракции

13000 м³/ч требуется меньший объем катализатора на основе опытного образца по сравнению с промышленным катализатором G-58I .

3.4 Технология производства катализатора гидрирования ацетилена в этан - этиленовой фракции

На основе лабораторного этаноламинного способа приготовления опытного образца катализатора гидрогенизации ацетилена в потоке ЭЭФ, исследована технология промышленного производства товарного катализатора гидрирования ацетиленовых углеводородов.

Схема процесса промышленного производства катализатора гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции, в общем виде, состоит из следующих стадий (Рис. 5.1):

1. Приготовление пропиточного раствора этаноламинного комплекса палладия в аппаратах смешения;
2. Загрузка и пропитка сухого свежего корундового кольцевого носителя раствором этаноламинного комплекса во вращающемся шариковом смесителе;
3. Сушка полученного катализатора в смесителе при постепенном непрерывном подъеме температуры в смесителе до 110-150 °С и продувке азотом;
4. Выгрузка из шарикового смесителя и промывка катализатора от этаноламинов, осмоленных остатков этаноламинов и т. д.;
5. Загрузка, сушка готового катализатора в активаторе;
6. Выгрузка из активатора товарного катализатора.

Описание технологического процесса получения палладиевого катализатора очистки этан-этиленовой фракции от ацетилена

На основе выше перечисленной последовательности стадий производства катализатора очистки этан-этиленового потока от примеси

ацетиленовых углеводородов была исследована его технология промышленного производства.

В 5 - литровую колбу отвешивается 570 грамм хлорида палладия и наливается 3 литра моноэтаноламина. При нагревании колбы на водяной бане до 70 - 80 °С при перемешивании хлорид палладия реагирует с моноэтаноламином с образованием моноэтаноламинного комплекса палладия. После полного растворения хлорида палладия раствор моноэтаноламинного комплекса сливается в реактор V-506А, (В) (см. Рис. 5. 1 и Технологическую схему производства катализатора - Прил. 3).

В реактор V-506А, (В) подается 20 литров глубоко обессоленной воды и перемешивается с раствором комплекса палладия в течение 0.5-1.0 часа.

В шариковый смеситель М-502А, (В) загружается 165 - 175 кг носителя, включается вращение смесителя со скоростью 0.7 об/мин, и подается в рубашку смесителя пар давлением 0.06 - 0.10 МПа в течение 20 - 40 минут. После этого прекращается вращение смесителя М-502 А, (В), и подается в смеситель готовый раствор моноэтаноламинного комплекса палладия из реактора V-506А, (В), нормы загрузки сырья на одну операцию приведены в таблице 5.2.

Реактор V-506 А,(В) ополаскивается 10 литрами чистой воды, которая сливается в смеситель М-502 А, (В).

После загрузки смесителя закрывают загрузочный люк.

Для равномерной пропитки носителя моноэтаноламинным комплексом палладия смеситель М-502 А, (В) вращается со скоростью 0.7 об/мин. Пропитка носителя при атмосферном давлении проводится в течении 20 минут. Затем включается вакуум-насос ВН-502 и в течении 40 минут пропитка носителя в смесителе ведется под вакуум-насос выключается и в смеситель подается азот со скоростью около 60 л/мин.

Через 1 час пропитки носителя в рубашку смесителя подается пар давлением около 0.2 МПа. Через один час давление пара повышается до 0.3 МПа. Еще через 1 час давление пара в рубашке поднимается до 0.8 МПа, при

этом происходит разложение этаноламинного комплекса палладия, и происходит разложение этаноламинного комплекса палладия, и металлический палладий осаждается в порах носителя. Разложение комплекса проводят в течение 4 часов. После чего подачу пара в рубашку закрывают, и в рубашку подают химочищенную воду. Охлаждение проводят в течение 1 часа. После этого смеситель останавливают и неактивированный катализатор выгружают в 200-х литровую бочку из нержавеющей стали. Катализатор заливается чистой водой и отправляется на активацию. После загрузки катализатора в активатор вода сливается в канализацию.

Общая продолжительность приготовления одной операции неактивированного катализатора (165 - 175 кг) в шариковом смесителе М-502 А, (В) составляет 8 - 10 часов.

Неактивированный катализатор из 6 операций (200-х литровых бочек) загружается в активатор R-511.

После загрузки в активатор R-511 подается чистая вода со скоростью 1 - 2 м³/ч, и производится отмывка катализатора от этаноламинных смол, образовавшихся при разложении моноэтанолламинного комплекса, в течение 4 - 5 часов. Через 4 - 5 часов прекращают подачу воды, сливают промывную воду из активатора. Включается насос Р-511 для циркуляции даутерма в активаторе R-511 со скоростью около 1 м³/мин. Подается пар давлением 0.8 МПа в теплообменник Е-511 для нагрева даутерма. В трубное пространство активатора R- 511 подается воздух со скоростью около 10 м³/мин. В теплообменник нагрева воздуха Е-512 подается пар давлением около 0.8 М Па. Температура в активаторе постепенно поднимается до 160 °С. Сушка производится в течение 5 часов. После чего прекращается подача пара в теплообменники Е-511 и Е-512.

Катализатор охлаждается до 80 °С. Охлажденный товарный катализатор выгружается из трубного пространства активатора R-511 и фасуется в 50-и литровые барабаны.

В таблице 5. 1 приведены характеристики исходных материалов, сырья и полупродуктов, занятых в производстве трегерного палладиевого катализатора на корундовом носителе.

В таблице 5. 2 представлены данные по загрузке сырья на одну операцию (165 -175 кг катализатора).

Материальный баланс производства одной тонны палладиевого катализатора содержится в таблице 5.3.

В таблице 5. 4 приводятся нормы технологического режима производства катализатора гидрирования ацетилена в ЭЭФ.

Характеристика готового товарного катализатора представлена в таблице 5. 5.

