

тепловую устойчивость процесса. Показано, что при масштабировании процесса увеличение размеров реактора лимитируется перегревом лобового слоя вплоть до возникновения «тепловых взрывов». Увеличение линейной скорости газового потока увеличивает теплоотдачу и тем самым уменьшает перегрев слоя катализатора.

Разработанная математическая модель позволяет производить оценку параметров проектируемых реакторов и условий проведения синтеза Фишера—Тропша, направленного на получение жидких или твердых углеводородов.

Литература

1. Atwood H.E., Bennett C.O. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 18 (1979). 163.
2. Bub G., Baerns M. Chem. Eng. Sci. 35. (1980). 348.
3. Everson R., Mulder H., Keyser M.J. Appl. Catal. A. 142. (1996). 223.
4. Jess A., Popp R., Hedden K. Appl. Catal. A. 186. (1999). 321.
5. Swart J.W.A.De, Krishna R., Sie S.T. Stud. Surf. Sci. Catal. 107. (1997). 213.
6. Wang Y.N., Xu Y.Y., Li Y.W., Zhao Y.L., Zhang B.J. Chem. Eng. Sci. 58. (2003). 867.
7. Güttel R., Turek T. Chem. Eng. Sci. 64. (2009). 955.
8. Jess A., Kern C. Chem Eng. Technol. 32. (2009). 1164.
9. Philippe R., Lacroix M., Dreibine L., Pham-Huu. C., Edouard D., Savine S., Luck F., Schweich D. Catal. Today. 147S. (2009). 305.
10. Wu J., Zhang H., Ying W., Fang D. Chem. Eng. Technol. 33. (2010). 1083.
11. Rafiq M.H., Jakobsen H.A., Schmid R., Hustad J.E. Fuel. Proc. Techn. 92. (2011). 893.
12. Kwack S.-H., Bae J.W., Park M.-J., Kim S.-M., Ha K.-S., Jun K.-W. Fuel. 90. (2011). 1383.
13. Yates I.C., Satterfield C.N. Energy&Fuels. 5. (1991). P. 168.
14. Steynberg A., Dry M. Stud. Surf. Sci. Catal. 152. (2004). P. 533.
15. Sehabiague L., Lemoine R., Behkish A., Heintz Y.J., Sanoja M., Oukaci R., Morsi B.I. J. Chin. Inst. Chem. Eng. 39. (2008). 169.
16. Knochen J., Güttel R., Knobloch G., Turek T. Chem. Eng. Proc. 49. (2010). 958.
17. Specchia V., Baldi G., Sicardi S. Chem. Eng. Commun. 4. (1980). 361.
18. Fuller E.N., Schettler P.D., Giddings J.C. Ind. Eng. Chem. 58. (1966). 19.
19. Deckwer W.D. Bubble Column Reactors. Wiley. New York. 1992.

УДК 544.478.41

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛАЦЕТИЛЕНА И ПРОПАДИЕНА

© 2013 г. А.И. Ласкин¹,
И.Р. Ильясов¹, М.В. Назаров¹,
А.А. Ламберов¹,
И.Ф. Назмиева², В.М. Шатилов²,
А.Ш. Бикмурзин²

¹ ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

² ОАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск

Введение

Процессу выделения пропилена из пропан-пропиленовой фракции (ППФ), получаемой на пиролизных установках, предшествует стадия ее каталитической очистки селективным гидрированием примесей метилацетилена и пропадиена (МАПД) в присутствии палладиевых катализаторов [1–3]. Наличие приме-

сей углеводородов ацетиленового и диенового рядов приводит к отравлению катализаторов полимеризации и ухудшению характеристик полимеров, что обуславливает жесткие требования по концентрации таких примесей в пропиленовом сырье (менее 5 ppm). Содержание ацетиленовых и диеновых углеводородов

в ППФ составляет от 2 до 5 %, что зависит главным образом от состава сырья, подаваемого на пиролиз, и конструкции печи пиролиза [4].

Относительно высокие концентрации МАПД в пропан-пропиленовой фракции требуют использования активных катализаторов, позволяющих одновременно проводить полное гидрирование ацетиленовых и диеновых примесей с высокой селективностью их превращения в пропилен и продолжительным (не менее 12 мес.) межрегенерационным циклом работы катализатора.

