УДК 547.313 : 66.074

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ОЛЕФИНОВ ОТ АЦЕТИЛЕНОВ, NO_x И КИСЛОРОДА

© 2013 г. **Steven Blankenship, Raj Rajesh, Mingyong Sun, Michael Urbancic, Richard Zoldak**

«Clariant» Group

Назначение процесса

Основной задачей процесса является извлечение из потоков отходящих газов ценных олефинов для последующей продажи или использования для получения других продуктов. Эти потоки содержат загрязняющие примеси, такие как тяжелые металлы и сера, которые не должны попадать на следующее по ходу оборудование или присутствовать в конечном продукте. Следовательно, при обработке отходящих газов необходимо удалить загрязняющие их примеси. В «офф»-газах также присутствуют такие углеводороды, как метилацетилен, пропадиен, бутадиен, которые могут полимеризоваться в следующих по ходу реакторах, а также загрязнять олефиновые продукты. Желательно по возможности полно провести селективное гидрирование этих соединений.

Общее представление о процессе

Как показано на рис. 1 и 2, различные потоки с установки ККФ разделяются далее по ходу, тогда как «офф»-газ направляется для отдельной очистки в аппарат селективного гидрирования с последующим извлечением из него олефинов и водорода.

Катализатор, используемый для удаления ацетилена и частичного удаления метилацетилена, пропадиена и бутадиена, представляет собой сульфидированный специальным образом никелевый катализатор производства компании «Clariant», длительное время применявшийся в ранее используемых системах фронтальной очистки этилена, который может конвертировать также NO_x и O_2. Более того, благодаря высокой устойчивости катализатора к ядам, он способен удалять арсин (AsH_3) из газовых потоков без значительной потери активности.

После очистки газ направляется для разделения на этилен, пропилен, сжиженный нефтяной газ и другие продукты. Сульфидированный никелевый катализатор может также удалять ацетилен до регламентированного уровня, поэтому никаких дополнительных катализаторов для последующих потоков обычно не требуется.

Сульфидированный никелевый катализатор

Компания «Clariant» имеет серию сульфидированных никелевых катализаторов для обработки потоков «офф»-газа ККФ. Начиная с 1950-х гг. эти катализаторы использовались в селективном С2-гидрировании фронтальных потоков для конверсии ацетилена, метилацетилена, пропадиена и бутадиена. Сейчас сульфидированные никелевые катализаторы используются в тех же процессах, но с потоками другого типа.

Эти катализаторы способны конвертировать кислород и NO_x для того, чтобы уменьшить возможное образование некоторых опасных нестабильных химических соединений в холодном блоке. Диены селективно конвертируются в соответствующие олефины, которые затем могут быть выделены при фракционировании. Поскольку эти катализаторы являются сульфидированными и восстанавлива-

Steven Blankenship *– Scientist –Research. Tel.: +1502-634-74-73. E-mail: Steven.Blankenship@clariant.com*

Raj Rajesh *– R&D Engineer. Tel.: +1502-634-74-73*

Mingyoung Sun *– R&D Group Leader for selective hydrogenation. Tel.: +1502-634-73-60. E-mail: Mingyoung.Sun@clariant.com*

Michael Urbancic *– R&D Manager for petrochemical catalysts. Tel.: +1502-634-72-74. E-mail: Michael.Urbancic@clariant.com*

Richard Zoldak *– Senior Technical Service Engineer. Tel.: +1502-634-72-74. E-mail: Richard.Zoldak@clariant.com*

