

7 1 6 1 9 8 -

На правах рукописи

МУЛЛАХМЕТОВ АЙРАТ ГИЛЬМУЛЛАЕВИЧ

**ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА В ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ
ФРАКЦИИ НА НОВОМ ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

05.17.04- Технология продуктов тяжелого (или основного)
органического синтеза

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань -2000

ББК 35.61

М91

Работа выполнена в Казанском государственном технологическом университете.

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Х. Э. Харлампиди

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор В. А. Курбатов
доктор технических наук,
профессор А. А. Петухов

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000947864

Ведущая организация: Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева
(г. Москва)

Защита состоится 7 июля 2000 года в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 063.37.01 в Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГТУ.

Автореферат разослан 4 июля 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат технических наук

Н. А. Охотина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Процесс пиролиза нефтезаводского газа, нефтяных фракций наряду с процессами термического и каталитического крекинга пропана, бутана используется для получения газообразных непредельных углеводородов. В состав пирогаза входят алканы, алкены и алкины (ацетиленовые углеводороды).

Разделение потока углеводородов на фракции: метано-водородную, этан-этиленовую, пропан-пропиленовую и т.д. происходит при охлаждении при температурах от -110 до -130°C и давлении от 0.5 до 5.0 МПа. На ОАО «Казаньоргсинтез» этан-этиленовая и пропан-пропиленовая фракции содержат преимущественно алканы $45 - 50\%$, алкены $50 - 55\%$ и незначительные примеси ацетилена $0.3 - 0.8$ об. %.

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. При получении оксида этилена вероятен процесс взаимодействия ацетилена с серебряным катализатором окисления этилена и образования ацетиленида серебра, являющегося взрывоопасным соединением.

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

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. Разработка технологии промышленного производства нового высокоселективного палладиевого катализатора гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции.

Научная новизна. Разработан новый 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 марки носителя на селективность и активности палладиевого катализатора.

На основании исследования кинетических закономерностей газофазного гидрирования ацетилена и этилена в потоке этан-этилена на новом кольцевом

трегерном и промышленном МА-15 катализаторах в проточном реакторе получения уравнивания скоростей гидрирования этилена и ацетилен.

Найдено, что скорость гидрирования ацетилен выше скорости гидрирования этилена. Добавка серы в виде сульфида натрия приводит к снижению скорости реакции гидрогенизации ацетилен и практически не влияет на скорость гидрогенизации этилена. Определены значения кажущейся энергий активации реакций.

Практическая значимость. Разработана технология промышленного производства нового кольцевого трегерного палладиевого катализатора процесса гидрогенизации ацетилен в этан-этиленовой фракции.

Разработана и смонтирована на Заводе "Этилен" ОАО "Казаньоргсинтез" пилотная установка для процесса газозофазного гидрирования ацетилен в этан-этиленовом потоке. На данной установке проведены многочасовые сравнительные испытания опытных образцов и промышленного катализатора МА-15 на промышленном сырье.

По результатам исследования кинетики реакций гидрирования ацетилен и этилен проведен расчет реактора процесса.

Апробация работы. Материалы работы докладывались на V Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия - 99» (г. Нижнекамск, 1999 г.) и ежегодных внутривузовских научно-технических конференциях в Казанском Государственном Технологическом Университете (г. Казань, 1996 - 1998 гг.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано статей 3, получено решение о выдачи патента на заявку № 98114413/015352 от 7.08.98 «Способ приготовления палладиевого катализатора».

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 115 страницах, состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованных источников (77 наименований), содержит 26 рисунков, 16 таблиц, 4 приложения.

Автор выражает глубокую благодарность к.т.н. Ионову Юрию Викторовичу, к.х.н. Парфенову Анатолию Николаевичу, Директору НТЦ ОАО «Казаньоргсинтез» д.т.н. Габутдинову Малику Салиховичу за помощь, оказанную в процессе выполнения работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Рассмотрены имеющиеся в литературе сведения о каталитической активности различных металлов VIII группы в процессе гидрогенизации непредельных углеводородов, наибольшие активность и селективность проявляет палладий. Приведены данные о механизме, кинетических закономерностях гидрирования ацетилен и этилен на палладиевых катализаторах, влиянии соединений серы, щелочных и щелочноземельных металлов на свойства катализаторов, протекании

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
им. Н. И. Лобачевского
Казанского гос. университета

побочной реакции олигомеризации этилена и ацетилен на кислотных центрах поверхности носителя катализатора.