В лаборатории адсорбционных и каталитических процессов кафедры физической химии Казанского (Приволжского) федерального университета разработан алюмопалладиевый катализатор КГС-3 для очистки пиролизной пропан-пропиленовой фракции, содержащей до 5 % ацетиленовых и диеновых примесей [5]. Катализатор КГС-3, успешно прошедший лабораторные испытания, был рекомендован для опытных испытаний на промышленных сырьевых потоках. Ранее аналогичные испытания были проведены в процессе селективного гидрирования ацетилена на специально разработанном для этого катализаторе СГА-2М [6].

Цель настоящей работы — оптимизировать технологические параметры гидрирования метилацетилена и пропадиена в пиролизной пропан-пропиленовой фракции до пропилена на алюмопалладиевом катализаторе марки КГС-3, оценить возможности промышленного применения разработанного катализатора.

Экспериментальная часть

Опытно-промышленные испытания катализатора КГС-3 и оптимизацию технологических параметров гидрирования проводили на пилотной установ-

ке завода «Этилен» ОАО «Нижнекамскнефтехим» в двух последовательно расположенных адиабатических реакторах проточного типа с неподвижным слоем катализатора. Блок-схема пилотной установки представлена на рис. 1.

В качестве исходного углеводородного потока использовали пиролизную пропан-пропиленовую фракцию (ППФ), состав которой приведен в табл. 1. Общая масса катализатора в двух реакторах составляла около 14 кг (15 л).

Выбор двухреакторной системы обусловлен относительно высокой концентрацией метилацетилена и пропадиена в сырьевом потоке (до 5 об.%). Реакции гидрирования метилацетилена и пропадиена протекают с выделением значительного количества тепла ($\Delta H = 41$ ккал/моль), что приводит к интенсификации побочных реакций — гидрирования пропилена в пропан и олигомеризации. Минимальное содержание ацетиленовых и диеновых примесей, позволяющее селективно провести их гидрирование до остаточного содержания 5 ppm, составляет около 0,9 об.% [4]. Это соответствует остаточному содержанию метилацетилена и пропадиена при 70 % конверсии МАПД в первом реакторе. Для охлаждения промежуточного гидрогенизата на выходе из первого реактора в технологической схеме пилотной установки предусмотрен теплообменник Т2 (см. рис. 1).

Процесс гидрирования проводили при фиксированных значениях температуры сырья на входе в реакторы, варьируя их в интервале 45–70 °С, скорости подачи ППФ составляли от 1700 до 2800 ч⁻¹, мольное соотношение водорода и суммы метилацетилена и пропадиена ($H_2 : \Sigma \text{МАПД}$) — от 0,5 : 1,0 до 2,0 : 1,0, давление в системе во всех экспериментах было 18 атм.

Таблица 1
Состав пропан-пропиленовой фракции

Компонент	Содержание, об. %
C ₂	0,02
Пропан	5,58
Пропилен	90,44
Пропадиен	1,17
Метилацетилен	2,22
Циклопропан	0,03
C ₄	0,53
C ₅	0,01

Ласкин А.И. — инженер Казанского (Приволжского) федерального университета. Тел.: (843) 231-53-46. E-mail: artemka166@mail.ru

Ильясов И.Р. — канд. хим. наук, науч. сотрудник того же университета. Тел. тот же. E-mail: ilildar@yandex.ru

Назаров М.В. — инженер того же университета. Тел. тот же. E-mail: humic-acid@mail.ru

Ламберов А.А. — д-р техн. наук, проф. того же университета. Тел. тот же. E-mail: lamberov@list.ru

Назиева И.Ф. — канд. техн. наук, начальник ЛГУ Научно-технического центра ОАО «Нижнекамскнефтехим». Тел.: (8555) 37-72-70. E-mail: ntc@nknh.ru

Шатилов В.М. — канд. техн. наук, гл. инженер завода «Этилен» ОАО «Нижнекамскнефтехим». Тел.: (8555) 37-72-70.

Бикмурзин А.Ш. — зам. генерального директора — директор дирекции строящегося комплекса олефинов ОАО «Нижнекамскнефтехим». Тел.: (8555) 37-73-93.