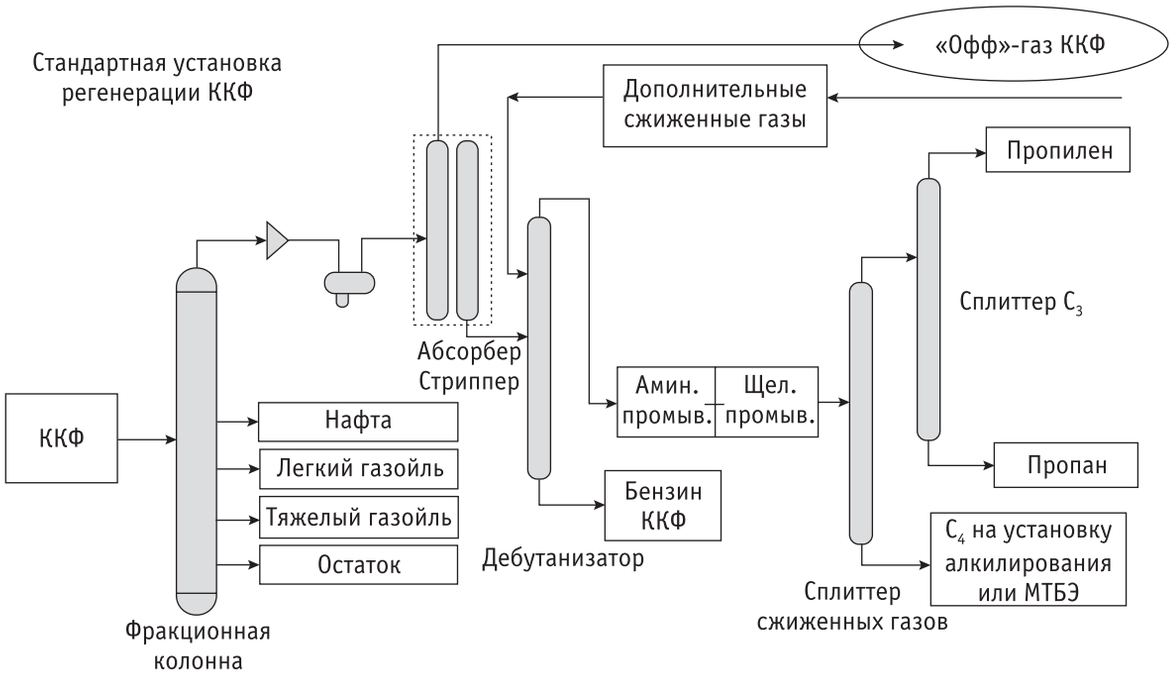

Рис. 1. Типичная схема извлечения продуктов на установке ККФ, показывающая источник образования «офф»-газов