Представлены способы приготовления палладиевых катализаторов гидрогенизации на различных типах носителей, внесения в состав катализаторов добавок - промоторов.

Сделаны выводы о том, что из всех катализаторов гидроочистки ЭЭФ пирогаза наиболее активен и селективен нанесенный палладиевый катализатор, 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, в результате протекания реакции олигомеризации на поверхности катализатора образуется "зеленое масло", которое дезактивирует часть катализатора.

Обоснован выбор трегерного палладиевого катализатора на кольцевом корундовом носителе, на внутренней поверхности которого отсутствуют кислотные центры - центры олигомеризации.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Даны описания установки и методик приготовления, и состав 32 опытных образцов катализатора гидрирования ацетилен в этан-этиленовой фракции.

Представлены описания опытной лабораторной и пилотной установок для испытаний опытных образцов и промышленного катализатора МА-15 на базе проточных реакторов вытеснения со стационарным слоем катализатора.

Изложены методики хроматографического анализа исходного и контактного газовых потоков на содержание ацетилен и водорода.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ

Испытания опытных образцов и промышленного катализатора МА-15 в лабораторном и пилотном реакторах 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, моноксид углерода и т.д. В контактном газе содержание ацетилена не должно превышать 10 ppm.

Сравнительные испытания 32 опытных образцов и промышленного катализатора МА-15 проводили в пилотном реакторе проточного типа в интервале температур 55 - 75 °С, давлении 3 МПа, объемная скорость потока этан-этиленовой фракции 0.35 с⁻¹ при загрузке опытных образцов 633 см³, МА-15 - 800 см³ (с учетом насыпной плотности опытных образцов, равной 0.79 г/см³, МА-15 - 0.62 г/см³ масса загрузки в реактор составляла 0.5 кг).

Конверсию водорода и селективность в процессе гидрогенизации ацетилена и этилена рассчитывали по следующим формулам:

$$K = \{ [H_2]_0 - [H_2] \} / [H_2]_0 * 100 \% \quad (1)$$

$$S = [H_2]_{\text{ацет}} / \{ [H_2]_0 - [H_2] \} * 100 \% \quad (2),$$

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:

$$K_{\text{ацет}} = \{ [C_2H_2]_0 - [C_2H_2] \} / [C_2H_2]_0 * 100 \% \quad (3),$$

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

Найдено, что наиболее оптимальными по своим характеристикам являются образцы, полученные этаноламинным способом, на свежем корундовом носителе. Эти образцы характеризуются более высокими значениями селективности при сравнимых активностях (об активности катализатора судили по конверсиям водорода и ацетилена) по сравнению с опытными образцами, приготовленными другими методами и промышленным МА-15.

Образцы, приготовленные хлоридным способом, отличались по типу носителя (на обработанном кислотой кольцевом корундовом носителе с удельной поверхностью $100 \text{ м}^2/\text{г}$, на свежем кольцевом корундовом носителе с удельной поверхностью $3 \text{ м}^2/\text{г}$, на шариковом корундовом носителе с удельной поверхностью $0.1 \text{ м}^2/\text{г}$).

Сравнивая опытные образцы, отличающиеся способами приготовления и маркой носителя, но имеющие одинаковое содержание палладия (0.2 %), мы отметили, что селективность этаноламинного образца на свежем кольцевом корундовом носителе выше, чем на образцах, полученных хлоридным способом на свежем кольцевом корундовом носителе, на кольцевом корундовом носителе, обработанном кислотой, и шариковом корундовом носителе (Рис. 1).

При сравнении опытного этаноламинного образца и промышленного катализатора МА-15 отмечено, что селективность гидрирования ацетилена в ЭЭФ на промышленном катализаторе ниже селективности на опытном этаноламинном образце на кольцевом носителе, расхождения в значениях конверсии водорода на опытном этаноламинном образце и МА-15 незначительны (Рис.2).

