



чистых топлив и в зависимости от конъюнктуры рынка, перспектива расширять спектры производимой продукции.

Работа выполнялась в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (Гос. контракт П1550).

Библиографические ссылки

1. US 2009/0092541, Hydrogen generator and process for producing hydrogen. US 7 008 967, Production of synthesis gas and synthesis gas derived products, 2006.
2. US 6 214 314 B1, Process for the preparation methanol and hydrogen, 2001.
3. US 7 329 291 B2, Process for the preparation of hydrogen and synthesis gas, 2008.
4. WO 2009/073928 A1, A plant and process for recovering carbon dioxide.
5. US 2009/0117030, Method of producing high-purity hydrogen, 2009
6. US 2009/0041641 A1, Hydrogen purification process and system, 2009
7. EP 2 095 862 A1, Procédé de production d'hydrogène á partir d'un gaz de charge riche en hydrogène, 2009.
8. WO 2009/064169 A2, Compact pressure swing adsorption system for hydrogen purification, 2009.
9. WO 2009/088971 A1, Steam reforming with separation of PSA tail gases .
10. Lee Chul-Jin Optimal gas-to-liquid selection from natural gas under uncertain price scenarios / Lee Chul-Jin; Lim Y.; Kim H. S.; Han C. – Ind. Eng. Chem. Res., 2009, V. 48, p. 794.
11. Писаренко, Е.В. Инновационные технологии получения диметилового эфира и метанола из природного газа / Е.В. Писаренко, М.Э. Новиков, М.С. Морозова. //Хим. пром. сегодня, 2009. № 10. С. 8.

УДК 541.128:665.612

Е.В. Писаренко, Д.А. Добрынин, В.Н. Писаренко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ПИРОГАЗА

The mechanism of acetylene hydrogenation reaction in ethylene feedstock of pyrolysis gasses on palladium catalysts has been suggested. Kinetic model of the reaction of acetylene hydrogenation in ethylene feedstock of pyrolysis gasses has been developed. Unknown model parameters were estimated by least squares method to fit experimental data. A good agreement was shown between the model predicted and experimental results obtained in plug flow reactor in a wide range of volumetric flow rates of 1000-4000 h⁻¹, temperatures of 60-120 °C and various feedstock compositions. A Bartlett criterion was used to prove the adequacy of given kinetic mod-



el of the reaction of selective acetylene hydrogenation in ethylene feedstock of pyrolysis gasses to experimental data.

Предложен механизм реакции гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции пирогаза на палладиевом катализаторе. Построена кинетическая модель реакции гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции пирогаза и по экспериментальным данным методом наименьших квадратов оценены ее кинетические константы. Показано, что модель отражает с высокой точностью результаты экспериментов, проведенных в проточном реакторе в интервале объемных скоростей потока 1000-4000 ч⁻¹, температур 60-120°C при различном составе сырья. По критерию Бартлетта установлена адекватность предложенной кинетической модели реакции селективного гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции пирогаза.

Этилен является ключевым продуктом химической промышленности и широко используется как сырье в производствах полиэтилена низкого и высокого давления, оксида этилена, этиленгликоля, винилацетата и других важных продуктов. Основным промышленным процессом получения этилена является процесс термического пиролиза углеводородов бензиновой фракции нефти. Газообразные продукты пиролиза разделяются на фракции этан-этиленовую, пропан-пропиленовую, бутан-бутиленовую. Очистка этан-этиленовой фракции (ЭЭФ) от ацетилена осуществляется его каталитическим гидрированием. Однако при проведении процесса каталитического гидрирования ацетилена имеют место значительные потери этилена. Кроме того, для получения высокочистого этилена, который может быть использован в дальнейшем в производствах полиэтилена низкого и высокого давления необходимо, чтобы содержание ацетиленовых углеводородов в ЭЭФ пирогаза не превышало 1-2 ppm. Традиционно процесс селективного гидрирования ацетилена проводится на палладиевых катализаторах и в России и за рубежом, при этом наблюдаются значительные потери этилена в ЭЭФ пирогаза. Как правило, селективность нанесенных палладиевых катализаторов снижается за счет протекания гидрирования ацетилена в этан и олигомеризации непредельных соединений. Катализаторами нового поколения можно назвать палладиевые катализаторы «корочкового» типа с пониженным содержанием благородного металла (содержание палладия 0.04-0.05 % масс.), которые позволяют проводить процесс с более высокой селективностью [1].

Целью настоящей работы была разработка новой каталитической системы очистки этилена в ЭЭФ пирогаза без потерь этилена. На первом этапе осуществлялся направленный подбор катализатора. Подбирались – состав активных центров, распределение активных центров по внешней и внутренней поверхности катализатора, распределение пор катализатора, геометрия гранулы и ее внешние размеры. На втором этапе исследований для нового катализатора был установлен стадийный механизм реакции гидрирования ацетилена и этилена и построена соответствующая ему кинетическая модель. Данный механизм характеризуется два маршрутами реакции. Первому маршруту соответствует основная реакция гидрирования ацетилена, второму маршруту соответствует побочная реакция гидрирования этилена. Принимается, что существует один тип активного центра, на котором происходит гидрирование как ацетиленовых, так и олефиновых углеводородов. Механизм состоит из 6 элементарных стадий, из которых 1, 2, 4, 6 яв-



ляются быстрыми, а 3, 5 – медленными. В качестве ключевых веществ выбраны ацетилен и этилен, в качестве неключевых веществ водород и этан. Изучение кинетики процесса проводилось в проточном реакторе при объемной скорости потока $1000-4000 \text{ ч}^{-1}$, температуре $60-120 \text{ }^\circ\text{C}$ и различном составе подаваемого сырья. На основе предположений о квазистационарности по промежуточным веществам и квазиравновесия быстрых стадий выведена кинетическая модель процесса селективного гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза.

По результатам стартовых опытов методом нелинейных наименьших квадратов получены оценки всех комплексов параметров кинетической модели реакции, а также выделены элементы информационной матрицы $M(\epsilon)$. При этом максимальное число параметров (или их комбинаций) допускающих оценку, определяется порядком наибольшего невырожденного минора информационной матрицы. Показано с использованием критериев Бартлетта и Хагао, что разработанная кинетическая модель отражает с высокой точностью результаты эксперимента. По модели зерна катализатора были определены его оптимальная форма, размеры и пористая структура, рассчитаны статические и динамические характеристики процесса. Показано, что новый палладиевый катализатор промотированный элементами 1, 2 групп периодической таблицы Д.И. Менделеева по активности и селективности превосходит зарубежные аналоги. Полугодовой пробег катализатора показал, что потерь этилена при его очистке до полимеризационной чистоты не наблюдается. Более того, в течение первых 2000 часов эксплуатации имеет место прирост этилена в количествах 0.2-0.3 % масс.

Библиографические ссылки

1. Pisarenko, E.V. Analysis, modeling and simulation of catalytic process of high purity ethylene production./ E.V. Pisarenko; V.N. Pisarenko; A.Sh. Ziyatdinov// Conference proceedings CHEMREACTOR-17, Athens, Greece, 2006. P. 24.

УДК 66.081.63, 621.899

И.П. Истратов, А.И. Чулок

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

АНАЛИЗ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ

In given article the resource-saving technology of clearing of the fulfilled engine oil, based on an ultrafiltration method is considered. The scheme of installation of membrane clearing is offered. Results of tests on the sample of the fulfilled engine oil of type M10Г₂к are resulted.