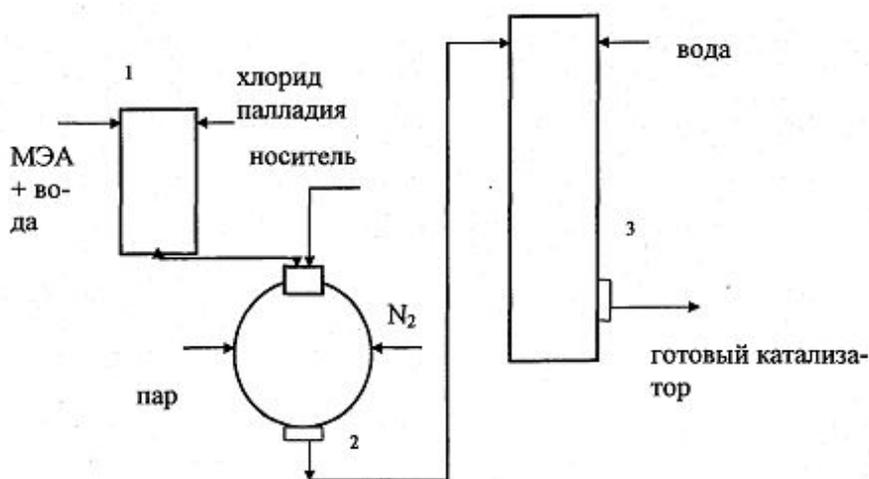


Рис. 5. 1. Схема производства катализатора гидрирования ацетилена в ЭЭФ
1- реактор смешения и приготовления пропиточного раствора; 2- шариковый смеситель; 3- активатор.

Характеристика исходного сырья, материалов и полупродуктов Таблица 5. 1

№	Наименование сырья, материалов и полупродуктов	ГОСТ, ТУ, регламент или методика	Показатели, обязательные для проверки	Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями

1	Моноэтаноламин (технический)	ТУ 6-02-915- 84 сорт 1	1. Внешний вид, массовая доля МЭА 2. Плотность при 20 °С, кг/м ³ в пределах	Прозрачная жидкость, 98.5 % 1015-1018
2	Носитель кольцевой корундовый	ТУ 6-68-138- 92	1. Внешний вид 2. Размеры: длина, мм внутренний диаметр, мм внешний диаметр, мм 3. Механическая прочность на раздавливание, Н/гранула 4. Насыпная плотность, кг/м ³ 5. Удельная поверхность, м ² /г 6. Кажущаяся пористость, %	Гранулы кольцевой формы белого цвета 50-70 2.0 6.4-6.8 85 790-795 До 3 55-60
3	Хлорид палладия	ТУ 6-09-2025-	1. Внешний вид	Кристаллический

		86	2. Массовая доля палладия % не менее 3. Массовая доля тяжелых металлов, % не менее	порошок коричневого цвета 59.60-60.20 0.02
4	Глубоко обессоленная вода	Регламент цеха Этилен	1. Внешний вид 2. Массовая концентрация солей, мг/л 3. Водородный показатель pH	Прозрачная бесцветная жидкость 0.5 7.0-8.5

Загрузка сырья на одну операцию

Таблица 5. 2

Наименование сырья и материалов	Молекулярный вес	Концентрация, %	Масса, кг		
			100%	технический	кг/моль
Хлорид палладия	177.32	99.98	0.5666 6	0.570 - 0.572	0.0032 2
Моноэтаноламин	62	98	3.1- 3.2	3.2-3.3	0.051
Носитель	-	100	165- 175	165-175	
Вода чистая	18	100	20-30	20-30	1.38

Материальный баланс производства одной тонны катализатора Таблица 5. 3

Приход		Расход	
исходное вещество	кг	продукт	кг
хлорид палладия	3.51	катализатор	1000
кольцевой носитель	998.00	этанолламины, смолы, соли	20.71
глубоко обессоленная вода	120.00	водные стоки	120.00
моноэтаноламин	19.20		
Итого	1140.71	Итого	1140.71

Нормы технологического режима

Таблица 5. 4

Наименование стадии и потоков	Тем пера тура, °С	Давление, М Па	Время опера ции, мин	Количество компонентов	Прочие показате ли
Растворение хлорида палладия в моноэтанолами не в V- 506 А, (В)	70	атмосферное	60-120	Глубоко обессоленная вода, хлорид палладия, моноэтаноламин	
Загрузка носителя в М-502 А, (В)	20-26	атмосферное	25-30	Носитель	
Подача пара в рубашку смесителя М-502 А, (В)		0.06-0.1	20-40		

Подача комплекса из V-506 А, (В)	25-35	атмосферное	15-20	Моноэтаноламинный комплекс	
Пропитка носителя в М-502 А, (В)	80-90	атмосферное	15-20	Моноэтаноламинный комплекс	скорость вращения М-502 А, (В) 0.7 об/мин
Пропитка носителя под вакуумом	80-90	вакуум	35-40	Моноэтаноламинный комплекс	
Подача пара в рубашку смесителя и в подогреватель азота	90-110	вакуум	50-70	Моноэтаноламинный комплекс	
Подача пара в рубашку смесителя	110-140	0.8	240	Моноэтаноламинный комплекс	
Прекращение подачи пара в рубашку	140-80	атмосферное	120	Моноэтаноламинный комплекс	
Прекращение подачи азота, остановка вращения и выгрузка катализатора	80-60	атмосферное			

Промывка смесителя горячей водой перед следующей загрузкой	85-90	атмосферное	60	Чистая вода	
Загрузка неактивированного катализатора в активатор R-511	20 - 40	атмосферное	60	1000 кг катализатора	
Подача чистой воды в R-511 для промывки катализатора	20 - 40	атмосферное	240 - 300	Чистая вода 1 - 2 м ³	
Слив воды	20-40	атмосферное	30		
Включение насоса Р-511 для циркуляции даутерма	20-40	атмосферное			Скорость циркуляции даутерма 1 нм ³ /мин.
Подача пара в Е- 511 для подогрева даутерма и Е-512 для подогрева		0.8	20		