Выявлено, что при длительных испытаниях для образца на шариковом корундовом носителе характерно снижение каталитической активности в гидрогенизации ацетилена. Опытным образцам, полученным хлоридным способом, свойственно также протекание побочных реакций олигомеризации этилена и ацетилена с образованием «зеленого масла». Обработка корундового кислотой носителя привела к снижению его механической прочности.

Из результатов сравнительных испытаний было обнаружено, что внесение добавок щелочных и щелочноземельных элементов в состав катализатора несколько снизило его активность, приводит к необходимости повышения температуры процесса гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции.

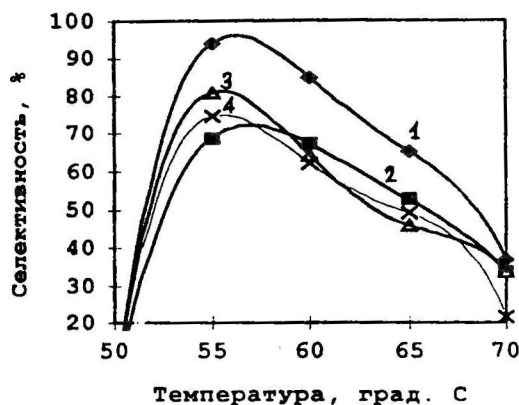


Рис. 1. Зависимость селективности от температуры

1 - «этаноламинный» образец на свежем кольцевом корундовом носителе, 2 - «хлоридный» образец на кольцевом корундовом носителе, обработанном кислотой, 3 - «хлоридный» образец на свежем кольцевом корундовом носителе, 4 - «хлоридный» образец на шариковом корундовом носителе.

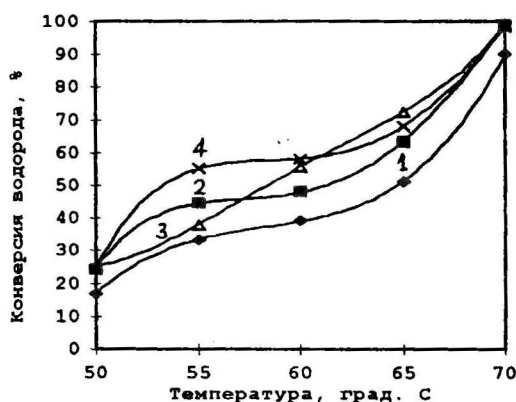


Рис. 2. Зависимость конверсии водорода от температуры

1 - «этаноламинный» образец на свежем корундовом кольцевом носителе, 2 - «хлоридный» образец на корундовом кольцевом носителе, обработанном кислотой, 3 - «хлоридный» образец на свежем корундовом кольцевом носителе, 4 - «хлоридный» образец на шариковом корундовом носителе.

О влиянии добавок сульфида натрия в состав катализатора гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции судили по данным испытаний опытных образцов, полученных этаноламинным способом, содержащих 0.1 % палладия и об-

работанных водными растворами сульфида натрия различной концентрации. Из результатов испытаний опытных образцов с содержанием 0.1 % палладия было определено, что оптимальным является этаноламинный образец на свежем корундовом кольцевом носителе, в состав которого не вводили никаких добавок. Для этого образца характерны высокие селективность и конверсия водорода. После примерно 480 часов испытаний сильно снизилась каталитическая активность в гидрировании ацетилена у этаноламинного образца с большим содержанием сульфида натрия в составе 0.05 %. 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.

Из данных, представленных на Рис. 3, следует, что с ростом содержания палладия в образцах от 0.03 до 0.3 мас. % селективность по этилену снижается, в интервале от 0.3 до 0.5 % палладия селективность образцов достигает экстремальных значений при температуре 65 °С и не зависит от содержания палладия. Связано это, на наш взгляд, увеличением роли побочной реакции гидрирования этилена.

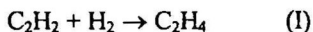
Оптимальным содержанием палладия в катализаторе гидрирования алкинов приняли 0.2 - 0.3 мас. %. Селективность МА-15 оказалась ниже (56.61 % против 58.82 % опытного этаноламинного образца на свежем корундовом кольцевом носителе с содержанием палладия 0.5 %). Это свидетельствует о большей избирательности опытных образцов, приготовленных этаноламинным способом.

