

УДК 544.478.12; 544.723.23

## ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА

© 2013 г. **М.В. Назаров**<sup>1</sup>,  
**А.И. Ласкин**<sup>1</sup>, **И.Р. Ильясов**<sup>1</sup>,  
**А.А. Ламберов**<sup>1</sup>, **А.Ш. Бикмурзин**<sup>2</sup>,  
**В.М. Шатилов**<sup>2</sup>, **И.Ф. Назмиева**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

<sup>2</sup> ОАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск

### Введение

В процессе «хвостового» гидрирования ацетилена на заводе «Этилен» ОАО «Нижнекамскнефтехим» исходная этан-этиленовая фракция (ЭЭФ) помимо метана, этана, пропана и пропилена содержит более 82,0 об.% этилена и около 2,0 об.% (20 000 ppm) ацетилена, концентрацию которого перед полимеризацией необходимо понизить до 1 ppm [1, 2]. Очистку этилена от примесей ацетилена проводят методом селективного гидрирования на катализаторах, в состав которых входит палладий, нанесенный на оксид алюминия. Эти катализаторы показывают высокую активность в реакции гидрирования ацетилена (конверсия  $\approx 100\%$ ), однако характеризуются низкой селективностью превращения ацетилена в этилен (потери этилена составляют до 1 об.%) и высокой скоростью дезактивации катализатора углеродородными отложениями, что обуславливает непродолжительный (менее 8 мес.) межрегенерационный период их работы. Реакции гидрирования ацетилена в этилен ( $\Delta H = -176$  кДж/моль) и этилена в этан ( $\Delta H = -138$  кДж/моль) протекают с выделением теп-

ла, вследствие чего нежелательное гидрирование этилена может привести не только к его потерям, но и к возникновению неконтролируемой экзотермической реакции, приводящей к росту температуры реакции и исчерпывающему гидрированию алкина. Поэтому катализатор должен обеспечить максимальную скорость гидрирования ацетилена в этилен при минимальных скоростях побочных реакций.

На кафедре физической химии Казанского (Приволжского) федерального университета был разработан промотированный кобальтом палладиевый катализатор СГА-2М ( $\text{Pd-Co}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $C_{\text{Pd}} = 0,025$  мас.%, мольное соотношение палладия и промотора 1,0 : 2,0) [3], показавший высокие значения активности и селективности в лабораторных испытаниях. Для подтверждения эффективной работы катализатора в условиях промышленной эксплуатации необходимо проведение опытно-промышленных испытаний на реальных сырьевых потоках.

Целью данной работы были оптимизация условий процесса гидрирования ацетилена в ЭЭФ на катализаторе СГА-2М и оценка межрегенерационного периода его работы и возможности дальнейшего промышленного применения.

### Экспериментальная часть

Опытно-промышленные испытания катализатора проводили на пилотной установке завода «Этилен» ОАО «Нижнекамскнефтехим» в двух последовательно расположенных адиабатических реакторах проточного типа с неподвижным слоем катализатора (см. рисунок). В качестве исходных сырьевых потоков использовали ЭЭФ (табл. 1) и водородную фракцию (табл. 2). Скорость подачи ЭЭФ и водородной фракции на входе в первый и второй

**Назаров М.В.** – инженер Казанского (Приволжского) федерального университета. Тел.: (843) 231-53-46. E-mail: humic-acid@mail.ru