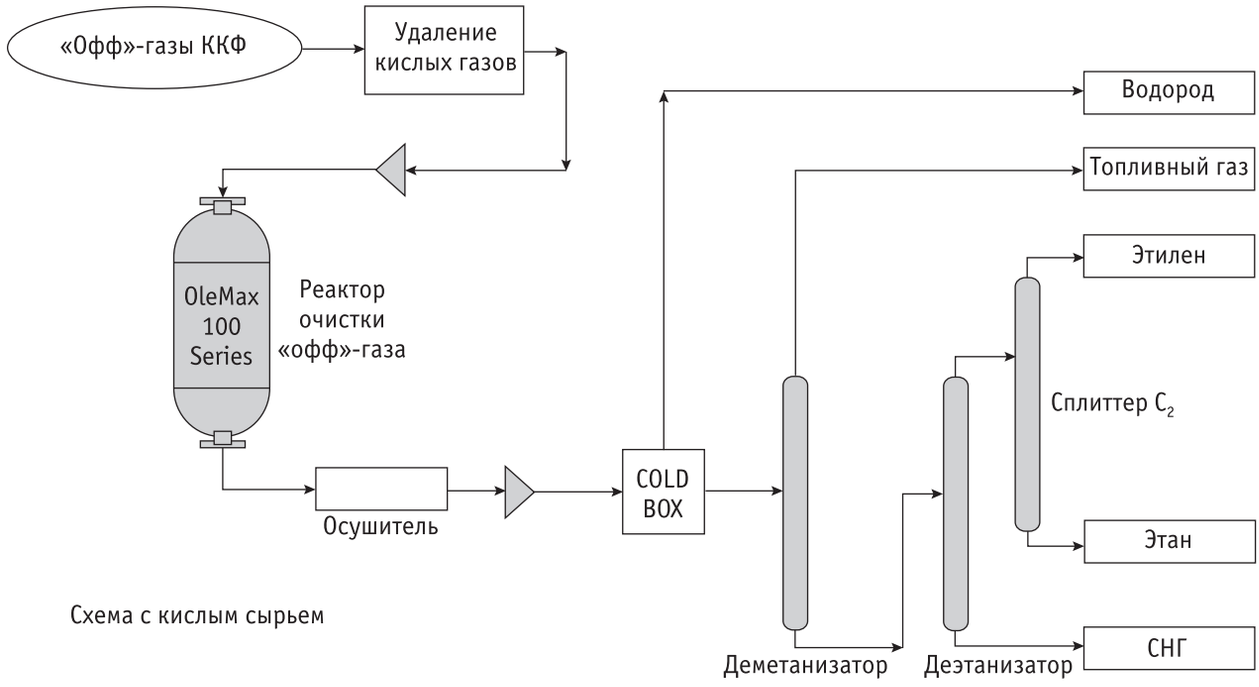

Рис. 2. Блок-схема процесса с усовершенствованным извлечением олефинов и водорода

ются перед началом эксплуатации, присутствие серы в допустимых пределах не влияет на их работу, и, более того, некоторое количество серы требуется для обеспечения их селективности. Кроме того, благодаря уникальным свойствам, эти катализаторы способны адсорбировать тяжелые металлы и арсин, сохраняя селективность в гидрировании диенов.

В табл. 1 приведен состав двух видов сырья, используемого для испытания катализаторов, раз-

Таблица 1
Состав сырья для испытания сульфидированных катализаторов

Компонент	Сырье типа А	Сырье типа В
CO, об.ppm	10000	5300
Этилен, мол.%	30	30
Пропилен, мол.%	5	5
Ацетилен, об.ppm	174	1000
Метилацетилен, об.ppm	115	350
Пропадиен, об.ppm	100	250
1,3-бутадиен, об.ppm	1500	8500

Таблица 2
Сравнительные результаты испытаний двух типов никелевых сульфидированных катализаторов на сырье типа А

Показатель	Катализатор А (OleMax 101) (среднее содержание Ni)		Катализатор В (OleMax 104) (высокое содержание Ni)	
Давление, МПа	0,97		0,97	
Вход: H_2, мол.%	8		8	
Вход: H_2S, ppm	25		25	
Средняя температура слоя, °С	202	215	203	214
Выход: C_2H_2, ppm	0,04	0,06	0,04	0,02
Конверсия, %:				
метилацетилен	89	96	99	99
пропадиен	44	61	73	83
1,3-бутадиен	39	55	67	76
Потери C_2H_4, %	0,00	0,07	0,17	0,25

личающегося содержанием CO и диенов: в сырье типа А более высокий уровень CO, а в сырье типа В более высокий уровень диенов. Для сырья типа А результаты очистки от ацетилена показали, что на катализаторе со средним содержанием никеля (катализатор А, 2 % Ni) селективность выше, чем на катализаторе с более высоким содержанием никеля (катализатор В, 3,2 % Ni), однако последний обеспечивает лучшую конверсию диенов (табл. 2). Тестирование катализатора А со средним содержанием никеля на сырье типа В было сконцентрировано на чувствительности работы катализатора к содержанию серы. Результаты, приведенные в табл. 3, показывают, что с повышением содержания серы селективность в отношении очистки от ацетилена увеличивается, а конверсия диенов уменьшается.

Таблица 3
Результаты испытания катализатора А на сырье типа В

Давление, МПа	0,97		
Вход: H_2, мол.%	8		
Вход: H_2S, мол.%	10	25	50
Средняя температура слоя, °С	204	231	230
Конверсия C_2H_2, %	100,0	100,0	99,7
Конверсия, %:			
метилацетилен	100,0	93,8	90,3
пропадиен	87,8	53,4	46,9
1,3-бутадиен	82,4	42,8	37,5
Потери C_2H_4, %	0,02	–0,24	–0,28

На рис. 3 показано соотношение между конверсией бутадиена и конверсиями ацетилена, метилацетилена и пропадиена, а на рис. 4 — между конверсией бутадиена и потерями этилена. При заданном значении конверсии бутадиена значения конверсии ацетилена, метилацетилена и пропадиена независимо от состава сырья остаются практически неизменными. Однако потери этилена, как следует из рис. 4, зависят от состава сырья: чем больше содержание диенов, тем больше селективность катализатора при заданном значении конверсии бутадиена.