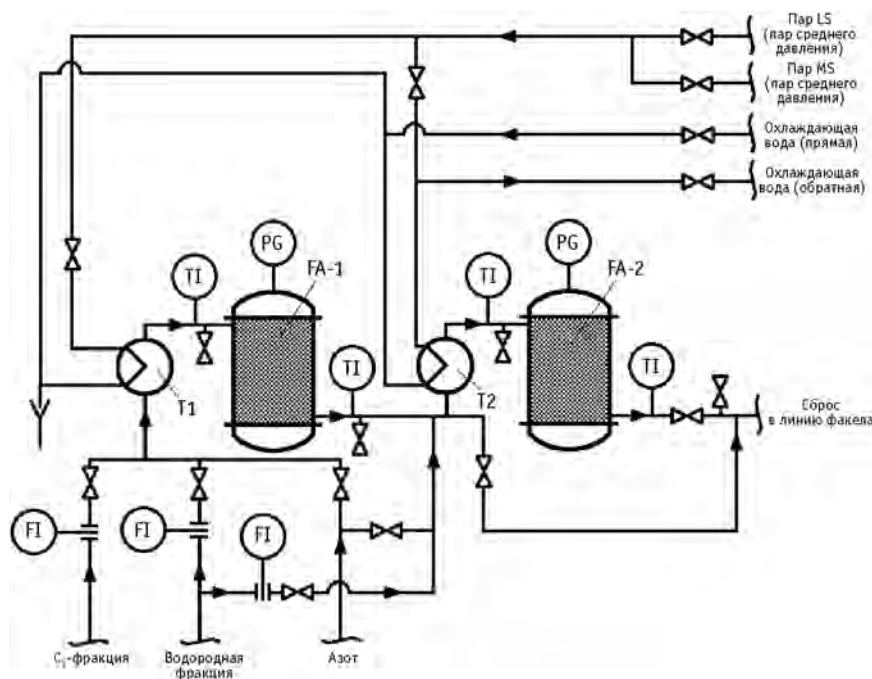


Рис. 1. Блок-схема пилотной установки для испытания катализаторов селективного гидрирования метилацетилена и пропадиена. Основные узлы: FA-1; FA-2 – реакторы; T1, T2 – теплообменники; FI – расходомеры; TI – термодатчики

Катализатор после загрузки в реактор восстанавливали в потоке водородной фракции (96 об.% H_2), подаваемой со скоростью $10 \text{ м}^3/\text{ч}$ при температуре 160°C , после чего осушали в токе азота при той же температуре до остаточного содержания влаги на выходе из реактора 10 ppm. Потоки азота, водородной и пропан-пропиленовой фракций нагревали в теплообменниках T1 и T2.

Состав сырьевых потоков и контактного газа на выходе из реактора анализировали на хроматографе Hitachi с пламенно-ионизационным детектором и насадочной колонкой с оксидом алюминия, пропитанным 5 %-ным гидроксидом калия. Содержание водорода определяли на хроматографе Fisons GC 8000 с детектором по теплопроводности, используя колонку с молекулярными ситами 13X.

Количество влаги в азоте в процессе осушки и восстановления определяли измерителем влажности газов ИВГ-1 К-П.

По данным хроматографического анализа рассчитывали:

— конверсию метилацетилена и пропадиена как отношение интегрального количества прореагировавших метилацетилена и пропадиена к их количеству в сырье;

— селективность по пропилену как отношение интегрального количества образовавшегося пропилена (прирост пропилена) к интегральному количеству прореагировавших метилацетилена и пропадиена.

Анализ на содержание углерода проводили на приборе HORIBA EMIA-510 с детектором по теплопроводности по методике ASTM [7] путем сжигания пробы катализатора в токе кислорода.

Результаты и обсуждение

Оптимизацию условий гидрирования проводили последовательно в первом и втором реакторах с целью достижения суммарного остаточного содержания метилацетилена и пропадиена в прогидрированной пропан-пропиленовой фракции не более 5 ppm.

На первом этапе оптимизировали параметры процесса в первом реакторе, варьируя температуру от 45 до 65°C , мольное соотношение $H_2 : \Sigma \text{МАПД}$ — в интервале $(0,6-1,6) : 1,0$, скорость подачи углеводородного сырья от 1700 до 2800 ч^{-1} .