Таким образом, из общего числа приготовленных и испытанных опытных образцов катализаторов гидрирования ацетилена в ЭЭФ по результатам сравнительных исследований выявлен наиболее оптимальный по активности, селективности и стабильности работы - образец с содержанием 0.2 % палладия, на свежем кольцевом корундовом носителе, приготовленный по этаноламинному способу.

3.2 КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА И ЭТИЛЕНА

Кинетику процесса очистки ЭЭФ от ацетилена изучали на проточных интегральных (лабораторном и пилотном) реакторах. Было предположено, что этилен в исходном газовом потоке находится в большом избытке, поэтому порядок реакции по нему приняли равным нулю, т. е. реакция гидрирования этилена не зависит от содержания этилена. А также, в следствии, высокой адсорбционной способностью ацетилена и нахождения водорода в растворенном в палладии виде, порядок реакции гидрирования по ацетилену приняли равным единице, по водороду - нулю.

Найдено, что реакции гидрирования ацетилена соответствует следующее кинетическое уравнение



$$k_1 = \ln(p_{(\text{C}_2\text{H}_2)_0} / p_{\text{C}_2\text{H}_2}) / (\tau \cdot R \cdot T) \quad (4),$$

где k_1 - константа скорости реакции гидрирования ацетилена, $p_{(\text{C}_2\text{H}_2)_0}$ - начальное парциальное давление ацетилена в исходном газовом потоке, $p_{\text{C}_2\text{H}_2}$ - парциальное давление ацетилена в контактном газе, R - универсальная газовая постоянная, T - температура, τ - время контакта (время пребывания), определяемое как

$$\tau = V_{\text{кат}} / v_r \quad (5),$$

где $V_{\text{кат}}$ - объем загружаемого катализатора, м^3 , v_r - расход газового потока, пропущенного через реактор, $\text{м}^3/\text{с}$.

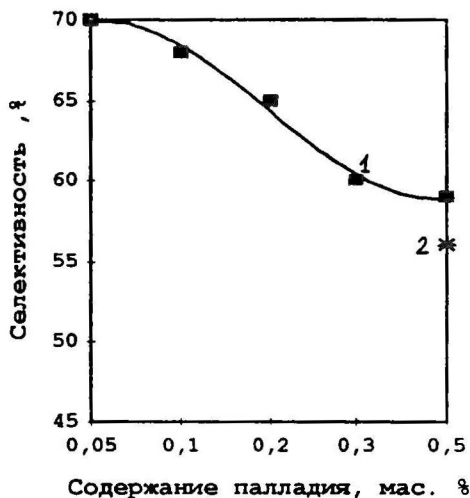
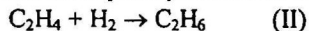


Рис. 3. Зависимость селективности катализатора от содержания палладия при 65°C

1 - селективность опытных образцов, 2 - селективность промышленного катализатора МА-15.

Реакции гидрирования этилена характерно кинетическое уравнение



$$k_{\text{II}} = \ln(p_{(\text{H}_2)_0} / p_{\text{H}_2}) / (\tau \cdot R \cdot T) \quad (6),$$

где $p_{(\text{H}_2)_0}$ - начальное парциальное давление водорода, p_{H_2} - парциальное давление водорода в контактном газе.

Данные кинетических исследований процесса гидрирования ацетилена и этилена на опытных образцах на разных типах корундового носителя, приготовленных этаноламиновым и хлоридным способами, опытных образцах с различным содержанием сульфида натрия и промышленного катализатора МА-15, полученные на проточном лабораторном реакторе, представлены в таблицах 1, 2.

Константы скоростей реакций в таблицах 1, 2 представлены в размерности $[\text{моль}]/[\text{м}^2 \cdot \text{кг}]$, значения скоростей реакций - в $\text{моль}/[\text{м}^3 \cdot \text{с}]$. Буквой А обозначен

свежий корундовый кольцевой носитель, Б - корундовый кольцевой носитель, обработанный кислотой, В - корундовый шариковый носитель. Цифрой 1 обозначен этаноламинный образец на носителе А, 2 - хлоридный образец на носителе Б, 3 - хлоридный образец на носителе А, 4 - хлоридный образец на носителе В.