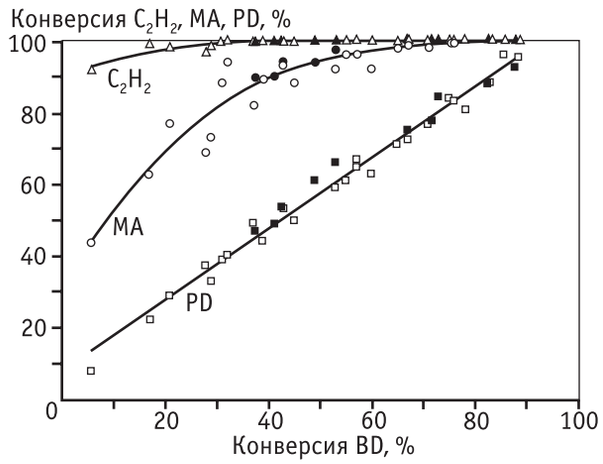

Рис. 3. Корреляция между конверсиями ацетилена, метилацетилена (MA), пропадиена (PD) и конверсией бутадиена (BD)

Светлые символы – результаты с сырьем А,
темные символы – результаты с сырьем В

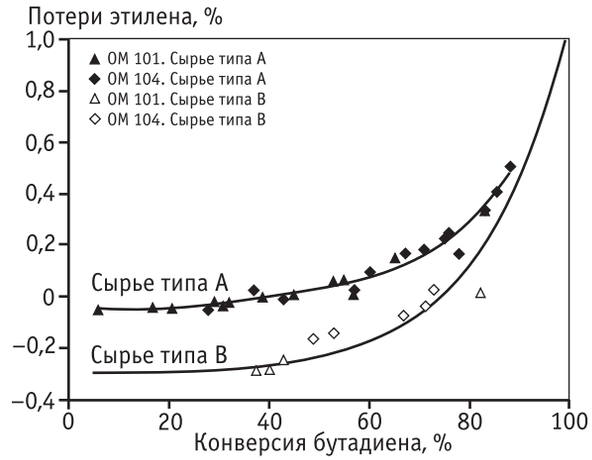

Рис. 4. Корреляция между потерями этилена и конверсией бутадиена. ОМ 101 – катализатор OleMax 101; ОМ 104 – катализатор OleMax 104

Карбонил никеля

Некоторые потоки «офф»-газов ККФ содержат значительные количества CO. Присутствие CO мало влияет на работу никелевых катализаторов, но проблема заключается в возможном образовании карбонила никеля. Увеличение рабочей температуры может минимизировать возможность образования карбонила никеля, который является высокотоксичным веществом, образующимся при реакции CO с восстановленным никелем. Его образованию благоприятствуют низкая температура и высокое давление. Различные формы сульфида никеля также могут реагировать с образованием карбонила никеля, но константы равновесия для этих реакций на 5—7 порядков меньше, чем для восстановленного никеля.

Таким образом, было необходимо разработать катализатор для процессов с высоким содержанием CO, который не требует предварительного сульфидирования или подачи серы во время эксплуатации.

Катализатор на основе драгоценного металла

Недавно разработанный катализатор на основе драгоценного металла (катализатор D) селективно гидрирует ацетилен и диены, а также кислород и NO_x. Условия параметрических испытаний катализатора даны в табл. 4. Присутствие CO улучшает селективность катализатора.

Катализатор на основе драгоценного металла проявляет устойчивость к небольшим количествам серы, сохраняя при этом свои рабочие характеристики, и не требует каких-либо добавок серы для сохранения селективности. Последующее испытание катализатора при большей концентрации CO (табл. 4) показывает, что при высоких концентрациях CO селективность катализатора увеличивается, при-

Таблица 4
Состав сырья и условия испытания катализатора D на основе драгоценного металла

Типичный состав сырья		Условия испытания	
CO, %	0,5–2,0		
NO, ppm	1,4	*p*, МПа	1,4
O_2, %	0,3	Объемная скорость, $ч^{-1}$	1500–3500
H_2, %	5–15	Температура, °C	190–250
C_2H_4, %	27	H_2S, ppm	0–20
C_3H_6, %	5	C_2H_2, ppm	650
Пропадиен, %	0,03	–	–
Метилацетилен, %	0,05	–	–
Бутадиен, %	0,2–0,5	–	–
при высокой концентрации CO в сырье			
CO, %	4,0		
NO, ppbv	60–100	*p*, МРа	1,9
O_2, %	0,29	Объемная скорость, $ч^{-1}$	2500
H_2, %	9–10	Температура, °C	190–250
C_2H_4, %	33	H_2S, ppm	0–20
C_3H_6, %	4	C_2H_2, ppm	700
Пропадиен, %	0,03	C_2H_6, C_3H_8	Следы
Метилацетилен, %	0,06	–	–
Бутадиен, %	0,2	–	–