воздуха					
Подача воздуха в трубное пространство активатора и подъем температуры в активаторе	40 - 160	атмосферное		Воздух	
Сушка катализатора	160	атмосферное	300	Воздух	
Охлаждение и выгрузка катализатора из активатора	40-60	атмосферное	300		

Характеристика готовой продукции

Наименование показателя	Норма
Насыпная плотность, кг/м ³ в пределах	790 - 850
Размер колец катализатора: высота, мм в пределах внешний диаметр, мм	5 - 7, 6-6.8
Массовая доля палладия, % в пределах	0.19-0.21
Прочность на раздавливание, Н/гранула не менее	85-90
Температура процесса полного гидрирования ацетилена в промышленных реакторов (содержание ацетилена не должно превышать 1ppm), не более °С	100

ВЫВОДЫ

1. Показано, что реакция гидрирования ацетилена на палладиевом катализаторе имеет первый порядок по ацетилену, порядок по водороду равен нулю; порядок реакции гидрогенизации этилена по водороду равен единице, по этилену - нулю. Реакция протекает в кинетической области при температурах 50 - 70 °С.
2. Характеристики корундового носителя определяют срок службы катализатора, его селективность, протекание побочных процессов (олигомеризация ацетилена и этилена с образованием зеленого масла), его механическую прочность.

Содержание палладия в трегерном катализаторе гидрирования влияет на селективность, на общую каталитическую активность и продолжительность работы катализатора, оптимальное содержание палладия - 0.2 - 0.3 %.
3. Внесение в состав катализатора щелочных и щелочноземельных элементов на его свойства заметного влияния не оказывает. Добавка соединений серы в состав катализатора приводит к снижению его активности в процессе гидрирования ацетилена, не влияя на активность в гидрогенизации этилена.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУР

1. Дорфман Я.А. Катализаторы и механизмы гидрирования и окисления. Москва: Наука. - 1984. - 352 с.
2. Сокольский Д.В., Сокольская А.М. Металлы - катализаторы гидрогенизации. Москва: Наука. - 1970. - 245 с.
3. Сокольский Д.В., Закумбаева Г.Д. Адсорбция и катализ на металлах VIII группы. Алма - Ата: Наука. - 1973. - 320 с.
4. Катализаторы гидрогенизации/ Д.В. Сокольский, А.М. Сокольская, Г.Д. Закумбаева, Н.М. Попова, К.А. Жубанов. Алма - Ата: Наука. - 1975. - 250 с.
5. Металлические катализаторы/ Г.Д. Закумбаева, Н.А. Закарина, Л.А. Бекетаева, В.А. Найдин. Алма - Ата: Наука. - 1982. - 288 с.
6. Miller S.A. Acetylene, its properties, manufacture and uses. E. Benn L. London. - 1966. -v. 2. -365 p.
7. The chemistry of the carbon-carbon triple bond./ Ed. S. Patai. - 1983. - 1978.-v. 1.-522p.
8. Gutmann H., Lindlar H. Chemistry of acetylene./ Ed. H. G. Viche, Dekker. N. Y.- 1969.-p. 355.
9. Темкин О. Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен: Химия. Механизм реакций. Технология/Под ред. О.Н. Темкина. - М.: Химия. -1991. - 416 с.
10. Hydrogenation of acetylene in excess ethylene on an alumina-supported palladium catalyst at atmospheric pressure in spinning basket/ W.T. McGown, C. Kemball, D.A. Whan, M.S. Scurell// J. Chem. Soc. Faraday Trans. - 1977. - v. 73, № 4.-p. 632.
11. Тран Ван Нян. Исследование связи удельной активности катализатора и селективности каталитических процессов. Автореферат канд. дисс. М., - 1966.
12. Sheridan J. Metal-catalyzed reaction between acetylene and hydrogen. Reaction over Pd, Fe and some other catalysts/ J. Chem. Soc. - № 381. - 1945. - p. 470.

13. Bond G.C. The mechanism of catalytic hydrogenation and related reactions/ *Quatr. Revs. London.* - 1954. v. 8. - p. 297.
14. Little L.H., Sheppard N., Yates D.J.C. Infra-red spectra of chemisorbed molecules. I. Acetylene and ethylene on silica-supported metals/ *Proc. Roy. Soc. A* 259, № 1297. - 1960. -p.242.
15. Bond G.C. *Catalysis by Metals.* Academic Press. London. - 1962.
16. Сокольский Д.В. Влияние строения непредельных органических соединений на скорость их каталитического гидрирования/ *Вестн. Каз. ССР.* - 1954.-т. 88, №113.-с. 66.
17. Farmer E.H., Hughes L A. Catalytic hydrogenation of unsaturated compounds/ *J. Chem. Soc.* - 1934. - p. 304.
18. Chemisorption and hydrogenation of cyclopropane on Ni/ Z. Knor, V. Poncs, Z. Herman, Z. Dolejssek, S. Cerny // *J. Catal.* - 1963. - v 2, № 4. - p. 299.
19. Гидрирование непредельных углеводородов на палладиевых катализаторах в присутствии сернистых соединений/ А.С. Беренблум, СЛ. Мунд, В.В.Карельский // *Кинет, и катал.* - 1985. - т. 26, № 3. - с. 626.
20. Bond G.C., Wells P.B. Hydrogenation of the acetylene. I. Reaction of acetylene with hydrogen catalyzed by alumina-supported platinum/ *J. Catal.* - 1965. - v. 4, № 2. - p. 211.
21. Bond G.C., Wells P.B. Hydrogenation of the acetylene. II. Reaction of acetylene with hydrogen catalyzed by alumina-supported palladium/ *J. Catal.* - 1966. - v. 5, №1. -p. 65.
22. Bond G.C., Wells P.B. Hydrogenation of the acetylene. III. Reaction of acetylene with hydrogen catalyzed by alumina-supported rhodium and iridium/ *J. Catal.* - 1966. - v. 5, № 3. - p. 419.
23. Bond G.C., Wells P.B. The mechanism of hydrogenation of unsaturated hydrocarbons on transition metal catalysts/ *Advanced Catalysts and Related Subjects.* - 1964.-v. 15.-p. 91.
24. Kabe T., Yasumori I. Selective hydrogenation of acetylene with alumina- palladium catalyst/ *Nippon Kagaku Zassi.* - 1964. - v. 85, № 7. - p. 410.