Зависимость константы скорости реакции (I) Таблица 1
от температуры процесса

Опытные образцы на различных носителях, МА-15; $P=3$ МПа; $v/V=0.35$ с⁻¹

Т, °С	1		2		3		4		МА- 15	
	$k_f \cdot 10^4$	Γ_f	$k_f \cdot 10^4$	Γ_f	$k_f \cdot 10^4$	Γ_f	$k_f \cdot 10^4$	Γ_f	$k_f \cdot 10^4$	Γ_f
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 1 видно, что в интервале температур 55 - 60 °С скорость реакции гидрирования ацетилена на опытных образцах выше, чем на промышленном катализаторе МА-15, и наибольшая скорость реакции характерна для образца, приготовленного этаноламинным способом.

Сравнивая хлоридные образцы на различных носителях А, Б, В, отметили, что ацетилен гидрируется на образце на шариковом носителе несколько медленнее, чем на образцах на кольцевых свежем и обработанном кислотой носителях. Этот факт объяснили значительно меньшей удельной поверхностью корундового шарикового носителя 0.1 м²/г против 3 м²/г образца на свежем кольцевом носителе и 100 м²/г образца на обработанном кислотой кольцевом носителе. Величина удельной поверхности носителя, пористость определяют величину металлической поверхности, характер распределения и размер активных центров палладия на поверхности носителя.

В таблице 2 приведены значения скорости реакции гидрогенизации этилена для тех же опытных образцов и МА-15. Стоит отметить, скорость реакции гидрогенизации этилена на опытных образцах примерно одинакова и она на 15 - 20 % меньше скорости гидрирования этилена на МА-15, 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.

Для опытных образцов, обработанных раствором сульфида натрия отмечено снижение скорости реакции гидрогенизации ацетилена по сравнению с необработанными образцами.

При восстановлении 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 (II)

Таблица 2

от температуры процесса

Опытные образцы, МА-15; $P=3\text{ МПа}$; $v/V=0.35\text{ с}^{-1}$

T, °C	1		2		3		4		МА- 15	
	$k_{\text{п}}^* \cdot 10^5$	$r_{\text{п}}$	$k_{\text{п}}^* \cdot 10^5$	$r_{\text{п}}$	$k_{\text{п}}^* \cdot 10^5$	$r_{\text{п}}$	$k_{\text{п}}^* \cdot 10^5$	$r_{\text{п}}$	$k_{\text{п}}^* \cdot 10^5$	$r_{\text{п}}$
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

Заметного влияния присутствия сульфида натрия в составе катализатора на скорость гидрирования этилена не отмечено. Для всех исследованных опытных образцов (необработанных и обработанных) она практически не изменялась, на МА-15 скорость реакции гидрогенизации этилена выше примерно на 20 %, чем на опытных образцах.

Определенные графически из наклона прямой Аррениуса в координатах $\lg k - 1/T$ значения кажущихся энергий активации реакций гидрирования ацетилена и этилена на опытных палладиевых образцах и МА-15 ($E_{\text{а}} = 98-110\text{ кДж/моль}$ и $E_{\text{а}} = 40-44\text{ кДж/моль}$) согласуются с литературными данными: $100-128\text{ кДж/моль}$ для гидрирования ацетилена и $42-48\text{ кДж/моль}$ для гидрирования этилена, рассчитанными из предположения адсорбционного механизма Ленгмюра - Хиншель-вуда.

Исходя из литературных данных по адсорбции ацетилена и этилена ($a_{\text{C}_2\text{H}_2} / a_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2000$, где $a_{\text{C}_2\text{H}_2}$ и $a_{\text{C}_2\text{H}_4}$ - коэффициенты адсорбции ацетилена и этилена), мы определили, что $a_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0.003 \ll 1$, $a_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.45 \cdot 10^{-5} \ll 1$, то есть реакция гидрирования ацетилена на поверхности катализатора протекает в области малых заполнений (области Генри). На основании этого и кинетического уравнения гидрирования ацетилена (4), имеющего первый порядок, мы предположили, что процесс протекает в кинетической области. В пользу нашего предположения говорит и совпадение полученных при $50-70^\circ\text{C}$ значений кажущейся энергии активации реакции гидрогенизации ацетилена с приведенными в литературе.

