

На правах рукописи



ШЕЛЕПОВА ЕКАТЕРИНА ВЛАДИМИРОВНА

**ПРОЦЕССЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕАКТОРАХ
МЕМБРАННОГО ТИПА**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Томск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент

Ведягин Алексей Анатольевич

Официальные оппоненты: **Кольцова Элеонора Моисеевна**

доктор технических наук, профессор,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Российский
химико-технологический университет имени
Д. И. Менделеева» (г. Москва), заведующая
кафедрой «Информационных компьютерных
технологий»

Кашкин Виталий Николаевич

кандидат технических наук, ООО «СИБУР»
(г. Москва), руководитель направления

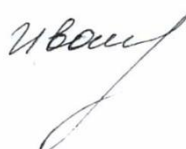
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
РАН (г. Москва)

Защита состоится "27" сентября 2016 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
д.т.н., доцент



Е.Н. Ивашкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. По данным ОАО «НИИТЭХИМ» ближайшие десятилетия будут характеризоваться существенным увеличением спроса на химическую продукцию, в том числе на такие полимеры, как полиэтилен, полипропилен и полистирол [1]. Создание новых мощностей по производству полимеров безусловно ведет к увеличению спроса на мономеры: этилен, пропилен и стирол. Получение значительной части ключевых промежуточных соединений приходится на долю процессов дегидрирования. Однако существующие способы дегидрирования не лишены недостатков. Основной проблемой прямого дегидрирования является наличие жестких термодинамических ограничений. Окислительное дегидрирование, более выгодное с термодинамической стороны, характеризуется низкой селективностью по целевому продукту за счет образования кислородсодержащих соединений. Решением этих проблем является проведение процессов дегидрирования в каталитических мембранных реакторах с селективным удалением водорода и его последующим окислением во внешней части реактора.

Несмотря на то, что в последнее десятилетие работы, посвященные разработке мембранных технологий, получили широкое распространение, применение мембран на практике ограничено. Отсутствие проработанных рекомендаций по параметрам мембран и мембранных реакторов, а также влиянию этих параметров на характеристики процессов в реакторах является сдерживающим фактором промышленного внедрения мембранных технологий. Необходима методика расчета оптимальных параметров, которые могли бы обеспечить наибольшую эффективность мембранного реактора для каждого конкретного процесса. Поэтому актуальной является разработка теоретических основ проведения процессов дегидрирования в каталитических мембранных реакторах, что позволит разработать рекомендации по параметрам мембраны, по параметрам проводимого процесса, а также по параметрам реактора для достижения наилучших показателей процесса, и сформулировать предложения по оптимальной работе мембранного реактора промышленного уровня.

Существующие математические модели каталитических мембранных реакторов подробно рассматривают процессы массопереноса в реакторе, подложке и в мембране, но, как правило, пренебрегают процессами теплопереноса, которые играют существенную роль именно в реакторах промышленного масштаба, а также при рассмотрении сопряженных реакций во внутренней и внешней частях реактора. Кроме того, селективное удаление продуктов реакции приводит к заметному изменению объема реакционной смеси в реакторе, что обычно не учитывается в математических моделях. Поэтому при разработке теоретических основ проведения процессов дегидрирования в каталитических мембранных реакторах необходимо базироваться на математических моделях, принимающих в расчет все значимые процессы.

Таким образом, работа в области математического моделирования процессов дегидрирования углеводородов в каталитических мембранных реакторах является актуальной.

Работа выполнялась в рамках Программ фундаментальных научных исследований государственных академий наук, проект V.45.3.2 «Изучение размерных и структурных эффектов в катализаторах и мембранно-каталитических композитах».

Степень разработанности темы. В разное время процессы дегидрирования углеводородов исследовали в СПбГТИ (ТУ), г. Санкт-Петербург; ООО «НИОСТ», г.Томск. Мембранные технологии разрабатывали научные коллективы ИНХС РАН, г. Москва; РХТУ, г. Москва; ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск; ИПХФ РАН, г. Черноголовка Московской обл.

Важными являются исследования, проводимые с целью интенсификации процессов дегидрирования, а также исследования влияния параметров мембраны, параметров процесса и мембранного реактора на выход целевого продукта, в том числе в промышленных условиях. Основоположником подхода к интенсификации процессов за счет их реализации в мембранных реакторах является академик В.М. Грязнов.

Среди значительного количества математических моделей для каталитических мембранных реакторов нет ни одной, учитывающей в совокупности процессы тепло- и массопереноса в реакторе и по подложке/мембране, а также изменение объема реакционной смеси как в результате протекания реакций, так и в результате селективного удаления продуктов.

Цель работы заключается в увеличении выхода целевых продуктов дегидрирования углеводородов за счет реализации процессов в каталитических мембранных реакторах с использованием различных типов мембран и поддержания оптимальных условий проведения процессов дегидрирования с использованием метода математического моделирования.

Для достижения цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Изучение кинетических и термодинамических закономерностей процессов дегидрирования углеводородов в реакторах мембранного типа. Исследование возможности увеличения выхода целевых продуктов процессов дегидрирования углеводородов за счет оптимизации параметров мембранного реактора.
2. Разработка математической модели каталитического мембранного реактора для процессов дегидрирования углеводородов, в том числе термодинамически сопряженных с окислением водорода, для плотной и пористой мембран, учитывающей как процессы переноса массы и тепла в продольном и поперечном направлениях, так и изменение объема реакционной смеси в результате протекания реакций и селективного удаления продуктов реакции.
3. Разработка алгоритма решения системы нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных и создание программного обеспечения для его реализации. Верификация математической модели посредством сравнения расчетных характеристик процессов в каталитических мембранных реакторах.
4. Определение оптимальных условий протекания процессов дегидрирования в реакторе с плотной мембраной на примере этана, пропана, этилбензола. Исследование влияния параметров пористой мембраны на показатели процессов дегидрирования пропана и этилбензола в каталитическом мембранном реакторе.

