

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи

ШЕЛЕПОВА ЕКАТЕРИНА ВЛАДИМИРОВНА

**ПРОЦЕССЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕАКТОРАХ
МЕМБРАННОГО ТИПА**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Ведягин Алексей Анатольевич

Новосибирск – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРОМЫШЛЕННО-ВАЖНЫХ МОНОМЕРОВ. 12	12
1.1. Анализ тенденций производства в России промышленно-важных мономеров	12
1.2. Способы получения мономеров	14
1.2.1. Дегидрирование углеводородов	15
1.2.2. Окислительное дегидрирование углеводородов.....	18
1.3. Мембраны и мембранно-каталитические реакторы	20
1.3.1. Типы мембран и мембранно-каталитических реакторов	20
1.3.2. Мембранно-каталитические реакторы для процессов дегидрирования. Особенности устройства мембранно-каталитических реакторов	26
1.4. Математическое моделирование мембранных реакторов	33
1.4.1. Моделирование процессов массопереноса.....	36
1.4.2. Моделирование процессов теплопереноса.....	42
1.4.3. Учет изменения объема реакционной среды	44
1.5. Постановка цели и задач исследования	46
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ, ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ.....	49
2.1. Характеристика объекта исследования, исходных материалов	49
2.1.1. Каталитический мембранный реактор с плотной мембраной	49
2.1.2. Каталитический мембранный реактор с пористой мембраной	50
2.2. Методология и методы диссертационного исследования.....	51
2.2.1. Метод математического моделирования химических реакторов	51
2.2.2. Математическая модель каталитического мембранного реактора. Вариант плотной мембраны	52
2.2.3. Математическая модель каталитического мембранного реактора. Вариант пористой мембраны	57
2.2.4. Определение параметров математической модели	60
2.2.5. Расчет конверсии углеводородов и селективности по целевым продуктам реакции	63
2.2.6. Алгоритм решения уравнений математической модели.....	65
2.2.7. Программа для реализации разработанного алгоритма.....	68
2.2.8. Верификация математической модели	68
Выводы по главе 2	69

ГЛАВА 3. ДЕГИДРИРОВАНИЕ АЛКАНОВ НА ПРИМЕРЕ ЭТАНА И ПРОПАНА	70
3.1. ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНА.....	70
3.1.1. Кинетика и термодинамика процесса	70
3.1.2. Кинетика для реакции окисления водорода во внешней части каталитического мембранного реактора	71
3.1.3. Теоретическая оптимизация процесса дегидрирования этана в каталитическом мембранном реакторе	72
3.1.3.1. Определение оптимального типа реактора.....	72
3.1.3.2. Определение оптимальных параметров процесса дегидрирования этана	77
3.1.4. Верификация математической модели	80
3.2. ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА	83
3.2.1. Кинетика и термодинамика процесса	83
3.2.2. Оценка влияния внутренней и внешней диффузии в процессе дегидрирования пропана	84
3.2.3. Теоретическая оптимизация процесса дегидрирования пропана для плотной мембраны	85
3.2.3.1. Определение оптимального типа реактора.....	86
3.2.3.2. Определение оптимальных параметров процесса дегидрирования пропана	91
3.2.4. Теоретическая оптимизация параметров пористой мембраны	98
Выводы по главе 3	103
ГЛАВА 4. ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА	105
4.1. Кинетика и термодинамика процесса	105
4.2. Теоретическая оптимизация процесса дегидрирования этилбензола для плотной мембраны	106
4.2.1. Определение оптимального типа реактора	107
4.2.2. Определение оптимальной температуры наружной стенки реактора.....	112
4.3. Теоретическая оптимизация параметров пористой мембраны	114
4.4. Сопоставление плотной и пористой мембран.....	118
Выводы по главе 4	119
ГЛАВА 5. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО МЕМБРАННОГО РЕАКТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА	121
5.1. Определение пределов варьирования параметров.....	121
5.2. Оценка степени использования зерна катализатора.....	124
5.3. Формулирование критериев оптимизации	126
5.4. Исследование влияния параметров процесса при заданных критериях оптимизации..	127

5.5. Критерии оптимизации и их связь с производительностью процесса дегидрирования пропана в мембранном реакторе	136
5.6. Определение конструктивных характеристик мембранного реактора мощностью 500 тонн пропилена в год	137
Выводы по главе 5	140
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	141
ВЫВОДЫ.....	143
БЛАГОДАРНОСТИ.....	145
СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	146
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	149
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	163
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	165
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....	177
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....	182

ВВЕДЕНИЕ

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.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в российских и международных рецензируемых журналах. Результаты работы докладывались и обсуждались на: IX, X, XI, XII International Conference on Catalysis in Membrane Reactors «ICCMR» (Lyon, France, 2009; Санкт-Петербург, Россия, 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.

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.

Структура и содержание работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 164 наименования и четырех приложений. Работа изложена на 182 страницах, включая приложения, содержит 18 таблиц и 62 рисунка.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРОМЫШЛЕННО-ВАЖНЫХ МОНОМЕРОВ

1.1. Анализ тенденций производства в России промышленно-важных мономеров

Этилен, пропилен и стирол относятся к числу базовых мономеров, представляющих собой основное сырье для производства нефтехимической продукции.

Этилен является ключевым соединением промышленной химии. Большая его часть используется в качестве мономера при получении полиэтилена - наиболее крупнотоннажного полимера в мировом производстве. Полиэтилен применяют для производства ряда сополимеров, в том числе с пропиленом, стиролом, винилацетатом и т.д. Этилен также является сырьем для производства окиси этилена; используется как алкилирующий агент при производстве этилбензола, диэтилбензола, триэтилбензола. Помимо этого, этилен применяют как исходный материал при производстве синтетического этилового спирта, ацетальдегида, этилацетата, стирола, винилацетата, хлористого винила, 1,2-дихлорэтана и хлористого этила.

Пропилен, в свою очередь, используется при производстве оксида пропилена, при получении изопропилового спирта и ацетона, для синтеза альдегидов, а также для получения полипропилена, акриловой кислоты и акрилонитрила, пластмасс, каучуков, моющих средств, высокооктановых компонентов моторных топлив и растворителей.

Стирол, благодаря способности легко вступать в реакции сополимеризации с большинством виниловых сомономеров, применяют для производства различных сополимеров, таких как ударопрочные АБС-пластики, синтетические каучуки, латексы и др. Около 70% стирола расходуется на получение полистирола, в том числе ударопрочного и пенополистирола.

По данным Научно-исследовательского института технико-экономических исследований химической промышленности (ОАО «НИИТЭХИМ») ближайшие десятилетия будут характеризоваться существенным увеличением спроса на химическую продукцию [1]. Полиэтилен, полипропилен и полистирол не являются исключением. Спрос на них будет достаточно высок (Табл.1.1).

Табл. 1.1. Прогноз прироста спроса на продукцию химического комплекса России до 2030 г.

Вид продукции	Прирост спроса, тыс.т.
Полиэтилен низкой плотности	850
Полиэтилен высокой плотности	320
Полипропилен	940
Полистирол	940

Объемы производства данных полимеров в последние годы характеризуются значительным увеличением (табл. 1.2) [2-4].

Табл. 1.2. Объем производства полимеров в 2012-2015 гг в России.

Продукт	Объем пр-ва, тыс.т., 2012 г.	Объем пр-ва, тыс.т., 2013 г.	Сравнение с объемом пр-ва в 2012 г.	Объем пр-ва, тыс.т., 2014 г.	Сравнение с объемом пр-ва в 2013 г.	Объем пр-ва, тыс.т., 2015 г.	Сравнение с объемом пр-ва в 2014 г.
Полиэтилен	1408.1	1858.0	Увеличение на 32%	1591.4	Снижение на 14.4%	1785.5	Увеличение на 12%
Полипропилен	661.3	872.6	Увеличение на 32%	982.9	Увеличение на 12.6%	1219.0	Увеличение на 24%
Полистирол, сополимеры стирола	340.7	466.8	Увеличение на 37.0%	537.2	Увеличение на 15.1%	535.9	Снижение на 0.2%

Сокращение выпуска полиэтилена на 14.4% обусловлено не снижением спроса, а вследствие аварии, произошедшей на одном из предприятий [3].

Выпуск и потребление полистирола и полиэтилена характеризуются наиболее динамичным ростом. Эта же тенденция характерна и для полимеров-пластификаторов. В ближайшие десятилетия ожидается повышенный спрос на: полистирол (в результате чего вырастет спрос на бензол, стирол); полиэтилен (этилен); полипропилен (пропилен); пластификаторы (фталевый ангидрид) [1].

В настоящее время существует дефицит мономерного углеводородного сырья [5]. Внутренние производственные мощности не обеспечивают спрос по этилену и пропилену. Это является следствием того, что существующих мощностей для их производства недостаточно. В результате чего доля импорта составляет около 30%. Однако в перспективе все же предполагается, что объемы производства важнейших видов химической и нефтехимической продукции будут увеличиваться.

Из вышесказанного ясно прослеживается, что увеличение спроса на мономеры в последнее десятилетие обусловлено созданием новых мощностей по производству полимеров.

1.2. Способы получения мономеров

Из существующих способов получения мономеров наиболее распространены следующие процессы: термический пиролиз углеводородного сырья, дегидрирование углеводородов, окислительное дегидрирование углеводородов.

Процесс термического пиролиза углеводородного сырья остаётся основным способом получения этилена и пропилена. Пропилен обычно выделяют из газов нефтепереработки, а также из продуктов пиролиза бензиновых фракций или ШФЛУ (широкой фракции легких углеводородов).

В некоторых странах, например в США, этилен и пропилен получают пиролизом этана и пропана, которые извлекаются из природного и попутного газа. Считается, что этот способ в несколько раз выгоднее, чем получение этилена и пропилена при переработке нефти. В России для их производства используют процесс термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции, который является менее эффективным. Мощность существующих установок пиролиза составляет 113 млн.т/год по этилену (почти 100% мирового производства) и 38.6 млн.т/год по пропилену (более 67% мирового производства). За год в мире производится более 50 миллионов тонн пропилена. На каталитический крекинг (разложение углеводородов, входящих в состав сырья, под воздействием температуры в присутствии катализатора) приходится 30% производства пропилена. На альтернативные технологии приходится около 3-5% мирового производства пропилена [1].

Существуют и другие промышленные способы получения пропилена, как целевого продукта. Это метатезис олефинов и дегидратация пропанола в присутствии оксида алюминия.

По последним оценкам, в настоящее время сохраняется явный дисбаланс между спросом на пропилен и его предложением. В связи с этим мировой рынок вынужден ориентироваться на получение пропилена как целевого продукта.

Одним из способов синтеза стирола является эпоксидирование пропилена с помощью гидроперекиси этилбензола на катализаторах на основе комплексов молибдена [6]. Стирол, в данном случае, производится в виде сопутствующего продукта. Основным способом получения стирола является дегидрирование этилбензола.

1.2.1. Дегидрирование углеводородов

Процессы дегидрирования, как известно, характеризуются наличием жестких термодинамических ограничений. Так как реакция сильно эндотермична, то для проведения процесса необходимы высокие температуры. Повышение температуры процесса сопровождается нежелательными побочными реакциями, в том числе интенсивным коксообразованием на поверхности катализатора, что существенно снижает селективность процесса.

Уравнение реакции дегидрирования в общем виде имеет вид: $C_xH_y \leftrightarrow C_xH_{y-2} + H_2$. Как видно, реакция протекает с увеличением числа молей, т.е. происходит увеличение объема газа вследствие образования водорода. Следовательно, по принципу Ле-Шателье для обратимых реакций, протекающих с увеличением объема, снижение давления будет способствовать увеличению конверсии углеводородов.

В связи с существующей необходимостью учитывать физико-химические особенности реакций дегидрирования возникает ряд требований, которые необходимо соблюдать при реализации процессов дегидрирования: обеспечение подвода большого количества тепла в реакционную зону; обеспечение высокой температуры для достижения высоких конверсий; малое время контакта для достижения высокой селективности; выжигание коксовых отложений или создание катализаторов, устойчивых к коксообразованию, а также быстрое охлаждение продуктов реакции для того, чтобы избежать протекания реакции полимеризации [7].

Для того, чтобы преодолеть существующие ограничения используются различные технологические приемы [7]:

1. В некоторых случаях процессы дегидрирования парафиновых углеводородов проводят при атмосферном давлении. Для снижения парциального давления дегидрирование углеводородов можно проводить:

- в вакууме;
- при разбавлении сырья водяным паром;
- связывая образующийся водород реакцией с кислородом или другими веществами.

2. По продолжительности процессы дегидрирования проводятся либо с чередованием циклов дегидрирования и регенерации катализаторов, либо осуществляются в непрерывном режиме.

3. Для проведения процессов дегидрирования используются: реактора с кипящим слоем катализатора; реактора с движущимся слоем сферического катализатора; реактора со стационарным слоем катализатора, в том числе и трубчатые реактора.

4. Для обеспечения подвода тепла в реакционный объем используются: прямой и промежуточный разогрев исходной смеси; подвод тепла за счет перегретого водяного пара; увеличение температуры катализатора в процессе регенерации; сжигание топлива в межтрубном пространстве.

Остановимся подробнее на существующих промышленных и опытно-промышленных технологиях дегидрирования углеводородов.

Промышленные и опытно – промышленные технологии дегидрирования пропана [7,8]

Дегидрирование пропана как промышленный способ получения пропилена реализуется с 1990 года. Существует несколько промышленных процессов дегидрирования пропана.

Процесс “Catofin” (промышленный)

В процессе “*Catofin*” используется адиабатический тип реактора с неподвижным слоем $Cr_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ катализатора. Режим работы реактора - циклический. Время цикла «дегидрирование - регенерация» составляет 25 мин. Условия проведения процесса: температура 525-677°C, давление 10-70 кПа. В результате конверсия пропана варьируется в пределах 48-65%, селективность по пропилену 82-87%.

Процесс “Oleflex” (промышленный)

Процесс дегидрирования реализуют в реакторах адиабатического типа с движущимся слоем $Pt-Sn-K/\gamma-Al_2O_3$ катализатора. Для данного процесса характерно непрерывное время цикла «дегидрирование - регенерация». Условия проведения процесса: температура 525-705°C, давление 100-300 кПа. Конверсия пропана составляет 25-40%, селективность по пропилену 89-91%.

Процесс “STAR” (опытно - промышленный)

В технологии *STAR* (Steam Active Reforming) по дегидрированию легких углеводородов использовалась система трубчатых реакторов с внешним обогревом (изотермический тип реактора). В трубки загружается $Pt-Sn/ZnAl_2O_4$ катализатор. Режим работы реактора - циклический. Время цикла «дегидрирование - регенерация» составляет 8 ч. В качестве разбавителя – водяной пар. Условия проведения процесса: температура 482-621°C, давление 300-800 кПа. Конверсия пропана составляет 30-40%,

селективность по пропилену 80-90%. Однако данная технология была подвержена модернизации, в результате чего получение пропилена стало осуществляться не за счет прямого, а за счет окислительного дегидрирования (*процесс “Uhde STAR”*, см. далее).

Процесс “Shamprogetti/Yarsintez” (промышленный)

Процесс *Shamprogetti/Yarsintez* - еще одна технология, по которой было налажено производство пропилена. В данном процессе используется реактор с кипящим слоем CrO_x/Al_2O_3 катализатора. Непрерывный режим работы с циркуляцией катализатора в систему регенерации. Условия проведения процесса: температура 500-600°C, давление 1.1-1.5 бар. Конверсия пропана составляет 40%, селективность по пропилену 89%. В настоящее время технология *Shamprogetti/Yarsintez* не используется.

Стоит отметить, что все вышеперечисленные процессы имеют те или иные недостатки, к которым относятся: содержание токсичных соединений хрома в катализаторах дегидрирования, стадия регенерации катализатора, которая достаточно сложно осуществляется, и т.д. Достижимая конверсия пропана при промышленной реализации процессов дегидрирования варьируется от 25% до 65% при максимальном значении селективности по пропилену 90%.

Промышленная технология дегидрирования этилбензола

В настоящее время около 90% от мирового производства стирола производится главным образом путем дегидрирования этилбензола [6]. На практике наиболее часто стирол получают дегидрированием этилбензола с разбавлением сырья водяным паром. Разбавление реакционного потока перегретым водяным паром приводит к снижению парциальных давлений компонентов смеси и, соответственно, к смещению равновесия реакции в сторону образования целевых продуктов. Водяной пар не только сдвигает равновесие, но и приводит к снижению коксообразования за счет газификации коксовых отложений на поверхности катализатора. Происходит непрерывная регенерация катализатора. Для дегидрирования этилбензола в основном применяются реакторы адиабатического типа. Перегретый водяной пар в данном случае является одновременно и теплоносителем. Трубчатые реакторы для данного процесса используются редко.

Процесс “Lummus/UOP Classic SMTM”

Дегидрирование этилбензола в стирол осуществляют в стационарном слое железоксидного катализатора. В качестве разбавителя используется водяной пар. Процесс проводят в проточном реакторе радиального типа при температуре 600-620°C.

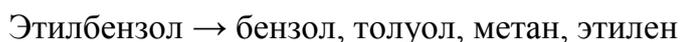
Тепло, необходимое для реакции дегидрирования, подводится с сырьем и перегретым паром. Конверсия этилбензола для данного процесса составляет 68%, селективность по стиролу – 90%.

К недостаткам описанного способа, наряду с термодинамическими ограничениями, можно отнести потребление большого количества энергии для нагрева водяного пара.

1.2.2. Окислительное дегидрирование углеводородов

Промышленная технология окислительного дегидрирования этилбензола

В случае реализации способа дегидрирования, при котором проводится процесс дегидрирование/окисление, газ, содержащий кислород, вводится в поток или в исходную газовую смесь, которая подается в реактор дегидрирования для частичного или полного каталитического окисления водорода, образующегося в результате реакции. Схематически этот процесс выглядит следующим образом [6]:



К преимуществам одновременного проведения реакций дегидрирования и окисления можно отнести следующие:

- дополнительный источник тепла для эндотермической реакции дегидрирования. Как следствие происходит снижение затрат на нагрев посредством перегретого водяного пара или посредством теплообменника. Реакции крекинга минимизируются за счет уменьшения длины реактора;
- сдвиг равновесия реакции дегидрирования за счет снижения концентрации водорода. В результате увеличивается выход продуктов (как за счет увеличения конверсии этилбензола, так и за счет увеличения селективности по стиролу).

При проведении подобного процесса катализатор окисления должен удовлетворять ряду требований, таких как:

- селективность в окислении водорода, с целью избежать окисления реагентов или продуктов;
- стабильность катализатора при достаточно жестких условиях проведения процесса, т.е. при высоких температурах (550-650°C), а также в присутствии водяного пара;
- активность катализатора, для полного расходования кислорода в реакционном объеме с целью обеспечения безопасности проведения процесса.

Осуществление данного процесса (*steam oxidation dehydrogenation*) возможно при условии, что не происходит отравления катализатора дегидрирования под воздействием перегретого пара. Использование в данной технологии дегидрирования нанесенных железоксидных катализаторов, устойчивых к воздействию водяного пара, позволяет соблюсти все требования, предъявляемые к катализатору.

Процесс “SMART™”

Стоит отметить промышленный процесс в области дегидрирования этилбензола, в котором между двумя слоями железоксидного катализатора размещен катализатор селективного окисления водорода кислородом. За счет промежуточного удаления водорода из зоны реакции конверсию этилбензола с 68% для процесса “*Classic SM™*” удалось повысить до 80% при селективности по стиролу выше 90%. Дополнительный подвод тепла в результате экзотермической реакции окисления водорода позволяет в свою очередь снизить расход перегретого водяного пара, что приводит к снижению энергозатрат на проведение процесса дегидрирования.

Несмотря на то, что удается повысить конверсию этилбензола за счет промежуточного удаления водорода, наличие катализатора окисления приводит к образованию оксидных соединений в реакторе. Образование CO₂ может оказывать негативное влияние на железоксидный катализатор дегидрирования.

Промышленная технология окислительного дегидрирования пропана

Процесс “Uhde STAR” (промышленный)

В 1999г. немецкая компания Uhde GmbH модернизировала технологию STAR, предложив концепцию окислительного дегидрирования. В результате был разработан новый процесс *Uhde STAR Process*, представляющий собой технологию окислительного дегидрирования легких углеводородов. Так как в традиционной технологии STAR производительность процесса дегидрирования снижалась по мере приближения к равновесной конверсии, то в данный процесс был введен кислород для смещения равновесия реакции дегидрирования при заданных температуре и давлении [8].

В технологии *Uhde STAR* используются два типа реакторов: реактор дегидрирования трубчатого типа с неподвижным слоем катализатора и адиабатический реактор для окисления водорода, где за счет сдвига равновесия реакции выход пропилена дополнительно повышается. В процессе используется катализатор Pt-Sn на ZnAl₂O₄/CaAl₂O₄. Режим работы реактора – циклический. Время цикла

«дегидрирование/регенерация» составляет 8 ч. Условия проведения процесса: температура 550-590°C, давление 5-6 бар для прямого дегидрирования и температура <600°C, давление <6 бар для окислительного дегидрирования. В результате, конверсия пропана составляет 40%, селективность по пропилену – 89%.

Несмотря на то, что окислительное дегидрирование является более выгодным процессом с термодинамической точки зрения по сравнению с традиционным дегидрированием, данный процесс также не лишен недостатков. Наиболее значимым является существенное снижение селективности по целевому продукту за счет образования кислородсодержащих примесей.

1.3. Мембраны и мембранно-каталитические реакторы

Для решения перечисленных проблем, возникающих при традиционном и окислительном дегидрировании углеводородов, может быть использован альтернативный подход, основанный на реализации процесса дегидрирования углеводородов в каталитическом мембранном реакторе и рассмотренный в данной работе. В мембранном реакторе образующийся в результате реакции дегидрирования водород удаляется из реакционного объема через водородпроницаемую мембрану, смещая тем самым равновесие реакции дегидрирования в сторону образования целевых продуктов. За счет сдвига равновесия более высокие конверсии достигаются при более низких температурах, чем при проведении процесса в традиционных реакторах. Выход по целевому продукту увеличивается как за счет увеличения конверсии, так и за счет увеличения селективности.

1.3.1. Типы мембран и мембранно-каталитических реакторов

Мембраны для каталитических мембранных реакторов

В большинстве опубликованных работ, посвященных разработке и исследованию мембранных реакторов, используются неорганические мембраны. Мембраны могут быть металлическими или оксидными, плотными или пористыми, плоской или трубчатой конфигурации. Механизм переноса вещества через мембрану зависит от типа мембраны.

Плотные мембраны [9].

Перенос вещества через плотную мембрану осуществляется за счет механизмов растворения и диффузии. Отличительной особенностью данного типа мембран является высокая селективность, которая зависит от вида транспорта. Однако использование

плотных мембран в каталитических мембранных реакторах может быть ограничено в области высоких температур.

Плотные мембраны встречаются как металлические, так и оксидные. Среди плотных металлических мембран наиболее часто встречаются материалы на основе Pd. При синтезе таких мембран тонкий слой на основе Pd осаждается на пористую подложку. Для Pd-содержащих мембран характерна высокая селективность по водороду. Определяющим направлением использования плотных мембран оксидного типа является селективный транспорт кислорода.

Пористые мембраны

Пористые мембраны, по сравнению с плотными, характеризуются высокой скоростью потоков. Транспорт в них обеспечивается механизмами диффузии в газовой фазе или адсорбцией. Основное отличие от плотных мембран заключается в том, что пористые мембраны менее селективны. Большая часть пористых материалов, используемых в каталитических мембранных реакторах, оксидного типа (Al_2O_3 , SiO_2) [9].

Пористые мембраны условно можно разделить на макропористые ($r_{\text{пор}} > 50$ нм), мезопористые ($2 \text{ нм} < r_{\text{пор}} < 50 \text{ нм}$) и микропористые ($r_{\text{пор}} < 2 \text{ нм}$) [10]. Макропористые мембраны используются, как правило, в качестве подложки для мембран с меньшим диаметром пор, при формировании композитных асимметричных мембран. Также макропористые мембраны могут использоваться в тех случаях, когда требуется хорошо контролируемая реакционная поверхность. В мезопористых мембранах размер пор, как правило, находится в пределах 4-5 нм. Транспорт в мезопористых мембранах определяется кнудсеновской диффузией. Микропористые мембраны обладают наиболее высоким фактором разделения.

Типы мембранных реакторов

Понятие каталитического мембранного реактора исключает очередность (последовательность) двух стадий: конверсии в реакторе и мембранного разделения. В каталитическом мембранном реакторе обе эти стадии протекают одновременно.

Существующая в литературе классификация мембранных реакторов с катализатором основана на локализации катализатора в реакторе [11]:

- катализатор расположен в мембране (включая вариант, когда сама мембрана является каталитически активной) - *каталитический мембранный реактор*;

- частицы катализатора находятся внутри или снаружи инертной мембранной трубки - *мембранный реактор с неподвижным слоем катализатора*;
- объединение двух вышеперечисленных случаев - *каталитический мембранный реактор с неподвижным слоем катализатора*.

Подобная терминология используется в случае мембранного реактора с псевдооживленным слоем катализатора: *мембранный реактор с псевдооживленным слоем катализатора* и *каталитический мембранный реактор с псевдооживленным слоем катализатора*.

Для наиболее эффективного взаимодействия реакционной среды и катализатора необходимо зачастую либо удалить из реакционного объема один из промежуточных (конечных) продуктов, либо обеспечить дозированный подвод реагента. В этом случае целесообразно проводить процесс в мембранном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Каталитический мембранный реактор обеспечивает альтернативный путь для взаимодействия реагентов и катализатора.

Таким образом, основными функциями мембранных реакторов являются: удаление продукта, подвод реагента и контроль взаимодействия реагентов. В частности, Дальмон предложил следующую терминологию в классификации мембранных реакторов, соответствующую перечисленным функциям мембран: экстрактор, распределитель и контактор [9].

Мембранный реактор для удаления веществ – “Экстрактор”

Наиболее изученный тип мембранного реактора – “Экстрактор”. В реакторе данного типа мембрана предназначена для удаления одного продукта реакции из реакционного объема. Наиболее часто используется конфигурация «труба в трубе», т.е. в трубку большего диаметра помещается проницаемая трубка, покрытая мембраной. Мембрана в этом случае может быть как плотной, так и пористой. Также используются все три типа реакторов: каталитический мембранный реактор, мембранный реактор с неподвижным слоем катализатора, каталитический мембранный реактор с неподвижным слоем катализатора. Газовая смесь может подаваться как во внутреннюю трубку, так и во внешнюю. Другая часть реактора предназначена для удаления отведенного компонента (например, с помощью инертного газа). Как правило, это часть реактора с более низким давлением. Как уже было сказано выше, функция мембраны при использовании такого реактора – селективное удаление одного из продуктов из

реакционной зоны. В случае термодинамически ограниченной реакции селективное извлечение продукта мембраной приводит к смещению равновесия реакции в сторону образования целевого продукта. В результате чего достигается более высокий выход целевого продукта, чем в обычном реакторе.

Именно этот тип мембран был исследован первым и является более изученным. Экстрактор, в частности, интенсивно исследовался при помощи математического моделирования. В литературе для реакторов типа “Экстрактор” достаточно хорошо освещены результаты исследования следующих процессов: разложение H_2S [12,13]; дегидрирование циклогексана [14,17]; дегидрирование этана [15]; дегидрирование этилбензола в стирол [16,18,19]; дегидрирование пропана в пропилен [20-22]. Наряду с процессами дегидрирования углеводородов, которым посвящена значительная часть работ, различными коллективами авторов изучалось дегидрирование спиртов [23-28].

В мембранных реакторах с функцией “Экстрактор” также были реализованы процессы, целью которых является получение водорода [29]. Среди этих процессов особенно следует выделить конверсию CO водяным паром [30-32] и паровую конверсию метана [33]. Процессы с участием метана также реализуются в мембранных реакторах с псевдооживленным слоем. Основная цель проведения процессов дегидрирования в реакторах данного типа - избежать перегревов внутри реактора [34-37].

Для удаления веществ (продуктов) из реакционного объема применяются различные мембраны. Мембраны на основе Pd, как уже было сказано, получили широкое распространение в работах по мембранному катализу для различных процессов, в которых необходимо удаление водорода из реакционного объема [38,39]. В работе [40] рассматривается неокислительная конверсия метана. Водород удаляется через протон-проводящую мембрану. Авторы в [41] для удаления водорода из реакционной зоны используют мембраны типа *Vycor glass*, которые обеспечивают высокую перм-селективность по водороду. Применяются для этих целей и модифицированные мезопористые муллитовые мембраны [42].

В литературе можно встретить работы, в которых мембраны используют для удаления других веществ. Например, при реализации процесса синтеза диметилкарбоната из CO_2 и метанола, через мембрану на основе Si удаляется вода [43]. В другой работе при гидродеchlorировании дихлорэтана через мембрану удаляется HCl [44].