Исходя из результатов предварительного лабораторного тестирования катализатора КГС-3, в начале испытаний температура на входе в первый реактор (FA-1 на рис. 1) составляла 45°C , мольное соотношение $H_2 : \Sigma \text{МАПД} = 1,0 : 1,0$. При этих условиях увеличение скорости подачи пропан-пропиленовой фракции от 1700 до 2800 ч^{-1} сопровождалось снижением конверсии МАПД на 14,2 % (с 73,9 до 59,7 %) и ростом селективности по пропилену на 13,4 % (см. рис. 2). Это, вероятно, обусловлено уменьшением времени контакта углеводородов с катализатором. При этом прирост пропилена (увеличение его содержания по сравнению с исходным количеством) проходит через максимум (1,99 об.%) при 2100 ч^{-1} , после чего уменьшается.

На основании полученных данных для дальнейших испытаний скорость подачи ППФ была выбрана равной 2100 ч^{-1} , при которой конверсия МАПД составляет 69,7 % с приростом по пропилену 1,99 об.%.

Влияние мольного соотношения $H_2 : \Sigma \text{МАПД}$ определяли при скорости подачи ППФ 2100 ч^{-1} и температуре на входе в реактор 45°C (рис. 3). Увеличение мольного соотношения $H_2 : \Sigma \text{МАПД}$ от 0,6 до 1,6 приводит к росту конверсии МАПД на 25,6 % и уменьшению селективности превращения МАПД в пропилен с 96,6 до 49,8 %. Оптимальное мольное соотношение $H_2 : \Sigma \text{МАПД}$, при котором наблюдается наибольший прирост пропилена (2,03 об.%), составляет 1,1 : 1,0.

При оптимизации температуры сырьевого потока на входе в первый реактор гидрирование проводили при скорости подачи ППФ 2100 ч^{-1} и мольном соотношении $H_2 : \Sigma \text{МАПД} = 1,1 : 1,0$. Температуру варьировали от 45 до 65°C . Рост температуры на входе в первый реактор с 45 до 50°C приводит к увеличению конверсии МАПД на 1,5 % при практически неизменной селективности по пропилену (рис. 4). Дальнейшее увеличение температуры до 65°C сопровождается ростом конверсии до 77,6 % и значительным (на 59,3 %) уменьшением селективности по пропилену. Из полученных данных следует, что оптимальной является температура 50°C , при которой наблюдается конверсия МАПД 71,7 % и наиболее высокое содержание пропилена в смеси — 92,47 об.%. При этом следует отметить, что наибольший рост конверсии пропадиена отмечается в области более высоких температур сырьевого потока ($50\text{--}55^\circ \text{C}$), чем в случае метилацетилена. Это может быть обусловлено различием в строении молекулы алкина и аллена и стерическими препятствиями при адсорбции последнего на поверхности палладиевых частиц.

Таким образом, на первом этапе пилотных испытаний оптимизированы технологические параметры гидрирования МАПД в первом реакторе. При объемной скорости пропан-пропиленовой фракции 2100 ч^{-1} , температуре сырьевого потока 50°C , мольном соотношении $H_2 : \Sigma \text{МАПД} = 1,1 : 1,0$ катализатор КГС-3 обеспечивает конверсию МАПД 71,7 % с селективностью по пропилену 83,6 %. Остаточное содержание метилацетилена и пропадиена в гидрогенизате первого реактора составляет 0,43 и 0,53 об.% соответственно.