5. Прогнозирование показателей процесса сопряженного дегидрирования пропана при различных технологических параметрах и параметрах каталитического мембранного реактора промышленного масштаба. Оптимизация технологических параметров и разработка рекомендаций по достижению максимального выхода и производительности мембранного реактора дегидрирования пропана промышленного масштаба.

6. Определение основных конструктивных характеристик каталитического мембранного реактора дегидрирования пропана мощностью 500 тонн пропилена в год.

Научная новизна.

1. Установлено, что в процессе дегидрирования этана в мембранном реакторе с плотной мембраной без окисления отводимого водорода конверсия этана может быть увеличена до 30% при 100% селективности по этилену за счет смещения равновесия реакции дегидрирования в результате селективного удаления водорода из реакционного объема при температуре наружной стенки реактора 477°C. Проведение процесса дегидрирования пропана в мембранном реакторе приводит к увеличению выхода пропилена с 35.6% до 64.5% при температуре наружной стенки реактора 500°C. Выход стирола в мембранном реакторе достигает 66.5% при температуре наружной стенки реактора 600°C.

2. Установлено, что максимальные значения выхода целевых продуктов в процессе дегидрирования углеводородов достигаются при протекании во внешней части мембранного реактора термодинамически сопряженной экзотермической реакции окисления водорода, приводящей к интенсификации отвода водорода через мембрану из реакционного объема. При этом значение выхода этилена может достигать 95%, пропилена 94.7% и стирола 89.3%.

3. Установлено, что в мембранном реакторе промышленного масштаба с диаметром внутренней трубки 4 см при входной температуре газовых потоков 500 и 470°C во внутренней и внешней частях реактора, конверсия пропана и селективность по пропилену достигают 75% и 97% соответственно. Данные показатели обусловлены сопряжением процесса дегидрирования пропана с

окислением отводимого водорода и превышают значения, полученные за один проход реакционной смеси (без рецикла) в действующих промышленных аппаратах при сопоставимых температурах в 1.7-3.2 раза.

Теоретическая значимость работы заключается в:

1. В установлении закономерностей изменения температуры и концентраций всех компонентов газовой смеси в продольном и радиальном направлениях в каталитическом мембранном реакторе.
2. В установлении взаимосвязей между показателями процесса каталитического дегидрирования углеводородов и параметрами мембраны, мембранного реактора и процесса в целом.
3. В установлении режимов сопряжения процессов дегидрирования с процессом окисления водорода, отводимого во внешнюю часть реактора.

Практическая значимость. Разработана математическая модель каталитического мембранного реактора для процессов дегидрирования углеводородов и окисления отводимого водорода во внешней части реактора, учитывающая наряду с процессами массопереноса в реакторе, по подложке и по мембране, процессы теплопереноса и изменение объема реакционной смеси в реакторе в результате протекания реакций и селективного удаления водорода, чувствительная к изменению состава углеводородного сырья. Создана программа расчета на ПК, основанная на детальной математической модели каталитического мембранного реактора.

Определены параметры мембранного реактора промышленного масштаба сопряженного дегидрирования пропана для достижения производительности процесса по пропилену 500 т/год и позволяющие снизить количество трубок в 3.8 раза по сравнению с вариантом проведения процесса без отвода водорода в реакторе аналогичной геометрии.

Результаты работы использованы в учебных процессах преподавания дисциплин «Каталитические методы защиты окружающей среды» и «Компьютерная технология в области техносферной безопасности, экологии и природопользования» по направлению 20.04.01 «Техносферная безопасность»,

специализация/профиль: Инженерная защита окружающей среды в ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет».

Методология и методы диссертационного исследования. Проведен анализ влияния параметров мембранного реактора на выход целевых продуктов процессов дегидрирования. Исследования базировались на стратегии системного анализа. В ходе исследования математическая модель мембранного реактора для дегидрирования углеводородов была декомпозирована на иерархические ступени. Определены связи между ступенями: молекулярный уровень (кинетика и термодинамика реакций), процессы тепло- и массопереноса в слое катализатора и в мембране, физико-химические процессы в мембранном реакторе.

В качестве основного метода в работе применялся метод математического моделирования химических реакторов, численные и программные методы исследования химических процессов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Положение об отдельном и совокупном влиянии параметров мембранного реактора, типа и параметров мембраны, условий реализации процессов дегидрирования углеводородов на выход целевых продуктов процессов дегидрирования углеводородов.
2. Положение о термодинамическом сопряжении реакций дегидрирования углеводородов с реакцией окисления водорода, обеспечивающем достижение максимально возможных значений выхода целевых продуктов.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов, полученных в ходе диссертационного исследования, подтверждена проведенной верификацией математической модели, в результате которой показано, что средняя относительная погрешность расчетных значений конверсии для широкого диапазона времен контакта составила 13.5%; обсуждением основных положений работы на всероссийских и международных научных мероприятиях и их публикацией в российских и международных рецензируемых научных журналах.

Личный вклад автора. Постановка задач, обсуждение полученных результатов, подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами. Автором были изучены литературные источники по теме диссертации и определены факторы, влияющие на показатели процессов дегидрирования углеводородов в каталитическом мембранном реакторе; разработаны математические модели процессов дегидрирования углеводородов в каталитическом мембранном реакторе для вариантов плотной и пористой мембраны; разработаны алгоритм решения системы нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных и программное обеспечение для реализации алгоритма; проведена верификация математической модели.