Мембранный реактор для распределенного подвода веществ – “Распределитель”

В данном типе реакторов мембрана используется для дозированной подачи реагента на протяжении всей длины реактора. Идея использования реакторов такого типа заключается в следующем: при протекании параллельных реакций (например, окислительное дегидрирование углеводородов) через мембрану необходимо подвести реагент для той из реакций, продукт по которой является наиболее важным. Мембраны, которые используются в реакторах такого типа, интересны еще и с точки зрения разделения реагентов. В некоторых случаях это позволяет избавиться от существенных ограничений, например, в случае взрывоопасности реакционной смеси.

Использование макропористых и мезопористых мембран в реакторе такого типа приводит к проблеме контроля скорости подвода и распределения реагента, а также к проблеме обратной диффузии реагента. Недостатком микропористых мембран, как правило, является низкая проницаемость. В некоторых случаях в реакторах такого типа используются плотные мембраны для подачи водорода в процессах гидрирования. Чаше плотные мембраны используются для подачи кислорода в реакционный объем. При этом в качестве мембран используются твердые оксидные электролиты. Однако плотные оксидные мембраны требуют достаточно высоких температур ($>700^{\circ}\text{C}$) для необходимого потока кислорода. В то время как при использовании пористых мембран исследования можно проводить и в более широком температурном интервале.

Тип мембраны с функцией распределения очень хорошо изучен. В реакторах такого типа проводились исследования различных процессов. Например, реакция окислительной конденсации метана (*oxidative coupling of methane*) в мембранном реакторе изучалась различными коллективами авторов. Авторы в работе [45] провели моделирование мембранного реактора с пористой мембраной при оптимальных условиях и получили максимальный выход по продуктам (этан и этилен) - 30%. Выход 20.7% был получен в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Экспериментальные работы, опубликованные в [46,47] не показали существенных улучшений при проведении данного процесса в мембранном реакторе, по сравнению с традиционным реактором. В работах [48,49] отмечается, что выход C_2 углеводородов при использовании плотной оксидной мембраны находится на уровне 16%, а при использовании пористой – 27% [50]. Эти результаты указывают на небольшое

преимущество использования мембран, с точки зрения коммерческой реализации процесса окислительной конденсации метана.

В реакторах с функцией распределения реагентов очень активно изучались процессы окислительного дегидрирования алканов: этана [51-52]; бутана [53-56], а также пропана, как в инертном мембранном реакторе [57-59], так и в каталитическом мембранном реакторе [60,61]. Были подробно изучены такие процессы, как селективное окисление этана [62] и эпоксидирование этилена в оксид этилена [63,64]. В [63] авторы подчеркивают, что более высокие значения конверсии и селективности можно получить, если распределять этилен, вместо кислорода, т.к. при большем количестве кислорода по отношению к этилену предпочтительнее формирование оксидов этилена.

Ряд авторских коллективов широко изучал реакцию парциального окисления бутана в малеиновый ангидрид [65-68]. Были получены значения выхода малеинового ангидрида 17.7 и 14.2% при входной концентрации бутана в реакционном потоке 5 и 10% соответственно [67]. В работах [66,69] авторами было показано, что добавление CO_2 в состав реакционной смеси приводит к существенному увеличению выхода целевого продукта.

Окислительное дегидрирование спиртов - еще один класс реакций, который изучался в мембранных реакторах. В частности, конверсия метанола в формальдегид рассматривалась различными коллективами авторов [70-73]. Результаты применения мембран в этой области оказались многообещающими. Выходы в мембранном реакторе оказались выше, чем в реакторе с неподвижным слоем катализатора при тех же условиях проведения процесса.

Мембранный реактор для контроля взаимодействия реагентов “Межфазный контактор” [9]

В реакторах этого типа используют каталитическую мембрану. Мембранный контактор – система, которая позволяет осуществить селективный перенос компонентов через мембрану, которая, в свою очередь, выполняет роль физической границы раздела между двумя фазами. Мембрана в данном случае представляет собой межфазную поверхность и способствует переносу соединений из одной фазы в другую. Эти фазы могут быть газообразными веществами или жидкостями. Как правило, в данном случае используются мезопористые мембраны со средним радиусом пор 0.05–0.2 мкм.

Мембраны с функцией “контактор” могут применяться в тех случаях, когда необходимо осуществить контроль взаимодействующих реагентов. В этом случае два различных реагента подаются с противоположных сторон реактора. При этом внутри мембраны создается граница раздела. Продукты диффундируют через мембрану, однако при этом не происходит их взаимодействия с реагентами, подаваемыми с противоположной стороны. Без применения мембраны всегда существует вероятность того, что продукты реакции и реагенты из другого реакционного потока будут контактировать. Использование мембраны двусторонней геометрии приводит к тому, что реагенты *по каждой из реакций* взаимодействуют отдельно.

Классифицируют два вида контакторов: межфазные и проточные.

Межфазные контакторы

Мембрана выполняет функцию границы раздела фаз между двумя реагентами (газ – жидкость, органическая фаза – вода), которые смачивают стенки мембраны. Реагенты не смешиваются между собой. Граница раздела фаз между двумя реагентами может находиться в поре, которая содержит катализатор. Для обычной системы это является труднодостижимым. Данный тип мембранных реакторов позволяет находить решение проблем, связанных с ограничением переноса к активной поверхности.

Проточные контакторы

В этом случае смесь из двух реагентов проходит через каталитическую мембрану. Рабочие параметры (в частности, градиент трансмембранного давления) позволяют управлять временем нахождения реагентов и продуктов реакции внутри активной поры.

Контакторы являются малоизученными объектами, примеры его применения очень редки. Так как данные работы находятся вне области наших интересов, то на публикациях, в которых используются мембраны с функцией *контроля взаимодействия реагентов*, мы не будем останавливаться подробно.

1.3.2. Мембранно-каталитические реакторы для процессов дегидрирования. Особенности устройства мембранно-каталитических реакторов

Реализация процессов дегидрирования в каталитических мембранных реакторах получила широкое распространение в последние десятилетия. В большинстве опубликованных работ используется такая конфигурация мембранного реактора, при которой трубка, покрытая мембраной, помещается в трубку большего диаметра. Реакция дегидрирования протекает либо во внутренней части трубки и тогда отводимый через

мембрану водород удаляется из внешней трубки, либо во внешней трубке реализуется процесс дегидрирования, а внутренняя трубка предназначена для удаления отводимого водорода. Существует несколько способов удаления отводимого водорода из мембранного реактора. Наиболее часто встречается вариант, в котором водород из реактора удаляется потоком инертного газа. Обращает на себя внимание способ удаления водорода, при котором наряду с реакцией дегидрирования (например, во внутренней части мембранного реактора) протекает реакция с присоединением водорода (во внешней части) [74]. Идея одновременного проведения двух процессов, с образованием водорода и его присоединением, в различных частях мембранного реактора принадлежит В.М. Грязнову и была впервые реализована на практике в 1964 г. В качестве исследуемых реакций были выбраны: дегидрирование циклогексана и деметилирование о-ксилола. В этих исследованиях была применена мембрана на основе Pd [75]. В 1965 г. дегидрирование этана одновременно с окислением водорода было проведено с использованием Pd/Ag мембраны [76]. Сопряженные реакции также исследовались в работе [77]. С другими примерами одновременно протекающих реакций, которые были реализованы в мембранных реакторах вплоть до 1991 года, можно ознакомиться в обзорной работе [78].

Отметим тот факт, что водород из мембранного реактора можно удалять как в попутном направлении (прямоток), так и в противоположном направлении (противоток).

Рассмотрим процессы дегидрирования более подробно. Как уже было сказано, выход продукта, полученного в мембранном реакторе, превышает выходы, полученные при реализации процессов дегидрирования традиционным путем.

При использовании плотной Pd или Pd/Ag мембраны наблюдается увеличение выхода пропилена в реакции дегидрирования пропана [79,80]. Причем, в зависимости от типа подложки выход пропилена может быть увеличен на 18% и более [79]. Очень хорошо себя зарекомендовал в качестве подложки материал *Vycor glass*. В работе [80] было показано, что при использовании композитной мембраны на основе Pd/Ag в выбранном температурном интервале достигаются наилучшие показатели, а именно четырехкратное увеличение конверсии пропана. При использовании пористой мембраны на основе алюминия, модифицированной кремнием с добавлением Pd, значение конверсии пропана, полученное в мембранном реакторе, оказалось близко к равновесному значению.

Выбор типа мембраны (керамическая или углеродная) играет роль и при нанесении селективного слоя на основе молибдена в реакции дегидрирования пропана. Для керамической мембраны с нанесенным слоем Мо максимальная селективность пропилена составила 63%, конверсия пропана – 17%. Для углеродной мембраны с нанесенным слоем Мо: селективность – 84%, конверсия пропана – 28%. Температура составляла 853К [81]. Помимо газоразделительной функции мембрана выполняет функцию катализатора, т.е. является каталитически активной.

Плотные мембраны на основе Pd, в том числе и Pd/Ag мембраны на подложке из Vycor glass, изучались и в реакции дегидрирования этана. Было показано, что конверсия этана и селективность по этилену существенно выше при реализации процесса в мембранном реакторе [15,82,83]. В [82,83] авторы показали, что при реализации процесса в мембранном реакторе конверсия этана превышает равновесное значение в 8 раз. Проведенное математическое моделирование мембранного реактора показало хорошее совпадение расчетных данных с экспериментальными данными, при условии, что в качестве продувочного газа использовался азот. Более заметное расхождение наблюдалось в случае, когда в качестве продувочного газа использовался кислород. Авторы объясняют это возможным окислением Pd мембраны.

Мембраны на основе Pd и Pd/Ag хорошо себя зарекомендовали и в реакции дегидрирования этилбензола. В работе [79] было показано, что при использовании мембраны на основе Pd выход стирола может быть увеличен на 15% и более в зависимости от типа подложки.

Сравнительный анализ плотной и пористой мембран был проведен для реакции дегидрирования этилбензола в работе [84]. В первом случае использовалась композитная мембрана с тонким нанесенным Pd/Ag слоем. Во втором – микропористая мембрана с селективным слоем. Реакция дегидрирования протекает во внутренней части мембранного реактора. Водород отводится через мембрану во внешнюю часть. Результаты численных расчетов показали, что конверсия в мембранном реакторе при использовании плотной Pd/Ag мембраны выше, чем при использовании микропористой мембраны. В работе [85] авторы рассматривали процесс дегидрирования этилбензола. Реакция проводилась в изотермическом режиме при температуре 893К с использованием пористой алюминиевой мембраны. Было показано, что при

использовании данного типа мембран наблюдается увеличение конверсии этилбензола от 4% до 11% в зависимости от типа реактора.

В [18] рассматривается процесс дегидрирования этилбензола с получением стирола в реакторе промышленного масштаба с использованием плотной Pd мембраны на пористой керамической подложке. Результаты получены при помощи математического моделирования и сравниваются с процессом дегидрирования в промышленном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Моделирование процесса было проведено для следующих типов реакторов: реактор с неподвижным слоем катализатора, мембранный реактор с неподвижным слоем катализатора, реактор с псевдооживленным слоем катализатора и мембранный реактор с псевдооживленным слоем. Кинетические параметры приведены для катализатора, который используется в промышленности при получении стирола. Также проводится сравнение эффективности этого катализатора с катализаторами, которые были промотированы различными добавками, кинетические параметры для которых получены в лабораторном реакторе.

Катализатор А: 80wt.% Fe₂O₃–20wt.% K₂O (80Fe–20K),

катализатор В: 75wt.% Fe₂O₃–20wt.% K₂O–5wt.% CeO₂ (75Fe–20K–5Ce),

катализатор С: 70wt.% Fe₂O₃–20wt.% K₂O–5wt.% CeO₂–5wt.% Cr₂O₃ (70Fe–20K–5Ce–5Cr).

Проведение процесса в мембранном реакторе с использованием промышленного катализатора позволило увеличить конверсию этилбензола с 47.47 до 53.16 %, а выход стирола с 40.17 до 49.17 %. Наилучшие показатели были получены с использованием катализатора С: увеличение конверсии с 51.27 до 64.84 % и выхода с 44.28 до 60.51 %. Проведенное моделирование показало, что реализация процесса в реакторе с псевдооживленным слоем наименее выгодна. Полученные результаты оказались хуже для всех типов катализатора, по сравнению с реактором с неподвижным слоем катализатора. При использовании мембранного реактора с псевдооживленным слоем показатели становятся намного лучше: конверсия увеличивается в 3 раза за счет удаления водорода, а выход стирола в 3 и более раз для всех типов катализатора.

В работе [16] проведены исследования процесса дегидрирования этилбензола в мембранном реакторе промышленного масштаба с помощью математического моделирования. Авторами изучено влияние таких параметров на показатели процесса дегидрирования, как проницаемость водорода и активность катализатора. Найдены оптимальные значения этих параметров для максимального выхода стирола. Показано,

что максимальная проницаемость водорода (по литературным данным) при использовании композитной мембраны на основе Pd в лабораторном реакторе, и которая составляет 3.5×10^{-6} моль·м⁻² сек⁻¹·Па⁻¹ – достаточно высока для этой реакции. Было показано, что высокая скорость реакции и недостаточная скорость проницаемости приводит к падению селективности по стиrolу. В свою очередь высокая скорость проницаемости и неудовлетворительная скорость реакции препятствует высокой конверсии. Результаты проведенного моделирования показали, что максимально эффективно процесс дегидрирования этилбензола может быть реализован при использовании многотрубчатого мембранного реактора с неподвижным слоем катализатора при условии, что мембрана будет прочной и высокопроницаемой, а также при условии высокой эффективности катализатора дегидрирования.

Процесс дегидрирования этилбензола также исследовался в мембранном реакторе с цеолитной (zeolite silicalite-1) мембраной [86]. Результаты сравнивались с показателями, полученными в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Конверсия в мембранном реакторе оказалась выше на 7% при температуре 600°C. При этом не наблюдалось падение селективности по стиrolу. Однако поверхность мембраны была нарушена после ее эксплуатации в течение 300 часов при температуре 580-640°C, что явилось следствием ее зауглероживания.

В ряде работ было изучено влияние способа удаления водорода из внешней части мембранного реактора (прямоток или противоток) на показатели процесса дегидрирования. Авторами работы [84] было показано, что при проведении процесса дегидрирования этилбензола в мембранном реакторе с Pd/Ag мембраной использование противотока во внешней части реактора для удаления водорода предпочтительнее. Конверсия составила 78.8% против 62.1% для прямотока. Что касается пористой мембраны, то было исследовано влияние порозности материала мембраны на характеристики процесса. Показано, что значения конверсии этилбензола значительно ниже при использовании более пористой мембраны. При значении порозности $\varepsilon = 0.05$ конверсия составила 44% и 48.4% для прямо- и противотока соответственно, а при использовании более пористой мембраны со значением $\varepsilon = 0.5$ конверсия равна 37.3% и 24.5% соответственно. Т.е. при использовании пористой мембраны с большим объемом пор более предпочтительно удалять водород прямотоком.

Влияние прямотока и противотока на показатели процесса сравнивалось в работе [87]. Мембрана, которая использовалась при проведении эксперимента: плотный металлический слой Pd-Ag на пористой подложке из *Vycor glass*. В мембранном реакторе проводился процесс дегидрирования этана при изотермических условиях. Температура проведения процесса составляла 660 К. В работе было показано, что в мембранном реакторе конверсия превышает равновесную (которая достигается в реакторе с неподвижным слоем катализатора) в 7 раз для прямотока и в 8 раз для противотока при достаточно высоких скоростях инертного газа во внешней части реактора. Существенные улучшения достигаются при более низких температурах и небольших временах контакта по сравнению с традиционным дегидрированием этана.

Преимущество прямотока для сопряженных реакций дегидрирования и гидрирования было показано в работе [77].

Наряду с процессами дегидрирования в мембранных реакторах большое внимание уделяется процессам окислительного дегидрирования. В работах [88,89] проводились исследования по применению пористых мембран для реакции окислительного дегидрирования этана. В работе [88] рассматривалось окислительное дегидрирование этана в мембранном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Использовалась пористая композитная мембрана: подложка: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и три слоя аналогичного состава, но с более мелкими порами. Во внутренней части мембранного реактора находится катализатор дегидрирования. Из внешней части во внутреннюю трубку через мембрану дозировано подается воздух. Максимальная температура проведения процесса составляла 650°C. Также в этой работе рассматривался каскад из трех реакторов. Сравнение проводилось с показателями, полученными в реакторе с неподвижным слоем катализатора. В целом, выход этилена в мембранном реакторе выше, чем в реакторе без мембраны. Однако, наряду с этим, выше и выход оксидов углерода. Таким образом, не наблюдается существенного увеличения выхода олефинов. Более того, авторы делают вывод, что при реализации процесса окислительного дегидрирования в мембранном реакторе катализатор, который хорошо себя зарекомендовал в реакторе с неподвижным слоем – может показать не лучшие результаты в мембранном реакторе. При реализации процесса в мембранном реакторе важнее детальные знания кинетики для широкого интервала времени контакта и данные о концентрации кислорода.

Результаты теоретических исследований процесса окислительного дегидрирования этана приведены в [89]. Реактор состоит из нескольких трубок, помещенных в единый объем. Реакция дегидрирования протекает во внутренней трубке мембранного реактора. В работе используется пористая неорганическая мембрана для дозированной подачи кислорода во внутреннюю трубку. Пористая мембрана позволяет подводить большее количество кислорода, чем плотные мембраны. Использование плотных мембран с целью подвода кислорода для реакций парциального окисления ограничено тем, что для этого процесса требуются высокие температуры, чтобы получить высокие скорости проницаемости. Для исследования авторы использовали двумерную стационарную математическую модель мембранного реактора. Использование мембраны приводит к снижению парциальных давлений кислорода внутри трубки, заполненной катализатором, что в свою очередь приводит к увеличению селективности по этилену. А реализация процесса в реакторе рассматриваемого типа позволяет достичь высокой площади поверхности теплообмена в единице объема реактора. В результате этого температура распределяется более равномерно по реактору. Также авторы делают вывод о том, что присутствие кислорода в реакционной смеси (на входе в реактор) приводит к существенному увеличению селективности по этилену. В отличие от варианта, когда в реактор подается сразу большое количество кислорода, т.к. в этом случае возможно образование локальных точек перегрева, что в свою очередь приведет к падению селективности.

Несмотря на очевидное преимущество использования мембранных реакторов с точки зрения сдвига равновесия химических реакций, в том числе и для реакций дегидрирования, коллектив индийских авторов провел экономическую оценку реализации процессов дегидрирования углеводородов пропана и этилбензола в мембранном реакторе промышленного масштаба [90]. Для исследований были выбраны композитные мембраны на основе Si и Pd. В работе показано, что затраты на включение мембраны в технологическую схему не превышают 20% от общих затрат на проведение процесса дегидрирования пропана и этилбензола традиционным способом. А конверсия пропана на 60-70% выше, чем при дегидрировании традиционным способом. По стирулу результаты менее обещающие. Обе мембраны обеспечивают похожие экономические показатели. Для продолжительного функционирования газофазных мембранных реакторов необходимо создание недорогой композитной мембраны,

например на основе Si, и более долговечной при высоких температурах. Данный оценочный подход не принимал во внимание дезактивацию катализатора и его последующую регенерацию. Промышленная реализация для некоторых процессов дегидрирования будет успешна при использовании недорогой устойчивой мембраны, которая будет выдерживать высокие температуры, циклические изменения температурных режимов, дезактивацию и загрязнение. В целом, применимость мембранных реакторов в промышленном масштабе экономически оправдана для этих процессов дегидрирования за счет существенного увеличения конверсии углеводородов по сравнению с традиционными способами реализации данных процессов.

Таким образом, на основании анализа литературных данных по процессам дегидрирования в мембранных реакторах различной конфигурации, можно сделать вывод о целесообразности применения мембранных реакторов трубчатой геометрии для процессов дегидрирования углеводородов. Проведение процессов дегидрирования в мембранных реакторах позволяет существенно улучшить такие показатели, как конверсия углеводородов и селективность по целевым продуктам. А трубчатая геометрия реактора позволяет достичь высокой площади поверхности мембраны, а также поверхности теплообмена в единице объема реактора. Способ удаления водорода из мембранного реактора (прямоток или противоток) до сих пор является дискуссионным. В литературе отсутствует однозначное мнение, какой вариант обеспечивает максимальные значения конверсии и селективности. Среди рассмотренных литературных источников вариант прямотока для процессов дегидрирования углеводородов рассматривается наиболее часто.

1.4. Математическое моделирование мембранных реакторов

Несмотря на то, что в последнее время работы, посвященные исследованию мембранных технологий, получили широкое распространение, применение мембран на практике ограничено. Попытки реализации процессов дегидрирования в мембранных реакторах до сих пор ограничиваются рамками лабораторных или, в лучшем случае, пилотных испытаний. Сдерживающим фактором масштабного применения мембран в химической технологии является отсутствие проработанных рекомендаций по параметрам мембран и мембранных реакторов, а также данных по влиянию этих параметров на характеристики процессов. На данный момент не проработаны технологические аспекты дегидрирования углеводородов в мембранных реакторах;

процесс не оптимизирован по основным параметрам (таким, как температура, давление, время контакта, расходы газовых смесей и др.), и как следствие, не существует промышленной реализации процессов дегидрирования углеводородов. Для успешного применения мембран в химической технологии необходимо оценить преимущества проведения процесса в мембранном реакторе промышленного уровня для каждого конкретного случая.

Представляется маловероятным, что, опираясь лишь на экспериментальные работы, выполненные в этом направлении, можно полностью оценить область параметров, необходимых для достижения максимальных показателей процесса, а также дать практические рекомендации, необходимые при переходе от лабораторного реактора к промышленному. Подбор оптимальных параметров, которые могли бы обеспечить наибольшую эффективность мембранного реактора для каждого конкретного процесса, является довольно непростой задачей. При проведении процесса в реакторе лабораторного уровня возможно изучение влияния различных параметров на показатели процесса путем проведения многократных экспериментов. Однако этот процесс является довольно затратным, в том числе и по временным характеристикам. С другой стороны, при масштабном переходе от лабораторного реактора к реактору промышленного типа нельзя гарантировать совпадения полученных результатов из-за влияния процессов тепло- и массопереноса. При реализации процесса на промышленном уровне необходимо оценить значительное количество параметров, от которых зависят важнейшие показатели процесса, такие как, конверсия, селективность и производительность. К таким параметрам относятся температура, давление в реакторе, концентрации реагентов, время контакта, степень использования зерна катализатора и др. Изучение влияния этих параметров на лабораторном уровне не гарантирует воспроизведения полученных результатов при реализации процесса в реакторе промышленного уровня.

Одним из методов, который позволяет существенно сократить количество экспериментов, является математическое моделирование. При математическом моделировании потеря достоверности, возникающая при масштабном переходе, сводится к минимуму. Все принципиальные решения относительно оптимальных условий проведения процесса могут быть найдены с помощью математического моделирования на основании проведенных лабораторных исследований.

Математическая модель с одной стороны должна достаточно точно передавать количественные закономерности протекания процесса, а с другой – отражать наиболее важные частные эффекты, которые могут иметь преобладающее значение для каждого конкретного процесса. Адекватность модели должна достигаться сопоставлением результатов моделирования с экспериментальными данными. Таким образом, для дальнейшего развития мембранных технологий необходимо применение теоретических методов исследования по проведению процессов в мембранных реакторах.

Для химической технологии результаты, полученные в ходе математического моделирования, являются теоретической основой и позволяют в дальнейшем разработать рекомендации по конструкционному исполнению реактора, а также по определению оптимальных условий проведения процесса. Для успешного применения мембран в химической технологии необходимо, в первую очередь, оценить преимущества проведения каждого конкретного процесса в мембранном реакторе, а также изучить влияние параметров процесса, в том числе и параметров мембраны, на его характеристики. Решением этой фундаментальной научной проблемы может стать разработка детальной математической модели каталитического мембранного реактора для процесса дегидрирования углеводородов с отводом водорода через мембрану. Также интересно было бы посмотреть, какое влияние окажет последующее окисление отводимого через мембрану водорода на характеристики процесса дегидрирования углеводородов.

Моделированию процессов в каталитических мембранных реакторах посвящено значительное количество работ. В последние десятилетия наблюдается рост публикаций, в которых исследование процессов в мембранных реакторах проводится с помощью математического моделирования.

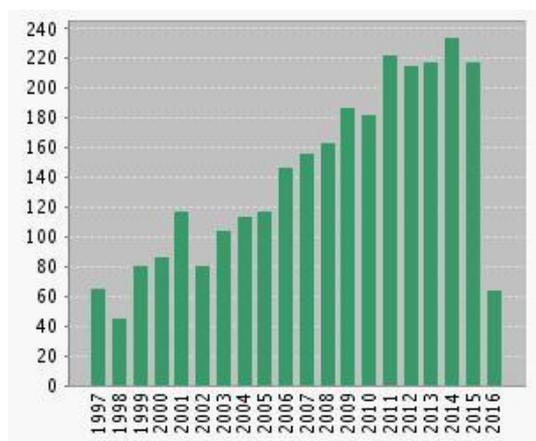


Рис. 1.1. Количество публикаций по мембранным реакторам.

Как правило, в литературе встречаются работы по математическому моделированию мембранных реакторов, в которых используется конфигурация «труба в трубе» (мембрана трубчатой геометрии). В некоторых случаях работы по моделированию основаны на применении уравнений Навье – Стокса [91,92], однако эти уравнения являются очень трудоемкими с вычислительной точки зрения и для описания процессов в мембранных реакторах они практически не используются.

1.4.1. Моделирование процессов массопереноса

Для описания процессов массопереноса в мембранном реакторе используются одномерные и двумерные стационарные математические модели. В классе одномерных задач авторы учитывают конвективный перенос вещества с потоком и транспорт вещества через мембрану. При этом не учитывается влияние диффузионного переноса ни по длине, ни по радиусу мембранного реактора [93-105]. Так, в работе [101] в той части реактора, где протекают химические реакции, уравнение материального баланса имеет вид:

$$\frac{\partial F_i}{\partial z} = \pi(R_3^2 - R_2^2)\rho_B \sum_{j=1}^{NR} \alpha_{ij} r_j + 2\pi R_1 N_i, \quad F_i(z=0) = F_{i0}.$$

Уравнение массопереноса в части реактора, предназначенной для удаления вещества, отведенного через мембрану:

$$\frac{\partial Q_i}{\partial z} = -2\pi R_1 N_i, \quad Q_i(z=0) = Q_{i0}.$$

В этих уравнениях: R_1 – радиус внутренней трубки, R_2 – радиус внутренней трубки, с учетом толщины мембраны, R_3 – радиус внешней трубки. F_i и Q_i – мольные потоки i -го вещества во внешней и внутренней трубках мембранного реактора ($\text{кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$); N_i – поток через мембрану ($\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$); α_{ij} – стехиометрические коэффициенты i -го вещества в j -й реакции; r_j – скорость реакции ($\text{кмоль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$); ρ_B – насыпная плотность слоя катализатора ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$).

Среди одномерных моделей можно выделить такие, в которых помимо учета конвективного переноса вещества по длине мембранного реактора авторы рассматривают диффузионный перенос по зерну катализатора [106,107].

Недостаток одномерных математических моделей заключается в том, что они не позволяют учесть влияние ряда параметров на показатели процесса, проводимого в мембранном реакторе.

Среди двумерных стационарных моделей можно выделить такие, которые учитывают конвективный массоперенос по длине трубки и диффузию только по радиусу мембраны (и/или по подложке для композитных мембран). При этом не принимается во внимание диффузия по радиусу трубки [56,59,64,108].

Например, в [59] во внутренней части трубки рассматривается конвективный перенос вещества по длине реактора и химические реакции:

$$A_T u_T \frac{\partial c_i}{\partial z} = 2\pi r_T J_i|_{y=0}, \quad J_i|_{y=0} = -D_i^e \frac{\partial c_i}{\partial y} \Big|_{y=0}.$$

По мембране (подложка с нанесенным каталитически активным слоем) рассматривается массоперенос вещества и химическая реакция, которые описываются следующим уравнением:

$$D_i^e \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} + \sum_{j=1}^4 \nu_{ij} r_j = 0.$$

Здесь c_i – концентрация вещества (моль·м⁻³); A_T – площадь поперечного сечения трубки (м²); u_T – линейная скорость газового потока во внутренней трубке (м·с⁻¹); r_T – радиус трубки (м); J_i – поток через мембрану (моль·м⁻²·с⁻¹); D_i^e – эффективный коэффициент диффузии (м²·с⁻¹); ν_{ij} – стехиометрические коэффициенты; r_j – скорость реакции (моль·м⁻³·с⁻¹), y – координата по толщине мембраны.