На Рис. 4 приведены зависимости скорости реакции гидрирования ацетилена от температуры для опытных этаноламинных образцов с различным содержанием палладия (от 0.1 до 0.5 мас. %) и промышленного катализатора МА-15. Как видно из рисунка, скорость реакции гидрирования ацетилена на МА-15 ниже, чем на опытных образцах.

На Рис. 5 представлена зависимость скорости реакции гидрирования ацетилена от содержания палладия в этаноламинном образце при 60°C . Из Рис.5 видно, что скорость реакции гидрогенизации ацетилена возрастает с увеличением массового содержания палладия в опытном образце с 0.05 до 0.5 мас. %. На опытных образцах с содержанием палладия 0.1 - 0.5 % скорость гидрирования ацетилена выше, чем на промышленном катализаторе МА-15.

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.

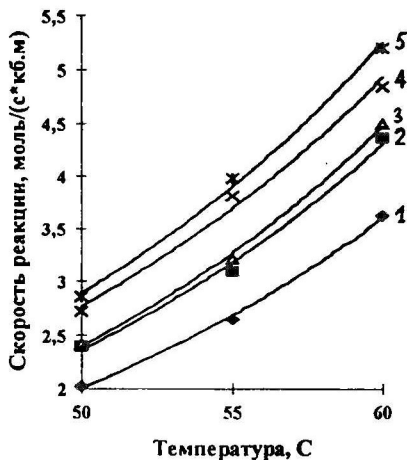


Рис. 4. Зависимость скорости реакции гидрирования ацетилена от температуры

1- промышленный катализатор МА-15, 2- опытный образец с 0.1 % Pd, 3- опытный образец с 0.2 % Pd, 4- опытный образец с 0.3 % Pd, 5- опытный образец с 0.5 % Pd.

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 МА-15.

На Рис. 6 представлены зависимости скорости реакции гидрогенизации этилена от содержания палладия в катализаторе при температуре процесса 60°C . Из рисунка 6 видно, что скорость гидрирования этилена на опытном этаноламинном образце с различным содержанием палладия заметно ниже, чем на промышленном катализаторе МА-15. Скорость реакции гидрогенизации этилена растет с увеличением содержания палладия в катализаторе. Как и в случае гидрирования ацетилена, наблюдается крутой подъем скорости реакции гидрирования этилена при увеличении содержания палладия с 0.03 до 0.1 мас. %.

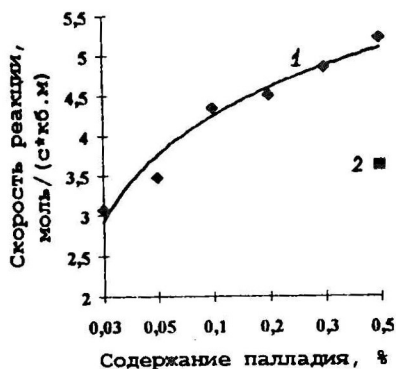


Рис. 5. Зависимость скорости гидрирования ацетилена от содержания палладия

1- опытный этаноламинный образец, 2- промышленный катализатор МА-15.

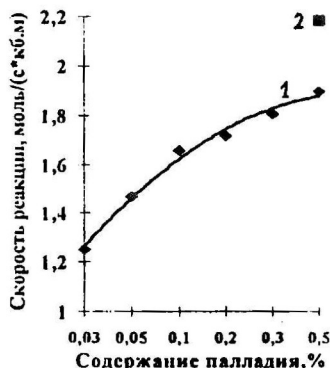


Рис. 6. Зависимость скорости реакции гидрирования этилена от содержания палладия

1- опытный этаноламинный образец, 2- промышленный катализатор МА-15.