На втором этапе определяли оптимальные условия гидрирования во втором реакторе (ФА-2 на рис. 1), варьируя мольное соотношение $H_2 : \Sigma \text{МАПД}$ и температуру углеводородного сырья на входе, добиваясь остаточного содержания МАПД в гидрогенизате менее 5 ppm. При этом гидрирование МАПД

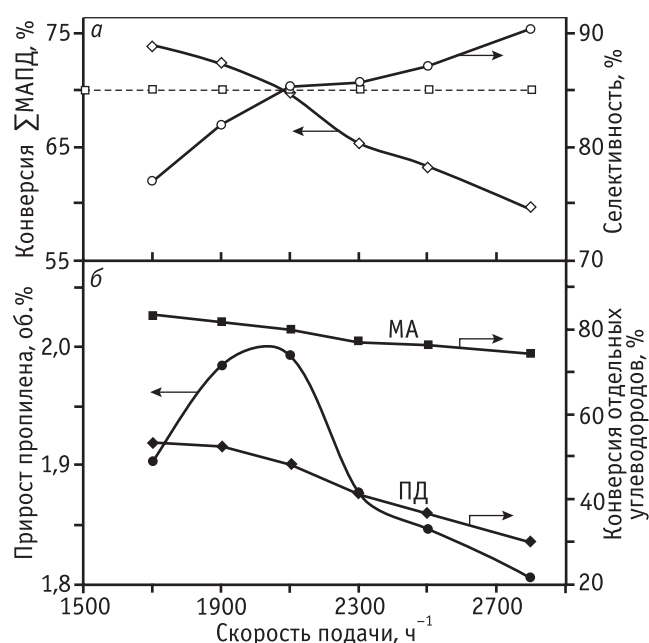


Рис. 2. Влияние скорости подачи ППФ в первом реакторе: *а* – на суммарную конверсию метилацетилена и пропадиена и селективность по пропилену; *б* – на прирост пропилена и конверсию отдельно метилацетилена и пропадиена. Пунктирная линия – требуемое значение конверсии

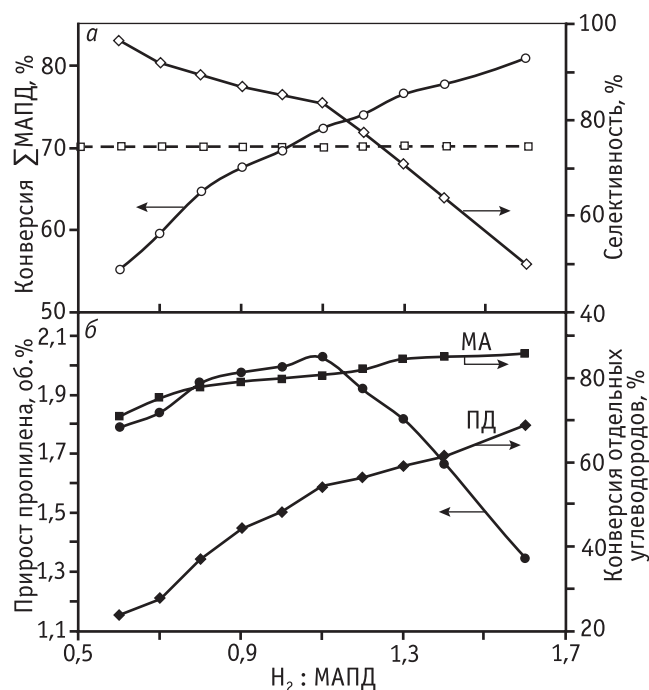


Рис. 3. Влияние мольного соотношения $H_2 : \Sigma \text{МАПД}$ в первом реакторе: *а* – на суммарную конверсию метилацетилена и пропадиена и селективность по пропилену; *б* – на прирост пропилена и конверсию отдельно метилацетилена и пропадиена