Уравнение массопереноса во внешней части реактора включает в себя перенос вещества по длине реактора и отличается от уравнения во внутренней части трубки наличием коэффициента массообмена.

Существуют также работы, в которых наряду с конвективным переносом вещества по длине реактора авторы учитывают диффузионный перенос вещества по длине реактора и/или по радиусу мембранного реактора [89,91,109-113]. Например, в работе [112] уравнение массового баланса во внешней части реактора (область протекания химической реакции) имеет вид:

$$\frac{1}{A_{C_s}} \frac{\partial F_i^s}{\partial z} = D_{er}^s \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_i^s}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_i^s}{\partial r^2} \right) + \rho_B R_i.$$

Во внутренней части: $\frac{\partial F_i^t}{\partial z} = -q_i.$

Здесь A_{Cs} – площадь поперечного сечения (m^2); q_i – мольный поток вещества, проникающего через мембрану на единице длины реактора ($mol \cdot m^{-1} \cdot c^{-1}$); ρ_B – плотность слоя катализатора ($kg \cdot m^{-3}$); R_j – скорость реакции ($mol \cdot kg^{-1} \cdot c^{-1}$).

Однако в этом случае не учитывается диффузия вещества по мембране/подложке.

В работах [58,68] модель учитывает аксиальный перенос вещества с потоком, радиальный перенос вещества диффузией по радиусу реактора. Дополнительно в модели был учтен конвективный радиальный перенос вещества.

В литературе встречается ряд работ, в которых наряду с учетом конвективного переноса вещества по длине учитывается диффузия, как по радиусу реактора, так и по мембране/подложке [82,83,114,115]. Однако недостатком этих моделей можно считать их изотермичность.

Таким образом, с точки зрения описания процессов массопереноса, наибольший интерес представляют двумерные математические модели, в которых учитывается перенос вещества по длине и радиусу реактора, а также по подложке/мембране.

Транспорт вещества через мембрану

Газоразделение может быть осуществлено с использованием как пористых, так и плотных мембран. Однако механизмы транспорта через эти мембраны различны.

Транспорт через плотные мембраны

Разделение газов плотными мембранами определяется различием проницаемостей материала, из которого изготовлена мембрана, для этих газов. Простейшим способом описания диффузии газа через плотные мембраны является первый закон Фика:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x},$$

где J – поток через мембрану, D – коэффициент диффузии, dc/dx – градиент концентрации по обе стороны мембраны, который является движущей силой диффузии. Интегрируя это уравнение и используя закон Генри (т.к. концентрации связаны с парциальными давлениями по закону Генри, то существует линейная связь между концентрацией внутри мембраны и парциальным давлением газа вне мембраны: $c=S \times p$, где S – коэффициент растворимости), получаем:

$$J = \frac{DS(p_0 - p_l)}{\delta}. \quad (*)$$

Как правило, именно это уравнение используется для описания проницаемости мембраны для газа. Произведение коэффициента диффузии на коэффициент растворимости называют коэффициентом проницаемости P ($P = D \times S$). Уравнение $J = \frac{P(p_0 - p_l)}{\delta}$ показывает, что поток через мембрану пропорционален разности парциальных давлений и обратно пропорционален толщине мембраны. Коэффициент проницаемости P оценивается экспериментально путем определения проницаемости на основе уравнения (*) [116].

В общем виде уравнение для определения потока через мембрану имеет вид:

$$J = \frac{P}{\delta} (p_{i,react}^n - p_{i,perm}^n)$$

Показатель степени n зависит от толщины плотного слоя мембраны. Если толщина мембраны мала (несколько микрон), то $n = 1$. При более существенной толщине мембраны (10 - 12 микрон) $n = 1/2$. В этом случае реализуется *закон Сивертса*. Также существует область значений толщины мембраны, в которой показатель степени варьируется от 1/2 до 1 [10,111,117].

Транспорт через пористые мембраны

В мезопористых мембранах основной вклад в общий поток дает кнудсеновский поток:

$$J = \frac{\pi n r^2 D_k \Delta p}{RT \tau \delta},$$

где D_k – коэффициент кнудсеновской диффузии, определяющийся как:

$D_k = 0.66 r (8RT / \pi M_i)^{0.5}$, T и M_i – температура и молекулярная масса соответственно, r – радиус пор.

При использовании композитных мембран, в зависимости от морфологии мембраны, могут реализовываться различные механизмы транспорта. Например, в случае использования мембраны с верхним плотным слоем на пористой подложке кнудсеновский поток, величина которого зависит от размера пор подложки, также дает определенный вклад в общий поток [116].

Зачастую при математическом моделировании процессов в мембранных реакторах поток через мембрану определяется с помощью зависимостей, имеющих более сложный

характер. В литературе встречаются работы, в которых авторы достаточно подробно рассматривают механизмы транспорта вещества через мембрану/подложку.

В работе [56] авторы приводят математическую модель мембранного реактора, в котором мембрана является каталитически активной. По мембране решаются следующие уравнения:

- для веществ, которые не участвуют в реакции:

$$\frac{dN_i}{dr} = -\frac{1}{RT} \left[D_i^e \frac{d^2 P_i}{dr^2} + \frac{B_0}{\mu} \frac{dP_i}{dr} \frac{dP}{dr} \right] = 0;$$

- для реагентов и продуктов, которые участвуют в реакции:

$$\frac{dN_i}{dr} = -\frac{1}{RT} \left[D_i^e \frac{d^2 P_i}{dr^2} + \frac{B_0}{\mu} \frac{dP_i}{dr} \frac{dP}{dr} \right] = r_i \rho_l.$$

Здесь N_i – поток через мембрану i -го компонента ($\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$); P_i – парциальное давление i -го компонента (атм); r_i – скорость реакции; μ – вязкость ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$); ρ_l – плотность катализатора ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$).

Параметры мембраны, необходимые для моделирования, находятся из уравнения, которое выводится из “Модели Запыленного Газа” (Dusty Gas Model):

$$\frac{N_i}{\Delta P} = \frac{D_{i,K}^e}{RT\delta} + \frac{B_0}{RT\mu\delta} P_m,$$

где $D_{i,K}^e = K_0 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}$; $K_0 = \frac{2}{3} r_p \frac{\varepsilon}{\tau}$; $B_0 = \frac{1}{8} r_p^2 \frac{\varepsilon}{\tau}$, K_0 и B_0 – параметры мембраны, зависящие

от кривизны (τ) и порозности (ε) материала, r_p – радиус пор (м). Это уравнение описывает поток вещества через мембрану с однородными структурными свойствами.

В терминах *Модели Запыленного Газа* был определен поток проницаемости вещества через мембрану в работе [68], а также проведено моделирование массопереноса компонентов газовой смеси через поры композитной мембраны в [70].

В [118] авторы рассматривают детальный массоперенос через все слои композитной мембраны.

Для описания диффузии компонентов газовой смеси через неподвижный приповерхностный слой газа по обе стороны мембраны используется *уравнение Стефана - Максвелла*:

$$\frac{\partial y_i}{\partial r} = \frac{R^G T^k}{p^k} \sum_{j=1}^n \frac{J_j y_i - y_j J_i}{D_{ij}^k}, \quad k = R, S$$

Индексы R и S обозначают области, где протекают реакции (reaction side) и удаляется отводимый водород (sweep side), соответственно.

Диффузия компонентов газовой смеси через макропористую подложку описывается кнудсеновской диффузией и вязкостным потоком с использованием *Модели Запыленного Газа*:

$$\frac{\partial y_i}{\partial r} = \frac{R^G T^R}{P} \left(\sum_{j=1}^n \frac{J_j y_i - y_j J_i}{(\varepsilon/\tau) D_{ij}^R} - \frac{J_i}{D_{iK}^e} \right) - y_i \left(\frac{1}{P} + \frac{B_0}{\eta D_{iK}^e} \right) \frac{\partial P}{\partial r}.$$

$B_0 = \frac{\varepsilon d_p^2}{\tau 32}$; $D_{iK}^e = \frac{\varepsilon d_p}{\tau 3} \sqrt{\frac{8R^G T}{\pi M_i}}$ – параметры, которые связывают порозность (ε), кривизну (τ) и диаметр пор подложки (d_p).

Транспорт через микропористый слой описывается с помощью кнудсеновской диффузии: $J_i = D_{iK}^e \frac{dc_i}{dr}$.

Транспорт водорода через плотную металлическую мембрану описывается *законом Сивертса*, который связывает коэффициент диффузии водорода D_H и концентрацию растворенного водорода в мембране C_0 :

$$J_{H_2} = D \frac{1}{r} (\sqrt{p_{H_2}^R} - \sqrt{p_{H_2}^S}), \quad D = \frac{D_H C_0}{\ln(r_0/r_i) \sqrt{P_0}}.$$

В уравнениях используются следующие обозначения: y_i – мольная доля i -го вещества; P – давление (Па); T – температура (К); R^G – универсальная газовая постоянная ($\text{кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$); J_j – мольный поток ($\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$); D_{ij}^k – бинарный коэффициент диффузии ($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$); D_{iK}^e – эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии ($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$); η – динамическая вязкость ($\text{Па} \cdot \text{с}$).

В работе [119] авторы проводили детальное моделирование процессов массопереноса по Pd мембране, нанесенной на пористую подложку. Транспорт через многослойную пористую подложку описывался *уравнением Стефана-Максвелла*. При моделировании тонкого Pd слоя авторы рассматривали различные процессы (в т.ч. адсорбцию, десорбцию водорода и др.). В результате проведенного моделирования был сделан вывод о том, что использование *закона Сивертса* является вполне закономерным

при условии, что лимитируют процессы диффузии атомарного водорода по металлическому слою (при $T > 350^\circ\text{C}$).

Таким образом, математические модели, приведенные в [56,70,118] учитывают процессы массопереноса по мембране/подложке, но не учитывают радиальное распределение вещества по радиусу мембранного реактора. В [119] моделируются только процессы массопереноса по мембране, а не мембранный реактор в целом.

1.4.2. Моделирование процессов теплопереноса

В ряде работ авторы не рассматривают процессы теплопереноса, ограничиваясь уравнениями материального баланса [82,83,114,115]. Однако в предположении изотермичности протекающих процессов математическая модель не позволяет исследовать влияние тепловых эффектов на показатели процесса, проводимого в мембранном реакторе.

В классе неизотермических задач также можно выделить одномерные и двумерные модели. В случае одномерных стационарных моделей учитывается конвективный перенос тепла по длине реактора [98-105].

Например, в работе [101] уравнение теплопереноса во внешней части мембранного реактора (химические реакции протекают в данной области) включает в себя: конвективный перенос тепла, теплообмен между внутренней и внешней трубкой реактора, теплообмен с наружной стенкой реактора и тепловой эффект реакций:

$$\sum_{i=1}^{NS} F_i c_{p_i} \frac{dT^S}{dz} = 2\pi R_1 U_1 (T^T - T^S) + 2\pi R_3 U_3 (T_0 - T^S) + \pi (R_3^2 - R_2^2) \rho_B \times \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_j) r_j$$

$$T^S(z=0) = T_{in}.$$

Во внутренней части реактора (из этой области вещество проникает через мембрану во внешнюю часть реактора) рассматривается конвективный перенос тепла и теплообмен между внутренней и внешней трубкой реактора:

$$\sum_{i=1}^{NS} Q_i c_{p_i} \frac{dT^T}{dz} = 2\pi R_1 U_1 (T^S - T^T)$$

$$T^T(z=0) = T_{in},$$

где R_1 – радиус внутренней трубки, R_2 – радиус внутренней трубки, с учетом толщины мембраны, R_3 – радиус внешней трубки. F_i и Q_i – мольные потоки i -го вещества во внешней и внутренней трубках мембранного реактора ($\text{кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$); r_j – скорость реакции

(кмоль·кг⁻¹·с⁻¹); ρ_B – плотность слоя катализатора (кг·м⁻³). $T^{T,S}$ – температура во внутренней и внешней частях реактора (К); T_0 – температура хладагента (К); U_i – коэффициент теплопереноса через поверхность трубки, с радиусом R_i (кВт·м⁻²·К⁻¹); c_{pi} – теплоемкость i -го вещества (кДж·кг·моль⁻¹·К⁻¹).

В случае двумерной задачи используются модели, состоящие из уравнений теплопереноса и учитывающие конвективный перенос тепла по длине реактора и перенос тепла теплопроводностью по радиусу реактора [58,68,89,110-112].

Так, в работе [112] уравнение во внешней части трубки имеет вид:

$$\frac{\partial T^s}{\partial z} = \frac{\pi(r_3^2 - r_2^2)}{\sum_{i=1}^n F_i^s C_{p_i}} \lambda_{er}^s \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T^s}{\partial r} + \frac{\partial^2 T^s}{\partial r^2} \right) + \rho_B \sum_{j=1}^n (-\Delta H_{r_j} R_j) \frac{\pi(r_3^2 - r_2^2)}{\sum_{i=1}^n F_i^s C_{p_i}}.$$

Уравнение во внутренней части трубки:

$$\sum_{i=1}^n (F_i^t C_{p_i}) \frac{\partial T^t}{\partial z} = U_M 2\pi r_1 (T^s - T^t) - \sum_{i=1}^n H_i q_i.$$

Здесь q_i – мольный поток вещества, проникающего через мембрану на единице длины реактора (моль·м⁻¹·с⁻¹); ρ_B – плотность слоя катализатора (кг·м⁻³); R_i – скорость реакции (моль·кг⁻¹·с⁻¹); λ_{er}^s – эффективный коэффициент радиальной теплопроводности (Вт·м⁻¹·К⁻¹); F_i – мольный поток (моль·с⁻¹); U_M – коэффициент теплопереноса через мембрану (Вт·м⁻²·К⁻¹).

В [58] дополнительно учитывается конвективный радиальный перенос тепла. Наиболее сложные модели [91,113] учитывают распределение тепла с потоком и перенос тепла теплопроводностью по длине и по радиусу мембранного реактора. Однако в этих моделях не учитываются процессы теплопереноса по мембране/подложке.

В работе [70] рассматривается перенос тепла теплопроводностью по радиусу композитной каталитически активной мембраны:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \rho_{mem} \sum_{j=1}^{nr} (-\Delta H_{R_j}) R_j = 0,$$

где λ_{eff} – эффективный коэффициент теплопроводности слоя мембраны (кВт·м⁻¹·К⁻¹); ρ_{mem} – истинная плотность мембраны (кг·м⁻³). Тем не менее, во внутренней и внешней частях мембранного реактора решается одномерная задача (т.е. принимается во внимание конвективный перенос тепла по длине реактора).

Таким образом, при моделировании процессов теплопереноса наибольший интерес представляют двумерные математические модели, в которых учитывается перенос тепла по длине и радиусу реактора, а также по подложке/мембране.

1.4.3. Учет изменения объема реакционной среды

Объем реакционной среды при проведении процессов дегидрирования в мембранном реакторе изменяется за счет отвода водорода через мембрану и за счет реакции, которая протекает с увеличением числа молей. По этой причине существует необходимость учета изменения объема реакционной среды при математическом моделировании процессов в реакторе. Однако в большинстве работ, посвященных математическому моделированию, авторы не уделяют этой проблеме должного внимания. При этом авторы пренебрегают изменением скорости движения газовой смеси, предполагая, что скорость является постоянной [59,110,115,120].

Существуют и такие работы, в которых скорость движения газовой смеси входит под знак дифференциала, однако уравнение для вычисления скорости движения не приводится [89,111,113].

Например, в работе [89] приводится математическая модель процесса окислительного дегидрирования этана в мембранном реакторе.

Уравнение баланса массы:
$$\frac{\partial(u_s \rho)}{\partial z} = \frac{4}{d_T} J_{O_2} M_{O_2}.$$

Уравнение для вычисления концентраций:
$$\frac{\partial(u_s c_j)}{\partial z} = D_{re} \left(\frac{\partial^2 c_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_j}{\partial r} \right) + r_j.$$

Здесь, J_{O_2} – поток кислорода через мембрану ($\text{кмоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$); M_{O_2} – молекулярный вес кислорода ($\text{кг} \cdot \text{кмоль}^{-1}$); d_T – диаметр внутренней трубки (м); c_j – концентрация j-го вещества ($\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$); u_s – линейная скорость газового потока ($\text{м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$); D_{re} – эффективный коэффициент радиальной диффузии ($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$); r_j – скорость реакции ($\text{моль} \cdot \text{м}_{\text{кат}}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$). Уравнение для вычисления скорости движения газовой смеси авторы не приводят.

В работе [117] нестационарная математическая модель учитывает изменение скорости за счет отвода водорода через мембрану (J – поток водорода через мембрану):

$$\frac{\partial u_r}{\partial x} = \frac{-J(c_r, c_p, T) \varepsilon RT}{h_r P}.$$

Обозначения: $c_{г,р}$ – концентрации водорода по обе стороны от мембраны, R – универсальная газовая постоянная; P – давление; ε – доля эффективной поверхности мембраны. Однако в данном случае авторами рассматривается совершенно другая схема мембранного реактора (мембраны представлены в виде пластин, помещенных в реактор).

Таким образом, несмотря на то, что при математическом моделировании мембранного реактора необходимо учитывать изменение объема реакционной среды, в литературе данному аспекту не уделяется должного внимания.

В таблице 3.1 представлен обзор существующих математических моделей каталитических мембранных реакторов трубчатой геометрии.

Табл. 1.3. Математические модели мембранных реакторов трубчатой геометрии.

Теплоперенос			Массоперенос			Уравн. для скорости потока	номер ссылки
по длине реактора	по радиусу реактора	по мембране/подложке	по длине реактора	по радиусу реактора	по мембране/подложке		
-	-	-	конвект. перенос	-	-	-	[93-97]
конвект. перенос	-	-	конвект. перенос	-	-	-	[98-105]
-	-	-	конвект. перенос	-	диффузия	-	[56,59,64,108]
конвект. перенос	-	-	конвект. перенос	-	диффузия	-	[118]
-	-	-	конвект. перенос, диффузия	диффузия	-	-	[109]
-	-	-	конвект. перенос	диффузия	диффузия	-	[82,83,114,115]
конвект. перенос	теплопроводность	-	конвект. перенос	диффузия	-	-	[89,110-112]
конвект. перенос	теплопроводность	-	конвект. перенос	конвект. перенос, диффузия	-	-	[68]
конвект. перенос	конвект. перенос, теплопроводность	-	конвект. перенос	конвект. перенос, диффузия	-	-	[58]
конвект. перенос, теплопроводность	конвект. перенос, теплопроводность	-	конвект. перенос, диффузия	конвект. перенос, диффузия	-	-	[113]
конвект. перенос, теплопроводность	конвект. перенос, теплопроводность	-	конвект. перенос, диффузия	конвект. перенос, диффузия	-	+	[91,92]
конвект. перенос	-	теплопроводность	конвект. перенос	-	диффузия	-	[70]

1.5. Постановка цели и задач исследования

Обзор литературы показывает, что для обеспечения существующего спроса на мономеры необходимо развитие новых способов их получения. В качестве перспективного способа получения мономеров особое внимание привлекает процесс дегидрирования углеводородов в каталитическом мембранном реакторе, в котором стадии дегидрирования углеводорода и окисления водорода пространственно разнесены. Проведение процесса в мембранном реакторе способствует увеличению конверсии углеводородов наряду с увеличением селективности по целевым продуктам реакций. Использование мембранного реактора трубчатой геометрии позволяет достичь высокой площади поверхности мембраны и поверхности теплообмена в единице объема реактора.

Для ряда процессов целесообразность применения мембранных реакторов экспериментально подтверждена в основном на лабораторном уровне. Однако для изучения влияния целого ряда параметров, в том числе окисления отводимого водорода, на характеристики процесса дегидрирования необходимо проведение теоретических исследований. Исследование влияния параметров процесса дегидрирования и параметров мембраны на эффективность процессов сопряженного дегидрирования в каталитических мембранных реакторах позволит подобрать параметры, соответствующие наибольшей степени превращения исходных реагентов и селективности по целевым продуктам реакции. Помимо этого, с помощью метода математического моделирования возможно провести масштабный переход от лабораторного реактора к реактору промышленного типа для процессов сопряженного дегидрирования в мембранном реакторе и разработать рекомендации по параметрам процесса дегидрирования и параметрам мембранного реактора промышленного масштаба, необходимым для достижения наилучших показателей процесса.

Обзор математических моделей выявил недостатки существующих математических моделей каталитических мембранных реакторов различного характера: одномерность, изотермичность, отсутствие описания процессов переноса по мембране/подложке, отсутствие учета изменения объема реакционной смеси. В связи с этим, разработка двумерной математической модели каталитического мембранного реактора для процессов сопряженного дегидрирования углеводородов для плотной и пористой мембран, подробно рассматривающей не только процессы массопереноса, но и процессы теплопереноса в реакторе, по подложке и по мембране, а также учитывающей

изменение объема реакционной смеси как в результате протекания реакций, так и в результате селективного удаления продуктов, представляется весьма актуальной задачей.

В связи с вышеизложенным, **цель диссертационной 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.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ, ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являются процессы дегидрирования углеводородов в каталитическом мембранном реакторе. В качестве модельных углеводородов для исследования процесса дегидрирования были рассмотрены этан, пропан и этилбензол. Методологической основой работы является математическое моделирование.

2.1. Характеристика объекта исследования, исходных материалов

В качестве прототипа для проведения расчетов был рассмотрен лабораторный мембранный реактор трубчатой геометрии, созданный коллективом английских авторов для реализации процессов дегидрирования [87].

2.1.1. Каталитический мембранный реактор с плотной мембраной

Каталитический мембранный реактор состоит из внутренней трубчатой части, покрытой плотной металлической мембраной, (нанесенной на керамическую подложку) и из внешней части, предназначенной для удаления водорода (Рис. 2.1).

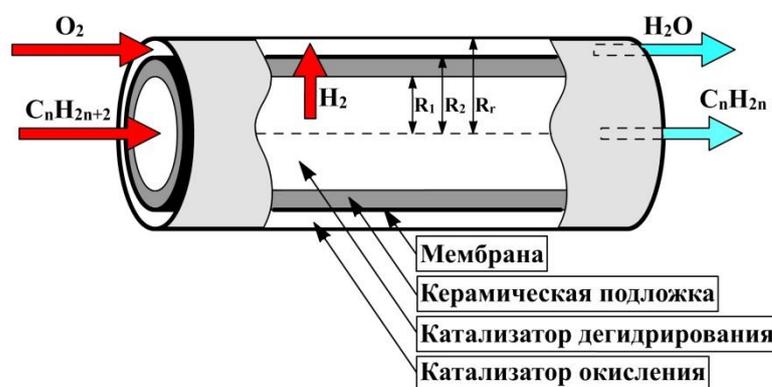


Рис. 2.1. Схема каталитического мембранного реактора.

Во внутреннюю часть мембранного реактора подается газовая смесь с реагентами/углеводородами. Внутренняя часть заполнена частицами катализатора, на котором протекает реакция дегидрирования. Образующийся в результате реакции водород отводится через мембрану во внешнюю часть мембранного реактора. Внешняя часть реактора заполнена катализатором окисления. Дополнительное окисление отводимого водорода позволит увеличить скорость диффузии водорода через мембрану во внешнюю часть реактора. Поскольку для данных процессов в мембранных реакторах

наиболее часто рассматривается вариант прямоточной схемы движения потоков во внутренней и внешней частях реактора, в работе был рассмотрен только этот вариант.

В качестве материала плотного слоя, нанесенного на пористую подложку, рассматривался сплав Pd-Ag. Толщина плотного слоя составляла 6 мкм. Толщина пористого слоя 1.1 мм. Данная мембрана описана в работе [87]. Константа проницаемости для данной металлической мембраны была определена экспериментально и составила: $Q_0 = 7.174 \times 10^{-5} \text{Exp}(-6.380/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{см см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1/2}$.

2.1.2. Каталитический мембранный реактор с пористой мембраной

Мембранный реактор с пористой мембраной имеет аналогичную схему движения газовых потоков (Рис 2.2). В случае использования пористой мембраны водород из внешней части реактора удаляется потоком инертного газа, т.е. без окисления отводимого водорода. Одной из причин отсутствия кислорода в продувочном газе является то, что пористые мембраны характеризуются более высокими скоростями потоков, по сравнению с плотными мембранами, следовательно, нет необходимости увеличивать скорость диффузии водорода через мембрану. Вторая причина заключается в том, что пористая мембрана не исключает возможность проникновения реагентов из внутренней части мембранного реактора во внешнюю, а также диффузию кислорода из внешней части реактора во внутреннюю, и, следовательно, возможно нежелательное взаимодействие всех реагентов с кислородом.

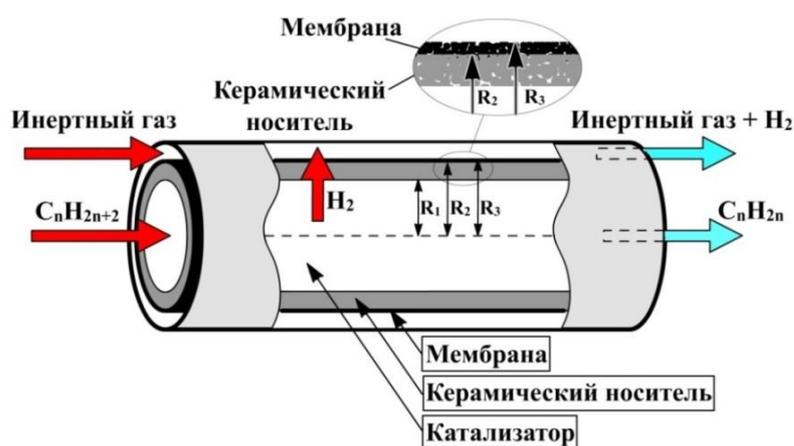


Рис.2.2. Схема каталитического мембранного реактора (пористая мембрана).

Характеристики пористой мембраны, такие как толщина и диаметр пор, были предметом исследования и варьировались в данной работе.

2.2. Методология и методы диссертационного исследования

Сущность методологии математического моделирования состоит в замене исходного объекта математической моделью и дальнейшем изучении модели с помощью вычислительно-логических алгоритмов, реализуемых на компьютерах [121]. Сама постановка вопроса о математическом моделировании какого-либо объекта порождает четкий план действий. Его можно условно разбить на три этапа: *модель – алгоритм – программа*.

На первом этапе создается ”эквивалент” объекта, т.е. математическая модель, которая должна отражать основные свойства объекта. Математическая модель исследуется традиционными аналитическими средствами прикладной математики. Ядро математической модели составляют уравнения с частными производными.

Второй этап – выбор или разработка алгоритма для реализации модели на компьютере. Модель представляется в форме, удобной для применения численных методов. Алгоритм определяет порядок вычислений и логических операций, которые нужно произвести, чтобы найти искомые величины. На этом этапе используются методы вычислительной математики, основу которых составляют численные методы решения задач математической физики - краевых задач для уравнений с частными производными.

На третьем этапе создаются программы, “переводящие” модель и алгоритм на доступный компьютеру язык. К ним предъявляются требования экономичности и адаптивности. Программу можно назвать “электронным” эквивалентом изучаемого объекта, пригодным для непосредственного испытания на компьютере.

2.2.1. Метод математического моделирования химических реакторов

Проблема анализа химических реакторов является одной из фундаментальных проблем теоретических основ химической технологии. Химический реактор является сложной системой, характеризующейся физико-химическими, физическими и конструктивными параметрами [122]. Сложности описания химических реакторов связаны со значительным многообразием типов реакторов и протекающих в них физических и химических процессов, связанных между собой; наличием разнообразных технологических особенностей и конструкционных ограничений.

Основа метода математического моделирования химических реакторов – *идея иерархического, многоуровневого подхода* к построению математической модели

реактора. Заключается он в расчленении сложного химико-технологического процесса на химические и физические составляющие, раздельном их изучении и последующем синтезе обобщенной математической модели из моделей отдельных частей сложного процесса [122]. Все расчленения процесса должны удовлетворять принципу инвариантности составных частей к масштабу, то есть закономерности протекания процессов в составных частях отдельного уровня не должны зависеть от его масштаба. Полученные суммарные зависимости протекания процесса на одном уровне будут являться составной частью следующего уровня модели и не будут зависеть от его масштаба. Таким образом, современные методы анализа химических реакторов основаны на математическом моделировании, как отдельных стадий протекающих процессов, так и реактора в целом.

Математические модели химических реакторов представляют собой в общем случае системы нелинейных дифференциальных или интегро-дифференциальных уравнений, выражающих балансы массы, энергии, импульса для всего потока или его отдельных частей (компонентов, фаз, зерна катализатора и т.д.). Поскольку математическая модель, представляет собой некоторую формализацию реального процесса, то необходима ее верификация. Адекватность моделей проверяется сопоставлением результатов моделирования с экспериментальными данными.