При одинаковом значении содержания палладия в опытном образце и промышленном катализаторе МА-15 (0.5 мас. %) скорость гидрирования этилена на последнем больше, а скорость гидрирования ацетилена, наоборот, меньше. Следовательно, селективность опытного образца в процессе гидрогенизации непредельных углеводородов выше селективности МА-15.

4. МОДЕЛЬ РЕАКТОРА ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ

На основе 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 уравнение (4).

Время пребывания в каталитических реакторах идеального вытеснения одинаково для всех молекул. Определение времени контакта τ производится с помощью уравнений кинетики процесса. Фиктивное время контакта выражается уравнением (5).

Для расчета объема опытного этаноламинного образца с содержанием 0.2 % палладия, необходимого для загрузки в промышленный реактор гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции, воспользовались следующими данными цеха 65 - 76 Завода «Этилен» ОАО «Казаньоргсинтез»: температура процесса гидрирования на промышленном катализаторе МА-15 65°C (338 K), диаметр реактора D - 2000 мм или 2 м, объем загружаемого катализатора МА-15 $V_{\text{кат}} - 16.90 \text{ м}^3$, масса катализатора $m_{\text{кат}} - 10478 \text{ кг}$, расход газового потока этан-этиленовой фракции при 65°C $v_r - 13000 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Фиктивное время контакта $\tau_{\text{ф}}$ и объем загружаемого катализатора определили по уравнениям при константе скорости реакции гидрирования ацетилена на опытном этаноламинном образце $k - 9.889 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{кг})$, константе скорости гидрогенизации ацетилена на МА-15 $k - 7.988 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{кг})$

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

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

По известным объему катализатора и площади поперечного сечения реактора гидрирования рассчитали высоту слоя опытного этаноламинного образца

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

Для МА-15 при известных объеме катализатора и площади поперечного сечения реактора высота составила

$$h = V_{\text{кат}} / S = 4 \cdot 16.90 / (3.14 \cdot 4) = 5.38 \text{ м}.$$

Для сравнения в таблице 3 представлены результаты расчетов по загрузке в промышленный реактор цеха 65-76 Завода «Этилен» ОАО «Казаньоргсинтез» опытного этаноламинного образца и исходные данные для катализатора МА-15 для процесса гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции при температуре 65°C и расходе газового потока $13000 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Загрузка катализатора в реактор

Таблица 3

	Образец (0.2 % Pd)	МА-15 (0.5 % 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°C и расходе этан-этиленовой фракции $13000 \text{ м}^3/\text{ч}$ требуется меньший объем катализатора на основе опытного этаноламинного об-

разца с содержанием 0.2 % палладия по сравнению с промышленным катализатором МА-15.

5. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА НОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ

На основе лабораторного способа приготовления опытного этаноламинного образца была разработана технология промышленного производства товарного катализатора гидрирования ацетилена.

Схема процесса промышленного производства нового катализатора гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции на Катализаторной фабрике Завода «Оргпродукты» ОАО «Казаньоргсинтез», в общем виде, состоит из следующих стадий:

1. Приготовление пропиточного раствора этаноламинного комплекса палладия в аппаратах смешения V-506 А, В;

2. Загрузка и пропитка сухого свежего корундового кольцевого носителя раствором этаноламинного комплекса во вращающемся шариковом смесителе V-502 А, В;

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 и активация готового катализатора в активаторе R-511;

6. Выгрузка из активатора товарного катализатора.

ВЫВОДЫ

1. Разработана технология промышленного производства нового кольцевого трегерного палладиевого катализатора очистки этан-этиленовой фракции от примеси ацетилена на основе моноэтанолминного комплекса палладия.

2. Разработаны и смонтированы пилотная и лабораторная установки для процесса газофазного гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции, исследована кинетика реакций гидрогенизации ацетилена и этилена на опытных образцах и промышленном катализаторе МА-15.

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.

3. 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 %.

4. 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.

5. На основе изучения кинетики и сравнительных испытаний образцов катализатора на установках различного масштаба предложена математическая модель реактора гидрогенизации ацетилена в этан-этиленовой фракции.

6. Ожидаемый экономический эффект от внедрения предложенной технологии в промышленное производство составит 94 863 324 руб (в ценах на IV квартал 1999 года).