**Ласкин А.И.** – инженер того же университета. Тел. тот же. E-mail: artemka166@mail.ru

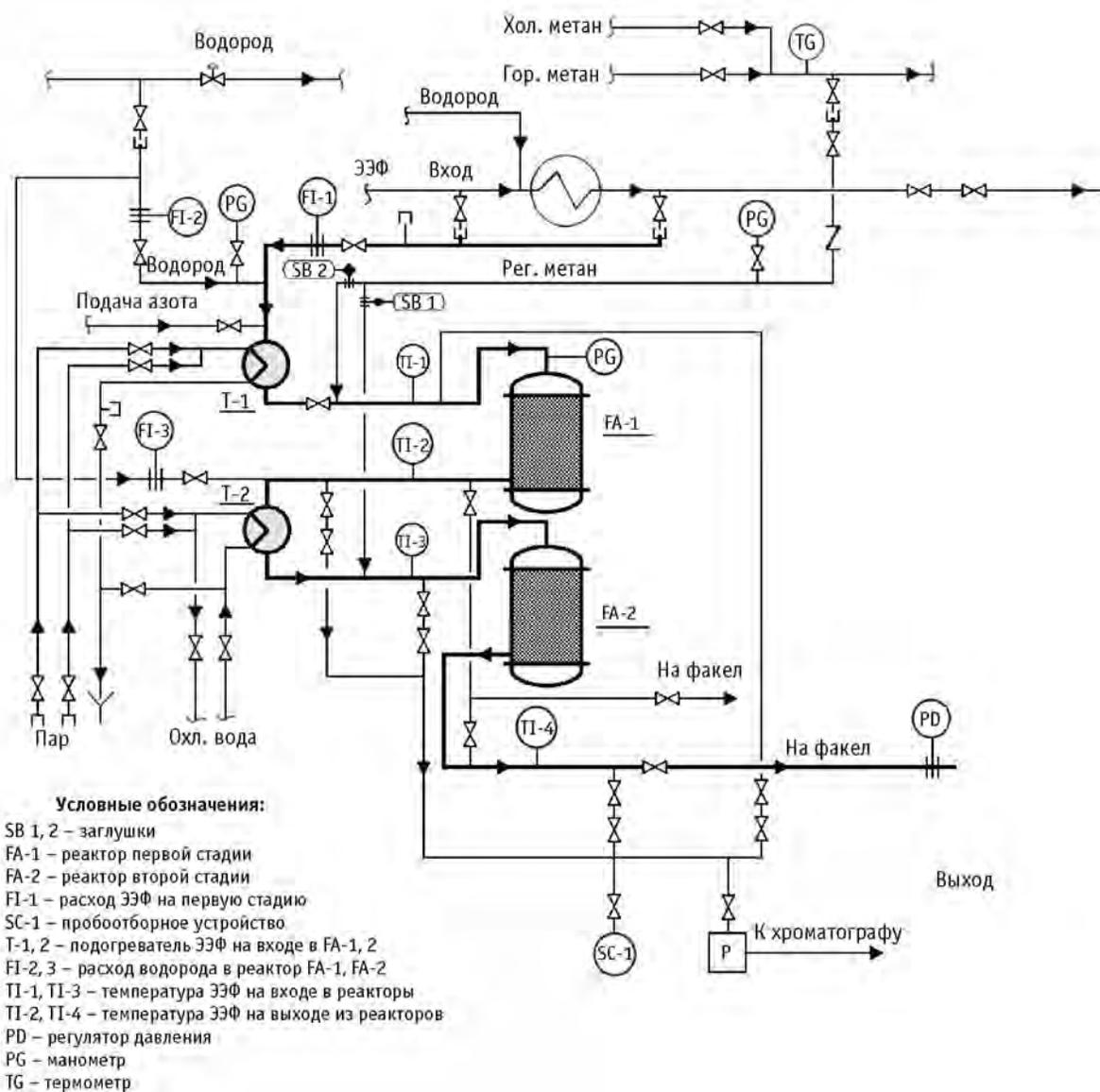
**Ильясов И.Р.** – канд. хим. наук, науч. сотрудник того же университета. Тел. тот же. E-mail: ilildar@yandex.ru

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

**Назмиева И.Ф.** – канд. техн. наук, начальник ЛГУ Научно-технического центра ОАО «Нижнекамскнефтехим» (423574, Нижнекамск, ОАО «Нижнекамскнефтехим»). Тел.: (8555) 37-72-70. E-mail: ntc@nknh.ru



Блок-схема пилотной установки для испытания катализатора СГА-2М в процессе селективного гидрирования ЭЭФ

Таблица 1  
**Состав этан-этиленовой фракции**

Компонент	Содержание	
	мас. %	об. %
Метан	0,08	0,043
Этан	16,4	15,05
Этилен	80,5	81,08
Пропилен	0,2	0,3
Ацетилен	1,5	1,6
ΣC <sub>4+</sub>	0,00023	0,0004
CO	Не более 7 ppm	

Таблица 2  
**Состав водородной фракции**

Компонент	Содержание, об. %
Водород	≈94,0
Метан	≈6,0
Монооксид углерода	Не более 10 ppm

реакторы контролировали с помощью расходомеров FI-1 и FI-2, FI-3. Нагрев или охлаждение потока на входе в первый и второй реакторы осуществляли с помощью теплообменников T-1 и T-2, контролируя температуру сырья на входе в реакторы по термодатчикам TI-1 и TI-2 соответственно. Общая масса катализатора в реакторах составляла около 14 кг.