Математическое моделирование позволяет сократить сроки проводимых исследований, а также подобрать оптимальные параметры для реализации процесса. Неоспоримым преимуществом математического моделирования является тот факт, что анализ математической модели реактора позволяет создать оптимально действующий промышленный аппарат, минуя продолжительный и дорогостоящий этап последовательной разработки, который зачастую длится несколько лет.

Для теоретического исследования процессов дегидрирования углеводородов в каталитическом мембранном реакторе трубчатой геометрии была разработана математическая модель для двух типов мембран: тонкой плотной металлической мембраны и мембраны на основе пористой керамики.

2.2.2. Математическая модель каталитического мембранного реактора. Вариант плотной мембраны

В основу двумерной стационарной модели каталитического мембранного реактора положены уравнения массопереноса, а также граничные условия для внутренней части

трубки, керамической подложки и для внешней части трубки, полученные для изотермических условий [114].

В данное математическое описание нами были внесены следующие дополнения:

- наличие химической реакции окисления водорода во внешней части трубки и уравнения массопереноса для кислорода и воды;
- уравнения теплопереноса с соответствующими граничными условиями для внутренней части трубки, керамической подложки и для внешней части трубки, выведенные из уравнения сохранения энергии. Введение уравнений теплопереноса было вызвано необходимостью исследовать влияние тепловых эффектов реакций дегидрирования углеводородов, сопряженных с окислением водорода, на показатели процесса дегидрирования, а также определить оптимальную температуру проводимого процесса;
- учет изменения объема газовой смеси во внутренней и внешней частях реактора в результате протекания реакции и в результате отвода водорода через мембрану;
- зависимости теплофизических характеристик, а также коэффициентов тепло- и массопереноса от температуры и состава реакционной смеси в каждой точке реактора.

В математической модели были приняты следующие допущения:

1. Диффузионной составляющей уравнений тепло- и массопереноса по длине реактора пренебрегаем. В реакторе промышленного масштаба $Re_L > 200$ [123];
2. Конвективным переносом по радиусу реактора пренебрегаем;
3. Термическое сопротивление мембраны незначительно, в предположении, что материал, из которого сделана мембрана, обладает очень высокими теплопроводящими характеристиками и толщина мембраны пренебрежимо мала. Это допущение принято для плотной мембраны. Для пористой мембраны математическое описание дополнено уравнениями тепло- и массопереноса по мембране с соответствующими граничными условиями;
4. Влиянием внешней диффузии пренебрегаем во внутренней и внешней частях реактора (обоснование дано в разделе **3.2.2**);
5. При моделировании не учитываем реакцию образования кокса на поверхности катализатора, т.к. интенсивное коксообразование происходит при температурах 625-

650°C [124]. Применение мембранного реактора позволяет существенно снизить температуру проведения процесса.

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

Уравнение массопереноса

Уравнение массопереноса учитывает конвективный перенос вещества в продольном направлении, диффузионный перенос вещества в поперечном направлении, а также превращение реагентов.

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

граничные условия:

$$\text{на входе: } l=0: C_i^t = C_{in}^t \quad (2)$$

$$\text{в центре трубки выполняется условие симметрии: } r_1=0: \frac{\partial C_i^t}{\partial r_1} = 0 \quad (3)$$

на границе *трубка/керамическая подложка*:

$$r_1=R_1: C_i^t = C_i^c; D_{e_i}^t \varepsilon^t \frac{\partial C_i^t}{\partial r_1} \Big|_{r_1=R_1} = D_{e_i}^c \varepsilon^c \frac{\partial C_i^c}{\partial r_2} \Big|_{r_2=R_1}, \forall i \quad (4)$$

Уравнение теплопереноса

Уравнение теплопереноса учитывает конвективный перенос тепла в продольном направлении, перенос тепла теплопроводностью в поперечном направлении, и тепловой эффект реакций, протекающих во внутренней части трубки.

$$\rho_G^t c_p u_l^t \frac{\partial T^t}{\partial l} = \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(\lambda_{ef}^t r_1 \frac{\partial T^t}{\partial r_1} \right) + \rho_k^t (1 - \varepsilon^t) \times \sum_{j=1}^{N_R} w_j (-\Delta H_j) \quad (5)$$

граничные условия:

$$\text{на входе: } l=0: T^t = T_{in}^t \quad (6)$$

$$\text{в центре трубки выполняется условие симметрии: } r_1=0: \frac{\partial T^t}{\partial r_1} = 0 \quad (7)$$

на границе *трубка/керамическая подложка*:

$$r_1=R_1: T^t = T^c; \lambda_{ef}^t \frac{\partial T^t}{\partial r_1} \Big|_{r_1=R_1} = \lambda^c \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \Big|_{r_2=R_1} \quad (8)$$

Уравнение скорости движения газовой смеси:

Скорость движения газовой смеси во внутренней части реактора определялась следующим образом: суммируя уравнения массопереноса по числу веществ, и используя уравнение состояния идеального газа, получаем:

$$\frac{P_0}{RT_0} \frac{\partial u_l^{t_0}}{\partial l} = \varepsilon^t \sum_{i=1}^{N_t} \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 D_{e_i}^t \frac{P_0}{RT_{оп}} \frac{\partial y_i^t}{\partial r_1} \right) + \sum_{i=1}^{N_t} \sum_{j=1}^{N_R} \rho_k^t (1 - \varepsilon^t) \times \gamma_{ij} w_j \quad (9)$$

Для того, чтобы учесть изменение объема газовой смеси в результате реакции и в результате отвода водорода, проинтегрируем полученное уравнение в пределах от 0 до R_1 .

$$\frac{P_0}{RT_0} \int_0^{R_1} \frac{\partial u_l^{t_0}}{\partial l} r_1 dr_1 = \int_0^{R_1} \varepsilon^t \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 \sum_{i=1}^{N_t} D_{e_i}^t \frac{P_0}{RT_{оп}} \frac{\partial y_i^t}{\partial r_1} \right) r_1 dr_1 + \int_0^{R_1} \sum_{i=1}^{N_t} \sum_{j=1}^{N_R} \rho_k^t (1 - \varepsilon^t) \times \gamma_{ij} w_j r_1 dr_1 \quad (10)$$

Используя формулу трапеций для вычисления интеграла, условие симметрии в центре трубки и граничное условие на границе: $r_1 = R_1$ для второго слагаемого уравнения (10) получаем:

$$\int_0^{R_1} \varepsilon^t \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 \sum_{i=1}^{N_t} D_{e_i}^t \frac{P_0}{RT_{оп}} \frac{\partial y_i^t}{\partial r_1} \right) r_1 dr_1 = \varepsilon^c R_1 \left(\sum_{i=1}^{N_t} D_{e_i}^c \frac{P_0}{RT_{оп}} \frac{\partial y_i^c}{\partial r_2} \right) \Bigg|_{r_2=R_1} \quad (11)$$

Тогда в предположении, что скорость не меняется по радиусу трубки, получаем выражение для вычисления скорости движения газовой смеси:

$$\frac{\partial u_l^t}{\partial l} = \frac{2\varepsilon^c T_0}{R_1 T_{оп}} \left(\sum_{i=1}^{N_t} D_{e_i}^c \frac{\partial y_i^c}{\partial r_2} \right) \Bigg|_{r_2=R_1} + \frac{2RT_0}{R_1^2 P_0} \rho_k^t (1 - \varepsilon^t) \int_0^{R_1} \sum_{i=1}^{N_t} \sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j r_1 dr_1 \quad (12)$$

Полученное выражение позволяет учесть изменение объема газовой смеси в результате отвода водорода через мембрану во внешнюю часть реактора, а также в результате химической реакции.

Керамическая подложка: $R_1 < r_2 < R_2$

Уравнение массопереноса

По керамической подложке учитывается перенос вещества диффузией в поперечном направлении.

$$\frac{\varepsilon^c}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} \left(r_2 D_{e_i}^c \frac{\partial C_i^c}{\partial r_2} \right) = 0, \forall i \quad (13)$$

граничные условия:

на границе *керамическая подложка/трубка*: используются те же граничные условия, что и во внутренней части реактора на границе: *трубка/керамическая подложка*.

на границе *керамическая подложка/мембрана*:

$$r_2 = R_2: \left. \frac{\partial C_i^c}{\partial r_2} \right|_{r_2=R_2} = 0, \quad \text{для всех веществ, кроме } H_2 \quad (14)$$

Для H_2 массоперенос через мембрану описывается следующим уравнением:

$$D_{e_{H_2}}^c \varepsilon^c \left. \frac{\partial C_{H_2}^c}{\partial r_2} \right|_{r_2=R_2} = \left(\frac{Q_0}{\delta} \right) \left[\sqrt{P_{H_2}^c} - \sqrt{P_{H_2}^s} \right] \quad (15)$$

Поток водорода через мембрану определяется разностью парциальных давлений водорода в керамической подложке и внешней части трубки мембранного реактора.

Уравнение теплопереноса

По керамической подложке учитывается перенос тепла теплопроводностью в радиальном направлении.

$$\frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} \left(\lambda^c r_2 \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \right) = 0 \quad (16)$$

граничные условия:

на границе *керамическая подложка/трубка*: используются те же граничные условия, что и во внутренней части реактора на границе: *трубка/керамическая подложка*.

На границе *керамическая подложка/внешняя часть реактора* используется граничное условие третьего рода:

$$r_2 = R_2: \lambda^c \left. \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \right|_{r_2=R_2} = \alpha_1 (T^s - T^c) \quad (17)$$

Внешняя часть мембранного реактора

Уравнения массопереноса

Во внешней части трубки уравнение массопереноса учитывает конвективный перенос вещества по длине, поток водорода через мембрану, а также реакцию окисления водорода. Поток водорода через мембрану описывается законом Сивертса (стр. 41).

$$\frac{\partial (u_i^s C_{H_2}^s)}{\partial l} = \frac{Q'_{H_2} P_w}{S_{сеч}} + \rho_k^s (1 - \varepsilon^s) \times \gamma_i w^s, \quad \text{для } i = H_2 \quad (18)$$

$$\frac{\partial(u_l^s C_i^s)}{\partial l} = \rho_k^s (1 - \varepsilon^s) \times \gamma_i w^s, \text{ для } i = O_2, H_2O \quad (19)$$

$$\text{где } Q'_{H_2} = Q_{H_2} / A_m, Q_{H_2} = Q_0 \left(\frac{A_m}{\delta} \right) \left[\sqrt{P_{H_2}^c} - \sqrt{P_{H_2}^s} \right] \quad (20)$$

граничные условия:

$$l=0: C_{H_2}^s = C_{H_2O}^s = 0, C_{O_2}^s = C_{O_2, in}^s \quad (21)$$

Уравнение теплопереноса

Уравнение по температуре учитывает конвективный продольный перенос тепла, теплообмен с керамической подложкой и с наружной стенкой реактора, а также тепловыделение в результате реакции окисления водорода.

$$\rho_G^s c_p u_l^s \frac{\partial T^s}{\partial l} = S_{yO1} \alpha_1 (T^c - T^s) + S_{yO2} \alpha_2 (T^w - T^s) + \rho_k^s (1 - \varepsilon^s) \times w^s (-\Delta H) \quad (22)$$

граничные условия:

$$l=0: T^s = T_{in}^s \quad (23)$$

Уравнение скорости движения газовой смеси:

Скорость движения газовой смеси во внешней части реактора определялась из следующего уравнения (аналогично выкладкам, приведенным для внутренней части реактора: суммируются уравнения массопереноса, используется уравнение состояния идеального газа и уравнение для определения потока водорода через мембрану (17)):

$$\frac{\partial u_l^s}{\partial l} = \frac{2R_2RT_0}{P_0(R_r^2 - R_2^2)} \frac{Q_0}{\delta} \left[\sqrt{P_{H_2}^c} - \sqrt{P_{H_2}^s} \right] + \rho_k^s (1 - \varepsilon^s) \sum_{i=1}^{N_s} \gamma_i w^s \quad (24)$$

2.2.3. Математическая модель каталитического мембранного реактора. Вариант пористой мембраны

Математическая модель в случае пористой мембраны отличается наличием уравнений тепло- и массопереноса по пористой мембране с соответствующими граничными условиями. Для этого дополнительно была введена радиальная координата r_3 по слою пористой мембраны (Рис.2.2). Также меняется уравнение во внешней части реактора. Ниже приведено математическое описание мембранного реактора с пористой мембраной.

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

Уравнения тепло- и массопереноса (с граничными условиями), а также уравнение для расчета скорости движения газовой смеси во внутренней части мембранного реактора не изменяются при переходе к пористой мембране.

Керамическая подложка: $R_1 < r_2 < R_2$

Уравнения тепло- и массопереноса, учитывающие перенос тепла и вещества по керамической подложке в поперечном направлении, остаются без изменений.

Уравнение массопереноса:

$$\frac{\varepsilon^c}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} \left(r_2 D_{e_i}^c \frac{\partial C_i^c}{\partial r_2} \right) = 0, \quad \forall i \quad (25)$$

граничные условия:

на границе *керамическая подложка/трубка*: используются те же граничные условия, что и во внутренней части реактора на границе: *трубка/керамическая подложка*.

Добавляются граничные условия на границе: *керамическая подложка/мембрана*.

$$r_2 = R_2: C_i^c = C_i^m; D_{e_i}^c \varepsilon^c \frac{\partial C_i^c}{\partial r_2} \Big|_{r_2=R_2} = D_{e_i}^m \varepsilon^m \frac{\partial C_i^m}{\partial r_3} \Big|_{r_3=R_2}, \quad \forall i \quad (26)$$

Уравнение теплопереноса:

$$\frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} \left(\lambda^c r_2 \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \right) = 0 \quad (27)$$

граничные условия:

на границе *керамическая подложка/трубка*: используются те же граничные условия, что и во внутренней части реактора на границе: *трубка/керамическая подложка*.

на границе *керамическая подложка/мембрана*:

$$r_2 = R_2: T^c = T^m, \lambda^c \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \Big|_{r_2=R_2} = \lambda^m \frac{\partial T^m}{\partial r_3} \Big|_{r_3=R_2} \quad (28)$$

Пористая мембрана: $R_2 < r_3 < R_3$

При моделировании процессов тепло- и массопереноса по пористой мембране уравнения учитывают перенос тепла и вещества в радиальном направлении. При этом учитывается перенос вещества диффузией и тепла теплопроводностью.

Уравнение массопереноса:

$$\frac{\varepsilon^m}{r_3} \frac{\partial}{\partial r_3} \left(r_3 D_{e_i}^m \frac{\partial C_i^m}{\partial r_3} \right) = 0, \quad \forall i \quad (29)$$

граничные условия:

на границе мембрана/керамическая подложка: используются те же граничные условия, что и на границе: керамическая подложка/мембрана.

на границе мембрана/внешняя часть реактора:

$$r_3 = R_3: D_{e_i}^m \varepsilon^m \frac{\partial C_i^m}{\partial r_3} \Big|_{r_3=R_3} = \beta(C_i^s - C_i^m), \forall i \quad (30)$$

Учитывается массообмен между пористой мембраной и внешней частью реактора.

Уравнение теплопереноса:

$$\frac{1}{r_3} \frac{\partial}{\partial r_3} \left(\lambda^m r_3 \frac{\partial T^m}{\partial r_3} \right) = 0 \quad (31)$$

на границе мембрана/керамическая подложка: используются те же граничные условия, что и на границе: керамическая подложка/мембрана.

на границе мембрана/внешняя часть реактора:

$$r_3 = R_3: \lambda^m \frac{\partial T^m}{\partial r_3} \Big|_{r_3=R_3} = \alpha_1(T^s - T^m) \quad (32)$$

Внешняя часть мембранного реактора

Уравнение массопереноса

Во внешней части трубки уравнение массопереноса помимо конвективного переноса вещества по длине реактора учитывает массоперенос компонентов с поверхности мембраны во внешнюю часть реактора.

$$\frac{\partial(u_i^s C_i^s)}{\partial l} = \beta(C_i^m - C_i^s), \quad \forall i \quad (33)$$

граничные условия:

$$l=0: C_i^s = 0, i = 1, N_t - 1 \quad (34)$$

Уравнение теплопереноса

$$\rho_G^s c_p^s u_l^s \frac{\partial T^s}{\partial l} = S_{sp1} \alpha_1 (T^m - T^s) + S_{sp2} \alpha_2 (T^w - T^s) \quad (35)$$

граничные условия:

$$l=0: T^s = T_{in}^s \quad (36)$$

Уравнение скорости движения газовой смеси:

$$\frac{\partial u_l^s}{\partial l} = \frac{2RT_0^2 R_3}{P_0^2 (R_r^2 - R_3^2) T_{оп}} \sum_{i=1}^{N_i} \beta_i (p_i^m - p_i^s) \quad (37)$$

Далее приведены параметры математической модели, которые были использованы при проведении численных расчетов.

2.2.4. Определение параметров математической модели

Эффективный коэффициент радиальной диффузии определяли из следующего соотношения [125]: $D_e^t = AD_m + BD_m Re_e Sc$, где $Re_e = v_e d_e \rho_g / \mu$ – критерий Рейнольдса; $Sc = \mu / (\rho_g D_m)$ – критерий Шмидта; $v_e = v / \varepsilon$ – эквивалентная скорость; $d_e = 2\varepsilon d_k / 3(1 - \varepsilon)$ – эквивалентный диаметр порового канала для шаров одинакового размера; А, Б – постоянные величины.

Плотность газовой смеси $\rho_G = \sum_i \rho_i y_i$, где $\rho_i = PM_i / RT$.

Теплоемкость газовой смеси $c_p = \sum_i c_{pi} y_i$, $c_{pi}(T) = A(i) + B(i) \times T + C(i) \times T^2 + D(i) \times T^3$, где А, В, С, D – коэффициенты [126].

Энтальпия каждого из веществ находилась по формуле: $H_i(T) = H_i(298) + \int_{298}^T c_{pi}(T) dT$.

Коэффициент молекулярной диффузии определяли по формуле Уилке:

$$D_m^{t,c} = \frac{1 - y_i}{\sum_{j=1, j \neq i}^n (y_j / D_{ij})}, \quad \text{где } D_{ij} = D_{ij}(T_0) \left(\frac{T}{T_0} \right)^n \frac{P_0}{P} - \text{бинарный коэффициент}$$

молекулярной диффузии i-го компонента в j-м.

Для расчета коэффициентов $D_{ij}(T_0)$ использовали следующую формулу [127]:

$$D_{ij}(T_0) = 0.43 \left(\frac{T_0}{10^2} \right)^{1.81} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{0.5} / P_0 \left(\frac{T_{кр,i} T_{кр,j}}{10^4} \right)^{0.1406} \left[\left(\frac{V_{кр,i}}{10^2} \right)^{0.4} + \left(\frac{V_{кр,j}}{10^2} \right)^{0.4} \right]^2, \quad \text{где } T_{кр}, V_{кр} -$$

критические температуры и критические объемы веществ [125].

Для керамической подложки эффективный коэффициент радиальной диффузии, при отсутствии потока, рассчитывали по следующей формуле:

$$D_e^c = \Pi \times ((1/D_m) + (1/D_{kn}))^{-1}, \quad (38)$$

где $D_{kn} = \frac{2}{3} r_{\text{кан}} u_i$, $u_i = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i / 10^3}}$ – средняя тепловая скорость молекулы, $r_{\text{кан}}$ – радиус капилляра, $\Pi = \varepsilon \sigma / \zeta \tau$ – проницаемость [128].

При моделировании процессов массопереноса по микропористой мембране воспользовались аналогичной формулой, в которую дополнительно был введен поправочный коэффициент b , учитывающий диффузионные ограничения, возникающие при сопоставимых размерах диаметра пор и диаметра молекулы:

$$D_e^c = \Pi \times b \times ((1/D_m) + (1/D_{kn}))^{-1} \quad (39)$$

Коэффициент b варьировался в интервале от 0 до 1: $b = 0$ при $d_{\text{mol}} \geq d_{\text{pore}}$; $b = 1$ при $d_{\text{mol}} \leq d_{\text{pore}}/2$; при $d_{\text{pore}}/2 < d_{\text{mol}} < d_{\text{pore}}$ использовалась линейная зависимость коэффициента b от d_{pore} .

Эффективный коэффициент радиальной теплопроводности рассчитывался по следующей формуле [124]:

$$\frac{\lambda_{ef,g}}{\lambda_g} = \frac{\lambda_0}{\lambda_g} + B \text{Re}_e \text{Pr}; \quad \text{Pr} = \mu c_p / \lambda_g \text{ – критерий Прандтля.}$$

Коэффициент теплообмена между наружной стенкой аппарата и слоем катализатора во внешней части реактора определяли по формуле [129]:

$$1/\alpha_2 = 1/\alpha_w + d_{e2}/4\lambda_{ef,g}.$$

Коэффициент теплоотдачи у стенки рассчитывали из соотношения [130]:

$$\alpha_w = Nu_{we} \lambda_g / d_e, \quad \text{где } Nu_{we} = \frac{2\lambda_0}{3\lambda_g} + 0.09 \text{Re}_e^{0.8} \text{Pr}^{1/3} \text{ – эквивалентный критерий Нуссельта;}$$

$$d_{e2} = 2R_{\text{экс}} \text{ – эквивалентный диаметр, } R_{\text{экс}} = \sqrt{R_r^2 - R_2^2}.$$

Для определения коэффициента теплообмена α_1 между мембраной и слоем катализатора во внешней части воспользовались аналогичным соотношением [131]:

$$1/\alpha_1 = 1/\alpha_w + d_{e1}/4\lambda_{ef,g}.$$

Поток водорода через плотную мембрану определяли по следующей зависимости:

$$Q_{H_2} = Q_0 \left(\frac{A_m}{\delta} \right) \left[\sqrt{P_{H_2}^c} - \sqrt{P_{H_2}^s} \right], \text{ где } Q_0 = 0.32 \times 10^{-6} \text{ Exp}(-767.43/T) \text{ моль} \cdot \text{м} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1/2} -$$

константа проницаемости для металлической Pd-Ag мембраны, которая была определена экспериментально [83].

Коэффициент массообмена с поверхности мембраны во внешнюю часть реактора вычисляли по следующим зависимостям [132,133]:

$$\beta = \frac{Sh_T \cdot D_i}{d_{eq}} \quad ; \quad Sh_T = Sh_\infty + f\left(\frac{d_i}{d_0}\right) \frac{0.19[Sc(d_h/L)]^{0.8}}{1 + 0.117[Sc(d_h/L)]^{0.467}} \quad ; \quad Sh_\infty = 3.66 + 1.2\left(\frac{d_i}{d_0}\right)^{-0.8} \quad ;$$

$$f\left(\frac{d_i}{d_0}\right) = 1 + 0.14\left(\frac{d_i}{d_0}\right)^{-0.5}, \text{ где } d_0 - \text{внутренний диаметр наружной трубки, } d_i - \text{внешний}$$

диаметр внутренней трубки, Sh – критерий Шервуда, $Sc = \mu/(\rho_g D_m)$ – критерий Шмидта (диффузионный критерий Прандтля), d_{eq} – эквивалентный диаметр.

Вязкость и теплопроводность для вещества определяли по следующим формулам (при давлении 1-20 атм) [134]:

$$\mu(T) = \mu_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^m, \quad \lambda(T) = \lambda_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^n,$$

где λ_0 , μ_0 – теплопроводность и динамическая вязкость вещества при нормальных условиях ($T_0 = 273\text{К}$, $P_0 = 1 \text{ атм}$); n и m – показатели степени, определяемые экспериментально [127,135-137].

Для газовой смеси вязкость μ и теплопроводность λ имеют вид [127]:

$$\mu = \sum_{i=1}^n \mu_i \left[1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \Phi_{ij}^\mu \left(\frac{y_j}{y_i} \right) \right]^{-1}, \text{ где } \Phi_{ij}^\mu = \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{0.5} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{0.25} \right]^2 / 2\sqrt{2} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{0.5},$$

$$\lambda = \sum_{i=1}^n \lambda_i \left[1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \Phi_{ij}^\lambda \left(\frac{y_j}{y_i} \right) \right]^{-1}, \text{ где } \Phi_{ij}^\lambda = \frac{1.065}{2\sqrt{2}} \left[1 + \left(\frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_j} \right)^{0.5} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{0.25} \right]^2 \text{ и } \frac{\lambda_i}{\lambda_j} = \frac{\mu_i M_j}{\mu_j M_i}.$$

Следует отметить, что теплофизические характеристики, а также коэффициенты тепло- и массопереноса были рассчитаны с учетом изменения температуры и состава реакционной смеси в каждой точке реактора.

2.2.5. Расчет конверсии углеводородов и селективности по целевым продуктам реакции

Вариант плотной мембраны

Как уже было сказано выше, при проведении процесса дегидрирования изменяется объем реакционной среды за счет увеличения числа молей. На изменение объема влияет и факт отвода водорода через мембрану. Это следует учитывать при расчете конверсии углеводородов и селективностей по продуктам реакции. Вывод формул, по которым вычислялись конверсия углеводородов и селективность по целевому продукту, приводится на примере реакции дегидрирования этана: $C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$.

Интегрируем уравнение массопереноса (1) по длине и по радиусу. Так как из реакционной зоны отводится только водород, можно считать, что:

$$\int_0^{R_1} \int_0^L \varepsilon^t \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 D_{e_i}^t \frac{\partial C_i^t}{\partial r_1} \right) r_1 dr_1 dl = 0, \quad \forall i \neq H_2$$

Тогда для этана и этилена формулы принимают следующий вид:

$$\int_0^{R_1} \int_0^L \frac{\partial(u_l^t C_{C_2H_6})}{\partial l} dl r_1 dr_1 = - \int_0^{R_1} \int_0^L w_1 \rho_k^t (1 - \varepsilon^t) dl r_1 dr_1$$

$$\int_0^{R_1} \int_0^L \frac{\partial(u_l^t C_{C_2H_4})}{\partial l} dl r_1 dr_1 = \int_0^{R_1} \int_0^L w_1 \rho_k^t (1 - \varepsilon^t) dl r_1 dr_1$$

Следовательно,
$$\int_0^{R_1} \int_0^L \frac{\partial(u_l^t C_{C_2H_6})}{\partial l} dl r_1 dr_1 = - \int_0^{R_1} \int_0^L \frac{\partial(u_l^t C_{C_2H_4})}{\partial l} dl r_1 dr_1$$

И при переходе к мольным долям, имеем:

$$\int_0^{R_1} [(u_l^t C \times y_{C_2H_6}) - (u_l^t C \times y_{C_2H_6})_{in}] r_1 dr_1 = \int_0^{R_1} [(-u_l^t C \times y_{C_2H_4}) + (u_l^t C \times y_{C_2H_4})_{in}] r_1 dr_1$$

Разделим полученное выражение на $(u_l C)_{in}$

$$\int_0^{R_1} \left[\frac{u_l^t C}{(u_l^t C)_{in}} \times y_{C_2H_6} - y_{C_2H_6, in} \right] r_1 dr_1 = \int_0^{R_1} \left[- \frac{u_l^t C}{(u_l^t C)_{in}} \times y_{C_2H_4} + y_{C_2H_4, in} \right] r_1 dr_1$$

Т.к. концентрации на входе не зависят от радиуса, концентрация пропилена на входе равна нулю, а также в предположении, что скорость не меняется по радиусу, получим:

$$- \frac{u_l^t C}{(u_l^t C)_{in}} \int_0^{R_1} y_{C_2H_6} r_1 dr_1 + y_{C_2H_6, in} \int_0^{R_1} r_1 dr_1 = \frac{u_l^t C}{(u_l^t C)_{in}} \int_0^{R_1} y_{C_2H_4} r_1 dr_1$$

$$-\frac{u_l^t C}{(u_l^t C)_{in}} \int_0^{R_1} y_{C_2H_6} r_1 dr_1 + y_{C_2H_6, in} R_1^2 / 2 = \frac{u_l^t C}{(u_l^t C)_{in}} \int_0^{R_1} y_{C_2H_4} r_1 dr_1$$

В результате, формулы для расчета конверсии этана и селективности по этилену имеют вид:

$$\text{конверсия: } X = \left[y_{C_2H_6, in} R_1^2 / 2 - \frac{u_l^t C}{(u_l^t C)_{in}} \int_0^{R_1} y_{C_2H_6} r_1 dr_1 \right] / y_{C_2H_6, in} R_1^2 / 2 ;$$

$$\text{селективность: } S = \frac{u_l^t C}{(u_l^t C)_{in}} \int_0^{R_1} y_{C_2H_4} r_1 dr_1 / \left[y_{C_2H_6, in} R_1^2 / 2 - \frac{u_l^t C}{(u_l^t C)_{in}} \int_0^{R_1} y_{C_2H_6} r_1 dr_1 \right].$$

Отношение $\frac{u_l^t C}{(u_l^t C)_{in}}$ находится следующим образом: интегрируем формулу (10) в

пределах от 0 до L:

$$\frac{P_0}{RT_0} \int_0^L \int_0^{R_1} \frac{\partial u_l^t}{\partial l} r_1 dr_1 dl = \int_0^L \int_0^{R_1} \varepsilon^t \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 \sum_{i=1}^{N_t} D_{e_i}^t \frac{P_0}{RT_{оп}} \frac{\partial y_i^t}{\partial r_1} \right) r_1 dr_1 dl + \int_0^L \int_0^{R_1} \sum_{i=1}^{N_t} \sum_{j=1}^{N_R} \rho_k^t (1 - \varepsilon^t) \times \gamma_{ij} w_j r_1 dr_1 dl$$

$$\int_0^L \int_0^{R_1} \varepsilon^t \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 \sum_{i=1}^{N_t} D_{e_i}^t \frac{P_0}{RT_{оп}} \frac{\partial y_i^t}{\partial r_1} \right) r_1 dr_1 dl + \int_0^L \int_0^{R_1} \sum_{i=1}^{N_t} \sum_{j=1}^{N_R} \rho_k^t (1 - \varepsilon^t) \times \gamma_{ij} w_j r_1 dr_1 dl \equiv F$$

$$\int_0^{R_1} [u_l^t C - (u_l^t C)_{in}] r_1 dr_1 = F$$

Разделим полученное выражение на $(u_l^t C)_{in}$: $\int_0^{R_1} \frac{u_l^t C}{(u_l^t C)_{in}} r_1 dr_1 - \int_0^{R_1} r_1 dr_1 = [F] / (u_l^t C)_{in}$

В итоге получаем: $\frac{u_l^t C}{(u_l^t C)_{in}} = 1 + \frac{2}{R_1^2 (u_l^t C)_{in}} [F]$, т.е.

$$\frac{u_l^t C}{(u_l^t C)_{in}} = 1 + \frac{2}{R_1^2 (u_l^t C)_{in}} \left(\int_0^L \int_0^{R_1} \varepsilon^t \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 \sum_{i=1}^{N_t} D_{e_i}^t \frac{P_0}{RT_{оп}} \frac{\partial y_i^t}{\partial r_1} \right) r_1 dr_1 dl + \right.$$

$$\left. \int_0^L \int_0^{R_1} \sum_{i=1}^{N_t} \sum_{j=1}^{N_R} \rho_k^t (1 - \varepsilon^t) \times \gamma_{ij} w_j r_1 dr_1 dl \right)$$

$$\frac{u_l^t C}{(u_l^t C)_{in}} = 1 + \frac{2}{R_1^2 (u_l^t C)_{in}} \times$$

$$\left(\int_0^L \left(\int_0^{R_1} \varepsilon^t \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 \sum_{i=1}^{N_t} D_{e_i}^t \frac{P_0}{RT_{оп}} \frac{\partial y_i^t}{\partial r_1} \right) r_1 dr_1 + \int_0^{R_1} \sum_{i=1}^{N_t} \sum_{j=1}^{N_R} \rho_k^t (1 - \varepsilon^t) \times \gamma_{ij} w_j r_1 dr_1 \right) dl \right)$$

Используем формулу (11) и после преобразований получаем следующее выражение для определения отношения скоростей.

$$\frac{u_l^t C}{(u_l^t C)_{in}} = 1 + \frac{P_0}{(u_l^t C)_{in} RT_0} \times \left(\int_0^L \left(\frac{2\varepsilon^c T_0}{R_1 T_{OH}} \left(\sum_{i=1}^{N_t} D_{\varepsilon_i}^c \frac{\partial y_i^c}{\partial r_2} \right) \right) \right)_{r_2=R_1} + \frac{2RT_0}{R_1^2 P_0} \rho_k^t (1 - \varepsilon^t) \int_0^{R_1} \sum_{i=1}^{N_t} \sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j r_1 dr_1 dl$$

Вариант пористой мембраны.