25. Yasumori I., Kabe T. Correlation between selectivity and state of dispersion of palladium catalysts in hydrogenation// Nippon Kagaku Zasshi. - 1965. - v. 86, № 1. - p. 39.
26. Inoue Y., Yasumori I. Carbon C-14 tracer study of active sites on cold-worked palladium catalyst/ J. Phys. Chem. - 1969. - v. 73, № 5. - p. 1618.
27. Inoue Y., Yasumori I. Pressure jump and isotope replacement studies of acetylene hydrogenation on palladium surface/ J. Phys. Chem. - 1971. - v. 75, № 7. - p. 880.
28. Acetylene deuteration in the presence of [^{14}C] ethylene/ L. Guzzi, R.B. La Pierre, A.H. Weiss, E. Biron//J. Catal. - 1979. - v. 60, № 1. - p. 83.
29. Reaction routes for hydrogenation of acetylene-ethylene mixtures using a double labeling method/ J. Margitfalvi, L. Guzzi, A.H. Weiss // React. Kinet. and Catal. Lett. - 1980. - v. 15, № 4. - p.475.
30. Acetylene hydrogenation selectivity control on PdCu/Al₂O₃ / S. Leviness, V. Nair, A.H. Weiss, Z. Schay, L. Guzzi // J. Molec. Catal. - 1984. - v. 25, № 1. - p. 131.
31. Adsorption of [^{14}C] acetylene and [^{14}C] ethylene on supported metal catalysts: relevance to the selective hydrogenation of acetylene/ A.S. Al- Ammar, S.J. Thomson, G. Webb// J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1977. - № 9. - p. 323.
32. Al-Ammar A.S., Webb G. Hydrogenation of acetylene over supported metal catalysts. Part I. Adsorption [^{14}C] acetylene and [^{14}C] ethylene on silica supported rhodium, iridium and palladium and alumina supported palladium/ J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. - 1978. - v. 74, № 1. - p. 195.
33. Al-Ammar A.S., Webb G. Hydrogenation of acetylene over supported metal catalysts. Part II. [^{14}C] tracer study of deactivation phenomena/ J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. - 1978. - v. 74, № 3. - p. 657.
34. Al-Ammar A.S., Webb G. Hydrogenation of acetylene over supported metal catalysts. Part III. [^{14}C] tracer studies of the effects of added ethylene and carbon monoxide on the reaction catalyzed by silica- supported Pd, Rh, and Ir/ J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. - 1979. -v. 75, № 8. - p. 1900.

35. Structure sensibility of acetylene - ethylene hydrogenation over palladium catalysts/ A. Sarkany, A.H. Weiss, L. Guzzi // J. Catal. - 1984. - v. 86, № 2. - p. 417.
36. The effect of catalyst treatment on the selective hydrogenation of acetylene over palladium/alumina/ J.M. Moses, A.H. Weiss, K. Matusek, L. Guzzi // J. Catal. - 1984. -v. 86, №2. -p. 417.
37. The effect of palladium hydride phase transformations of the reconstruction and catalytic activity of palladium films/ A. Janko, W. Palczewska, I. Szymerska // J. Catal. - 1980. - v. 61, № 1. - p. 264.
38. Selective hydrogenation of acetylene over palladium in ultra high vacuum/ W.T. Tysoe, G.L. Nyberg, R.M. Lambert // J. Phys. Chem. - 1986. - v. 90, № 14. - p. 3188.
39. Исследование превращения этилена и ацетилена в хемосорбированном слое водорода на Pd/Al₂O₃ / Л.В. Бабенкова, И.Г. Кох, Н.М. Попова // Кинет. и катал. - 1988. - т. 29, № 6. - с. 1400.
40. Ли Зон Гва, Ким Ен Хо. Кинетика гидрирования ацетилена на палладии, нанесенном на оксид алюминия/ Кинет, и катал. - 1988. - т. 29, № 2. - с. 381.
41. Жванецкий И.М., Беренблум А.С. Селективное гидрирование ацетилена в смесях с этиленом в присутствии палладиевого катализатора "корочкового" типа/ Нефтехимия. - 1990. - т. 30, № 4. - с. 453.
42. Катализаторы с регулируемым распределением активного компонента по гранулам носителя. II. Кинетика и механизм гидрирования ацетилена на палладиевом катализаторе/ И.М. Жванецкий, Ф.Д. Клебанова, Е.А. Кацман, А.С. Беренблум// Кинет, и катал. - 1990. - т. 31, № 4. - с. 888.
43. Жванецкий И.М., Беренблум А.С. Влияние монооксида углерода на гидрирование ацетилена// Нефтехимия. -1991. - т. 31, № 3. - с. 318 - 321.
44. Activity and selectivity of Pd/ α -Al₂O₃ for ethylene hydrogenation in a large excess of ethene and hydrogen/ H.R. Aduriz, P. Booknariuk, M. Denneky, C.E. Gigola Appl. Catal. - 1990. - v. 58, № 2. - p. 227.