Процесс гидрирования проводили при варьировании температуры на входе в реакторы в диапазоне от 20 до 70 °С, скорости подачи сырья от 500 до 3000 ч<sup>-1</sup>, мольном соотношении водорода и ацетилена (0,9—1,6) : 1,0 и постоянном давлении в системе 21,0 атм. Контроль и поддержание давления в технологической схеме осуществляли регулятором давления (PD) на линии выхода гидрогенизата.

Катализатор после загрузки в реакторы последовательно восстанавливали и осушали в потоках водородной фракции и азота соответственно при 160 °С и скорости подачи потока 10 м<sup>3</sup>/ч. Время восстановления катализатора для полного перевода Pd в нулевую степень окисления было выбрано на основании лабораторных данных и составляло 8 ч. Осушку в токе сухого азота (точка росы: -50 °С) проводили до остаточного содержания влаги на выходе из реактора 10 ppm. Количество влаги в азоте определяли измерителем влажности газов ИВГ-1 К-П.

Состав сырьевых потоков и контактного газа на выходе из реакторов анализировали на хроматографе Hitachi с пламенно-ионизационным детектором, фазой себаконитрила на хромосорбе Р в набивной колонке. Содержание водорода и азота определяли на хроматографе Fisons GC 8000 с детектором по теплопроводности, используя колонку с молекулярными ситами 13 X.

По результатам хроматографического анализа рассчитывали:

— конверсию ацетилена ( $K_{C_2H_2}$ , %) как отношение интегрального количества прореагировавшего ацетилена к количеству ацетилена в исходном сырье:  $K_{C_2H_2} = (\Delta[C_2H_2]/[C_2H_2]_{исх}) \cdot 100$  %;

— селективность по этилену ( $S_{C_2H_4}$ , %) как отношение интегрального количества образовавшегося этилена (прирост этилена) к интегральному коли-

честву превращенного ацетилена (убыль ацетилена):  $S_{C_2H_4} = (\Delta[C_2H_4]/\Delta[C_2H_2]) \cdot 100$  %.

## Обсуждение результатов

Опытно-промышленные испытания катализатора СГА-2М проводились с целью оптимизации условий гидрирования ацетилена в первом и втором реакторах для достижения суммарной конверсии ацетилена 100 % с максимальным выходом этилена. Выбор последовательной двухреакторной системы был обусловлен относительно высокой ( $\approx 2$  об.%) концентрацией ацетилена в исходной ЭЭФ. Если проводить реакцию гидрирования в одном реакторе, то экзотермический эффект гидрирования ацетилена будет служить причиной роста температуры по слою катализатора, что негативно отразится на селективности по этилену. Минимальная концентрация ацетилена, которую можно селективно прогидрировать до этилена в достаточно мягких условиях, составляет 0,5 об.%, что соответствует остаточному содержанию ацетилена при 70 % конверсии в первом реакторе с последующим «догидрированием» ацетилена во втором реакторе.

На первом этапе оптимизировали параметры гидрирования ЭЭФ в первом реакторе, варьируя скорость подачи углеводородного сырья (500—3000 ч<sup>-1</sup>), мольное соотношение водорода и ацетилена в пределах (0,9—1,5) : 1,0 и температуру сырья от 25 до 65 °С. Результаты испытаний представлены в табл. 3—5.

Увеличение скорости подачи ЭЭФ с 500 до 1500 ч<sup>-1</sup> при постоянной температуре сырьевого потока на входе в первый реактор (50 °С) и мольном соотношении водорода и ацетилена 1,2 : 1,0 сопровождается уменьшением конверсии ацетилена на 2,0 % (с 87,3 до 85,3 %), прирост этилена составляет 0,41 об.% (см.

Таблица 3

### Влияние скорости подачи ЭЭФ на показатели процесса селективного гидрирования ацетилена на катализаторе СГА-2М (первый реактор)

Скорость подачи ЭЭФ, ч <sup>-1</sup>	500	1000	1500	2000	2500	3000
Убыль ацетилена, об.%	1,40	1,39	<b>1,36</b>	1,30	1,24	1,14
Прирост этилена, об.%	—	0,20	<b>0,41</b>	0,39	0,36	0,36
Убыль этилена, об.%	0,16	—	—	—	—	—
Прирост этана, об.%	1,55	1,10	<b>0,95</b>	0,90	0,87	0,78
Конверсия ацетилена, %	87,3	86,9	<b>85,3</b>	81,2	77,4	71,5
Селективность по этилену, %	—	14,1	<b>29,8</b>	30,1	29,2	31,5

Условия процесса: 21 атм, 50 °С, H<sub>2</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> = 1,2 : 1,0.