При расчете конверсии углеводородов и селективности по целевому продукту было учтено изменение объема реакционной среды за счет реакции дегидрирования, а также за счет оттока реагентов через пористую мембрану во внешнюю часть реактора. Вывод формул на примере дегидрирования этана приведен в **Приложении 1**.

2.2.6. Алгоритм решения уравнений математической модели

Для полученных систем нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных с переменными коэффициентами аналитического решения не существует. Поэтому поиск решения будем осуществлять с помощью численных методов.

Математическая модель каталитического мембранного реактора с плотной мембраной описывается системой уравнений в частных производных (1)-(8), (12)-(24). Полученная система была сведена к системе обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) для вычисления концентраций (1') и температур (2'):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial y_{i,1}^t}{\partial \xi} = B_{i,1} y_{i,1}^t \times h_l + C_{i,r} y_{i,2}^t \times h_l + D_{i,r} \times h_l \\ \frac{\partial y_{i,r}^t}{\partial \xi} = A_{i,r} y_{i,r-1}^t \times h_l + B_{i,r} y_{i,r}^t \times h_l + C_{i,r} y_{i,r+1}^t \times h_l + D_{i,r} \times h_l, \quad r = 2, nt-1 \\ \frac{\partial y_{i,nt}^t}{\partial \xi} = A_{i,nt} y_{i,nt-1}^t \times h_l + B_{i,nt} y_{i,nt}^t \times h_l + D_{i,nt} \times h_l \\ BC_{i,1} y_{i,1}^c + CC_{i,1} y_{i,2}^c + DC_{i,nt} = 0 \\ AC_{i,r} y_{i,r-1}^c + BC_{i,r} y_{i,r}^c + CC_{i,r} y_{i,r+1}^c = 0, \quad r = 2, nc-1 \\ AC_{H_2,nc} y_{i,nc-1}^c + BC_{H_2,nc} y_{i,nc}^c = 0 \quad \forall i \neq H_2 \quad (AC_{H_2,nc} = 1, BC_{H_2,nc} = -1) \\ AC_{H_2,nc} y_{H_2,nc-1}^c + BC_{H_2,nc} y_{H_2,nc}^c + DC_{i,nc} = 0 \quad \forall i = H_2 \\ \frac{\partial y_{H_2}^s}{\partial \xi} = AS y_{H_2}^s \times h_l + BS(p^c, p^s) \times h_l + CS \times h_l \\ \frac{\partial y_i^s}{\partial \xi} = AS y_i^s \times h_l + CS \times h_l \end{array} \right. \quad (1')$$

$$\left\{ \begin{array}{l}
\frac{\partial \overline{T}_1^t}{\partial \xi} = BT_1 \overline{T}_1^t \times h_l + CT_1 \overline{T}_2^t \times h_l + DT_1 \times h_l \\
\frac{\partial \overline{T}_r^t}{\partial \xi} = AT_r \overline{T}_{r-1}^t \times h_l + BT_r \overline{T}_r^t \times h_l + CT_r \overline{T}_{r+1}^t \times h_l + DT_r \times h_l, \quad r = 2, nt-1 \\
\frac{\partial \overline{T}_{nt}^t}{\partial \xi} = AT_{nt} \overline{T}_{nt-1}^t \times h_l + BT_{nt} \overline{T}_{nt}^t \times h_l + DT_{nt} \times h_l \\
BTC_1 T_1^c + CTC_1 T_2^c + DTC_1 = 0 \\
ATC_r T_{r-1}^c + BTC_r T_r^c + CTC_r T_{r+1}^c = 0 \\
ATC_{nc} T_{nc-1}^c + BTC_{nc} T_{nc}^c + DTC_{nc} = 0 \\
\frac{\partial T^s}{\partial \xi} = ATS(T^c - T^s) \times h_l + BTS \times h_l
\end{array} \right. \quad (2')$$

Методы и подходы, которые были использованы при этом, детально изложены в **Приложении 2.**

Зачастую существующие способы решения нелинейных ОДУ являются очень затратными с вычислительной точки зрения. Например неявные методы типа Рунге–Кутта, которые характеризуются хорошими свойствами точности и устойчивости, требуют больших вычислительных затрат на шаг интегрирования. При использовании явных методов также возникают проблемы, касающиеся свойств устойчивости, а также существующих ограничений на размер шага.

Среди методов для решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений стоит выделить методы типа Розенброка. Для данных методов характерна регуляризация правой части дифференциальной задачи. В этом состоит их основное отличие от явных схем типа Рунге–Кутта. Например, полунеявный метода типа Розенброка 2-го порядка точности имеет следующий вид [138]:

$$y_{n+1} = y_n + \sum_{i=1}^m p_i k_{ni}$$

$$[I - a_i h f_y(y_n + \sum_{j=1}^{m-1} \gamma_{ij} k_{nj})] k_{ni} = h f(y_n + \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{ij} k_{nj})$$

где I – единичная матрица, f_y – матрица Якоби, $a_i, p_i, \gamma_{ij}, \beta_{ij}$ – параметры.

В случае, когда все a_i равны между собой, а $\gamma_{ij} = 0$ возникает наиболее эффективная реализация методов типа Розенброка. При этом на каждом временном шаге возникает необходимость вычисления и обращения всего одной матрицы размерностью N .

К частному случаю можно отнести L-устойчивый метод второго порядка точности [138]:

$$y_j = y_{j-1} + (0.5 + 0.25\sqrt{2})k_{j-1}^1 + (0.5 - 0.25\sqrt{2})k_{j-1}^2 \quad (3')$$

$$D_{j-1} = I - (1 - 0.5\sqrt{2})hf_y(y_{j-1}) \quad (4')$$

$$D_{j-1}k_{j-1}^1 = hf(y_{j-1}) \quad (5')$$

$$D_{j-1}k_{j-1}^2 = hf(y_{j-1} + \sqrt{2}k_{j-1}^1) \quad (6')$$

Системы (1) и (2) решались с помощью данного метода.

В векторном виде уравнение для нахождения y_j имеет следующий вид:

$$\begin{pmatrix} y_{i,1} \\ \dots \\ y_{i,r} \\ \dots \\ y_{i,nt} \end{pmatrix}_j^n = \begin{pmatrix} y_{i,1} \\ \dots \\ y_{i,r} \\ \dots \\ y_{i,nt} \end{pmatrix}_{j-1} + (0.5 + 0.25\sqrt{2}) \begin{pmatrix} k_{i,1}^1 \\ \dots \\ k_{i,r}^1 \\ \dots \\ k_{i,nt}^1 \end{pmatrix} + (0.5 - 0.25\sqrt{2}) \begin{pmatrix} k_{i,1}^2 \\ \dots \\ k_{i,r}^2 \\ \dots \\ k_{i,nt}^2 \end{pmatrix}$$

Матрица Якоби при организации итерационного процесса, который описан ниже, является 3-х диагональной:

$$f_y(y_{j-1}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial y_1} & \frac{\partial f_1}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial y_{nt}} \\ \frac{\partial f_2}{\partial y_1} & \frac{\partial f_2}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial y_{nt}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_{nt}}{\partial y_1} & \frac{\partial f_{nt}}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial f_{nt}}{\partial y_{nt}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 & c_1 & 0 & \dots & 0 \\ a_2 & b_2 & c_2 & \dots & 0 \\ 0 & a_3 & b_3 & c_3 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & a_{nt-1} & b_{nt-1} & c_{nt-1} \\ 0 & \dots & \dots & a_{nt} & b_{nt} \end{pmatrix} \quad (7')$$

Для решения нелинейной системы был организован итерационный процесс. При нахождении решения в j -ом слое по длине на первой итерации вычислялись нелинейные слагаемые A_i, B_i, C_i, D_i системы (1') через известные значения в предыдущем слое ($j-1$) (для первой точки по длине – через известные входные условия). Далее вычисляем коэффициенты матрицы Якоби (7'), затем матрицы D_{j-1} (4'), и вычисляем k_{j-1}^1 , решая уже линейную систему (5'). Коэффициенты k_{j-1}^2 вычисляются через посчитанные k_{j-1}^1 при решении линейной системы (6'). На второй итерации, слагаемые A_i, B_i, C_i, D_i пересчитываем заново по известным решениям с j -го слоя. И решая уравнение (3') находим y_j . В результате, за счет итерационного процесса мы не учитываем

нелинейность слагаемых A_i , B_i , C_i , D_i системы (1') и (2'). Матрица Якоби является в данном случае 3-х диагональной, поэтому коэффициенты k_{j-1}^1 , k_{j-1}^2 находятся прогонкой, в том числе и для керамической подложки.

Таким образом, полученные системы для вычисления концентраций и температур решались с помощью полуявного метода типа Розенброка 2-го порядка точности с автоматическим выбором шага интегрирования. Шаг интегрирования по длине выбирался, исходя из заданной точности интегрирования. При варьировании точности интегрирования было определено значение, дальнейшее уменьшение которого не приводило к увеличению точности полученных результатов. Размер разностной сетки по радиусу также варьировался. Число точек по радиусу выбиралось таким образом, что их дальнейшее увеличение не приводило к изменениям полученных результатов.

При добавлении слоя пористой мембраны система решалась аналогично. Поиск решения в пористой мембране аналогичен поиску решения в керамической подложке.

2.2.7. Программа для реализации разработанного алгоритма

Программа написана на языке Fortran и состоит из следующих подпрограмм: для ввода исходных данных; для вычисления скоростей реакций; для вычисления теплофизических свойств; для расчета аксиальных скоростей; для расчета шага по радиусу реактора; для расчета коэффициентов модели; для расчета прогоночных коэффициентов; для интегрирования системы ОДУ, а также из головной программы для организации работы алгоритма.

2.2.8. Верификация математической модели

Средняя относительная погрешность расчетных значений была рассчитана по

формуле:
$$\Delta = \sum_{i=1}^n [|x_{\text{эксп}} - x_{\text{мод}}| / x_{\text{эксп}}] / n .$$

Также была рассчитана среднеквадратичная относительная погрешность расчетных

значений:
$$\Delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n [(x_{\text{эксп}} - x_{\text{мод}}) / x_{\text{эксп}}]^2 / n} .$$

Верификацию разработанной математической модели проводили путем сопоставления расчетных данных с экспериментальными данными для процесса дегидрирования этана, описанными в литературе [83,87]. Результаты проведенной верификации подробно представлены в главе 3 [139].

Адекватность описания процессов массопереноса по мембране была подтверждена путем сопоставления расчетных и экспериментальных данных для процесса парциального окисления метана, полученных в *Лаборатории катализаторов глубокого окисления ИК СО РАН (Приложение 3)*.

Выводы по главе 2

Для решения поставленных задач была использована методология математического моделирования, которая включала в себя метод моделирования химических реакторов, численные и программные методы исследования химических процессов.

Разработана математическая модель каталитического мембранного реактора для процессов дегидрирования углеводородов, в том числе термодинамически сопряженных с окислением водорода, для плотной и пористой мембран, учитывающая 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. В связи с необходимостью учета изменения объема реакционной смеси были выведены формулы для расчета конверсии углеводородов и селективности по целевым продуктам реакции.

Для решения системы нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных разработан эффективный алгоритм и создано программное обеспечение для его реализации.

ГЛАВА 3. ДЕГИДРИРОВАНИЕ АЛКАНОВ НА ПРИМЕРЕ ЭТАНА И ПРОПАНА

В настоящей главе на основе разработанной математической модели был выполнен анализ возможных направлений повышения эффективности процессов дегидрирования этана и пропана в мембранном реакторе, в том числе за счет термодинамического сопряжения с окислением водорода.

3.1. ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНА

Этилен является одним из важнейших нефтехимических продуктов. Значительную часть этилена получают в результате крекинга нефти. Постоянный рост цен на нефть заставляет искать новые способы его получения. Возможность использования процесса дегидрирования этана для получения этилена ограничена термодинамическим равновесием, не позволяющим получать высокие выходы продукта. Проведение процесса в мембранном реакторе позволит увеличить выход целевого продукта.

3.1.1. Кинетика и термодинамика процесса

Уравнение реакции дегидрирования этана имеет вид: $C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$.

Как известно, процесс характеризуется довольно низкими равновесными значениями степени превращения этана. Так как процесс идет с увеличением числа молей, то, следовательно, по принципу Ле Шателье для его интенсификации необходимо понижать давление. Вследствие эндотермичности процесса для его эффективной реализации необходимы достаточно высокие температуры. На рис. 3.1 приведены рассчитанные профили равновесной конверсии для неразбавленного этана в зависимости от температуры при различных значениях давления. Из рисунка видно, что для дегидрирования этана характерна область невысоких конверсий при значениях температуры ниже $600^\circ C$ и при давлениях свыше 1 атм.

В то же время, реализация процесса при высоких температурах будет способствовать коксообразованию на поверхности катализатора. Поэтому проведение процесса в мембранном реакторе представляется выгодным способом получения этилена не только за счет сдвига равновесия реакции дегидрирования, но и как следствие, за счет снижения температуры проводимого процесса.

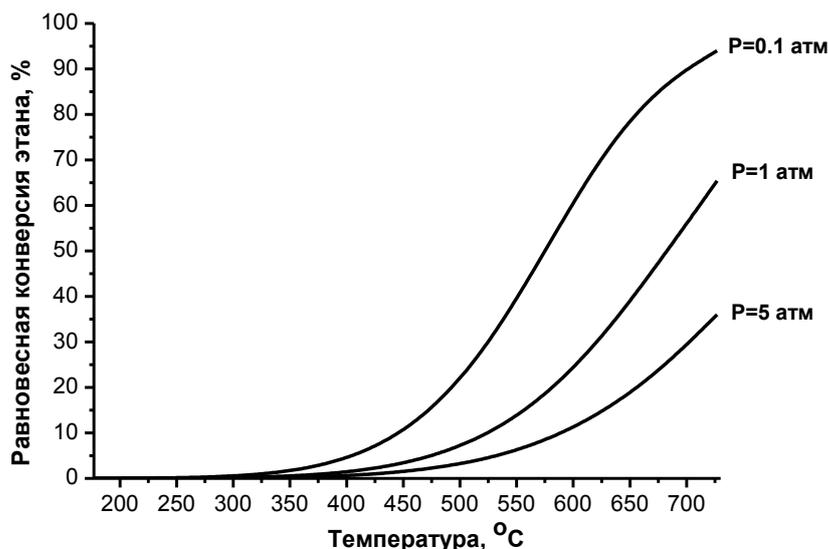


Рис. 3.1. Равновесная конверсия этана в зависимости от температуры при различных значениях давления. Расчет был проведен по формуле: $X_{eq} = \sqrt{K_{eq}/(P + K_{eq})}$.

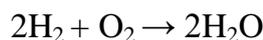
Для численного исследования данного процесса были выбраны наблюдаемые кинетические параметры, полученные на катализаторе Pd/Al₂O₃ цилиндрической формы, 3.35 мм в диаметре и 3.63 мм в высоту [83]. Вес загружаемого в реактор катализатора составлял 2.55 г. Скорость реакции дегидрирования этана описывается следующим кинетическим уравнением: $r_A = 4.39 \exp\left(-\frac{75.580}{RT}\right) \left[P_{C_2H_6} - P_{C_2H_4} P_{H_2} / K_{eq} \right]$, моль/(г_{кат}с).

Константа равновесия для этой реакции рассчитывалась по формуле: $K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$, где

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p, \quad S_i(T) = S_i(298) + \int_{298}^T c_{pi}(T) d \ln T.$$

3.1.2. Кинетика для реакции окисления водорода во внешней части каталитического мембранного реактора

Во внешней части трубки рассматривается процесс окисления водорода, который описывается уравнением:



Для расчетов была использована следующая кинетическая модель [140]:

$$R_{Ox,H_2} = k_{Ox,H_2} P_{H_2} \sigma_{O_2}, \quad \sigma_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{10^{-6} + P_{O_2}}; \quad k_{Ox,H_2} = k^{873(K)} \exp\left[-E_{att}/R((1/T)-(1/873))\right]$$

$$k^{873(K)} = 4.196 \text{ моль } \Gamma^{-1} \text{ с}^{-1} \text{ атм}^{-1}; \quad E_{att}/R = 5000 \text{ К.}$$

Кинетические параметры получены на Rh/ α -Al₂O₃ катализаторе. Была проведена оценка степени использования зерна катализатора, которая составила $\eta = 0.2$ при значении диаметра катализатора $d_k^s = 0.15 \times 10^{-2}$ м.

3.1.3. Теоретическая оптимизация процесса дегидрирования этана в каталитическом мембранном реакторе

Расчет процесса дегидрирования этана в мембранном реакторе и определение оптимальных условий проведения процесса выполняли по уравнениям (1)-(8), (12)-(24) математической модели, приведенной в п.2.2.2.

3.1.3.1. Определение оптимального типа реактора

С целью оценки эффективности проведения процесса в мембранном реакторе, а также вклада реакции окисления водорода, отводимого из реакционной зоны через мембрану, были выполнены расчеты для следующих случаев:

- трубчатый реактор (без отвода водорода через мембрану);
- мембранный реактор с потоком инертного газа во внешней части;
- мембранный реактор с потоком кислорода во внешней части для окисления отводимого водорода.

В качестве газа-разбавителя был использован азот. Так как концентрация азота в исходной газовой смеси во внутренней части реактора составляла 90 об.%, то для расчета теплопроводности и вязкости газовой смеси были использованы справочные значения теплопроводности и вязкости азота [137]: $\lambda_g = \lambda_{N_2} = 0.02877$ Дж·м⁻¹·сек⁻¹·К⁻¹, $\mu_g = \mu_{N_2} = 1.67 \times 10^{-5}$ кг·м⁻¹·сек⁻¹. В случае, когда варьировалась входная концентрация этана в исходной газовой смеси и концентрация азота составляла менее 90 об.%, значения вязкости и теплопроводности были рассчитаны для соответствующего состава смеси. Теплопроводность керамической подложки также считали постоянной: $\lambda^c = 0.1$ Дж·м⁻¹·сек⁻¹·К⁻¹.

Значения параметров реактора и условия протекания процесса представлены в табл. 3.1.

Табл. 3.1. Параметры реактора и условия проведения процесса дегидрирования этана в мембранном реакторе.

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Длина реактора L , м	0.15	Диаметр реактора d_r , м	0.12×10^{-1}
Расстояние до подложки r_1 , м	0.39×10^{-2}	Толщина мембраны δ , м	6×10^{-6}
Диаметр пор подложки d_p^c , м	0.4×10^{-6}	Толщина подложки δ_c , м	0.11×10^{-2}
Диаметр гранул кат. $d_k^{t,s}$, м	0.15×10^{-2}	Порозность $\epsilon^{t,s}$	0.5
Насыпная плотность кат. ρ_k^t , г/м ³	0.8×10^6	Порозность, ϵ^c	0.28
Насыпная плотность кат. ρ_k^s , г/м ³	1.0×10^6	Температура T_{in}^t, T_{in}^s , °С	100
Входная концентрация $C_{O_2, in}^s$, об.%	5	Давление P^t , атм	1.28
Входная концентрация $C_{N_2, in}^s$, об.%	95	Давление P^s , атм	0.98
Входная концентрация $C_{C_2H_6, in}^t$, об.%	варьируется	Расход $G^{t,s}$, см ³ /мин	варьируется
Температура стенки T^W , °С	варьируется		

На рис. 3.2 представлены профили конверсии этана по длине реактора для трех рассматриваемых типов реакторов. Расходы во внутренней и внешней частях реактора задавались равными 6 и 30 см³/мин, время контакта составило 72 и 10 сек соответственно. Расчеты проводились при следующих значениях входных концентраций: $C_{C_2H_6, in}^t = 10$ об.%, $C_{O_2, in}^s = 5$ об.%.

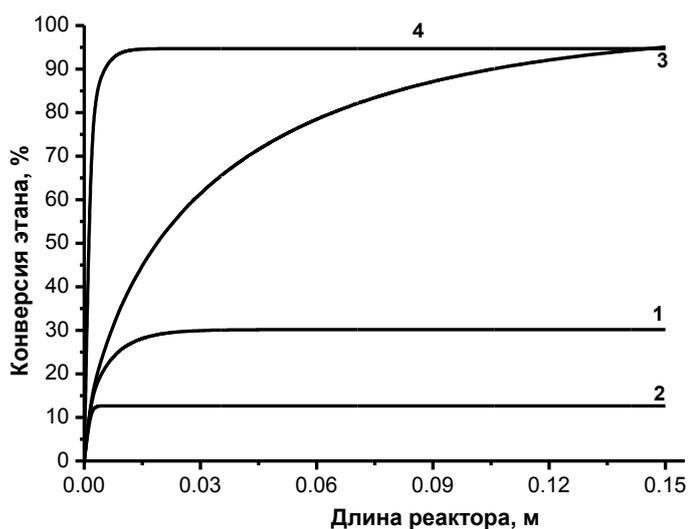


Рис. 3.2. Конверсия этана по длине реактора: 1 – мембранный реактор, $T^W = 477^\circ\text{C}$; 2 – трубчатый реактор, $T^W = 477^\circ\text{C}$; 3 – мембранный реактор с окислением водорода, $T^W = 477^\circ\text{C}$; 4 – мембранный реактор, $T^W = 677^\circ\text{C}$.

Как видно из рисунка, проведение процесса в мембранном реакторе (кривая 1) позволяет увеличить конверсию этана на 17% по сравнению с трубчатым реактором (кривая 2) при температуре наружной стенки реактора $T^W = 477^\circ\text{C}$.

При замене инертного газа во внешней части реактора на газ, содержащий кислород (кривая 3), окисление отводимого водорода приводит к снижению парциального давления водорода во внешней части реактора и к увеличению скорости диффузии водорода через мембрану. В результате этого конверсия этана увеличивается на 65% в сравнении с конверсией в мембранном реакторе с инертным газом и на 82% в сравнении с конверсией в трубчатом реакторе. Водород удаляется из реакционного объема более эффективно, что обеспечивает существенное смещение равновесия в сторону образования этилена. Степень превращения этана при этих условиях достигает 95%. Сопоставимые значения конверсии этана могут быть получены в мембранном реакторе без подачи кислорода во внешнюю часть, но при повышении температуры наружной стенки реактора до 677°C (кривая 4). Однако известно, что при температурах выше $550\text{-}600^\circ\text{C}$ интенсифицируются процессы образования кокса из этана и этилена, приводя к значительному падению селективности по целевому продукту. Таким образом, оптимальным реактором для процесса дегидрирования этана является мембранный реактор с окислением водорода во внешней части реактора. Снижение температуры T^W до 477°C при сохранении уровня конверсии этана за счет окисления отводимого водорода позволяет предотвратить образование кокса и повысить селективность до 100% и, соответственно, существенно увеличить выход этилена.

На рис. 3.2а приведены температурные профили, соответствующие вариантам расчета 1-3 на рис.3.2: для реактора без отвода водорода, для мембранного реактора, а также для мембранного реактора с окислением водорода. Для всех вариантов расчета температура со значений входной температуры 100°C уже на начальном участке длины реактора выходит на температуру наружной стенки реактора 477°C . Из рисунка видно, что профили практически совпадают, так как определяющее влияние оказывает температура стенки. Незначительное отличие наблюдается на начальном участке длины реактора. На рисунке 3.2б приведены температурные профили по радиусу реактора на начальном участке для трех вариантов расчета. Видно, что в мембранном реакторе без окисления (кривая 1) температура ниже, чем в трубчатом реакторе (кривая 2). За счет удаления водорода сдвигается равновесие реакции дегидрирования и температура

снижается за счет эндотермичности проводимого процесса. За счет окисления отводимого водорода температура повышается во внешней части реактора, и, как следствие, в керамической подложке и во внутренней части трубки (кривая 3 по сравнению с кривой 1).

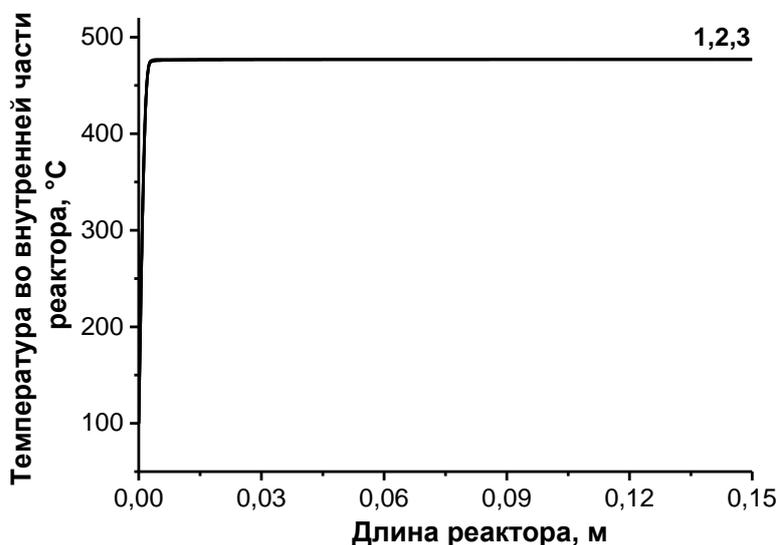


Рис. 3.2а. Температура по длине реактора: 1 – мембранный реактор; 2 – трубчатый реактор; 3 – мембранный реактор с окислением водорода; $T^W = 477^\circ\text{C}$.