45. Green oil poisoning of a Pd/Al₂O₃ acetylene hydrogenation catalyst/ A. Sarkany, A.H. Weiss, T. Szilagy, P. Sandor, L. Gucci//Appl. Catal. - 1984. - v. 12, №3. - p. 373.
46. Borodzinsky. The Effect of the Surface Polymers on Hydrogenation of Acetylene - ethylene Mixtures on Pd/Al₂O₃/ "2nd Czechosl. Conf. Prop. Heterogeneous Catalysts, Bechyne near Tabor, June 3 -7, 1985. Sum.", s. 1.
47. Seshan K., Krishnamurthy K.R., Prasada Rao T.S.R. Studies on the deactivation of Pd/Al₂O₃ catalyst for selective hydrogenation of acetylene/ Chem. Age of India. - 1986. - v. 37, № 6. - p. 421.
48. Seshan K., Krishnamurthy K.R., Rao T.S.R.P. Studies on the deactivation of Pd/Al₂O₃ catalyst for selective hydrogenation of acetylene// Adv. Catal. Sci. and Technol. New Delhi e.a. - 1985. - p. 535.
49. Влияние способа приготовления нанесенных палладиевых катализаторов на их селективность в процессе тонкой очистки этан-этиленовой фракции от ацетилена/ М.Д. Навалихина, Г.А. Браницкий, М.С. Харсон, З.Т. Бейсембаева, Д.И. Мычко// Начн. основы приготвл. и технол. катализаторов: Тез. Докл. 2 Всес. совещ., Минск, 26-28 сент., 1989. - Минск. - 1989. - с. 184.
50. Попова Н.М., Савельева Г.А., Соколова А.А. Влияние способа получения на активность и стабильность смешанных платино-палладиевых катализаторов на окиси алюминия в реакциях низкотемпературной гидрогенизации в растворах/ Катал, гидр, и окис. - Алма-Ата: "Наука". - 1969. - т. 26. - с. 98.
51. А. с. 871377 СССР, МКИ В01 J 23/44. Катализатор для очистки этан-этиленовой фракции от примеси ацетилена. - опубл. 1992.
52. Заявка 57-84745 Япония, МКИ В 01 J 23/44. Способ получения катализатора для удаления соединений ацетилена из олефинов.
53. Заявка 59-59634 Япония, МКИ В 01 J 23/44. Селективное гидрирование ацетилена.

54. Пат. 4484015 США, МКИ В 01 J 23/44, С 07 С 5/08. Selective hydrogenation.
55. Пат. 4551443 США, МКИ В 01 J 23/44, В 01 J 21/04. Catalysts for the selective hydrogenation of acetylenes.
56. Пат. 4940687 США, МКИ В 01 J 21/00. Catalyst and process for hydrogenation of unsaturated hydrocarbons.
57. Charles N. Satterfield. Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis. M. I. T. Press, Cambridge, Massachusetts, and London, England. 1970. - p. 267.
58. Cerveny L. Palladium catalyst in hydrogenation reactions // Chem. Eng. Commun. - 1989. - № 83. - p. 31.
59. Jackson S.D., Caseg N.J. Hydrogenation of propylene over palladium catalysts // J. Chem. Soc. Faraday. Trans. - 1995. - v. 91, № 18. - p. 3269.
60. Hydrogenation of acetylene over palladium catalysts in the presence of a large excess of ethylene / D. Duca, F. Frusterri, L. F. Lioffa, A. Parmaliana, G. Deganello // EUROPACAT -II: Congr., Maastricht, 3-8 Sept., Book Abstr. - [Maastricht], - 1995. - p. 454.
61. Kinetics of acetylene selective hydrogenation over palladium - alumina and nickel - sulphide catalysts / Sh. E. Duisenbaev, M. S. Kharson, Z. T. Beisembaeva, S. L. Kiperman // EUROPACAT -II: Congr., Maastricht, 3-8 Sept., Book Abstr. - [Maastricht]. - 1995.
62. Efremenko I. G., Zhidomirov G. M., Zakumbaeva G. D. EHT/AP study of adsorption and interaction of acetylene and hydrogen on palladium catalysts // EUROPACAT -II: Congr., Maastricht, 3-8 Sept., Book Abstr. - [Maastricht]. - 1995.
63. Bond G. C., Donato A., Rawle A. F. Palladium - catalyzed hydrogenation of isoprene // EUROPACAT -II: Congr., Maastricht, 3-8 Sept., Book Abstr. - [Maastricht], - 1995.
64. Ю. В. Ионов, Н. В. Кулькова. Установка для изучения гетерогенных каталитических реакций// Кинетика и катализ. - 1965. - т. XV, № 5. - с. 1365.

65. Безградиентный реактор для исследования кинетики гетерогенных каталитических реакций при давлении выше атмосферного/ Ионов Ю. В., Растатурин В. А., Курочкин Ю. Ю., Ланге С. А., Сочилин Е. Г.// Ж. прикл. химии. - т. XLV, №5. - 1972. - с. 1144.
66. С. Л. Киперман. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. - М.: "Наука". - 1964. - 608 с.
67. С. Л. Киперман. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. - М.: "Химия". - 1979. - 350 с.
68. Общая химическая технология/ Под ред. проф. Амелина А. Г. - М.: "Химия" - 1977. - 400 с.
69. А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. Общая химическая технология. - М.: "Высшая школа". - 1990. - 520 с.
70. В. В. Фролов. Химия. - М.: "Высшая школа". - 1975. - 544 с.
71. Ф. Ф. Волькенштейн. Взаимодействие адсорбированных молекул и теория адсорбции на неоднородных поверхностях // Ж. физ. химии. - т. 21, № 163. - с. 1947.
72. Накацудзи Хироси, Хада Масахико, Йонэдзава Тэйндзиро. Теоретическое изучение каталитических свойств палладия. Реакция гидрирования ацетилена // "Секубай, Catalyst" - 1986. - т. 28, № 2. - с. 139.
73. Nakatsuji H., Hada M. Theoretical study on the catalytic activities of palladium for the hydrogenation reaction of acetylene / "Quantum Chem.: Challenge Transit. Metals and Coord. Chem.: Proc. NATO Adv. Res. Workshop and 40th Int. Meet. Soc. Chem. Phys., Strasbourg, Sept. 16-20, 1985." Dordrecht e. a. 1986. - p. 477-487.
74. О. Вееск. Catalysis and the adsorption of H on metal catalysts// Dis. Faraday Soc. - 1950. - v. 8, № 118.
75. Tan W., Peng S., Tan C. Исследование кинетики последовательной гидрогенизации ацетилена // "Иньюн хуасю, Chin. J. Appl. Chem." -1988. -т. 5, №1, -с. 47-51.