Таблица 4

**Влияние температуры ЭЭФ на показатели процесса селективного гидрирования ацетилена на катализаторе СГА-2М (первый реактор)**

Температура, °С	25	30	35	<b>40</b>	45	50	55	60	65
Убыль ацетилена, об.%	0,98	1,05	1,15	<b>1,24</b>	1,29	1,37	1,40	1,43	1,41
Прирост этилена, об.%	0,31	0,44	0,58	<b>0,68</b>	0,53	0,41	0,14	–	–
Убыль этилена, об.%	–	–	–	–	–	–	–	0,11	0,20
Прирост этана, об.%	0,67	0,61	0,57	<b>0,55</b>	0,76	0,95	1,20	1,50	1,60
Конверсия ацетилена, %	61,3	65,8	72,1	<b>77,2</b>	80,9	85,3	87,5	89,6	87,8
Селективность по этилену, %	31,6	42,1	50,2	<b>55,4</b>	41,3	29,8	10,1	–	–

Условия процесса: 21 атм,  $H_2 : C_2H_2 = 1,2 : 1,0$ , скорость подачи ЭЭФ – 1500 ч<sup>-1</sup>.

Таблица 5

**Влияние мольного соотношения  $H_2 : C_2H_2$ , на показатели процесса селективного гидрирования ацетилена на катализаторе СГА-2М (первый реактор)**

$H_2 : C_2H_2$ , моль/моль	0,9 : 1,0	<b>1,0 : 1,0</b>	1,1 : 1,0	1,2 : 1,0	1,3 : 1,0	1,4 : 1,0	1,5 : 1,0
Убыль ацетилена, об.%	1,05	<b>1,14</b>	1,19	1,24	1,31	1,35	1,47
Прирост этилена, об.%	0,84	<b>0,93</b>	0,86	0,68	0,54	0,39	0,11
Убыль этилена, об.%	–	–	–	–	–	–	–
Прирост этана, об.%	0,20	<b>0,21</b>	0,33	0,55	0,77	0,96	1,36
Конверсия ацетилена, %	65,3	<b>71,3</b>	74,6	77,2	82,1	84,5	92,1
Селективность по этилену, %	80,2	<b>81,4</b>	72,3	55,4	41,2	29,1	7,2

Условия процесса: 21 атм, 40 °С, скорость подачи ЭЭФ – 1500 ч<sup>-1</sup>.

табл. 3). Последующее увеличение скорости подачи ЭЭФ с 1500 до 3000 ч<sup>-1</sup> приводит к уменьшению конверсии ацетилена на 13,8 % (с 85,3 до 71,5 %), прирост этилена снижается с 0,41 до 0,36 об.%. На основании полученных данных для дальнейших испытаний была выбрана скорость подачи ЭЭФ, равная 1500 ч<sup>-1</sup>, при которой наблюдается высокая конверсия ацетилена (85,3 %) с наибольшим приростом по этилену (0,41 об.%) Селективность по этилену составляет 29,8 %.

Повышение температуры сырьевого потока на входе в первый реактор с 25 до 40 °С при мольном соотношении водорода и ацетилена 1,2 : 1,0 приводит к росту конверсии ацетилена с 61,3 до 77,2 % и увеличению выхода этилена на 0,37 об.%. Селективность по этилену (см. табл. 4) увеличивается на 23,8 % (с 31,6 до 55,4 %). Более низкие значения селективности по этилену при 25 °С по сравнению с соответствующими значениями при 40 °С, вероятно, обусловлены меньшей скоростью десорбции с поверхности палладиевых частиц образующегося этилена и его последующего гидрирования до этана.

При дальнейшем повышении температуры (с 40 до 65 °С) концентрация этилена в продуктах реакции уменьшается на 0,2 об.%, по сравнению с его содержанием в исходном сырье, что, вероятно, связано с активацией центров, обуславливающих адсорбцию этилена и протекание побочной реакции его гидрирования до этана. Оптимальной является температура 40 °С, при которой получено наиболее высокое значение селективности по этилену — 55,4 % при конверсии ацетилена 77,2 %.

Влияние мольного соотношения водорода и ацетилена оценивали при скорости подачи ЭЭФ 1500 ч<sup>-1</sup> и постоянной температуре на входе в первый реактор, равной 40 °С. (см. табл. 5). Как следует из полученных данных, увеличение мольного соотношения  $H_2 : C_2H_2$  от 0,9 : 1,0 до 1,5 : 1,0 сопровождается ростом конверсии ацетилена от 65,3 до 92,1 %. При этом наибольшее значение селективности по этилену 81,4 % (при конверсии ацетилена 71,3 %) достигается при мольном соотношении  $H_2 : C_2H_2 = 1,0 : 1,0$ , которое можно считать оптимальным.