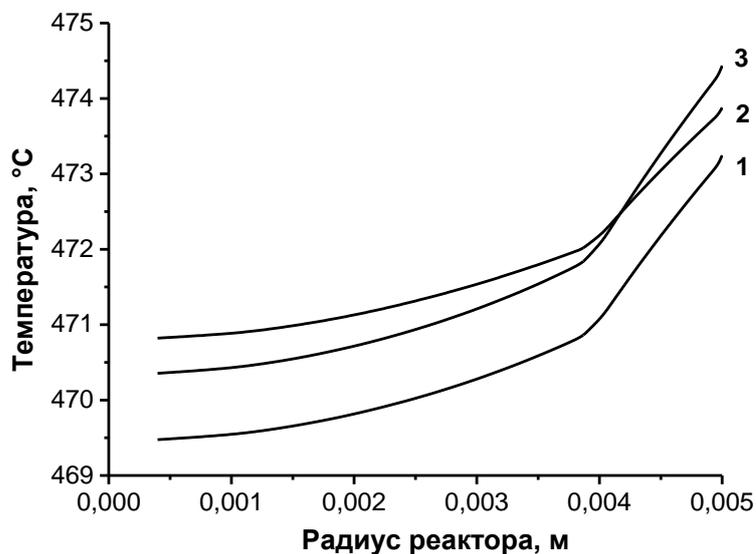


Рис. 3.2б. Температура по радиусу реактора (внутренняя часть трубки и подложка): 1 – мембранный реактор; 2 – трубчатый реактор; 3 – мембранный реактор с окислением водорода; $T^W = 477^\circ\text{C}$.

Более наглядно влияние отвода водорода и его окисления на температуру во внутренней части реактора показано на рис. 3.2в. В этом случае входная температура

газовой смеси во внутренней части реактора была увеличена до 477°C, а коэффициент теплообмена на границе внешняя часть реактора/мембрана был принят равным нулю, то есть был исключен дополнительный прогрев от стенки реактора и в результате окисления водорода.

Из рисунка видно, что в мембранном реакторе температура снижается (кривая 1) более интенсивно по сравнению с температурой в трубчатом реакторе (кривая 2). Как уже было сказано, за счет отвода водорода из реакционного объема равновесие эндотермической реакции дегидрирования сдвигается и температура снижается более интенсивно. Последующее окисление отводимого водорода дополнительно сдвигает равновесие реакции дегидрирования, в результате чего температура снижается дополнительно во внутренней части реактора.

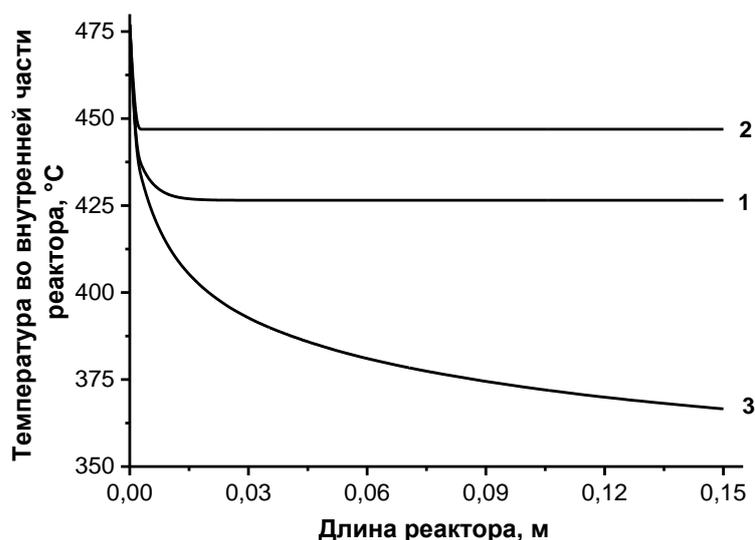


Рис. 3.2в. Температура по длине реактора: 1 – мембранный реактор; 2 – трубчатый реактор; 3 – мембранный реактор с окислением водорода; $T^l = 477^\circ\text{C}$, $T^w = 477^\circ\text{C}$.

Далее оценим энергоэффективность проведения процесса дегидрирования этана в мембранном реакторе с окислением отводимого водорода по сравнению с вариантом без окисления.

Пренебрегая изменениями температур и концентраций веществ по радиусу реактора, запишем интегральное уравнение баланса энергии в следующем виде:

$$\int_0^L \rho_G c_p u \frac{\partial T}{\partial l} S_{сеч} dl = \int_0^L \sum_j Q_j w_j S_{сеч} dl + \int_0^L S_{y\partial} \alpha (T^w - T) S_{сеч} dl .$$

Обозначим $E \equiv \int_0^L S_{y0} \alpha (T^w - T) S_{ceч} dl$. В результате интегрирования получаем:
 $E_{1,2} = \rho_G c_p u S_{ceч} (T_{вых}^{1,2} - T_{ex}) - \sum_j \overline{Q_j w_j} L S_{ceч}$. Пренебрегая различием $\sum_j \overline{Q_j w_j}$ для двух типов реакторов, получим разность: $E_1 - E_2 = \rho_G c_p u S_{ceч} (T_{вых}^1 - T_{вых}^2)$.

В результате по данной формуле можно оценить разность в затратах энергии, которые необходимы для реализации процесса дегидрирования этана в мембранном реакторе без окисления отводимого водорода и с окислением.

При значениях выходных температур 677°C и 477°C соответственно: $(E_1 - E_2) = 0.41$ Дж/сек. В пересчете на полученное количество продукта, разность в затратах энергии составит: 92 кДж/моль.

3.1.3.2. Определение оптимальных параметров процесса дегидрирования этана **Соотношение потоков во внутренней и внешней частях реактора**

В мембранном реакторе с окислением водорода во внешней части реактора при $T^w = 477^\circ\text{C}$ было проанализировано влияние соотношения потоков, подаваемых во внутреннюю и внешнюю части реактора, на эффективность процесса дегидрирования при различных значениях расходов газовой смеси во внутренней части реактора. Расчеты были проведены при следующих значениях параметров: $T_{in}^{t,s} = 100^\circ\text{C}$, $C_{C_2H_6, in}^t = 10$ об.%, $C_{O_2, in}^s = 5$ об.%

На рис. 3.3 представлены значения конверсии этана на выходе из реактора при фиксированных расходах во внутренней части и переменных во внешней части реактора.

Видно, что практически для всех расходов газовой смеси, подаваемой во внутреннюю часть реактора, уменьшение потока во внешней части, что соответствует увеличению соотношения потоков G^t/G^s , приводит к снижению конверсии этана. В этом случае отведенный через мембрану водород недостаточно эффективно удаляется из внешней части реактора, что приводит к снижению скорости его диффузии через мембрану.

Увеличение расхода газовой смеси во внутренней части реактора от 6 до 300 см³/мин (соответственно, уменьшение времени контакта реакционного потока с катализатором от 72 до 1.4 сек) также приводит к снижению конверсии этана. В рассматриваемом диапазоне расходов наибольшее значение степени превращения этана

(96%) может быть получено при скорости реакционного потока $G^t = 6 \text{ см}^3/\text{мин}$ и аналогичной скорости потока кислорода во внешней части.

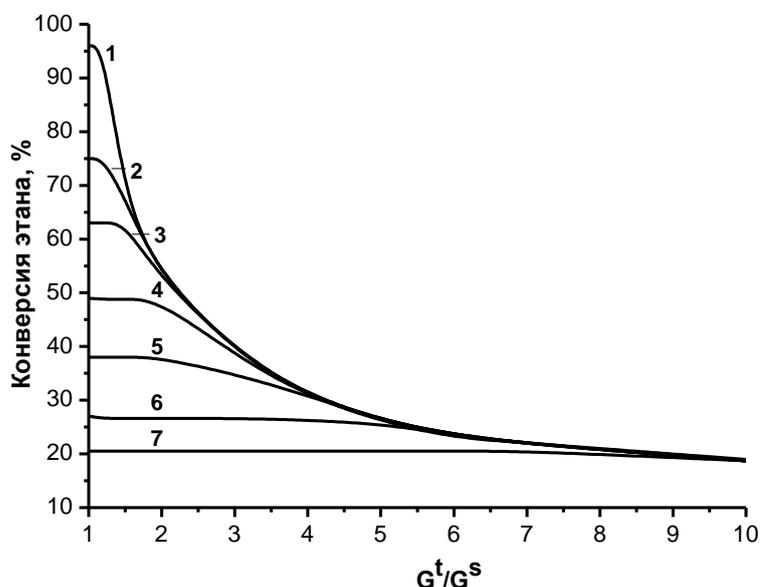


Рис. 3.3. Конверсия этана на выходе из реактора в зависимости от соотношения расходов газовой смеси: 1 – $G^t = 6 \text{ см}^3/\text{мин}$; 2 – $G^t = 18 \text{ см}^3/\text{мин}$; 3 – $G^t = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$; 4 – $G^t = 54 \text{ см}^3/\text{мин}$; 5 – $G^t = 90 \text{ см}^3/\text{мин}$; 6 – $G^t = 180 \text{ см}^3/\text{мин}$; 7 – $G^t = 300 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Увеличение скорости реакционного потока до $G^t = 300 \text{ см}^3/\text{мин}$ приводит к снижению конверсии этана до 21%, причем дальнейшее увеличение соотношения потоков практически не влияет на характеристики процесса. Данный факт указывает на то, что при этих условиях процесс не зависит от эффективности отвода водорода через мембрану, а лимитируется исключительно скоростью реакции дегидрирования этана, так как время контакта в этом случае составляет 1.4 сек, что недостаточно для более полного превращения этана. Поэтому можно сделать вывод, что расход газовой смеси во внешней части реактора не должен быть меньше расхода во внутренней части. При равных расходах и величине расхода во внутренней части реактора порядка $6\text{--}15 \text{ см}^3/\text{мин}$ можно получить достаточно высокие значения конверсии 80-95% при приемлемых временах контакта 29 – 72 сек.

Входная концентрация этана и температура наружной стенки реактора

На рис. 3.4 приведены значения конверсии этана (на выходе из мембранного реактора с окислением водорода) в зависимости от концентрации этана в исходной газовой смеси. Расчеты были проведены при следующих значениях параметров: $T^W = 477^\circ\text{C}$, $T_{\text{in}}^{t,s} = 100^\circ\text{C}$; $G^t = 6 \text{ см}^3/\text{мин}$; $\tau_k^t = 72 \text{ сек}$; $G^s = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$; $\tau_k^s = 10 \text{ сек}$;

$C_{O_2, in}^s = 5 \text{ об. \%}$. Из графика видно, что максимальные значения конверсии этана могут быть получены лишь в тех случаях, когда его входная концентрация не превышает 10 об.%. Уменьшение степени разбавления этана в реакционном потоке затрудняет протекание реакции дегидрирования, идущей, как известно, с увеличением числа молей. Так, если при содержании этана порядка 1 об.% удастся достичь 100-процентной конверсии, то при использовании концентрированного реакционного потока (90 – 100 об.%) конверсия этана не превышает 50%.

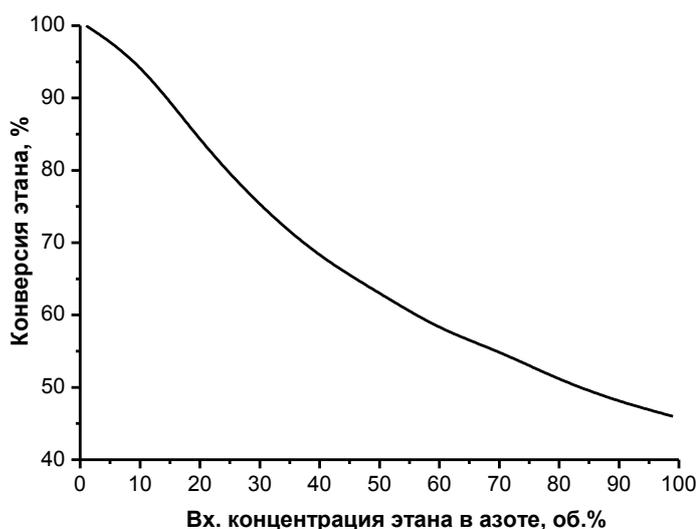


Рис. 3.4. Конверсия этана на выходе из реактора в зависимости от входной концентрации этана в исходной газовой смеси.

На рис. 3.5 приведено сравнение зависимости конверсии этана от температуры для мембранного реактора (с окислением водорода и без окисления) с равновесным значением конверсии этана при следующих значениях параметров: $C_{C_2H_6, in}^t = 10 \text{ об. \%}$; $T_{in}^{t,s} = 100^\circ\text{C}$; $G^t = 6 \text{ см}^3/\text{мин}$; $G^s = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$; $C_{O_2, in}^s = 5 \text{ об. \%}$.

Видно, что отвод водорода через мембрану при дегидрировании 100-процентного этана (кривая 1) приводит к значительному смещению равновесия и позволяет увеличить конверсию этана на 6 – 12 % по сравнению с равновесной (кривая 2). Подача кислорода во внешнюю часть реактора (кривая 3) дополнительно повышает конверсию этана на 32 – 36 % в зависимости от температуры (на 42 – 44 % по отношению к равновесным значениям), а при разбавлении этана инертным газом до 10 об.% – еще на 49 – 47 % (кривая 4) по сравнению с неразбавленной смесью (кривая 3).

Так, при 477°С равновесная конверсия этана составляет 4.24%, в то время как в мембранном реакторе с разбавлением реакционной среды и окислением отводимого водорода конверсия превышает 90%.

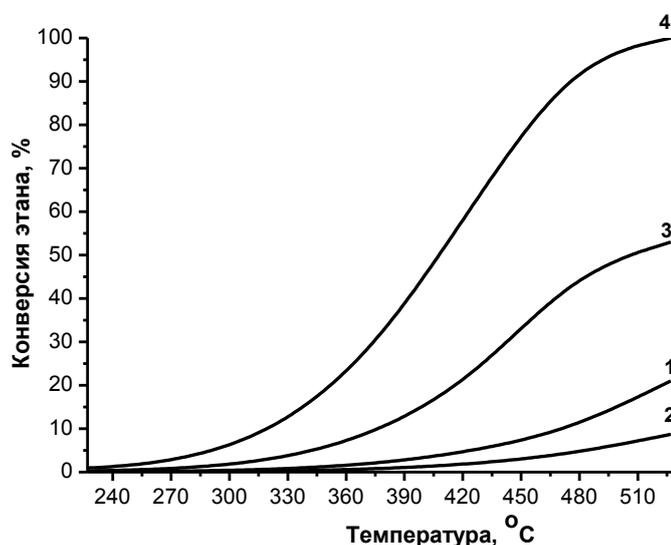


Рис. 3.5. Конверсия этана в зависимости от температуры наружной стенки реактора T^W : 1 – мембранный реактор, неразбавленная смесь; 2 – равновесная конверсия, неразбавленная смесь; 3 – мембранный реактор с окислением водорода, неразбавленная смесь; 4 – мембранный реактор с окислением водорода.

Таким образом, для получения степени превращения 95-100% при входной концентрации этана, не превышающей 10 об.%, температура наружной стенки реактора должна находиться в интервале 475 – 520 °С.

3.1.4. Верификация математической модели

Верификация предлагаемой математической модели процесса дегидрирования этана проводилась путем сопоставления расчетных значений конверсии этана с экспериментальными значениями, приведенными в работе [83]. Параметры реактора приведены в табл. 3.1. При расчете были использованы параметры процесса, соответствующие условиям эксперимента: $G^s = 300 \text{ см}^3/\text{мин}$; $C_{C_2H_6, in}^t = 50 \text{ об. \%}$; $T^W = 387^\circ\text{C}$. При проведении эксперимента водород из внешней части реактора удалялся потоком инертного газа.

Результат сопоставления теоретических и экспериментальных данных представлен на рис. 3.6, на котором показана зависимость степени превращения этана от времени контакта. Время контакта рассчитывалось как отношение объема реактора к объемному расходу реакционной смеси. С увеличением времени контакта наблюдается увеличение

степени превращения этана. Как видно из графика, математическая модель удовлетворительно описывает экспериментальные точки.

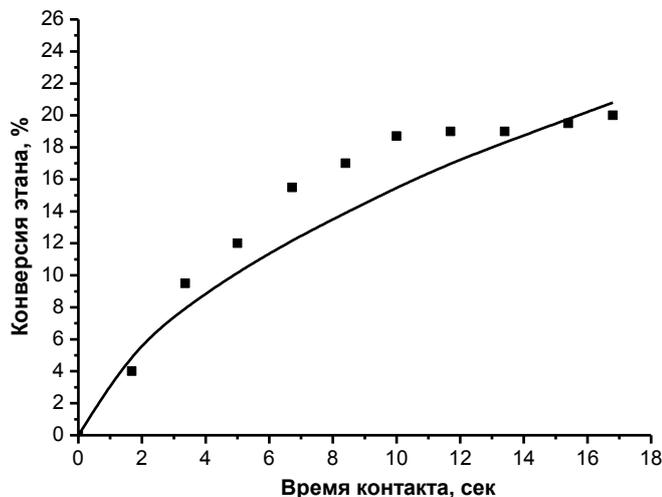


Рис. 3.6. Конверсия этана на выходе из реактора в зависимости от времени контакта (точки – эксперимент, прямая – моделирование).

На рис. 3.7 приведены результаты моделирования процесса дегидрирования этана в мембранном реакторе, полученные автором [139] в сравнении с данными эксперимента [87] при различных расходах инертного газа, подаваемого во внешнюю часть реактора и при фиксированном расходе во внутренней части реактора.

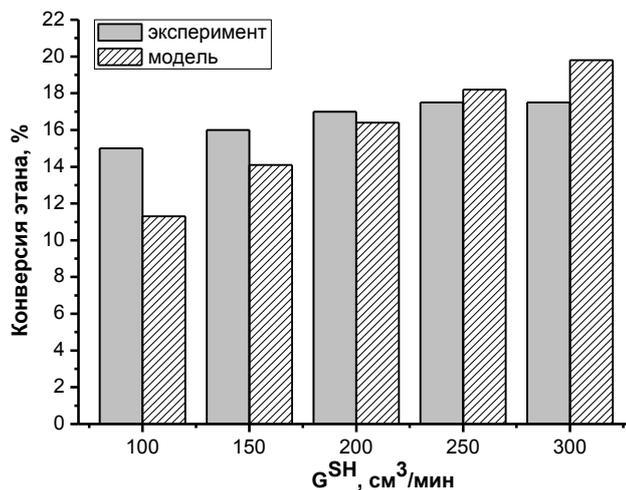


Рис. 3.7. Конверсия этана на выходе из реактора в зависимости от расхода инертного газа во внешней части мембранного реактора.

В данном случае можно наблюдать увеличение конверсии этана с увеличением расхода инертного газа. Для всего исследованного интервала расходов модель достаточно точно описывает экспериментальные точки. Наилучшая сходимость результатов была получена при расходе 200 – 250 см³/мин.

Средняя относительная погрешность расчетных значений конверсии этана была рассчитана по формуле: $\Delta = \sum_{i=1}^n [|x_{\text{экс}} - x_{\text{мод}}| / x_{\text{экс}}] / n$ и составила 13.5% в широком

диапазоне времен контакта. Также была рассчитана среднеквадратичная относительная погрешность расчетных значений конверсии этана по формуле [83]:

$$\Delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n [(x_{\text{экс}} - x_{\text{мод}}) / x_{\text{экс}}]^2 / n}, \text{ которая составила } 15.5\%.$$

В разделе 3.1 приведены результаты теоретической оптимизации процесса дегидрирования этана в мембранном реакторе, определен оптимальный тип реактора и оптимальные параметры реализуемого процесса, такие как расходы газовых смесей, входная концентрация этана в исходной газовой смеси и температура наружной стенки реактора. Также проведена верификация математической модели.

3.2. ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА

Процесс дегидрирования пропана имеет большое значение при производстве пропилена. Однако неудовлетворительные значения конверсии пропана (в среднем на уровне 30-40%) при значениях селективности по пропилену 80-90% привели к тому, что данный процесс стал активно изучаться с точки зрения возможности его реализации в мембранных реакторах [7,8], о чем свидетельствует значительное количество публикаций по данной теме [20,21,81].

3.2.1. Кинетика и термодинамика процесса

Для дегидрирования пропана характерны невысокие равновесные значения степени превращения, как и в случае дегидрирования этана. Для его интенсификации необходимы пониженные давления и высокие температуры. На рис. 3.8 показано влияние температуры и давления на равновесную конверсию неразбавленного пропана. Видно, что температура и давление существенным образом влияют на равновесные конверсии пропана.

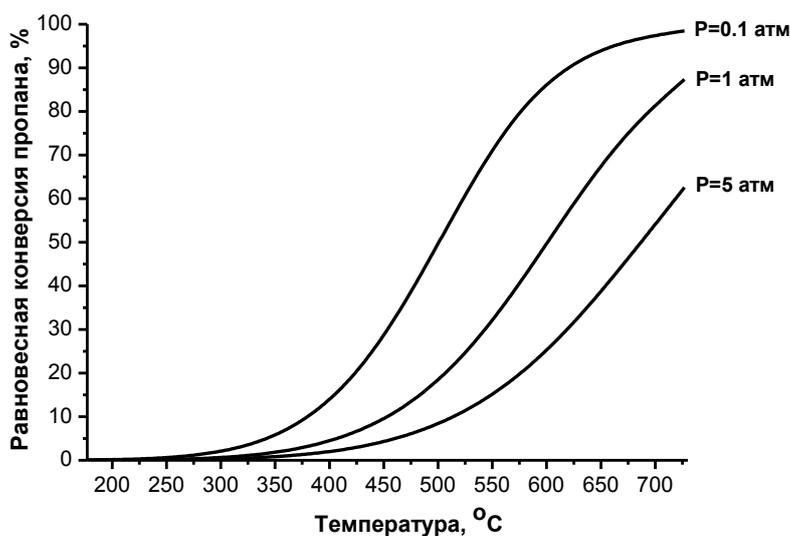
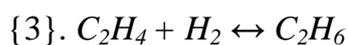
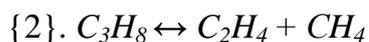


Рис. 3.8. Равновесная конверсия пропана в зависимости от температуры при различных значениях давления. Расчет был проведен по формуле: $X_{eq} = \sqrt{K_{eq}/(P + K_{eq})}$.

Во внутренней части трубки мембранного реактора рассматривали процесс дегидрирования пропана с учетом протекания побочных реакций, которые описываются следующими уравнениями [141]:



Кинетические параметры для этих реакций на Pt-Sn-K/Al₂O₃ катализаторе с диаметром частиц 0.16-0.25 мм, представлены в табл. 3.2.

Табл. 3.2. Кинетические параметры целевой и побочных реакций для процесса дегидрирования пропана.

Уравнение скорости реакции, константа скорости реакции	Значения параметров при T ₀ , ммоль·г ⁻¹ ·мин ⁻¹ ·бар ⁻¹	Энергия активации, кДж·моль ⁻¹
$-w_{C_3H_8} = \frac{k_1(P_{C_3H_8} - (P_{C_3H_6}P_{H_2} / K_{eq}))}{1 + (P_{C_3H_6} / K_{C_3H_6})}$ $k_1 = k_{01} \exp^{[-E_{a1}/R((1/T)-(1/T_0))]}$ $K_{C_3H_6} = K_0 \exp^{[-\Delta H/R((1/T)-(1/T_0))]}$	$k_{01}=0.5242$ $\Delta H = -85.817 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $K_0=3.46$	$E_{a1}=34.57$
$-w_2 = k_2 P_{C_3H_8}$ $k_2 = k_{02} \exp^{[-E_{a2}/R((1/T)-(1/T_0))]}$	$k_{02}=0.00465$	$E_{a2}=137.31$
$-w_3 = k_3 P_{C_2H_4} P_{H_2}$ $k_3 = k_{03} \exp^{[-E_{a3}/R((1/T)-(1/T_0))]}$	$k_{03}=0.000236$	$E_{a3}=154.54$

Константа равновесия рассчитывалась численно в каждой точке внутренней части мембранного реактора: $K_{eq} = \exp^{[-(124912-1279T-0.00675T^2)/8.31/T]}$.

Кинетика для реакции окисления водорода во внешней части реактора была приведена в п. 3.1.2. Результаты проведенного математического моделирования для плотной мембраны приведены в п. 3.2.3.

3.2.2. Оценка влияния внутренней и внешней диффузии в процессе дегидрирования пропана

Процесс дегидрирования пропана в мембранном реакторе исследовали при диаметре зерна катализатора 1.5 мм. Так как кинетические параметры были получены для частиц катализатора 0.16-0.25 мм, то для дальнейших расчетов было необходимо оценить степень использования катализатора в реакции дегидрирования пропана. Для этого мы оценили модуль Тиле по формуле для обратимой реакции (модуль Тиле оценивали только для реакции {1}, т.к. константа скорости для этой реакции k_1 на два порядка больше k_2 и на три порядка больше k_3 , а энергия активации E_{a1} значительно меньше, чем E_{a2} и E_{a3}) [142]:

$$\varphi = \frac{d_k}{2} \sqrt{\frac{k_1}{D_e^{propane}} + \frac{k_{-1}}{D_e^{propylene}}}$$

В результате было получено следующее значение для модуля Тиле: $\varphi = 1.49$.

Степень использования для сферического катализатора оценивали по формуле [142]:

$$\eta = \frac{3}{\varphi} \left(\text{cth} \varphi - \frac{1}{\varphi} \right).$$

В результате оценки степень использования (η) составила 0.9. Это значение близко к значениям в кинетической области протекания процесса. Поэтому влиянием внутренней диффузии в дальнейших расчетах мы пренебрегли.

Влияние внешней диффузии также было несущественно. При оценке критерия Био:

$$Bi_M = \frac{d_k k_{Gi}}{2D_{ei}}, \quad k_{Gi} = \frac{Sh * D_{mi}}{d_k}, \quad Sh = 2 + 1.1 * Sc^{1/3} * Re^{0.6}$$

были получены значения $Bi \geq 3.5$ для всех компонентов газовой смеси. Известно, что внешнюю диффузию необходимо учитывать в тех случаях, когда значения критерия $Bi \leq 0.2$ [142].

3.2.3. Теоретическая оптимизация процесса дегидрирования пропана для плотной мембраны

Расчет процесса дегидрирования пропана в мембранном реакторе и определение оптимальных условий проведения процесса выполняли по уравнениям (1) - (8), (12)-(24) математической модели, приведенной в п.2.2.2. В таблице 3.3 приведены значения параметров реактора.

Табл. 3.3. Значения параметров мембранного реактора.

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Длина реактора L, м	0.15	Диаметр реактора d_r , м	0.2×10^{-1}
Расстояние до подложки r_1 , м	0.39×10^{-2}	Толщина мембраны δ , м	6×10^{-6}
Диаметр пор подложки d_p^c , м	1×10^{-6}	Толщина подложки δ_c , м	0.11×10^{-2}
Диаметр катализатора $d_k^{t,s}$, м	0.15×10^{-2}	Порозность $\varepsilon^{t,s}$	0.5
Насыпная плотность кат. $\rho_k^{t,s}$, г/м ³	1×10^6	Порозность, ε^c	0.28

Для данного процесса в качестве инерта использовался гелий (было показано, что замена азота на гелий не оказывает влияния на показатели процесса дегидрирования). В качестве значений теплопроводности и вязкости газовой смеси для расчетов брали справочные значения теплопроводности и вязкости гелия, т.к. его концентрация в исходной газовой смеси составляла 90 об.% [137]: $\lambda_g = \lambda_{He} = 0.16687 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\mu_g = \mu_{He} = 0.407 \times 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. В случае, когда варьировалась входная концентрация

пропана в исходной газовой смеси и концентрация гелия составляла менее 90 об.%, значения вязкости и теплопроводности были изменены в соответствии с составом смеси. Теплопроводность керамической подложки также считали постоянной: $\lambda^c = 0.1 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. В таблице 3.4 приведены значения входных параметров процесса.

Табл. 3.4. Входные параметры процесса дегидрирования пропана в мембранном реакторе.

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Входная концентрация $C_{O_2, in}^s$, об.%	варьир-ся	Расход G^t , мл/мин Время контакта τ_k^t , сек	варьир-ся варьир-ся
Входная концентрация $C_{He, in}^s$, об.%	варьир-ся	Расход G^s , мл/мин Время контакта τ_k^s , сек	варьир-ся варьир-ся
Входная концентрация $C_{C_3H_8, in}^t$, об.%	варьир-ся	Давление P^t , атм	1.5
Входная концентрация $C_{He, in}^t$, об.%	варьир-ся	Давление P^s , атм	1.0
Температура стенки T^W , °C	варьир-ся	Температура T_{in}^t, T_{in}^s , °C	100

3.2.3.1. Определение оптимального типа реактора

По аналогии с процессом дегидрирования этана, было рассмотрено три типа реакторов:

- без отвода водорода (аналог трубчатого реактора);
- с отводом водорода через мембрану и его последующим удалением из внешней части реактора потоком инертного газа (мембранный реактор);
- с отводом водорода через мембрану и его последующим удалением из внешней части реактора за счет протекания реакции окисления.