Автором были определены зависимости для расчета параметров модели; проведены численные расчеты; определены оптимальные условия проведения процессов дегидрирования углеводородов; разработаны рекомендации по оптимальным параметрам процесса дегидрирования пропана и параметрам мембранного реактора промышленного масштаба.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в российских и международных рецензируемых журналах. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных мероприятиях: IX, X, XI, XII International Conferences on Catalysis in Membrane Reactors «ICCMR» (Lyon, France, 2009; Saint Petersburg, Russia; 2011; Porto, Portugal, 2013; Szczecin, Poland, 2015); XIX International Conference on Chemical Reactors «CHEMREACTOR-19» (Vienna, Austria, 2010); EuropaCat X, XII (Glasgow, Scotland, 2011; Kazan, Russia, 2015); Ежегодном конкурсе научно-исследовательских работ, выполненных в ИК СО РАН (2011 г., III место).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 25 работ, из них 3 статьи входят в перечень ВАК и 4 статьи индексируются в базах Scopus, Web of Science.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 164 наименования, и

четырёх приложений. Работа изложена на 182 страницах, включая приложения, содержит 18 таблиц и 62 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность диссертационной работы, выбор объектов исследования, сформулированы цель и задачи исследований.

В главе 1 изложены традиционные способы получения промышленно-важных мономеров. Особое внимание уделено публикациям, посвященным мембранам, мембранно-каталитическим реакторам и перспективам их использования в химической промышленности, в том числе для процессов дегидрирования углеводородов. Описаны существующие математические модели каталитических мембранных реакторов, их недостатки.

В главе 2 приведены характеристики объекта исследования и исходных материалов, методология и методы диссертационного исследования, описана разработанная математическая модель процесса дегидрирования углеводородов в каталитическом мембранном реакторе для двух типов мембран: плотной и пористой. Также приведены зависимости для определения основных параметров математической модели. Приведен вывод формул для расчета конверсии углеводородов и селективности по целевым продуктам. Дано обоснование принятых в математической модели допущений.

В работе в качестве модельных углеводородов для исследования процесса дегидрирования были рассмотрены этан, пропан и этилбензол.

Схема мембранного реактора типа «труба в трубе» представлена на Рис.1.

В основу двумерной стационарной

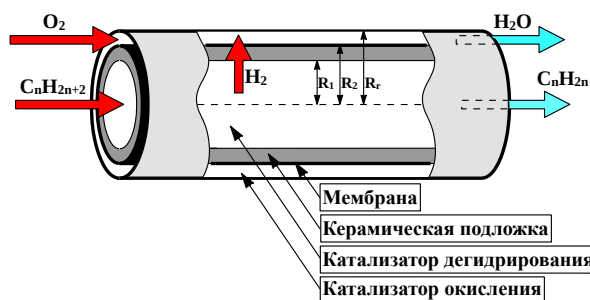


Рис. 1. Схема каталитического мембранного реактора.

модели каталитического мембранного реактора положены уравнения массопереноса и граничные условия для внутренней части трубки, керамической подложки и для внешней части трубки, полученные для изотермических условий. Математическая модель была дополнена реакцией окисления водорода во внешней части трубки, уравнениями теплопереноса с граничными условиями,

учетом изменения объема газовой смеси, зависимостью теплофизических характеристик смеси и коэффициентов тепло- и массопереноса от температуры и состава реакционной смеси. Математическая модель имеет вид:

Внутренняя часть мембранного реактора: $0 < r_1 < R_1$

Уравнение массопереноса:

$$\frac{\partial(u_l^t C_i^t)}{\partial l} = \varepsilon^t \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 D_{e_i}^t \frac{\partial C_i^t}{\partial r_1} \right) + \rho_k^t (1 - \varepsilon^t) \times \sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j, \quad \forall i \quad (1)$$

Уравнение теплопереноса:

$$\rho_G^t c_p u_l^t \frac{\partial T^t}{\partial l} = \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(\lambda_{ef}^t r_1 \frac{\partial T^t}{\partial r_1} \right) + \rho_k^t (1 - \varepsilon^t) \times \sum_{j=1}^{N_R} w_j (-\Delta H_j) \quad (2)$$

граничные условия:

$$l=0: C_i^t = C_{in}^t; r_1=0: \frac{\partial C_i^t}{\partial r_1} = 0; r_1=R_1: C_i^t = C_i^c, D_{e_i}^t \varepsilon^t \frac{\partial C_i^t}{\partial r_1} \Big|_{r_1=R_1} = D_{e_i}^c \varepsilon^c \frac{\partial C_i^c}{\partial r_2} \Big|_{r_2=R_1}, \quad \forall i$$

$$l=0: T^t = T_{in}^t; r_1=0: \frac{\partial T^t}{\partial r_1} = 0; r_1=R_1: T^t = T^c, \lambda_{ef}^t \frac{\partial T^t}{\partial r_1} \Big|_{r_1=R_1} = \lambda^c \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \Big|_{r_2=R_1}$$

Керамическая подложка: $R_1 < r_2 < R_2$

Уравнение массопереноса: $\frac{\varepsilon^c}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} \left(r_2 D_{e_i}^c \frac{\partial C_i^c}{\partial r_2} \right) = 0, \quad \forall i \quad (3)$

Уравнение теплопереноса: $\frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} \left(\lambda^c r_2 \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \right) = 0 \quad (4)$