Таблица 6

**Влияние температуры ЭЭФ на показатели процесса селективного гидрирования ацетилена на катализаторе СГА-2М (второй реактор) и суммарные показатели двухреакторной системы**

Температура, °С	40	45	50	<b>55</b>	60	65	70
Убыль ацетилена, об. %	0,20	0,31	0,39	<b>0,46</b>	0,44	0,46	0,45
Прирост этилена, об. %	0,01	0,02	0,05	<b>0,08</b>	0,07	0,05	0,03
Убыль этилена, об. %	–	–	–	–	–	–	–
Прирост этана, об. %	0,20	0,28	0,33	<b>0,37</b>	0,37	0,41	0,42
Конверсия ацетилена, %	12,8	19,2	24,1	<b>28,7</b>	27,3	28,7	28,2
Селективность по этилену, %	1,1	7,2	13,1	<b>18,2</b>	15,3	10,1	7,5
Суммарная конверсия ацетилена, %	84,1	90,5	95,4	<b>100,0</b>	98,6	100,0	99,5
Суммарная селективность по этилену, %	69,2	65,7	64,2	<b>63,3</b>	63,1	60,9	60,5

Условия процесса: 21 атм, 55 °С, скорость подачи ЭЭФ – 1500 ч<sup>-1</sup>, Н<sub>2</sub> : С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> = 1,6 : 1,0.

Таблица 7

**Влияние мольного соотношения Н<sub>2</sub> : С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> на показатели процесса селективного гидрирования ацетилена на катализаторе СГА-2М во втором реакторе и суммарные показатели двухреакторной системы**

Н <sub>2</sub> :С <sub>2</sub> Н <sub>2</sub> , моль/моль	1,2 : 1,0	1,3 : 1,0	<b>1,4 : 1,0</b>	1,5 : 1,0	1,6 : 1,0
Убыль ацетилена, об. %	0,39	0,40	<b>0,46</b>	0,46	0,46
Прирост этилена, об. %	0,16	0,15	<b>0,16</b>	0,12	0,08
Убыль этилена, об. %	–	–	–	–	–
Прирост этана, об. %	0,22	0,25	<b>0,29</b>	0,33	0,37
Конверсия ацетилена, %	24,1	25,3	<b>28,7</b>	28,7	28,7
Селективность по этилену, %	40,6	38,2	<b>35,4</b>	27,1	18,2
Суммарная конверсия ацетилена, %	95,4	96,6	<b>100,0</b>	100,0	100,0
Суммарная селективность по этилену, %	71,1	70,1	<b>68,2</b>	65,8	63,3

Условия процесса: 21 атм, 55 °С, скорость подачи ЭЭФ – 1500 ч<sup>-1</sup>.

Таблица 8

**Оценка межрегенерационного периода работы промотированного алюмопалладиевого катализатора СГА-2М**

«Жесткий» режим – лабораторные испытания*		Стационарный режим – ОПИ**		Межрегенерационный период работы, мес.
Время до начала снижения активности, ч	Концентрация углерода, мас. %	Длительность испытаний, мес.	Концентрация углерода, мас. %	
173	12,9	2	2,1	До 12

\* Условия лабораторных испытаний: 21 атм, 90 °С, 1500 ч<sup>-1</sup>, Н<sub>2</sub> : С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> = 1,0 : 1,0 моль/моль.  
 \*\* Условия ОПИ: 21 атм, 1500 ч<sup>-1</sup>, температура в 1-м реакторе 40 °С; температура в 2-м реакторе 55 °С; в 1-м реакторе Н<sub>2</sub> : С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> = 1,0 : 1,0 моль/моль; во 2-м реакторе Н<sub>2</sub> : С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> = 1,4 : 1,0 моль/моль.

В ходе первого этапа опытных испытаний определены оптимальные технологические параметры гидрирования ацетилена в ЭЭФ для катализатора СГА-2М в первом реакторе: давление в системе 21,0 атм, объемная скорость подачи углеводородного сырья 1500 ч<sup>-1</sup>, температура ЭЭФ на входе в реактор

40 °С, мольное соотношение водорода и ацетилена 1,0 : 1,0. При этих параметрах конверсия ацетилена составляет 71,3 % при селективности по этилену 81,4 %.