76. An Unusual Form of Non-Arrhenius Behavior in Ethylene Hydrogenation over Palladium Catalysts / R. B. Moyes, D. W. Walker, P.B. Wells, D. A. Whan, E. A. Irvine // Appl. Catal. - 1989. - v. 55, № 2. - p.L5.

77. Расчеты химико-технологических процессов / Под общ. ред. проф. Мухленова И. П. - JL: «Химия». - 1976. - 304 с.

78. www.nglib.ru

79. www.oilgas.ru

80. www.uz-kor.com

81. www.ziyonet.uz

82. www.tdtu.uz

ПРИЛОЖЕНИЕ

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА И ЭТИЛЕНА НА ОПЫТНЫХ ОБРАЗЦАХ КАТАЛИЗАТОРА

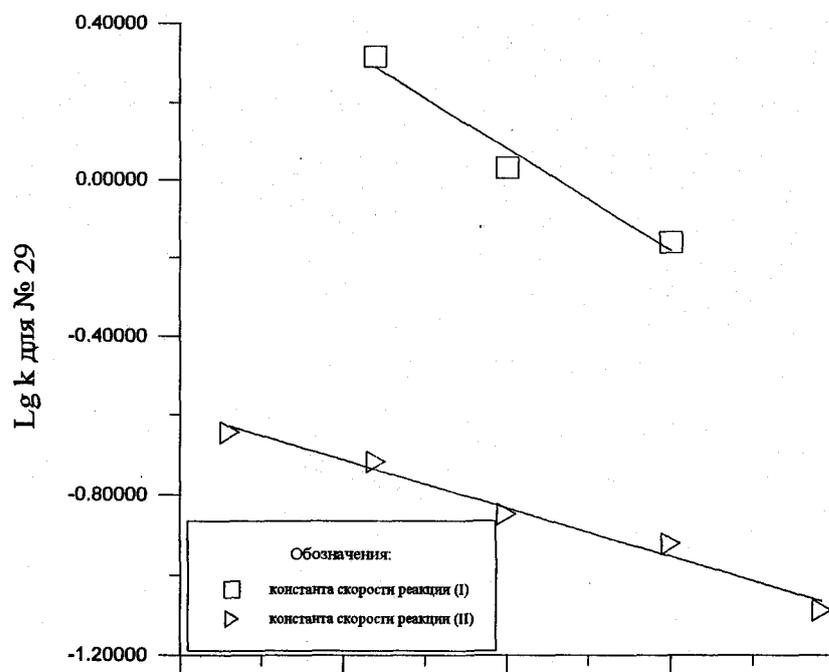


Рисунок П. 1.1. Зависимость константы скорости от температуры процесса для образца № 28

Треугольники - константа скорости гидрирования ацетилена, кружочки - константа скорости гидрирования этилена

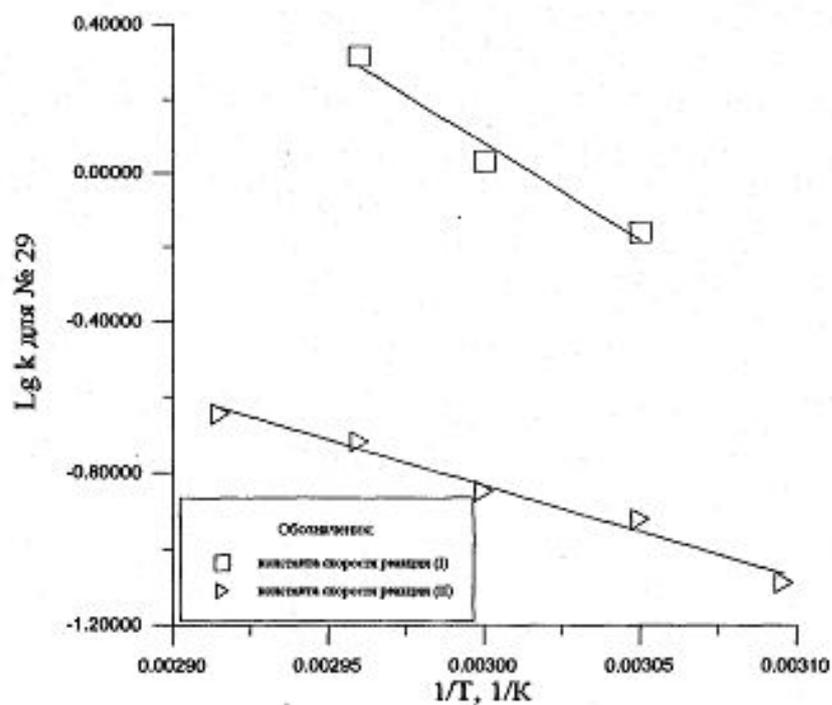


Рисунок П. 1.2. Зависимость константы скорости от температуры процесса для образца № 29

Квадратики - константа скорости гидрирования ацетилена,
 треугольники - константа скорости гидрирования этилена

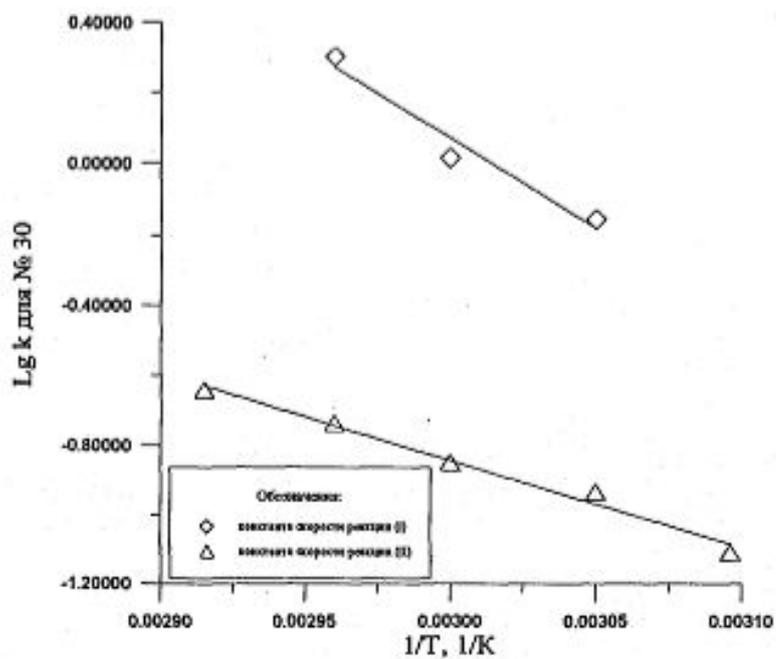


Рисунок П. 1.3. Зависимость константы скорости от температуры процесса для № 30

Ромбики - константа скорости гидрирования ацетилена, треугольники - константа скорости гидрирования этилена.