граничные условия:

$$r_2=R_2: \frac{\partial C_i^c}{\partial r_2} \Big|_{r_2=R_2} = 0, \quad \forall i \neq H_2; \text{ для } H_2: D_{e_{H_2}}^c \varepsilon^c \frac{\partial C_{H_2}^c}{\partial r_2} \Big|_{r_2=R_2} = \left(\frac{Q_0}{\delta} \right) \left[\sqrt{P_{H_2}^c} - \sqrt{P_{H_2}^s} \right]$$

$$r_2=R_2: \lambda^c \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \Big|_{r_2=R_2} = \alpha_1 (T^s - T^c)$$

Внешняя часть мембранного реактора. Уравнение массопереноса:

$$\frac{\partial(u_l^s C_i^s)}{\partial l} = \frac{Q_{H_2}' P_w}{S_{сеч}} + \rho_k^s (1 - \varepsilon^s) \times \gamma_i w^s, \quad \text{для } i = H_2, Q_{H_2}' = Q_{H_2} / A_m, Q_{H_2} = Q_0 \left(\frac{A_m}{\delta} \right) \left[\sqrt{P_{H_2}^c} - \sqrt{P_{H_2}^s} \right]$$

$$\frac{\partial(u_l^s C_i^s)}{\partial l} = \rho_k^s (1 - \varepsilon^s) \times \gamma_i w^s, \quad \text{для } i = O_2, H_2O \quad (5)$$

Уравнение теплопереноса:

$$\rho_G^s c_p u_l^s \frac{\partial T^s}{\partial l} = S_{y01} \alpha_1 (T^c - T^s) + S_{y02} \alpha_2 (T^w - T^s) + \rho_k^s (1 - \varepsilon^s) \times w^s (-\Delta H) \quad (6)$$

Граничные условия: $l=0: C_{H_2}^s = C_{H_2O}^s = 0, C_{O_2}^s = C_{O_2,in}^s; l=0: T^s = T_{in}^s.$

Отличие математической модели для пористой мембраны состоит в том, что дополнительно вводится радиальная координата r_3 по слою пористой мембраны для учета процессов тепло- и массопереноса. При этом учитывается перенос вещества диффузией и тепла теплопроводностью.

В главе 3 изложены результаты анализа возможных направлений повышения эффективности процессов дегидрирования этана и пропана в мембранном реакторе с плотной мембраной, в том числе сопряженных с окислением отводимого водорода, а также процесса дегидрирования пропана в реакторе с пористой мембраной.

Для реакции дегидрирования этана $C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$ были выбраны кинетические параметры, полученные на Pd/Al_2O_3 катализаторе [2]. Для реакции окисления водорода: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ была использована кинетическая модель, приведенная в [3]. При расчетах были использованы следующие значения параметров модели: $L = 0.15$ м, $r_1 = 0.39 \times 10^{-2}$ м, $d_r = 0.12 \times 10^{-1}$ м, $\delta = 6 \times 10^{-6}$ м, $\delta_c = 0.11 \times 10^{-2}$ м, $d_k^{ts} = 0.15 \times 10^{-2}$ м, $T_{in}^{ts} = 100^\circ C$, $P^t = 1.28$ атм, $P^s = 0.98$ атм, $C_{O_2,in}^s = 5$ об.%, $C_{C_2H_6,in}^t = 10$ об.%, $G^t = 6$ см³/мин, $G^s = 30$ см³/мин.

Реализация процесса в мембранном реакторе позволяет увеличить конверсию этана на 17% по сравнению с трубчатым реактором при температуре наружной стенки реактора $477^\circ C$ (кривые 1 и 2, рис.2). Удаление водорода сдвигает равновесие реакции дегидрирования в сторону образования этилена. Показано, что при замене инертного газа во внешней части реактора на газ, содержащий кислород, конверсия этана дополнительно увеличивается на 65% за счет увеличения скорости диффузии водорода через мембрану и составляет 95% (кривая 3). В мембранном реакторе без окисления (кривая 4) сопоставимые значения конверсии этана достигаются при температуре на $200^\circ C$ выше.

Снижение T^W до $477^\circ C$ при сохранении уровня конверсии этана за счет окисления отводимого водорода позволяет предотвратить образование кокса, повысить селективность до 100% и, соответственно, существенно увеличить выход этилена. Исследование влияния входной концентрации этана и температуры T^W показало, что максимальные значения конверсии этана могут

быть получены при входной концентрации этана не более 10 об.% и температуре стенки 475-520°C. Математическая модель была верифицирована путем сравнения расчетных данных с экспериментальными. Результат сопоставления представлен на рис. 3, на котором показана зависимость конверсии этана от времени контакта. Расчеты были проведены при следующих значениях параметров: $G^s = 300 \text{ см}^3/\text{мин}$, $C_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{in}}^t = 50 \text{ об.}\%$, $T^W = 387^\circ\text{C}$. Средняя относительная погрешность расчетных значений от экспериментальных составила 13.5%, из чего можно сделать вывод, что модель адекватно описывает экспериментальные точки.

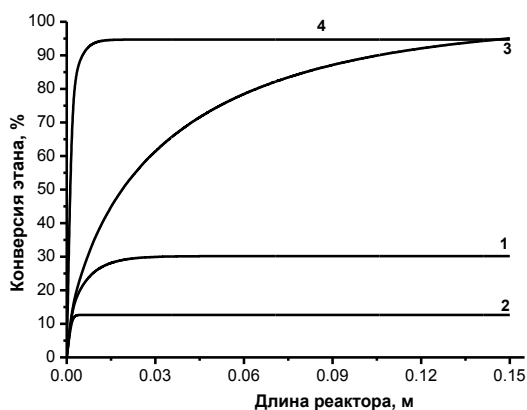


Рис. 2. Конверсия этана по длине реактора. $T^W = 477^\circ\text{C}$: 1 – мембранный реактор, 2 – трубчатый реактор, 3 – мембранный реактор с окислением H_2 ; 4 – мембранный реактор ($T^W = 677^\circ\text{C}$).