Таблица 5
Результаты испытаний катализатора D при высокой концентрации CO (4 %)

Температура, °C	176	188	201
NO, ppbv	< 10	< 10	< 10
O_2, ppmv	1,2	< 0,5	< 0,5
C_2H_2, вых., ppmv	< 3	< 3	< 3
Конверсия, %:			
метилацетилен	60,7	97,6	100,0
пропадиен	39,9	39,5	48,7
бутадиен	20,8	24,2	23,6
Потери C_2H_4, %	0,48	0,65	1,09

чем сохраняются значения конверсии кислорода, NO_x и ацетилена при умеренных температурах (табл. 5).

Заключение

Компания «Clariant» имеет два типа катализаторов для очистки отходящих газов каталитического крекинга.

1. Никелевый сульфидированный катализатор, применяемый в промышленном масштабе, рекомендуется при нормальных концентрациях CO.

2. Катализатор на основе драгоценного металла предпочтительно использовать для потоков с низким содержанием или отсутствием серы либо при содержании нескольких процентов CO.

Выбор каталитической системы с традиционным никелевым сульфидированным катализатором или с катализатором на основе драгоценного металла в зависимости от состава сырья дает возможность удалить примеси из потоков отходящих газов и таким образом увеличить прибыльность установки крекинга.

UDK 665.753.4:549.67

ON THE WAY TO IMPROVE CETANE NUMBER IN DIESEL FUELS: RING OPENING OF DECALIN OVER IR-MODIFIED EMBEDDED MESOPOROUS MATERIALS

© 2013 г. **N. Kumar**[1], **P. Mäki-Arvela**[1], **N. Musakka**[1], **D. Kubicka**[1], **M. Kangas**[1], **M. Tiitta**[2], **H. Österholm**[2], **A.-R. Leino**[3], **K. Kordás**[3], **T. Heikkilä**[4], **T. Salmi**[1], **D.Yu. Murzin**[1]

[1] Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Process Chemistry Centre, Åbo Akademi University, FI-20500 Turku/Åbo, Finland

[2] Neste Oil, Technology Center, P.O.B. 310, FI-06101 Porvoo, Finland

[3] Laboratory of Microelectronics and Materials Physics, University of Oulu, PL 4500, FI-90014 Oulu, Finland

[4] Laboratory of Industrial Physics, University of Turku, FI-20014 Turku, Finland

1. Introduction

Microporous acidic zeolite catalysts have been applied in several industrial processes of oil refining, fine chemicals and environmental catalysis. However, due to the size of micropores, there are diffusion limitations for processing large molecules. Hence, there is need for the development of large pore size, active and selective mesoporous material catalysts, possessing strong acidity and high hydrothermal stability. The development of M41S mesoporous materials in 1992 by Mobil Corporation [1] was a breakthrough in the direction of preparing mesoporous materials which can be applied in the reactions involving large size reactants and reaction products. These mesoporous materials with large pore size and minor diffusion limitations, exhibited only mild acidity. They were hydrothermally less stable than zeolites and deactivated rapidly in oil refining processes.

Synthesis of embedded micro-mesoporous materials has been an important research area in order to combine the benefits of the mesoporous materials and the high acid site concentration in zeolites [2, 3]. A recent review describes different techniques to synthesize micro-mesoporous materials [2]. One method is to synthesize mesoporous materials embedded with zeolite via sequential synthesis of colloids of for example zeolite beta and adding viscous gel of tetracetyl ammonium bromide forming MCM-41 [4]. Zeolite seeds were also added in the gel solution of the mesoporous phase MCM-41 [5]. The embedded mesoporous materials have high hydrothermal stability, exhibit strong Brønsted and Lewis acidity and are coke resistant for processing of large size molecules [2]. Furthermore, it is possible to design and vary the amounts of Brønsted and