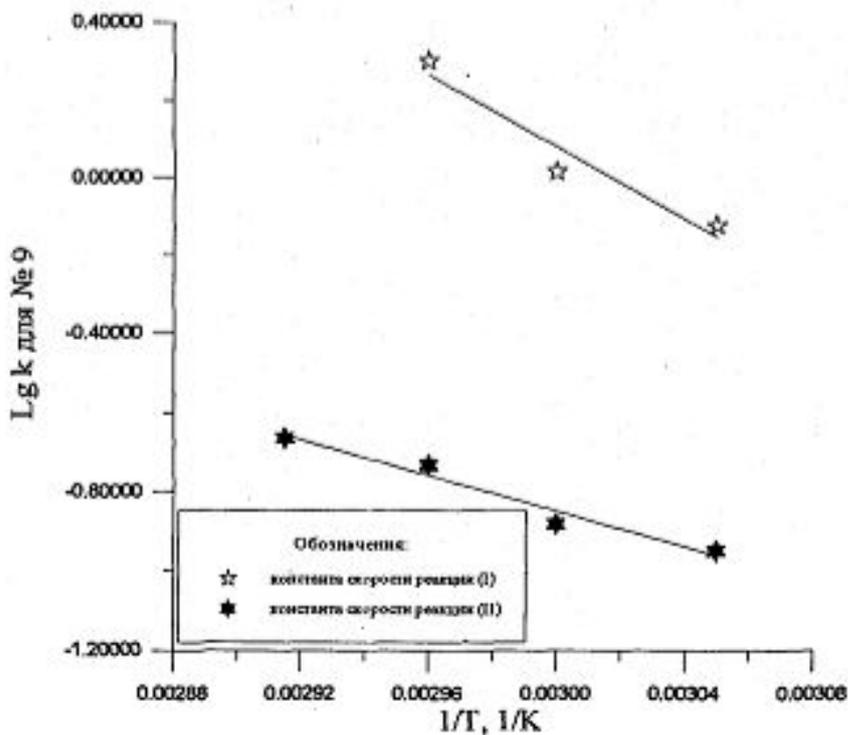


Рисунок П. 1. 4 Зависимость константы скорости от температуры процесса для № 9

Пятиконечные звездочки - константа скорости гидрирования ацетилена, шести-конечные звездочки - константа скорости гидрирования этилена.

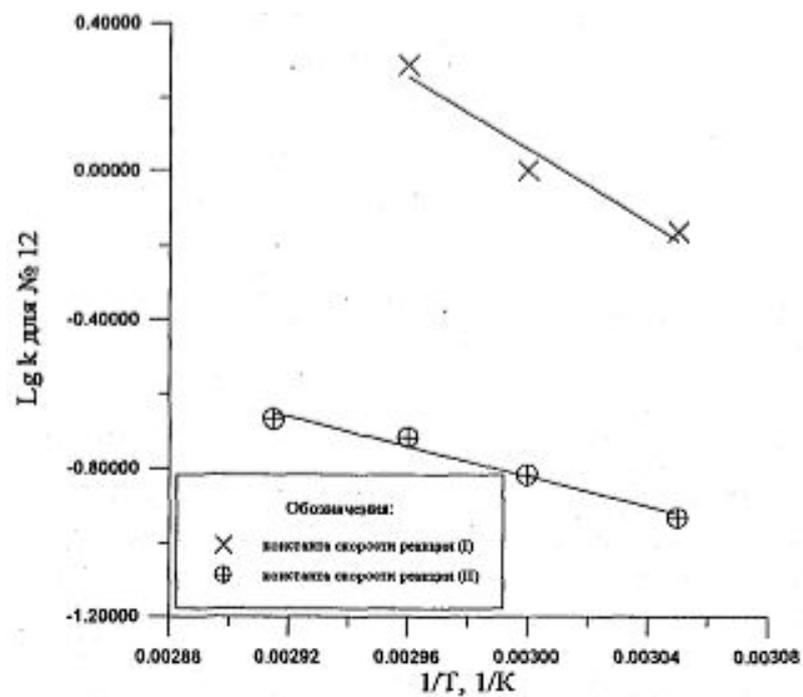


Рисунок П. 1.5. Зависимость константы скорости от температуры процесса для № 12

Крестики - константа скорости гидрирования ацетилена, квадратики - константа скорости гидрирования этилена.