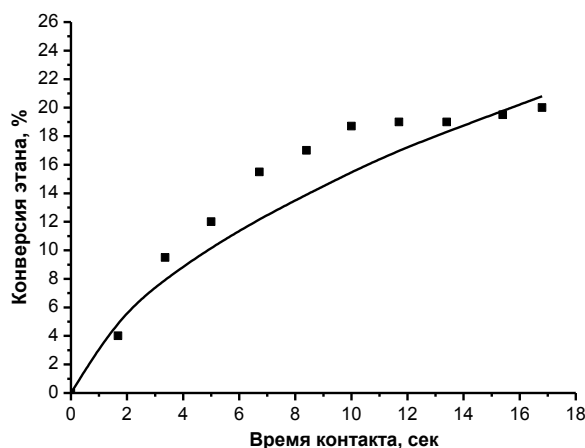
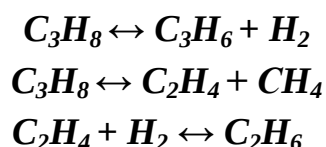


Рис. 3. Конверсия этана (значения на выходе из реактора) в зависимости от времени контакта (точки – эксперимент, прямая – моделирование).

Также в главе приведены результаты исследования возможных направлений повышения эффективности процесса **дегидрирования пропана** в каталитическом мембранном реакторе с плотной мембраной. Процесс дегидрирования пропана с учетом протекания побочных реакций, описывается следующими уравнениями:



Для расчетов были выбраны кинетические параметры для Pt-Sn-K/ Al_2O_3 катализатора [4]. Значения параметров модели: $L = 0.15 \text{ м}$, $r_1 = 0.39 \times 10^{-2} \text{ м}$, $d_f = 0.2 \times 10^{-1} \text{ м}$, $\delta = 6 \times 10^{-6} \text{ м}$, $\delta_c = 0.11 \times 10^{-2} \text{ м}$, $d_k^{ts} = 0.15 \times 10^{-2} \text{ м}$, $T_{\text{in}}^{ts} = 100^\circ\text{C}$, $P^t = 1.5 \text{ атм}$, $P^s = 1 \text{ атм}$, $C_{\text{O}_2, \text{in}}^s = 5 \text{ об.}\%$, $C_{\text{C}_3\text{H}_8, \text{in}}^t = 10 \text{ об.}\%$, $G^t = 22 \text{ мл/мин}$, $G^s = 75 \text{ мл/мин}$.

Из результатов, представленных на рис. 4, видно, что при проведении процесса в мембранном реакторе с плотной мембраной при $T^W = 500^\circ\text{C}$ конверсия пропана (кривая 1) достигает 67% при селективности по пропилену 96.2%. Конверсия пропана в мембранном реакторе превышает конверсию в трубчатом реакторе (кривая 2) на 26%. Окисление отводимого водорода дает увеличение конверсии еще на 29% (кривая 3). При этом достигаются максимальные значения конверсии пропана 96% и селективности по пропилену 98.6%. Полученное значение конверсии превышает конверсию в мембранном реакторе без окисления водорода при 600°C (кривая 4). Таким образом, за счет режима сопряжения реакций в мембранном реакторе температура стенки реактора может быть снижена на 100°C . Концентрация побочных продуктов (метана и этилена) при реализации сопряженного дегидрирования пропана в мембранном реакторе снижается более чем в два раза по сравнению с трубчатым реактором, а образование этана практически полностью подавляется. Для достижения максимальной конверсии пропана концентрация пропана в исходной реакционной смеси не должна превышать 10 об.%. Температурный интервал для

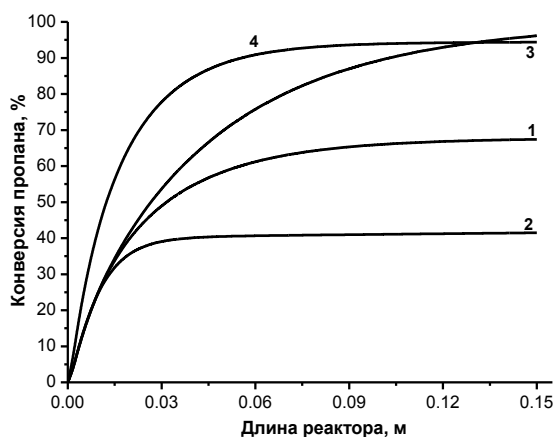
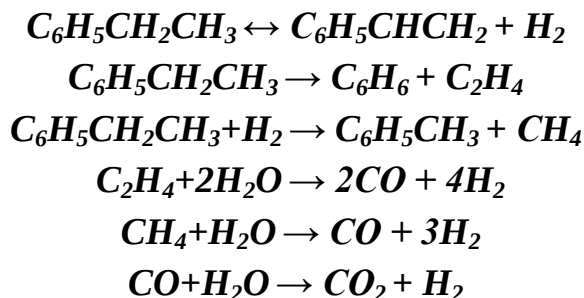


Рис. 4. Профили конверсии пропана по длине реактора. $T^W = 500^\circ\text{C}$. 1 - мембранный реактор; 2 - трубчатый реактор; 3 - мембранный реактор (с окислением водорода). 4 – мембранный реактор ($T^W = 600^\circ\text{C}$).

получения максимального выхода пропилена составляет $T^W = 500-550^\circ\text{C}$. Дополнительно для процесса дегидрирования пропана были проведены расчеты для мембранного реактора с **пористой мембраной**. Водород из внешней части реактора удалялся потоком инертного газа. Максимальный выход пропилена достигается при диаметре пор 0.4 нм и толщине селективного слоя микропористой мембраны от 2 - 4 мкм.