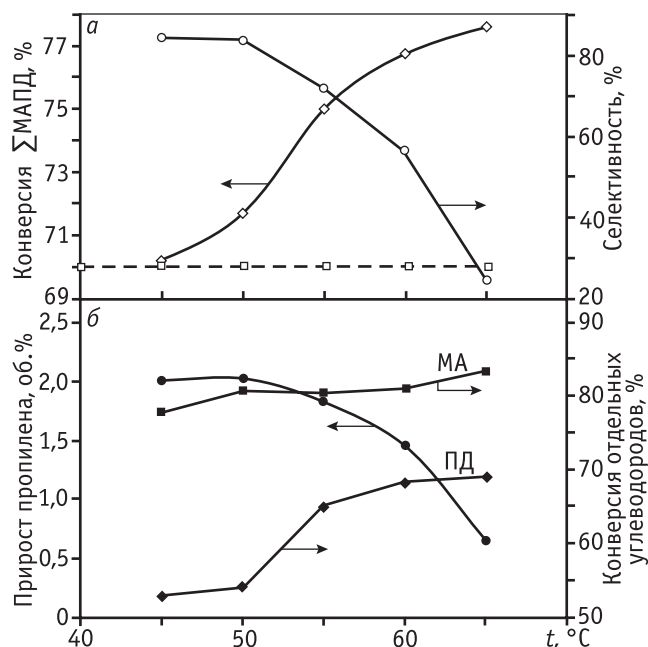


Рис. 4. Влияние температуры ППФ в первом реакторе: а – на суммарную конверсию метилацетилена и пропандиена и селективность по пропилену; б – на прирост пропилена и конверсию отдельно метилацетилена и пропандиена

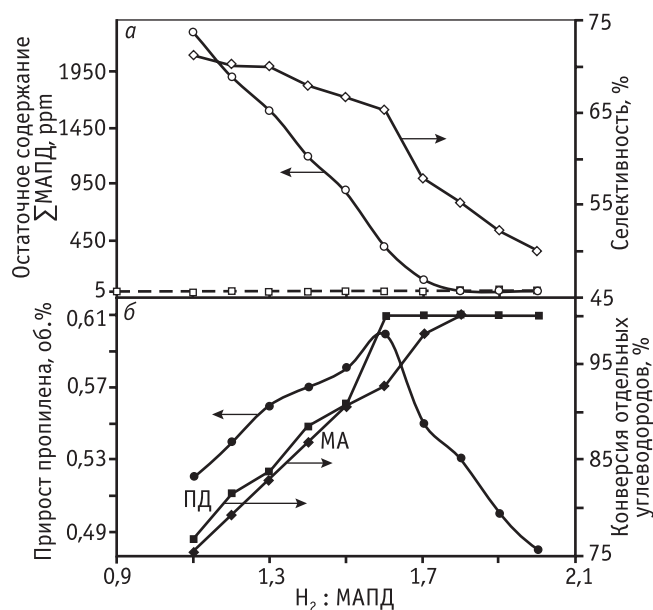


Рис. 5. Влияние мольного соотношения $H_2 : \Sigma \text{МАПД}$ во втором реакторе: а – на остаточное содержание $\Sigma \text{МАПД}$ и селективность по пропилену; б – на прирост пропилена и конверсию отдельно метилацетилена и пропандиена. На входе во второй реактор $t = 50^\circ \text{C}$
Пунктирная линия – требуемое значение показателя

Таблица 2

Влияние мольного соотношения $H_2 : \Sigma \text{МАПД}$ на входе во второй реактор на показатели гидрирования МАПД на катализаторе КГС-3

$H_2 : \Sigma \text{МАПД}$, моль/моль	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2
Для второго реактора										
Конверсия $\Sigma \text{МАПД}$ стадии, %	76,1	80,2	83,3	87,5	90,6	95,8	99	100	100	100
Прирост пропилена, об.%	0,52	0,54	0,56	0,57	0,58	0,6	0,55	0,53	0,50	0,48
Селективность стадии, %	71,2	70,1	70,0	67,9	66,7	65,2	57,9	55,2	52,1	50,0
Суммарно для первого и второго реакторов										
Конверсия $\Sigma \text{МАПД}$ общая, %	93,2	94,4	95,3	96,5	97,3	98,8	99,7	100	100	100
Прирост пропилена общий, %	2,55	2,57	2,59	2,60	2,61	2,63	2,58	2,56	2,53	2,51
Селективность общая, %	80,7	80,3	80,1	79,5	79,1	78,5	76,3	75,5	74,6	74,0
Условия гидрирования в первом реакторе: скорость подачи пропан-пропиленовой фракции – 2100 ч^{-1} , соотношение $H_2 : \Sigma \text{МАПД} = 1,1$ моль/моль, температура сырьевого потока – 50°C .										

в первом реакторе проводили в оптимальных для этого реактора условиях.