Рассмотрим влияние типа реактора, а также последующего окисления отводимого водорода на концентрационные профили водорода в реакционной зоне (рис. 3.9) при следующих параметрах: $T^W = 500^\circ\text{C}$; $T_{in}^{t,s} = 100^\circ\text{C}$; $G^t = 22 \text{ мл/мин}$; $\tau_k^t = 19.5 \text{ сек}$; $G^s = 75 \text{ мл/мин}$, $\tau_k^s = 28.3 \text{ сек}$; $C_{C_3H_8, in}^t = 10 \text{ об. \%}$, $C_{He, in}^t = 90 \text{ об. \%}$, $C_{O_2, in}^s = 5 \text{ об. \%}$, $C_{He, in}^s = 95 \text{ об. \%}$.

Как видно, в случае трубчатого реактора концентрация водорода выходит на постоянное значение. Концентрация водорода достигает своего равновесного значения уже при длине реактора 0.05 м (кривая 1). Проведение процесса в мембранном реакторе позволяет снизить концентрацию водорода в реакционной зоне в 2.5 раза за счет его отвода во внешнюю часть реактора (кривая 2). Наибольший эффект с точки зрения смещения равновесия реакции дегидрирования в сторону образования целевого

продукта (пропилена) дает окисление отводимого водорода во внешней части реактора. В этом случае удастся снизить концентрацию водорода во внутренней трубке на выходе из реактора в 100 раз по сравнению с трубчатым реактором (кривая 3).

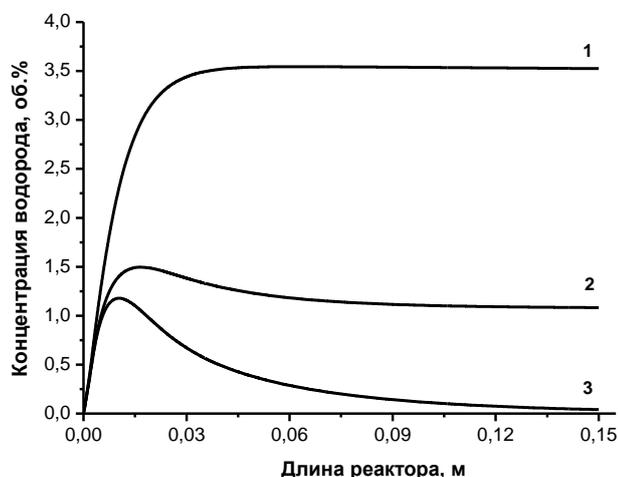


Рис. 3.9. Профили концентрации водорода по длине реактора: 1 – трубчатый реактор, 2 – мембранный реактор, 3 – мембранный реактор с окислением водорода.

Из следующего графика (рис. 3.10) можно увидеть, что окисление водорода качественно не меняет форму распределения концентрации водорода по радиусу, а лишь снижает его абсолютные значения за счет увеличения скорости диффузии через мембрану.

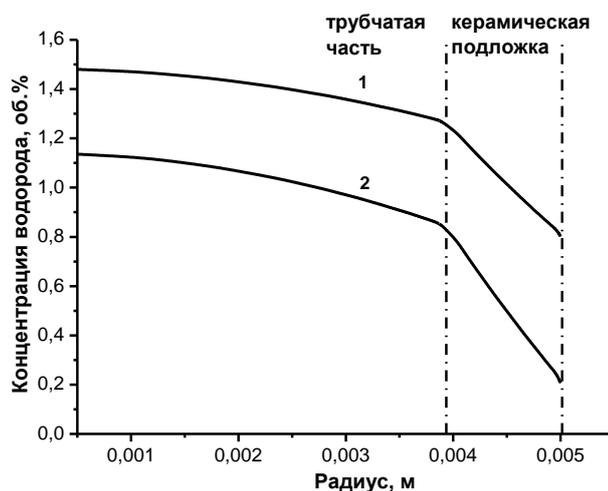


Рис. 3.10. Профили концентрации водорода по радиусу внутренней части трубки и подложки на длине: $L = 0.015$ м, 1 – мембранный реактор, 2 – мембранный реактор с окислением водорода.

Рассмотрим влияние скорости отвода водорода (диффузии через мембрану) на конверсию пропана (рис. 3.11) и селективность по пропилену. При проведении процесса в мембранном реакторе ($T^W = 500^\circ\text{C}$) минимальное значение степени превращения $X =$

67% соответствует варианту, в котором водород из внешней части реактора удаляли потоком инертного газа (кривая 1), селективность составила $S = 96.2\%$. В трубчатом реакторе степень превращения пропана составляет 41% (кривая 2), селективность по пропилену (S) равна 86.8%.

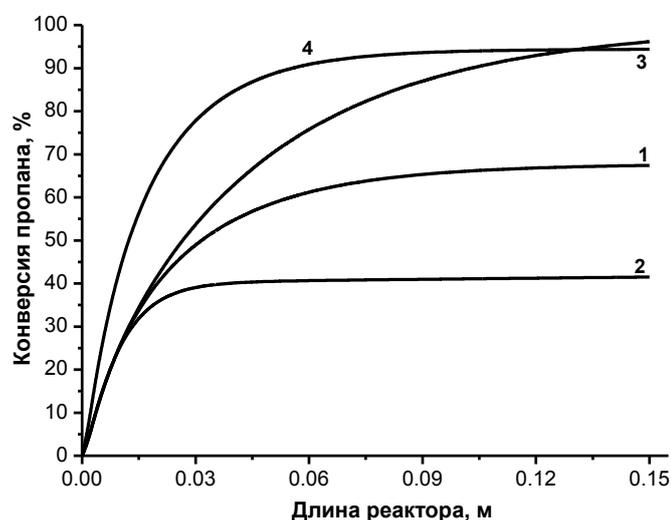


Рис. 3.11. Профили степени превращения пропана по длине реактора, $T^W = 500^\circ\text{C}$. 1 – мембранный реактор; 2 – трубчатый реактор; 3 – мембранный реактор с окислением водорода; 4 – мембранный реактор ($T^W = 600^\circ\text{C}$).

Степень превращения пропана в мембранном реакторе увеличивается за счет диффузии водорода во внешнюю часть реактора и смещения равновесия реакции дегидрирования пропана в сторону образования продуктов.

В случае протекания реакции окисления во внешней части реактора (кривая 3) достигаются максимальные значения конверсии пропана ($X = 96\%$) и селективности по пропилену ($S = 98.6\%$). Окисление отводимого водорода дополнительно увеличивает конверсию на 29% по сравнению с мембранным реактором. Сопоставимые значения степени превращения в случае мембранного реактора без окисления водорода можно получить, увеличив температуру стенки до 600°C (кривая 4). Однако в этом случае селективность снижается до 92.6%.

Для процесса дегидрирования пропана была проведена оценка энергоэффективности по формуле, приведенной в п.3.1.3.1. При значениях выходных температур 600°C и 500°C соответственно: разность в затратах энергии, которые необходимы для реализации процесса дегидрирования пропана в мембранном реакторе без окисления отводимого водорода и с окислением: $(E_1 - E_2) = 0.06$ Дж/сек. В пересчете

на полученное количество продукта, разность в затратах энергии составит: 37.5 кДж/моль.

Таким образом, наиболее эффективным вариантом реализации процесса дегидрирования пропана является «сопряженное» дегидрирование в мембранном реакторе, когда отводимый через мембрану водород окисляется кислородом. Снижение парциального давления водорода во внешней части реактора способствует увеличению скорости его диффузии через мембрану. В результате, на заданный уровень конверсии 96% можно выйти, понизив температуру проводимого процесса в мембранном реакторе на 100°C, только за счет окисления отводимого водорода. Селективность по пропилену в этом случае повышается до 98.6%.

На рис. 3.12 представлены концентрационные профили пропана, пропилена и водорода во внутренней части мембранного реактора с окислением отводимого водорода при температуре наружной стенки реактора 500°C и при значениях параметров: $T_{in}^{t,s} = 100^\circ\text{C}$; $G^t = 22$ мл/мин; $G^s = 75$ мл/мин; $C_{C_3H_8, in}^t = 10$ об.%, $C_{O_2, in}^s = 5$ об.%.

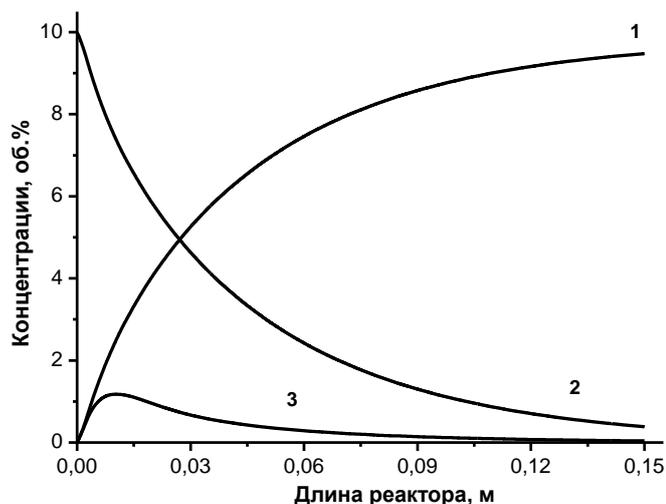


Рис. 3.12. Профили концентраций во внутренней части трубки. 1 – пропилен, 2 – пропан, 3 – водород.

Реакция дегидрирования на начальном участке трубки протекает с высокой скоростью, что обусловлено эффективным нагревом реакционной смеси во внутренней и внешней части мембранного реактора от наружной стенки. Концентрация пропана снижается по длине трубки наряду с увеличением концентрации пропилена. Концентрация водорода на начальном участке длины реактора увеличивается, и затем,

проходя через максимум, снижается вследствие отвода водорода через мембрану и его дальнейшего окисления во внешней части мембранного реактора.

Было проведено исследование влияния реакции окисления водорода во внешней части реактора на изменение температурных профилей в мембранном реакторе. На рис. 3.13 приведены температурные профили по длине во внутренней и внешней части мембранного реактора с учетом (кривая 2, 4) и без учета реакции окисления водорода (кривая 1, 3) при температуре стенки реактора 500°C. Температура во внутренней части трубки (кривая 3, 4) ниже, чем во внешней части (кривая 1, 2), что обусловлено протеканием эндотермической реакции дегидрирования. Температурные профили с учетом и без учета реакции окисления практически совпадают, что указывает на преобладающее влияние теплообмена с наружной стенкой реактора [143].

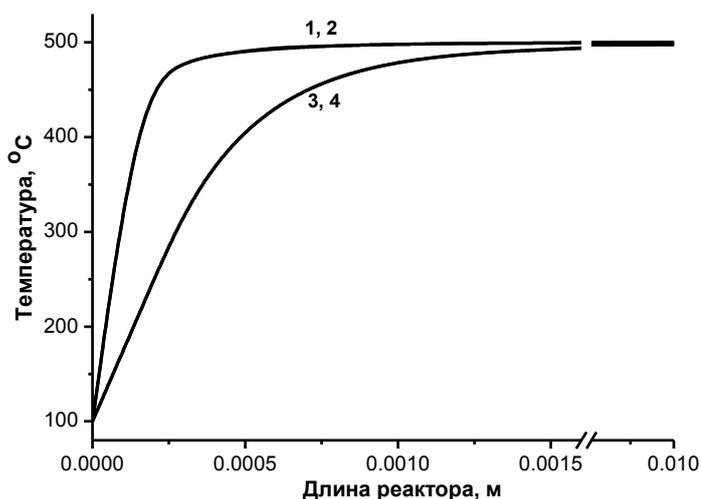


Рис. 3.13. Температурные профили по длине (начальный участок) во внутренней (3, 4) и внешней части (1, 2) мембранного реактора с учетом и без учета реакции окисления водорода. 1, 3 - без учета реакции окисления водорода, 2, 4 - с учетом реакции окисления водорода.

Влияние окисления водорода во внешней части мембранного реактора на концентрации побочных продуктов

Известно, что для реакций дегидрирования углеводородов характерно увеличение скорости побочных реакций наряду с ростом температуры [7]. Снижение температуры проводимого процесса должно естественным образом привести к увеличению селективности по пропилену за счет снижения концентраций побочных продуктов.

Анализ концентрационных профилей побочных продуктов реакции дегидрирования пропана дает возможность оценить эффективность мембранного реактора с окислением отводимого водорода для их снижения. На рис. 3.14

представлены концентрационные профили метана (по реакции {2}) и совпавшие с ними профили этилена (по реакции {2}, {3}) по длине мембранного (кривая 1) и трубчатого реактора (кривая 2).

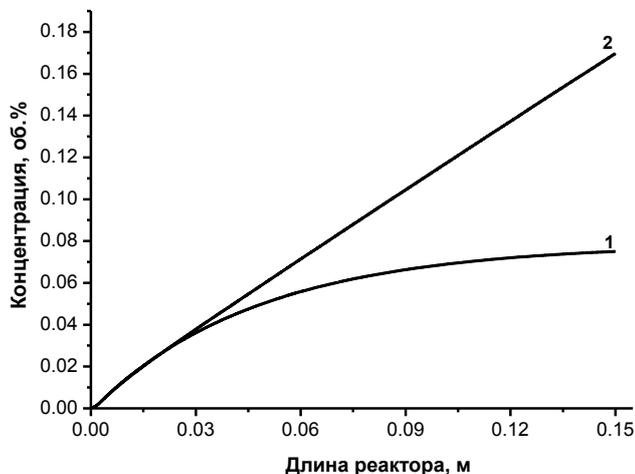


Рис. 3.14. Концентрация метана (этилена) по длине реактора: 1 - мембранный реактор с окислением водорода; 2 - трубчатый реактор.

Видно, что концентрация побочных продуктов на начальных участках реактора (до $L = 0.03$ м) практически не отличается, в то время как на выходе из реактора при проведении процесса в мембранном реакторе с окислением отводимого водорода снижается более чем в два раза по сравнению с трубчатым реактором. Следует также отметить, что в мембранном реакторе с окислением отводимого водорода реакция гидрирования этилена с образованием этана {3} практически полностью подавляется.

Таким образом, концентрация побочных продуктов (метана и этилена) снижается более чем в два раза по сравнению с трубчатым реактором, а образование этана практически полностью подавляется [144].

3.2.3.2. Определение оптимальных параметров процесса дегидрирования пропана

Было изучено влияние следующих параметров на характеристики процесса дегидрирования пропана в мембранном реакторе:

- расходов газовых смесей во внутренней и внешней частях реактора;
- температуры наружной стенки реактора;
- входной концентрации пропана в исходной газовой смеси;
- скорости подачи газовой смеси и концентрации кислорода во внешней части реактора.

Расходы газовых смесей во внутренней и внешней частях реактора

От расходов газовой смеси зависит как время контакта реакционной смеси с катализатором, так и эффективность отвода водорода, которое определяется разностью парциальных давлений водорода во внутренней и внешних частях реактора. Расчеты были проведены при следующих значениях параметров: $T^W = 500^\circ\text{C}$; $T_{\text{in}}^{\text{t,s}} = 100^\circ\text{C}$; $C_{\text{C}_3\text{H}_8, \text{in}}^{\text{t}} = 10 \text{ об. } \%$, $C_{\text{O}_2, \text{in}}^{\text{s}} = 5 \text{ об. } \%$.

Увеличение расхода смеси во внутренней части реактора с 22 до 66 мл/мин одновременно с увеличением расхода смеси во внешней части с 75 до 225 мл/мин приводит к смещению максимума на концентрационном профиле водорода (рис. 3.15, кривая 1, 3) в сторону большей длины, вследствие уменьшения времени контакта реакционной смеси с катализатором во внутренней части реактора. Эффективность отвода водорода уменьшается из-за неполного окисления отводимого водорода и более высоких значений его концентрации во внешней части реактора. На выходе из реактора значения концентрации водорода отличаются на порядок.

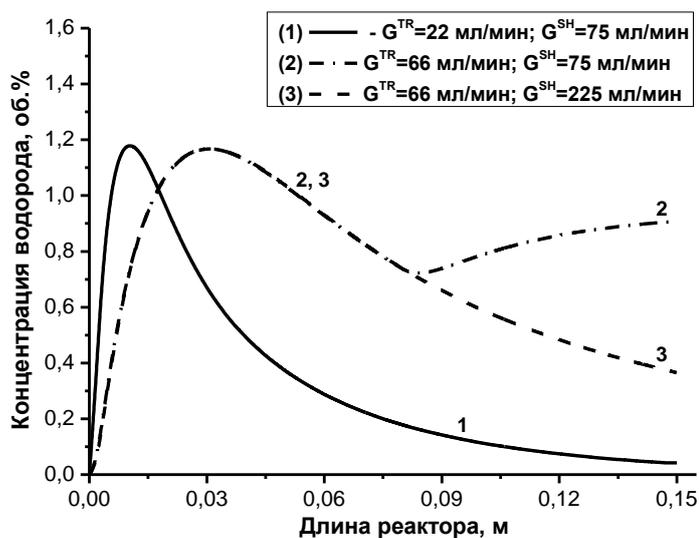


Рис. 3.15. Профили концентрации водорода по длине внутренней части реактора.

Увеличение потока только во внутренней части реактора приводит к появлению точки перегиба (рис. 3.15, кривая 2) при $L = 0,08 \text{ м}$, что соответствует полному расходованию кислорода во внешней части реактора и прекращению реакции окисления, и, как следствие, к уменьшению скорости диффузии водорода через мембрану. В результате чего происходит увеличение концентрации водорода во внутренней части реактора. Эффективность отвода водорода при этом уменьшается. На выходе

наблюдается снижение концентрации водорода еще в 2.5 раза. Это приводит к падению конверсии пропана (рис. 3.16, кривая 2).

Таким образом, для эффективного отвода водорода и, соответственно, смещения термодинамического равновесия необходимо, чтобы поток водорода, определяемый расходом газовой смеси во внутренней части реактора, не превышал скорости его отвода через поверхность мембраны. Для этого расход во внешней части реактора должен быть достаточным для окисления отводимого водорода. Среди рассмотренных значений расходов во внутренней и внешней частях реактора оптимальными являются 22 и 75 мл/мин, что соответствует $\tau_k^t = 19.5$ сек и $\tau_k^s = 28.3$ сек.

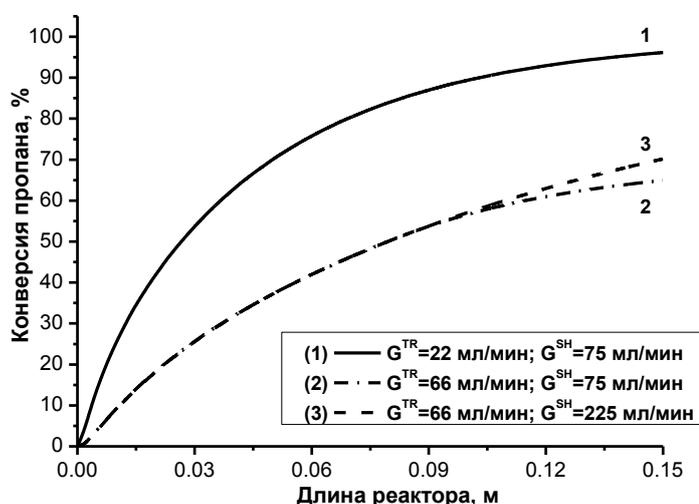


Рис. 3.16. Профили конверсии пропана по длине реактора.

Температура наружной стенки реактора

Еще одним ключевым параметром, который оказывает влияние на выходные характеристики процесса, проводимого в мембранном реакторе, является температура. На рис. 3.17 - 3.18 представлены температурные зависимости конверсии пропана, селективности и выхода пропилена для процесса дегидрирования пропана в трубчатом реакторе, мембранном реакторе и для процесса «сопряженного» дегидрирования в мембранном реакторе при следующих значениях входных условий: $T_{in}^{t,s} = 100^\circ\text{C}$; $G^t = 22$ мл/мин; $G^s = 75$ мл/мин; $C_{C_3H_8, in}^t = 10$ об. %, $C_{O_2, in}^s = 5$ об. %. При этом варьировалась температура наружной стенки реактора, а входные температуры газовых потоков во внутренней и внешней частях реактора задавались постоянными.

Все показатели процесса дегидрирования в мембранном реакторе (кривая 1 на рис. 3.17 - 3.18) превышают аналогичные показатели, которые достигаются в трубчатом реакторе (кривая 2 на рис. 3.17 - 3.18).

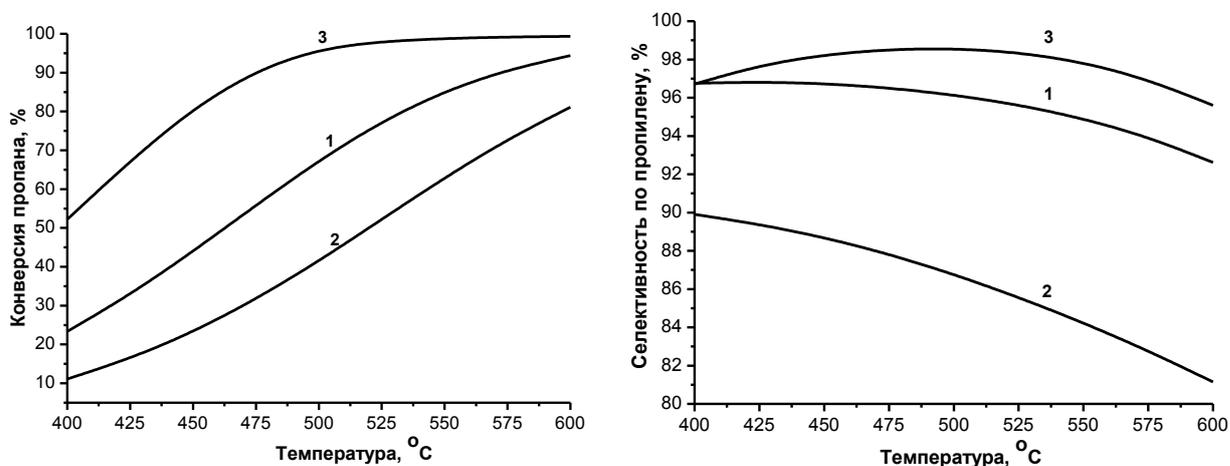


Рис. 3.17. Конверсия пропана и селективность по пропилену на выходе из реактора в зависимости от температуры наружной стенки реактора: 1 – мембранный реактор, 2 – трубчатый реактор, 3 – мембранный реактор с окислением водорода.

Однако, как видно из графиков, максимальные значения конверсии пропана, селективности по пропилену и выхода пропилена могут быть достигнуты в случае «сопряженного» дегидрирования пропана в мембранном реакторе, т.е. при окислении отводимого водорода (кривая 3 на рис. 3.17 - 3.18).

Причем, если на конверсию пропана увеличение температуры сказывается положительно – увеличение температуры приводит к увеличению конверсии, то в случае селективности график, соответствующий «сопряженному» дегидрированию, проходит через максимум при температуре 500°C (рис. 3.17, кривая 3).

Дальнейшее увеличение температуры приводит к увеличению скоростей побочных реакций, что оказывает негативное влияние на селективность по целевому продукту. Получаемый выход пропилена максимален в интервале температур 500-550 °C (кривая 3, рис. 3.18) [145].

Таким образом, оптимальными значениями температуры при данных параметрах являются значения $T^W = 500-550$ °C.

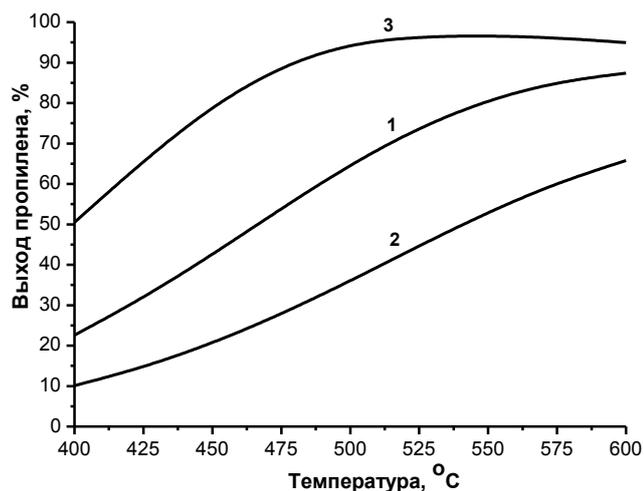


Рис. 3.18. Выход пропилена на выходе из реактора в зависимости от температуры наружной стенки реактора: 1 – мембранный реактор, 2 – трубчатый реактор, 3 – мембранный реактор с окислением водорода.

Входная концентрация пропана

В ходе проводимых численных исследований было изучено влияние входной концентрации пропана в исходной газовой смеси, подаваемой во внутреннюю часть мембранного реактора, на конверсию пропана.

На рис. 3.19 приведены значения конверсии пропана (на выходе из реактора) в зависимости от процентного содержания пропана в исходной газовой смеси. В качестве примера приведены результаты расчетов, проведенных при оптимальных значениях расходов газовых смесей во внутренней и внешней частях реактора и температуры наружной стенки реактора: $T^W = 500^\circ\text{C}$; $G^t = 22$ мл/мин; $G^s = 75$ мл/мин.

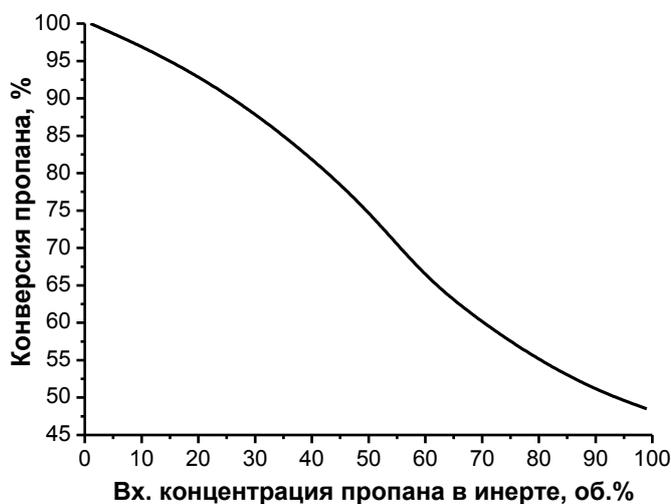


Рис. 3.19. Зависимость конверсии пропана от входной концентрации пропана в исходной газовой смеси.

Из приведенных расчетов видно, что достижение максимальных значений конверсии пропана возможно в случаях, когда его входная концентрация не превышает 10 об.%. Объяснение аналогичной закономерности уже было дано на примере реакции дегидрирования этана (п. 3.1.3.2). При использовании концентрированного реакционного потока (90-100 об.%) конверсия пропана не превышает 50%.

Расход газовой смеси и концентрации кислорода во внешней части реактора

Расход газовой смеси, подаваемой во внешнюю часть мембранного реактора, и процентное содержание кислорода в этой смеси – параметры, непосредственным образом влияющие на выходные характеристики процесса дегидрирования. В данном разделе найдено оптимальное соотношение этих параметров для достижения максимальной конверсии пропана на выходе из реактора.

Зависимость концентрации водорода от расхода газовой смеси, подаваемой во внешнюю часть реактора, и от содержания кислорода в этой смеси показана на рис. 3.20. Расчеты были проведены при следующих значениях входных параметров: $T^W = 500^\circ\text{C}$; $T_{in}^{t,s} = 100^\circ\text{C}$; $G^t = 22$ мл/мин; $\tau_k^t = 19.5$ сек; $C_{C_3H_8, in}^t = 10$ об. %.