В главе 4 проведено исследование процесса дегидрирования этилбензола в мембранном реакторе с плотной и пористой мембраной. Процесс

дегидрирования этилбензола с учетом протекания побочных реакций описывается следующими уравнениями:



Для численных расчетов были использованы кинетические параметры, полученные для промышленного катализатора дегидрирования этилбензола [5]. Значения параметров модели: $L = 0.15$ м, $r_1 = 0.39 \times 10^{-2}$ м, $d_r = 0.2 \times 10^{-1}$ м, $\delta = 6 \times 10^{-6}$ м, $T_{in}^t = 150^\circ\text{C}$, $T_{in}^s = 100^\circ\text{C}$, $P^t = 1.5$ атм, $P^s = 1$ атм, $C_{O_2,in}^s = 5$ об.%, $C_{C_8H_{10},in}^t = 30$ об.%, $C_{H_2O,in}^t = 70$ об.%, $G^t = 22$ мл/мин, $G^s = 75$ мл/мин.

При $T^W = 600^\circ\text{C}$ выход стирола в мембранном реакторе (рис. 5а, кривая 1) превышает выход в трубчатом реакторе (рис. 5а, кривая 2) на 33% и составляет 66.5%. При окислении отводимого водорода выход стирола дополнительно возрастает и составляет 89.3% (рис. 5а, кривая 3). Дальнейшее увеличение температуры наружной стенки не целесообразно, т.к. выход стирола при более высокой температуре существенно ниже (рис. 5б), что обусловлено снижением селективности.

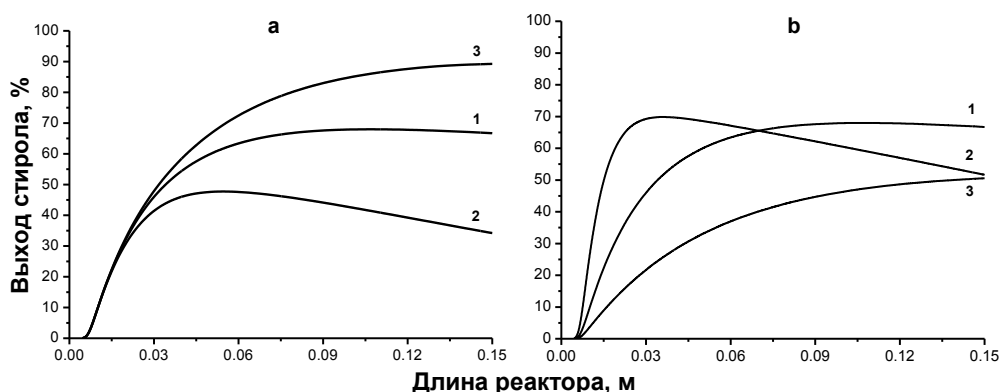


Рис. 5. Выход стирола по длине реактора. а: $T^W = 600^\circ\text{C}$: 1 – мембранный реактор, 2 – трубчатый реактор, 3 – мембранный реактор с окислением водорода; б: мембранный реактор при различных значениях T^W : 1 - $T^W = 600^\circ\text{C}$; 2 - $T^W = 700^\circ\text{C}$, 3 - $T^W = 530^\circ\text{C}$.

Дополнительно в данной главе было изучено влияние параметров пористой мембраны на конверсию углеводорода и селективность по целевому продукту.

Максимальное значение выхода стирола 83% достигается при $d_p = 1$ нм. Увеличение толщины селективного слоя с 2 до 15 мкм приводит к снижению выхода стирола на 9.8% (с 85.3% до 75.5%).

В главе 5 приведены основные результаты расчета промышленного мембранного реактора. Определение основных технологических параметров процесса и конструктивных характеристик реактора было проведено для процесса дегидрирования пропана. Расчет проводился для одного трубчатого элемента мембранного реактора.

При выборе оптимальных параметров процесса дегидрирования пропана в реакторе промышленного масштаба были определены *пределы варьирования*, обеспечивающие максимальные показатели процесса на отдельном трубчатом элементе: тип реактора – мембранный реактор с плотной мембраной с окислением отводимого водорода; τ_k^t – в интервале 20-60 сек; отношение расходов реакционных смесей G^s/G^t – не менее 1.25; $T^{t,s}$ – не выше 550°C; $C_{O_2,in}^s$ – не менее 5 об.%; $C_{C_3H_8,in}^t$ – не более 10 об.%. С использованием пакета программ “Grain” [6] показано, что η на всей длине реактора была не ниже 88%. В процессе дегидрирования пропана в мембранном реакторе с окислением отводимого водорода в качестве одного из показателей эффективности процесса была принята величина максимального выхода пропилена. Второй показатель эффективности процесса – минимальная температура $T_{in}^{t,s}$, обеспечивающая достаточно высокую конверсию пропана, селективность по пропилену и, как следствие, выход пропилена. Максимальная эффективность в случае удаления водорода достигается при $d^t = 4$ см, $T_{in}^t = 500$ и $T_{in}^s = 470^\circ\text{C}$. Конверсия пропана достигает 75% уже при $T_{in}^t = 500^\circ\text{C}$, что существенно выделяет этот процесс получения пропилена среди существующих в промышленности [7]. Максимальный выход пропилена реализуется при относительно больших временах контакта $\tau_k^t = 60$ сек, что при заданной длине реактора 3 м соответствует низкому расходу газовой смеси $G^t = 2$ л/мин. Показано, что увеличение τ_k^t приводит к увеличению выхода пропилена. Так, при $\tau_k^t = 22$ сек выход пропилена $Y = 58\%$, а $\Pi_{\text{прод}} = 9$ кг/м³час. Увеличение τ_k^t приводит к