Данные по влиянию мольного соотношения $H_2 : \Sigma \text{МАПД}$ на показатели гидрирования приведены на рис. 5 и в табл. 2. При увеличении количества водорода в смеси остаточная концентрация МАПД менее 5 ppm достигается при мольном соотношении $H_2 : \Sigma \text{МАПД} = 1,8 : 1,0$. При этом наибольшее

увеличение концентрации пропилена (до 0,6 об.%) в продуктах реакции отмечается при мольном соотношении $H_2 : \Sigma \text{МАПД} = 1,6 : 1,0$.

Изучение влияния температуры сырьевого потока на входе во второй реактор (рис. 6 и табл. 3) показало, что рост температуры ППФ приводит к снижению остаточного содержания МАПД до 2 ppm и одновременному снижению селективности

Таблица 3

Влияние температуры ППФ на входе во второй реактор на показатели гидрирования МАПД на катализаторе КГС-3

Температура ППФ на входе во 2-й реактор, °C	45	50	55	60	65	70	75
Для второго реактора							
Конверсия Σ МАПД, %	88,5	95,8	100	100	100	100	100
Селективность второй стадии по пропилену, %	69,4	65,2	59,4	52,1	43,8	35,4	30,2
Прирост пропилена на второй стадии, об. %	0,59	0,6	0,57	0,5	0,42	0,34	0,29
Суммарно для первого и второго реакторов							
Конверсия Σ МАПД общая, %	96,8	98,8	100	100	100	100	100
Селективность общая, % масс	79,9	78,5	76,7	74,6	72,3	69,9	68,4
Прирост пропилена общий, об. %	2,62	2,63	2,6	2,53	2,45	2,37	2,32

Условия работы катализатора первого реактора: скорость подачи пропан-пропиленовой фракции 2100 ч^{-1} , соотношение $\text{H}_2 : \Sigma\text{МАПД} = 1,1 \text{ моль/моль}$, температура сырьевого потока на входе в первый реактор – 50°C .

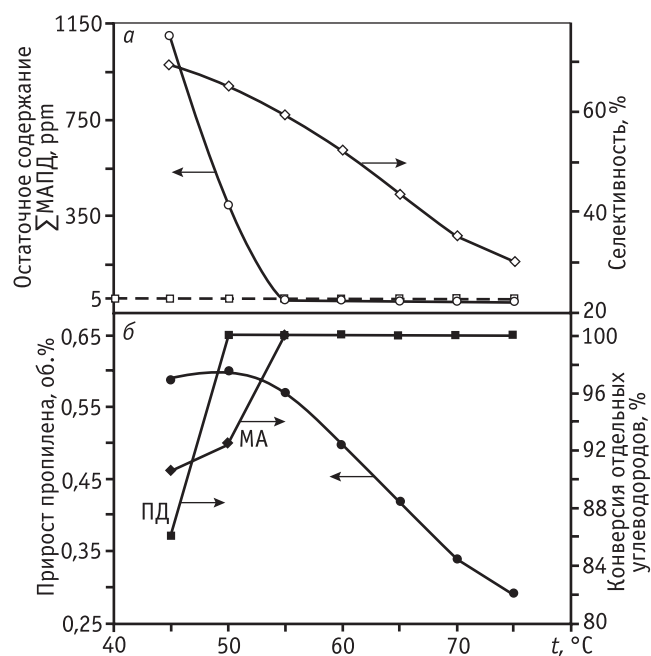


Рис. 6. Влияние температуры ППФ во втором реакторе: а – на остаточное содержание Σ МАПД и селективность по пропилену; б – на прирост пропилена и конверсию отдельно метилацетилена и пропадиена

по пропилену с 69,4 до 30,2 %. При этом полное гидрирование (остаточное содержание Σ МАПД менее 5 ppm) с максимальной селективностью по пропилену (59,4 %) и ростом его концентрации в продуктах на 0,57 об. % отмечается при 55°C . Таким образом, оптимальными технологическими условиями для вто-

рого реактора являются: объемная скорость ППФ 2100 ч^{-1} , температура сырьевого потока на входе 55°C , мольное соотношение $\text{H}_2 : \Sigma\text{МАПД} = 1,6 : 1,0$. При этих условиях катализатор КГС-3 обеспечивает 100 %-ную конверсию МАПД с селективностью по пропилену 59,4 %.

При оптимальных режимах работы первого и второго реакторов катализатор КГС-3 обеспечивает 100 %-ную конверсию МАПД с селективностью по пропилену 76,7 %.