Основное содержание диссертационной работы отражено в следующих публикациях:

1. Сравнительное испытание катализаторов МА-15 и КГА-10 в процессе гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции/ А. Г. Муллахметов, Х. Э. Харлампиди, Ю. В. Ионов, А. Н. Парфенов, М. С. Габутдинов// Сб. научн. трудов «Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов». - 1999. - стр. 43 - 45.

2. Механизм и кинетика окисления этилена на серебряных катализаторах/ А. Г. Муллахметов, Х. Э. Харлампиди, Ю. В. Ионов, А. Н. Парфенов, М. С. Габутдинов// Сб. научн. трудов «Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов». - 1999. - стр. 20 - 29.3..

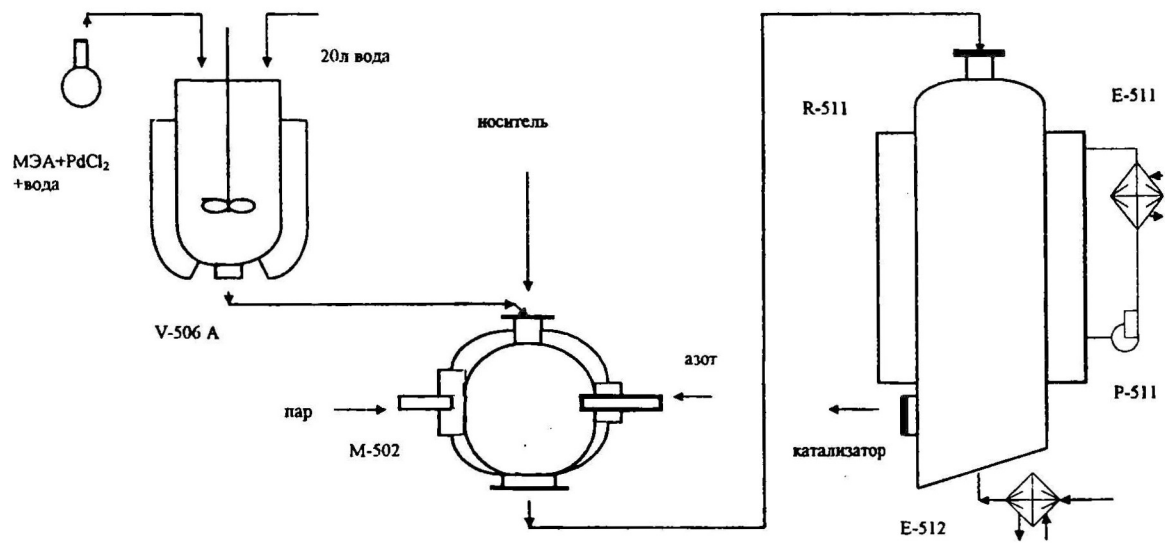
3. Муллахметов А. Г., Харлампиди Х. Э. Кинетика реакций гидрирования ацетилена и этилена в этан-этиленовой фракции на палладиевых катализаторах. Депонировано в ВИНТИ. Рук. отправл. 20.03.2000. № 83/89.

4. Муллахметов А. Г., Харлампиди Х. Э. Результаты сравнительных испытаний катализаторов МА-15 и КГА-10 в процессе гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции/ Тез. докл. V Международной конф. по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-99», Нижнекамск, 1999.-т. II. - стр. 106.

5. Заявка на изобретение «Способ приготовления палладиевого катализатора» № 98114413/015352 от 07.08.1998/ А. Н. Парфенов, Ю. В. Ионов, Х. Э. Харлампиди, А. Г. Муллахметов, М. С. Габутдинов, Ю. В. Гусев, А. И. Трусов, Н. Х. Юсупов.

Соискатель  А. Г. Муллахметов

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРА



200

Лицензия № 189 от 28.05.97 г.

Сдано в набор 27.04.2000 . Подписано к печати 2.05.2000.

Печать RISO. Бумага офсет № 1. Формат 60х84 1/16

Усл. печ. л. 1. Тираж 100. Заказ 50

Издательство “Мастер Лайн”, г. Казань, ул. Б. Красная, 55, ком. 003

Отпечатано на полиграфическом участке издательства