снижению $P_{\text{прод}}$. Таким образом, максимальный выход продукта (не менее 58%) при максимальной $P_{\text{прод}}$ (не менее 9 кг/м³час) и условии минимальной $T_{\text{in}}^{\text{ts}}$ может быть получен при следующих значениях технологических параметров: $d^t = 4$ см; $T_{\text{in}}^t = 500$ и $T_{\text{in}}^s = 470^\circ\text{C}$; $\tau_k^t = 22$ сек, $L = 3$ м. Значения входных концентраций пропана и кислорода 10 и 5 об. %. Исходя из полученной производительности единичного элемента мембранного реактора 9 кг/м³час, производительность в год составит 72 т/м³год. Для получения мощности 500 тонн пропилена в год, число трубок в мембранном реакторе составит 3254 трубки (вместо 12264 шт. в трубчатом реакторе).

В заключении подведены основные итоги выполненных исследований и обобщены теоретические следствия.

ВЫВОДЫ

1. В мембранном реакторе с плотной мембраной селективное удаление водорода из реакционного объема позволяет существенно улучшить показатели процесса дегидрирования углеводородов, в том числе выход целевого продукта. Так, в случае дегидрирования этана выход этилена увеличивается с 13 до 30 % при температуре наружной стенки реактора 477°C. В случае пропана значения выхода пропилена возрастают до 64.5% при температуре наружной стенки реактора 500°C. Окисление отводимого водорода дополнительно увеличивает выход этилена до 95% за счет увеличения скорости диффузии водорода через мембрану. Выход пропилена увеличивается до 94.7%.

При дегидрировании этилбензола в мембранном реакторе с плотной мембраной селективное удаление водорода из реакционного объема способствует увеличению выхода стирола до 66.5% при температуре наружной стенки реактора 600°C. Увеличение скорости диффузии отводимого водорода в результате его окисления во внешней части реактора позволяет достичь максимальных значений выхода стирола 89.3%.

2. Оптимальные значения параметров пористой мембраны зависят от соотношения коэффициентов диффузии водорода и других компонентов реакционной среды и составляют: толщина селективного слоя 5 мкм и диаметр

пор мембраны 1 нм. Достижимое при этом значение выхода стирола 83% сопоставимо с выходом стирола в реакторе с плотной мембраной при температуре наружной стенки реактора 600°C. В случае дегидрирования пропана оптимальными значениями параметров пористой мембраны являются диаметр пор 0.4 нм и толщина селективного слоя микропористой мембраны 2 мкм для достижения выхода пропилена 81% при температуре наружной стенки реактора 500°C.

3. Разработанная математическая модель адекватно описывает экспериментальные данные, полученные в каталитическом мембранном реакторе: средняя относительная погрешность расчетных значений при математическом описании тепло- и массопереноса в мембранном реакторе в целом не превышает 13.5%.

4. Сопряжение процесса дегидрирования углеводородов и окисления водорода позволяет существенно сместить равновесие в сторону образования целевых продуктов, за счет чего процесс может быть реализован при более низкой температуре наружной стенки реактора. Для процесса дегидрирования этана в результате более эффективного удаления водорода за счет его окисления во внешней части реактора температура стенки реактора может быть снижена на 200°C по сравнению с процессом без окисления водорода при сопоставимых значениях конверсии этана. В случае пропана и этилбензола температура стенки реактора может быть снижена на 100°C.

5. За счет эффективного отвода водорода через мембрану, а также за счет тепловыделения в результате экзотермической реакции окисления водорода во внешней части мембранного реактора возможно снижение входной температуры реакционного потока во внутренней части реактора до 500°C при диаметре трубчатого элемента 4 см. Проведение процесса дегидрирования пропана в мембранном реакторе промышленного уровня при оптимальных параметрах позволяет достичь значения конверсии пропана 75% при селективности по пропилену 97%, что превышает показатели, получаемые за один проход в действующих промышленных аппаратах, но при более высоких температурах.

6. Промышленная реализация процесса дегидрирования пропана в мембранном реакторе позволяет снизить количество трубчатых элементов в 3.8 раза по сравнению с вариантом проведения процесса без отвода водорода в реакторе аналогичной геометрии при объеме производства 500 тонн пропилена в год.

Список обозначений и сокращений

где $u_l^{t,s}$ - аксиальная скорость ($\text{м} \cdot \text{сек}^{-1}$), $C_i^{t,s,c}$ - концентрация ($\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$), $D_{ei}^{t,s}$ - эфф. коэффициент радиальной диффузии ($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), d^t - диаметр внутренней трубки реактора (м), $d_k^{t,s}$ - диаметр зерна катализатора (м), L - длина реактора (м), $\rho_k^{t,s}$ - плотность катализатора ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$), $\varepsilon^{t,s,c}$ - порозность, w_j - скорость реакции ($\text{кмоль} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), c_p - коэффициент теплоемкости, ($\text{кДж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), $\rho_G^{t,s}$ - плотность газа ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$), $T^{t,s,c,w}$ - температура (К), λ_{ef}^t - эфф. коэффициент радиальной теплопроводности ($\text{Дж} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), λ^c - теплопроводность подложки ($\text{Дж} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), $-\Delta H_j$ - тепловой эффект реакции ($\text{кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$), Q_0 - константа проницаемости ($\text{моль} \cdot \text{м} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1/2}$), δ и δ_c - толщина мембраны и подложки (м), τ_k^t - время контакта (с), $P_i^{t,s,c}$ - парциальные давления (атм), $\alpha_{1,2}$ - коэффициент теплообмена ($\text{кДж} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), A_m - площадь мембраны (м^2), w^s - скорость реакции окисления H_2 ($\text{кмоль} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), P_w - периметр стенки (м), $S_{уд1,2}$ - удельная поверхность (м^{-1}); *Индексы*: t - внутренняя часть реактора, s - внешняя часть реактора, c - керамическая подложка, m - мембрана, W - стенка реактора, X - конверсия, S - селективность, Y - выход продукта.