Для оценки межрегенерационного периода работы катализатора КГС-3 было определено количество углерода, отложившегося на катализаторе в ходе пилотных испытаний продолжительностью 45 дней: оно составило 1,63 мас. %. Лабораторные испытания катализатора в «жестких» условиях эксплуатации (повышенные температуры) показали, что снижение конверсии метилацетилена наблюдается при накоплении углерода на катализаторе в количестве 15,3 мас. %, из чего следует, что ожидаемый межрегенерационный период работы катализатора КГС-3 составляет 14 мес.

Заключение

Проведены пилотные испытания алюмопалладиевого катализатора КГС-3 в процессе селективного гидрирования метилацетилена и пропадиена в пропан-пропиленовой фракции на пилотной установке в двух последовательно расположенных адиабатических реакторах.

Определены оптимальные условия гидрирования МАПД (C_3H_4) в ППФ на катализаторе КГС-3:

Параметр	Первый реактор	Второй реактор
Объемная скорость ППФ, $ч^{-1}$	2100	
$H_2 : C_3H_4$, моль/моль	1,1 : 1,0	1,6 : 1,0
Температура на входе в реактор, $^{\circ}C$	50	55
Давление в системе, атм	18	

При оптимальных режимах эксплуатации катализатор КГС-3 обеспечивает 100 %-ную конверсию МАПД с селективностью по пропилену 76,7 %. Ожидаемый межрегенерационный период работы катализатора равен 14 мес. По результатам опытно-промышленных испытаний рекомендовано использование данного катализатора для очистки углеводородных фракций, содержащих до 5 мас.% ацетиленовых и диеновых примесей.

Литература

1. Kennedy D.R., Webb G., Jackson, S.D. Lennon D. // Applied Catalysis A: General. Vol. 259. Issue 1. 2004. P. 109—120.
2. Пат. 6084140 США МКИ⁴ C07C 005/03. Catalyst for selective hydrogenation of highly unsaturated hydrocarbon compound in olefin compound [Текст] Т. Kitamura, К. Takeuchi, J. Yazaki, Y. Satou, M. Sugeta; заявитель и патентообладатель Sud-Chemie Nissan Catalyst, Inc. — № 6084140; Заявл. 15.04.99; Оpubл. 04.07.00; НКИ 585/259.
3. Пат. 7288686 В2 США МКИ⁴ C07C 005/03. Hydrogenation catalyst and hydrogenation process [Текст] J. Ryu; заявитель и патентообладатель Catalytic Distillation Technologies. — № 10/912252; Заявл. 05.08.04; Оpubл. 30.10.07; НКИ 585/259.
4. Derrien Michel L. // Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 27. 1986. P. 613—666.
5. Пат. 2453365 (РФ). Катализатор селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов в C_2-C_{5+} углеводородных фракциях / Ламберов А.А., Гильманов Х.Х., Бикмурзин А.Ш., Ильясов И.Р., Шатилов В.М. 2012.
6. Назаров М.В., Ильясов И.Р., Ласкин А.И., Ламберов А.А., Шатилов В.М., Бикмурзин А.Ш. // Катализ в промышленности. 2013. № 2. С. 39—44.
7. Методика ASTM D1619—11 «Стандартный метод определения углерода и серы в катализаторах и носителях катализаторов».

УДК 66.097

ДИНАМИКА СВОЙСТВ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА В ПРОЦЕССЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

© 2013 г. Е.С. Шарова¹,
С.А. Фалеев²,
Э.Д. Иванчина¹,
М.С. Гынгазова¹,
Д.С. Полубоярцев³,
А.В. Кравцов

¹ Национальный исследовательский
Томский политехнический университет

² ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», Кириши

³ ОАО «ТомскНИПнефть», Томск

Введение

На сегодняшний день каталитический риформинг бензинов является одним из основных способов облагораживания прямогонных бензиновых фракций, характеризующихся низкими октановыми числами, с целью получения высокооктановых

компонентов автомобильного топлива. Важную роль в процессе риформинга бензинов играют катализаторы. Существует большое разнообразие катализаторов риформинга, отличающихся по форме, размерам и химическому составу. Каждый катали-