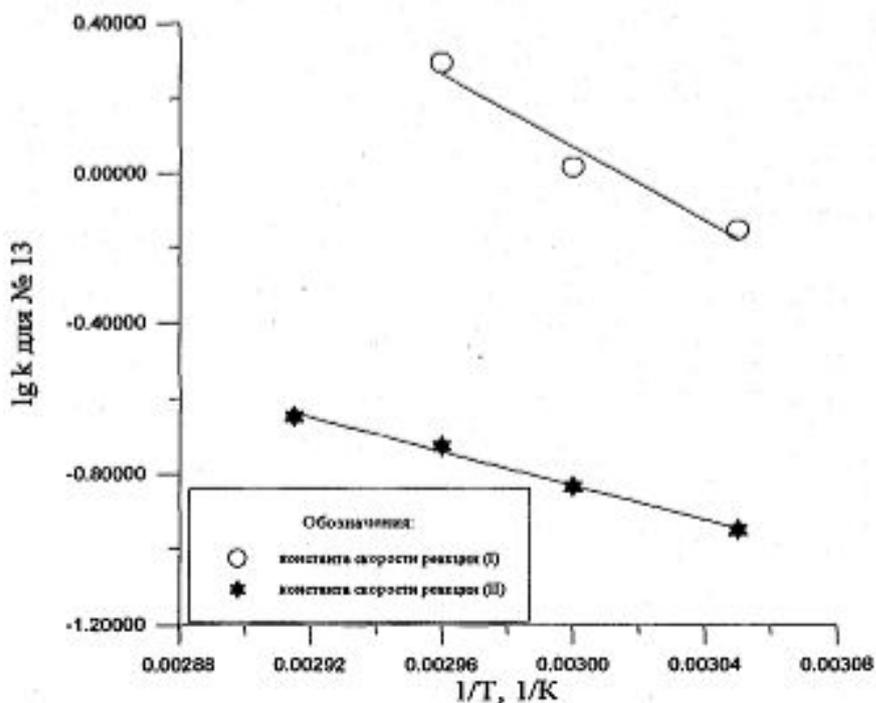


Рисунок П. 1.6. Зависимость константы скорости от температуры процесса для № 13

Кружочки - константа скорости гидрирования ацетилена, звездочки - константа скорости гидрирования этилена.

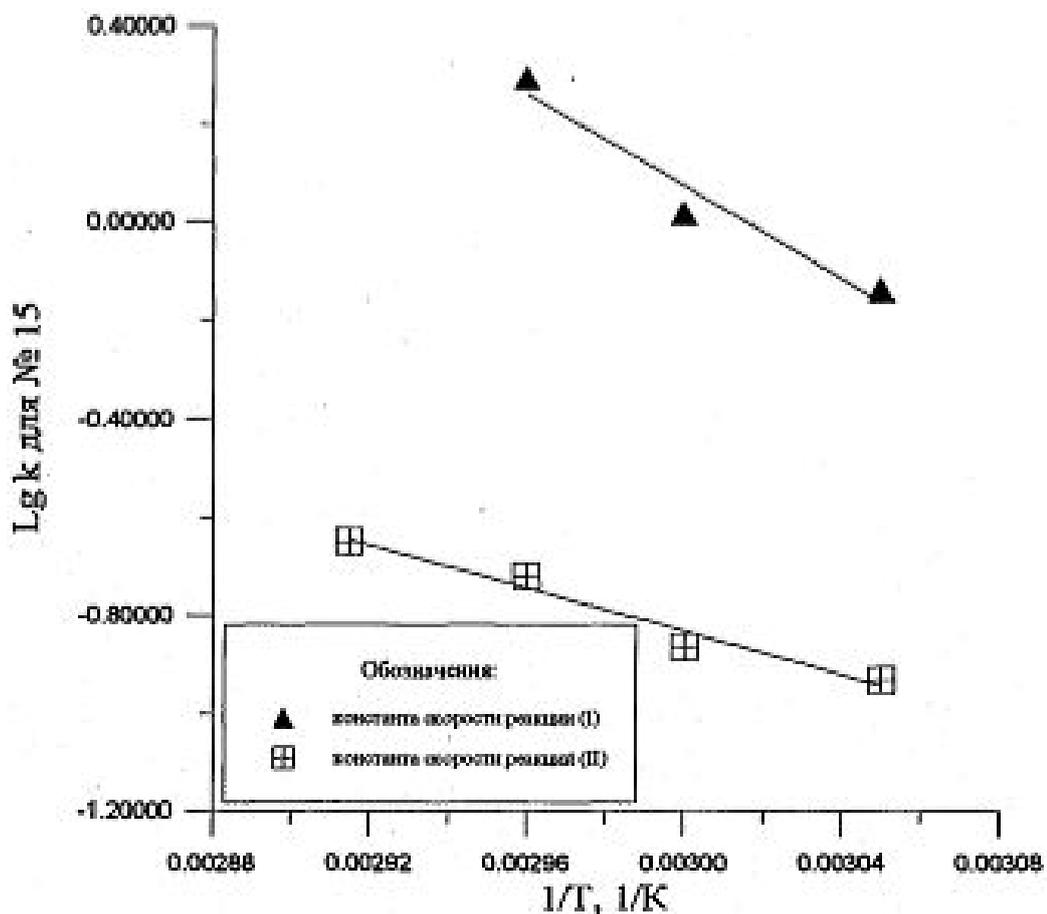


Рисунок П. 1. 7. Зависимость константы скорости от температуры процесса для № 15

Треугольники - константа скорости гидрирования ацетилена, квадратики - константа скорости гидрирования этилена.

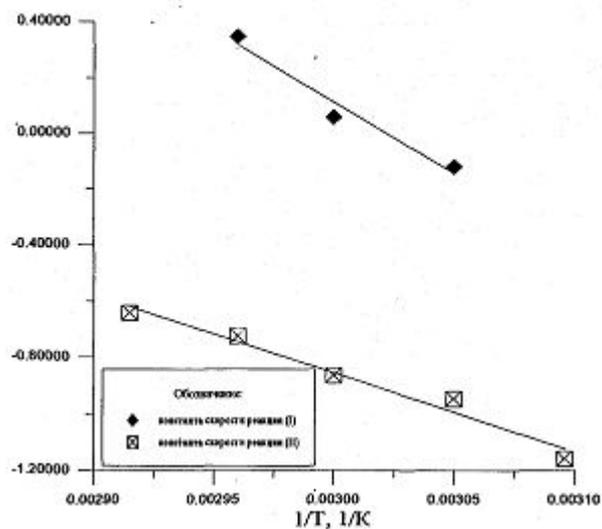


Рисунок П. 1.8. Зависимость константы скорости от температуры процесса для G

Ромбики - константа скорости гидрирования ацетилена, квадратики - константа скорости гидрирования этилена.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ТРЕГЕРНОГО ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