Цитируемая литература

- [1]. Важенина Л. В. Попутный нефтяной газ: опыт переработки и оценка эффективности / Важенина Л. В. // Тюмень: ТюмГНГУ. 2011. 215 с.
- [2]. Gobina E. Ethane dehydrogenation in a catalytic membrane reactor coupled with a reactive sweep gas / Gobina E., Hou K., Hughes R. // Chem. Eng. Sci. – 1995. – V. 50. – No.14. – P. 2311-2319.
- [3]. Tavazzi I. Development of a molecular kinetic scheme for methane partial oxidation over a Rh/ α - Al_2O_3 catalyst / Tavazzi I., Beretta A., Groppi G., Forzatti P. // J. Catal. – 2006. – V. 241. – P. 1-13.

- [4]. Lobera M.P. Transient kinetic modelling of propane dehydrogenation over a Pt-Sn-K/Al₂O₃ catalyst / Lobera M.P., Tellez C., Herguido J., Menendes M. // Appl. Catal. A: Gen. – 2008. – V. 349. – P.156-164.
- [5]. Abo-Ghander N.S. Modelling of a novel membrane reactor to integrate dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with hydrogenation of nitrobenzene to aniline / Abo-Ghander N.S., Grace J.R., Elnashaie S.S.E.H., Lim C.J. // Chem. Eng. Sci. – 2008. – V. 63. – P. 1817-1826.
- [6]. Vernikovskaya N.V. Software “Reactor” in Education Course of Chemical Engineering in Catalysis / Vernikovskaya N.V., Drobyshevich V.I., Yausheva L.V., Pokrovskaya S.A., Chumakova N.A. // The XV Int. conf. on Chem. reactors CHEMREACTOR-15: abstracts. – 5-8 June 2001. – Helsinki, Finland. P. 313-315.
- [7]. Пахомов Н.А. Современное состояние и перспективы развития процессов дегидрирования. / Пахомов Н.А. // Промышленный катализ в лекциях. Москва: 2006. Вып. 6.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК

- 1. Шелепова Е.В.** Влияние каталитического горения водорода на процессы дегидрирования в мембранном реакторе. Часть I. Математическая модель процесса / **Шелепова Е.В.**, Ведягин А.А., Носков А.С. // Физика горения и взрыва. – 2011. – №. 5. – С. 3-12.
- 2. Шелепова Е.В.** Экологический и энергетический аспекты процесса дегидрирования пропана при его реализации в мембранном реакторе / **Шелепова Е.В.**, Ведягин А.А. // Альтернативная энергетика и экология. – 2011. – №. 2. – С. 98-101.
- 3. Шелепова Е.В.** Влияние каталитического горения водорода на процессы дегидрирования в мембранном реакторе. Часть II. Дегидрирование этана. Верификация математической модели / **Шелепова Е.В.**, Ведягин А.А., Носков А.С. // Физика горения и взрыва. – 2013. – т. 49. – №. 2. – С. 3-10.

Публикации в изданиях, индексируемых в базах Scopus, Web of Science

4. **Shelepova E.V.** Mathematical modeling of the propane dehydrogenation process in the catalytic membrane reactor / **Shelepova E.V.**, Vedyagin A.A., Mishakov I.V. and Noskov A.S. // Chemical Engineering Journal. – 2011. – V. 176–177. – P. 151-157.
5. **Shelepova E.V.** Simulation of hydrogen and propylene coproduction in catalytic membrane reactor / **Shelepova E.V.**, Vedyagin A.A., Mishakov I.V. and Noskov A.S. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – V.40. iss. 8. – P. 3592-3598.

Другие публикации

6. **Shelepova E.V.** Modeling of Ethylbenzene Dehydrogenation in Catalytic Membrane Reactor with Porous Membrane / **Shelepova E.V.**, Vedyagin A.A., Mishakov I.V., Noskov A.S. // Catalysis for Sustainable Energy. – 2014. – V.2. P. 1-9.
7. **Shelepova E.V.** Simulation of “conjugated” dehydrogenation of propane in the catalytic membrane reactor / **Shelepova E.V.**, Vedyagin A.A., Mishakov I.V., Noskov A.S. // ICCMR10: abstracts. – 20-24 June 2011. – St. Petersburg, Russia. P. 232-233.
8. **Shelepova E.V.** Comparison of dense and porous membranes for dehydrogenation of ethylbenzene in catalytic membrane reactor / **Shelepova E.V.**, Vedyagin A.A., Mishakov I.V., Noskov A.S. // ICCMR11: abstracts. – 7-11 July 2013. – Porto, Portugal. P. 57.
9. **Shelepova E.** Impact of hydrocarbon’s nature on the efficiency of dehydrogenation processes in catalytic membrane reactor / **Shelepova E.**, Vedyagin A., Mishakov I., Noskov A. // ICCMR12: abstracts. – 22-25 June 2015. – Szczecin, Poland. P. 265.

ШЕЛЕПОВА ЕКАТЕРИНА ВЛАДИМИРОВНА

ПРОЦЕССЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕАКТОРАХ МЕМБРАННОГО ТИПА

Автореф. дисс. на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Подписано в печать 16.06.2016. Заказ № _____. Формат 60x84/16. Усл.
печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5