На следующем этапе оптимизировали условия проведения процесса для катализатора, загруженного

во второй реактор, варьируя мольное соотношение водорода и ацетилена в интервале (1,2–1,6) : 1,0, температуру сырья на входе во второй реактор от 40 до 70 °С при давлении 21 атм. При этом условия гидрирования ЭЭФ в первом реакторе соответствовали оптимальным, а остаточное содержание ацетилена на выходе из первого реактора составляло ≈0,5 об. %.

Повышение температуры сырьевого потока на входе во второй реактор с 40 до 70 °С при постоянной скорости подачи ЭЭФ 1500 ч<sup>-1</sup>, мольном соотношении H<sub>2</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> = 1,6 : 1,0 приводит к росту конверсии ацетилена с 12,8 до 28,2 % и увеличению селективности по этилену с 1,1 до 7,5 %, проходя через максимум (18,2 %) при 55 °С (табл. 6). Суммарная конверсия ацетилена достигает 100 % с наибольшей селективностью по этилену в системе из двух реакторов, составляющей 63,3 %, при температуре 55 °С.

Уменьшение мольного соотношения водорода и ацетилена от 1,6 до 1,4 при неизменной конверсии ацетилена сопровождается увеличением селективности по этилену от 18,2 до 35,4 %. Дальнейшее снижение мольного соотношения от 1,4 до 1,2 приводит к уменьшению конверсии ацетилена во втором реакторе на 4,6 % (с 28,7 до 24,1 %) и соответствующему уменьшению суммарной конверсии со 100 до 95,4 %. Для второго реактора оптимальным является мольное соотношение H<sub>2</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> = 1,4 : 1,0 (табл. 7), при котором суммарная конверсия ацетилена равна 100 % с селективностью по этилену 68,2 %.

Для прогнозирования межрегенерационного периода работы катализатора СГА-2М в условиях, соответствующих оптимальным, было оценено количество накопленного на поверхности катализатора углерода за двухмесячный период опытно-промышленных испытаний (табл. 8). В лабораторных условиях, при проведении процесса в «жестком» режиме, было определено количество углерода на катализаторе, при котором активность катализатора начинает снижаться, оно составило 12,9 мас. %. Межрегенерационный период работы катализатора ( $t_{м.п.}$ , мес.) рассчитывали по формуле  $t_{м.п.} = [C_{лаб}/C_{ОПИ}]t_{ОПИ}$ , где  $C_{лаб}$  и  $C_{ОПИ}$  — концентрация углерода, накопленного на катализаторе в ходе лабораторных и опытно-промышленных испытаний соответственно, мас. %;

$t_{ОПИ}$  — время проведения опытно-промышленных испытаний, мес. В соответствии с экспериментальными данными межрегенерационный период работы катализатора СГА-2М в оптимальном режиме составляет 12 мес.

## Заключение

Проведена оптимизация технологических параметров процесса селективного гидрирования ацетилена в условиях опытно-промышленных испытаний промотированного алюмопалладиевого катализатора СГА-2М в системе из двух последовательно расположенных адиабатических реакторов на промышленной этан-этиленовой фракции. Определены оптимальные условия проведения процесса:

Параметр	1-й реактор	2-й реактор
Давление, атм .....	21,0	
Скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup> .....	1500	
H <sub>2</sub> : C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , моль/моль .....	1,0 : 1,0	1,4 : 1,0
Температура на входе в реактор, °С .....	40	55
Конверсия ацетилена, % .....	71,3	28,7
Селективность по этилену, % .....	81,4	35,4

При эксплуатации в оптимальных условиях катализатор СГА-2М позволяет достигать 100 % конверсии ацетилена с селективностью по этилену 68,2 %. Межрегенерационный период работы катализатора составляет ≈12 мес. Рекомендовано использование катализатора СГА-2М для очистки этан-этиленовой фракции, содержащей до 2 об. % ацетилена.

## Литература

1. *Duca D., Frusteri F., Parmalina A., Deganello G.* // Applied Catalysis A: General. 1996. Vol. 146. P. 269–284.
2. *Borodzinski A.* // Catalysis Letters. 1999. Vol. 63. P. 35–42.
3. Пат. 2453365 РФ. Катализатор селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов в C<sub>2</sub>–C<sub>5+</sub> углеводородных фракциях / Ламберов А.А., Гильманов Х.Х., Бикмурзин А.Ш., Ильясов И.Р., Шатилов В.М. 2012.