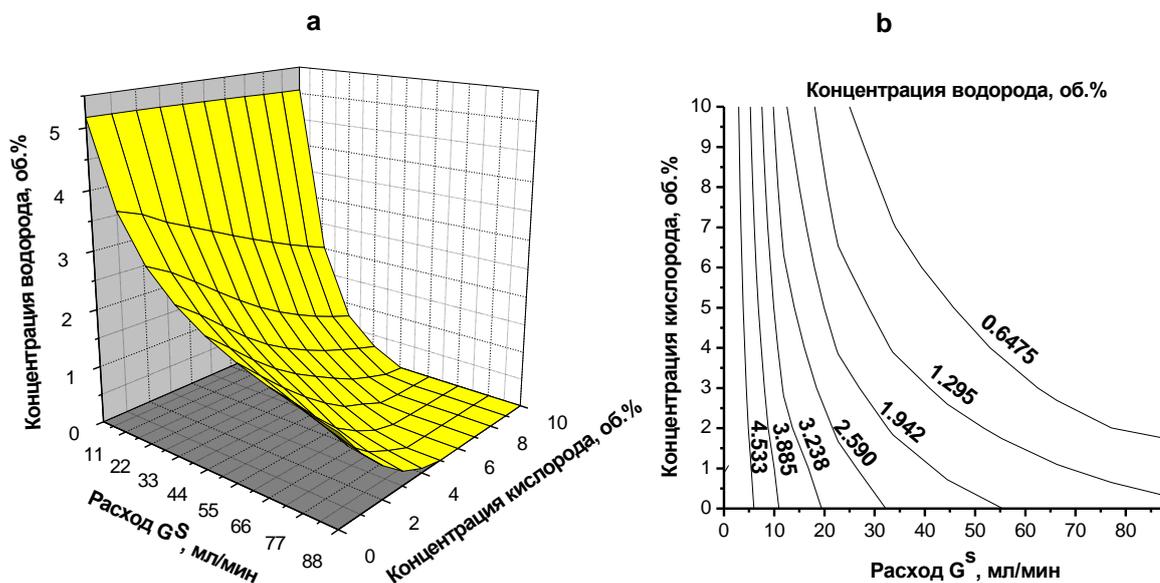


Рис. 3.20. Влияние расхода газовой смеси и концентрации кислорода на концентрацию водорода во внешней части реактора (значения на выходе из реактора): а – трехмерное изображение, б – двухмерное изображение.

Расход газовой смеси варьировался в пределах от 0 – 88 мл мин⁻¹, содержание кислорода в этой смеси от 0 до 10 об.%. Определено оптимальное соотношение расхода газовой смеси и содержания кислорода, при котором концентрация водорода во внешней части реактора будет достигать своего наименьшего значения 0.65 об.%:

- при высоких расходах 75-88 мл/мин достаточно концентрации кислорода 2.3 об.%;
- при значениях расхода 45-75 мл/мин концентрация кислорода должна составлять 2.3-5 об.%;
- при меньших расходах концентрация кислорода должна превышать 5 об.%.

Для полного окисления водорода во внешней части реактора при средних расходах газовой смеси концентрация кислорода должна быть порядка 5 об.%.

Снижение концентрации водорода во внешней части реактора, как было уже сказано, приводит к увеличению конверсии пропана во внутренней его части. Влияние расхода газовой смеси, подаваемой во внешнюю часть реактора, и входной концентрации кислорода в этой смеси на конверсию пропана показано на рис. 3.21.

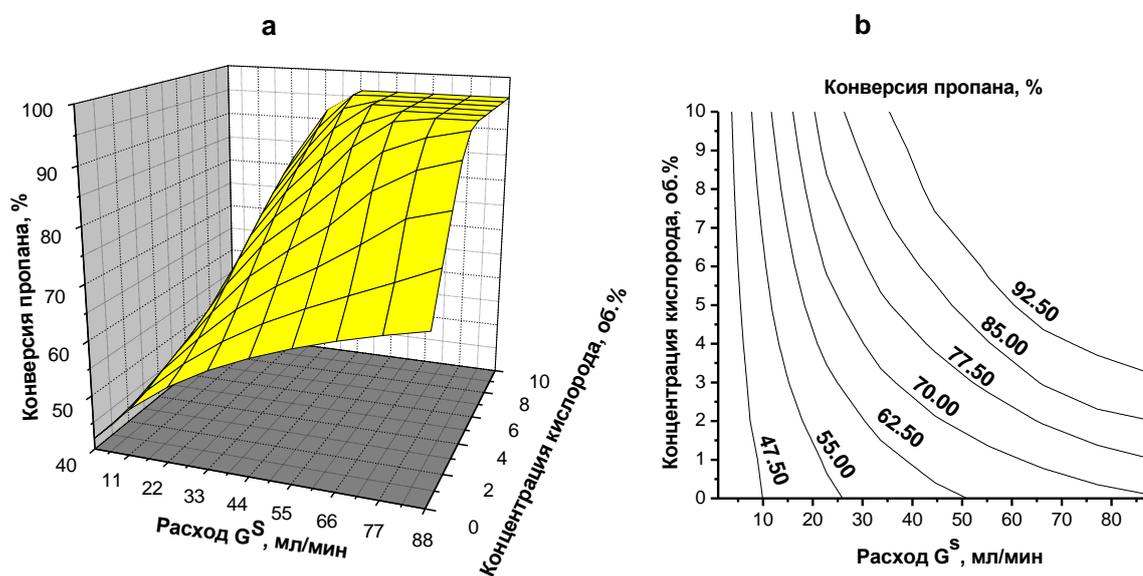


Рис. 3.21. Влияние расхода газовой смеси и концентрации кислорода на конверсию пропана (значения на выходе из реактора): а – трехмерное изображение, б – двумерное изображение.

При значениях расхода 45-75 мл/мин для достижения конверсии пропана больше 92.5% концентрация кислорода должна превышать 5 об.%. При $C_{O_2} = 5\%$ и $G^S = 75 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ конверсия пропана составляет 96%. При снижении расхода газовой смеси, подаваемой во внешнюю часть реактора в 1.7 раза ($G^S = 44 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$), автоматически снижается конверсия пропана на выходе из реактора. В этом случае для достижения заданного уровня конверсии $X = 96\%$ необходимо добиться увеличения скорости диффузии через мембрану. Это возможно при увеличении содержания кислорода до значения 9 об.%.

Таким образом, при снижении расхода во внешней части реактора необходимо повышать концентрацию кислорода в исходной смеси для получения максимальной

степени превращения пропана во внутренней части реактора. Заметим, что при данных входных условиях максимальное (термодинамически возможное) значение конверсии пропана составляет 96% [146].

3.2.4. Теоретическая оптимизация параметров пористой мембраны

Для исследования влияния характеристик пористой мембраны на показатели процесса дегидрирования пропана были проведены расчеты по математической модели, (1)-(8), (12), (25)-(37), учитывающей процессы тепло- и массопереноса по пористой мембране.

Пористая мембрана, в отличие от плотной, является менее селективной. Водород и остальные компоненты реакционной смеси (в зависимости от соотношения размера молекул и диаметра пор мембраны) проникают через пористую мембрану во внешнюю часть мембранного реактора, откуда они удаляются продувочным газом. Отметим, что, для того, чтобы исключить взаимодействие компонентов, проникающих через мембрану во внешнюю часть реактора, с кислородом, а также обратную диффузию кислорода из внешней части реактора во внутреннюю, мы не рассматривали реакцию окисления во внешней части реактора. Тем более, что пористая мембрана обладает большей пропускной способностью, по сравнению с плотной и в данном случае нет необходимости дополнительно увеличивать скорость диффузии вещества через мембрану за счет окисления отводимого водорода, как это было сделано в случае плотной мембраны.

При оптимизации диаметра пор мембраны следует учитывать тот факт, что диффузионные процессы в микропористых мембранах определяются диффузией в газовой фазе, преимущественно кнудсеновской, а также различными механизмами адсорбции, которые имеют преобладающее значение в области низких температур [10,144,148]. В области же высоких температур процессами адсорбции можно пренебречь и массоперенос будет определяться только диффузией в газовой фазе [148]. Для процессов дегидрирования алканов требуются температуры свыше 400°C, по этой причине при расчетах вкладом адсорбции в процессы массопереноса мы пренебрегли. В результате, при моделировании процессов массопереноса по микропористой мембране учитывалась кнудсеновская диффузия, а с помощью поправочного коэффициента b был учтен стерический фактор для учета диффузионных ограничений (ур. 39). В этом случае коэффициент диффузии связан линейным соотношением с диаметром пор мембраны.

Из литературы известно, что пористые мембраны с диаметром пор более 2 нм не обладают достаточной селективностью для эффективного газоразделения [147]. Поры указанного размера слишком большие и не обладают высоким фактором разделения. В результате можно сделать предварительный вывод о том, что диаметр пор должен быть менее 1 нм.

Значения коэффициентов диффузии всех веществ, рассчитанные по формуле (38) при $T = 500^{\circ}\text{C}$; $C_{C_3H_8, in}^t = 10 \text{ об. } \%$ приведены на рисунке 3.22. Из рисунка видно, что коэффициент диффузии водорода существенно выше коэффициентов диффузии остальных веществ.

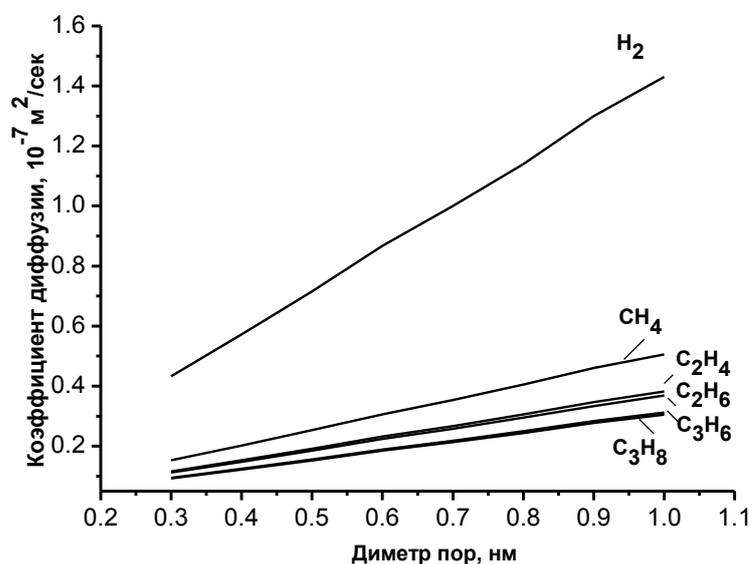


Рис. 3.22. Рассчитанные коэффициенты диффузии.

В настоящем разделе были проварьированы такие параметры пористой мембраны, как диаметр пор d_p и толщина селективного слоя δ_m . Расчеты проводились при оптимальных условиях, определенных в предыдущем разделе для плотной мембраны, при которых были получены максимальные значения степени превращения пропана и селективности по пропилену: $T^W = 500^{\circ}\text{C}$; $T_{in}^{t,s} = 100^{\circ}\text{C}$; $G^t = 22 \text{ мл/мин}$, $\tau_k^t = 19.5 \text{ сек}$; $G^s = 75 \text{ мл/мин}$, $\tau_k^s = 28.3 \text{ сек}$; $C_{C_3H_8, in}^t = 10 \text{ об. } \%$. Размеры реактора, а также характеристики катализатора были приведены ранее (см. табл. 3.3). $\varepsilon = 0.14$, $d_{H_2} = 0.25 \text{ нм}$, $d_{HE} = 0.26 \text{ нм}$, $d_{CH_4} = 0.3 \text{ нм}$, $d_{C_3H_8} = 0.43 \text{ нм}$, $d_{C_3H_6} = 0.45 \text{ нм}$, $d_{C_2H_4} = 0.39 \text{ нм}$, $d_{C_2H_6} = 0.4 \text{ нм}$ [149].

На рис. 3.23 представлено распределение водорода во внутренней части мембранного реактора (кривая 2), а также концентрационные профили водорода,

образовавшегося в ходе процесса дегидрирования пропана (кривая 1), и водорода во внешней части реактора (кривая 3). Расчеты были проведены при следующих параметрах мембраны: диаметр пор мембраны $d_p = 0.3$ нм (минимальный диаметр, при котором были выполнены расчеты), толщина микропористого слоя $\delta_m = 4$ мкм. При диаметре пор 0.3 нм только водород может отводиться через мембрану.

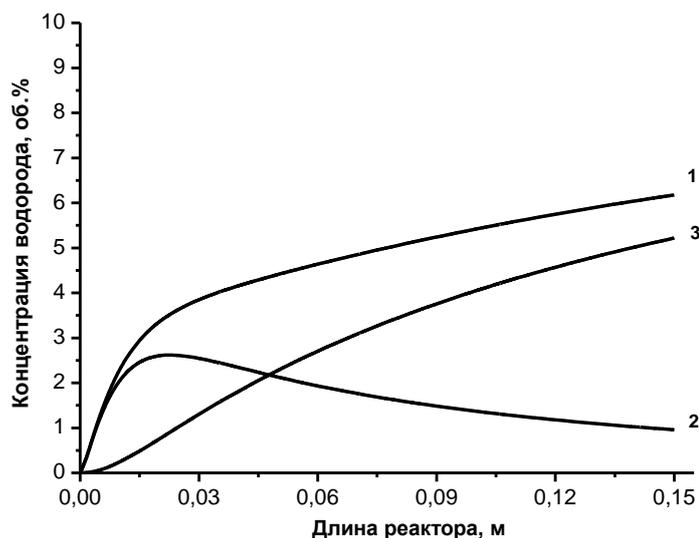


Рис. 3.23. Концентрация водорода по длине реактора. 1 – водород, образовавшийся во внутренней части реактора, значения оценены из концентрации пропилена, 2 – водород во внутренней части реактора, 3 – водород во внешней части реактора, оцененный как разность между кривыми 1 и 2; $d_p = 0.3$ нм; $\delta_m = 4$ мкм.

Как видно из графика, концентрация водорода во внутренней части реактора (кривая 2) растет за счет его образования, а затем начинает снижаться за счет его отвода через микропористую мембрану во внешнюю часть реактора. Концентрация образовавшегося водорода (кривая 1) была принята равной концентрации пропилена, так как вклад побочных реакций {2} и {3} пренебрежимо мал, что видно из констант скоростей реакций (табл. 3.2) и из профилей концентраций побочных продуктов (рис. 3.14), полученных для плотной мембраны. Так как водород отводится потоком инертного газа из внешней части реактора, то его концентрация была оценена как разность между кривыми 1 и 2, то есть между водородом, образовавшимся в ходе процесса дегидрирования во внутренней части реактора (кривая 1), и остаточным водородом после отвода (кривая 2). Видно, что концентрация отведенного водорода увеличивается по длине реактора. В итоге на выходе из реактора во внешней его части количество водорода составило 84.5% от общего количества образовавшегося водорода.

Оптимальный диаметр пор микропористого слоя

При фиксированной толщине (4 мкм) был проварьирован диаметр пор мембраны. Полученные профили концентрации водорода во внутренней и внешней частях реактора представлены на рис. 3.24 (профили во внешней части реактора получены аналогично кривой 3 рис. 3.23).

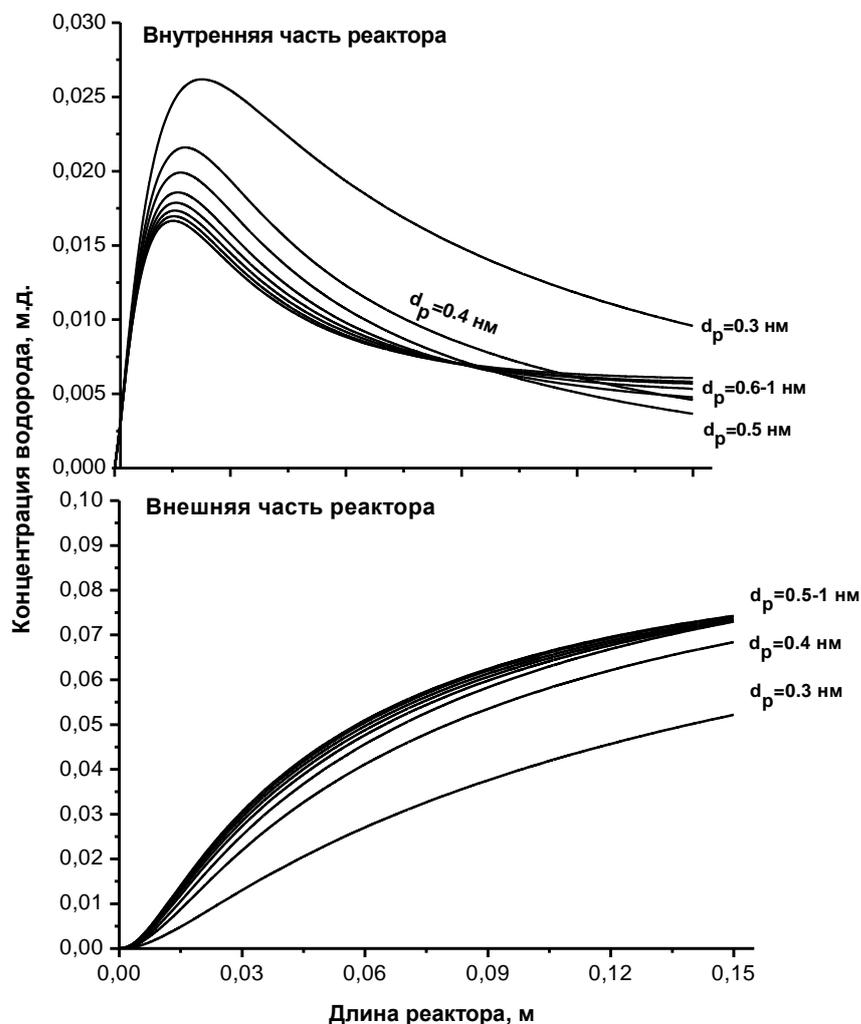


Рис. 3.24. Концентрация водорода по длине реактора при различных значениях диаметра пор мембраны. $\delta_m = 4$ мкм.

Несмотря на то, что наименьшая концентрация водорода во внутренней части на выходе из реактора соответствует значению диаметра пор мембраны $d_p = 0.5$ нм, максимальная концентрация водорода во внешней части получена при значении диаметра пор 1 нм. Увеличение концентрации водорода во внутренней части реактора при значениях диаметра пор от 0.6 до 1 нм достигается за счет того, что мембрана в данном случае проницаема для всех компонентов газовой смеси, за счет чего понижается эффективность сдвига термодинамического равновесия реакции

дегидрирования. Это означает, что в данном случае образуется меньшее количество водорода.

Было исследовано влияние диаметра пор на показатели процесса дегидрирования пропана. Зависимости конверсии пропана, селективности по пропилену и его выхода от диаметра пор мембраны представлены на Рис. 3.25. Диаметр пор варьировался от 0.3 до 1.5 нм. Как видно из графиков, все кривые проходят через максимум в интервале: 0.3 – 0.5 нм. Максимальное значение конверсии пропана $X = 87\%$ соответствует $d_p = 0.5$ нм. Выход пропилена снижается с 76 до 41 % при увеличении диаметра пор от 0.4 до 1 нм. При значениях $d_p > 1$ нм мембрана становится абсолютно неселективной, т.е. проницаемой для всех веществ. Равновесие реакции в сторону образования продуктов в данном случае не сдвигается, а выход пропилена составляет 40%, что не превышает равновесного значения. Таким образом, при $d_p = 0.4$ нм достигается максимальный выход пропилена.

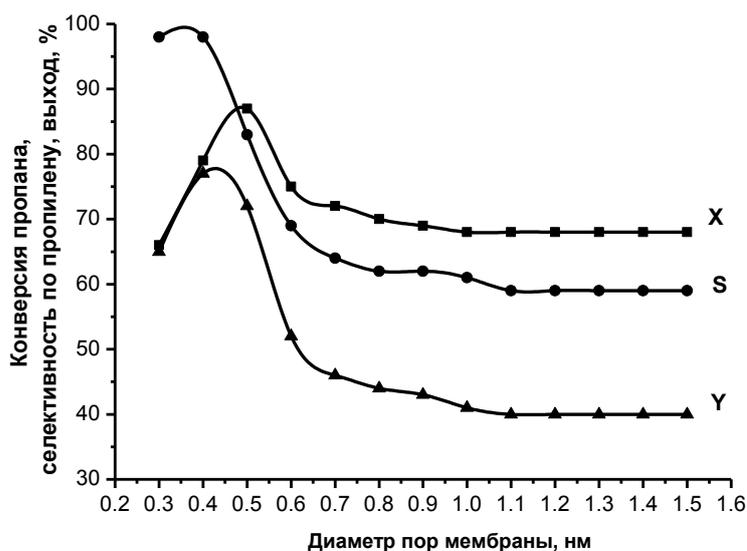


Рис. 3.25. Конверсия пропана (X), селективность по пропилену (S) и выход пропилена (Y) на выходе из реактора при различных значениях диаметра пор мембраны. $\delta_m = 4$ мкм.

Таким образом, на основании проведенных численных расчетов, можно сделать вывод о том, что с точки зрения эффективности процесса оптимальным является диаметр пор 0.4 нм. Полученные результаты согласуются с литературными данными по газоразделению с использованием пористых мембран [150].

Влияние толщины селективного микропористого слоя мембраны

Было исследовано влияние толщины селективного микропористого слоя мембраны (δ_m) на показатели процесса дегидрирования в мембранном реакторе при оптимальном

диаметре пор 0.4 нм. Толщина варьировалась от 2 до 19 микрон. Из рис. 3.26 видно, что конверсия пропана снижается с увеличением толщины мембраны. Уменьшение толщины селективного слоя микропористой мембраны позволяет более эффективно удалять водород из реакционной зоны, что приводит к смещению равновесия реакции в сторону продуктов и повышению конверсии пропана.

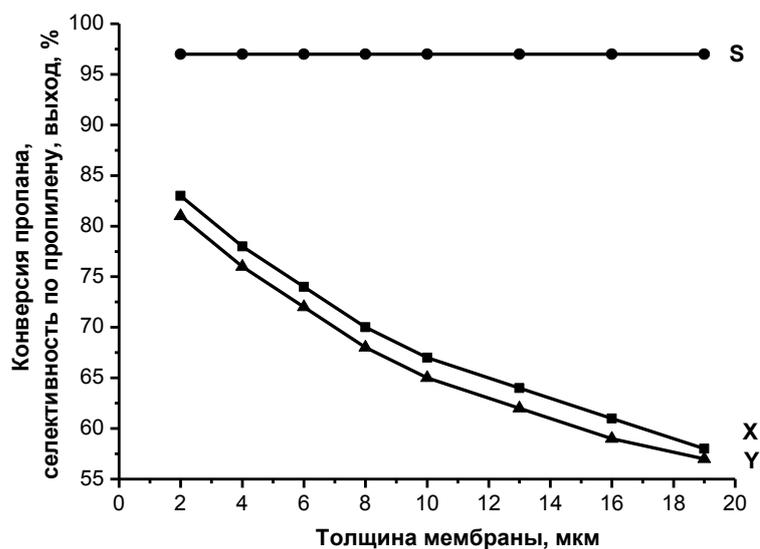


Рис. 3.26. Конверсия пропана (X), селективность по пропилену (S) и выход пропилена (Y) на выходе из реактора при различных значениях толщины мембраны. $d_p = 0.4$ нм;

В то же время, увеличение толщины мембраны практически не сказывается на селективности по пропилену, в результате чего наибольшие значения выхода пропилена могут быть получены при уменьшении толщины мембраны. Так, при $\delta_m = 2$ мкм выход пропилена составляет 81% [151].

Выводы по главе 3

1. В мембранном реакторе с плотной мембраной селективное удаление водорода из реакционного объема позволяет существенно улучшить показатели процесса дегидрирования углеводородов. Так, в случае дегидрирования этана конверсия увеличивается с 13 до 30 % при 100% селективности по этилену при температуре наружной стенки реактора 477°C. В случае пропана значения конверсии и селективности по пропилену возрастают до 67 и 96.2 % соответственно при температуре наружной стенки реактора 500°C. Выход пропилена составляет 64.5%. Окисление отводимого водорода дополнительно увеличивает конверсию этана до 95% при 100% селективности по этилену за счет увеличения скорости диффузии водорода

через мембрану. Конверсия пропана увеличивается до 96% при селективности по пропилену 98.6% . Выход пропилена составляет 94.7%.

2. Термодинамическое 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 температура стенки реактора может быть снижена на 100°C.

3. Снижение парциальных давлений реагентов во внутренней части реактора за счет использования разбавленных газовых смесей с концентрацией алкана не более 10 об.% смещает равновесие реакции дегидрирования в сторону образования целевых продуктов реакции.

4. Разработанная математическая модель адекватно описывает экспериментальные точки. Среднеквадратичная относительная погрешность расчетных значений не превышает 13.5%.

5. Соотношение расходов потоков во внешней и внутренней части реактора, а также концентрация кислорода во внешней части реактора существенно влияют на показатели процессов дегидрирования углеводородов. Максимальный (термодинамически возможный) уровень конверсии пропана 96% при температуре 500°C может быть достигнут при расходах газовых смесей 22 и 75 мл/мин (что соответствует временам контакта 19.5 и 28.3 сек) во внутренней и внешней частях реактора соответственно и входной концентрации кислорода 5 об.%.

6. В случае пористой мембраны определяющее значение играют такие параметры, как диаметр пор мембраны и толщина селективного слоя микропористой мембраны. Максимальный выход пропилена 81% может быть получен при толщине селективного слоя микропористой мембраны 2 мкм и диаметре пор 0.4 нм.

ГЛАВА 4. ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА

С помощью процесса дегидрирования этилбензола получают около 80% мирового производства стирола. В данной главе представлены результаты математического моделирования процесса дегидрирования этилбензола в мембранном реакторе для плотной и пористой мембран. Определены параметры, в том числе и параметры пористой мембраны, при которых возможна наиболее эффективная реализация данного процесса.

4.1. Кинетика и термодинамика процесса

Отличительной чертой процесса дегидрирования этилбензола является значительное количество параллельных реакций. Для численных расчетов были использованы кинетические параметры, полученные для промышленного катализатора дегидрирования этилбензола [104]. Состав железоксидного катализатора [152]: 62% Fe₂O₃, 36% K₂CO₃ и 2% Cr₂O₃ (62Fe-36K-2Cr).

Процесс дегидрирования этилбензола описывается уравнениями, представленными в таблице 4.1 [74, 153-155]. Наблюдаемые кинетические параметры для данных реакций приведены в таблице 4.1 [74, 154-156].

Таблица 4.1. Реакции, протекающие при дегидрировании этилбензола, и их кинетические параметры.

Реакции	Уравнения скоростей реакций	A _i	E _i , кДж/моль
1. $C_6H_5CH_2CH_3 \leftrightarrow C_6H_5CHCH_2 + H_2$	$r_1 = k_1(p_{EВ} - p_{ST} p_{H_2} / K_A)$	0.85	90.9
2. $C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_6 + C_2H_4$	$r_2 = k_2 p_{EВ}$	14.0	208.1
3. $C_6H_5CH_2CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_5CH_3 + CH_4$	$r_3 = k_3 p_{EВ} p_{H_2}$	0.56	91.5
4. $C_2H_4 + 2H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$	$r_4 = k_4 p_{H_2O} p_{C_2H_4}^{1/2}$	0.12	104.0
5. $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	$r_5 = k_5 p_{H_2O} p_{CH_4}$	-3.21	65.7
6. $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$r_6 = k_6(P/T^3) p_{H_2O} p_{CO}$	21.24	73.6

где константа скорости $k_i = \text{Exp}(A_i - E_i/RT)$, $i=1,5$; $k_6 = \text{Exp}(A_6 - E_6/RT) \times P/T^3$.

Константа равновесия была рассчитана как функция от температуры по формуле: $K_A = \text{Exp}(-\Delta F/RT)$, $\Delta F = a + bT + cT^2$, где $a = 122725.157$ кДж/моль, $b = -126.2674$ кДж/мольК, $c = -2.194 \cdot 10^{-3}$ Дж/мольК² [104].

Для процесса дегидрирования этилбензола, как и в случае дегидрирования этана и пропана, свойственны невысокие равновесные значения степени превращения. Как уже было сказано выше, для интенсификации таких процессов необходимы пониженные давления и высокие температуры. На рис. 4.1 приведены профили равновесных

конверсий для неразбавленного этилбензола в зависимости от температуры при различных значениях давления. Как видно из рисунка, значения конверсии растут с увеличением температуры и снижаются с ростом давления.

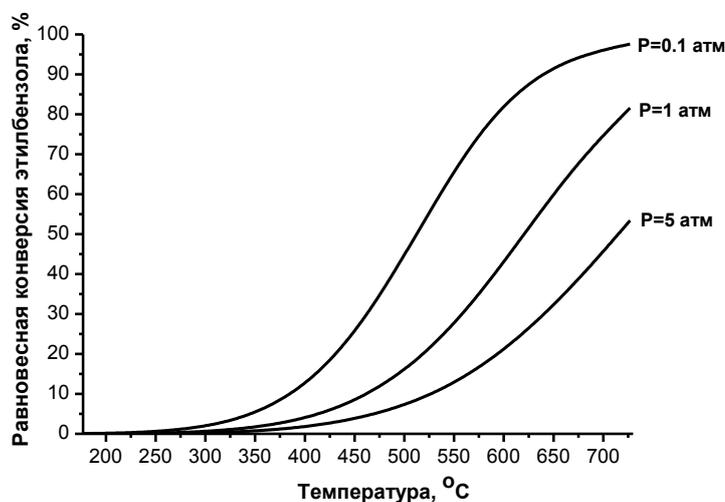


Рис. 4.1. Равновесная конверсия этилбензола в зависимости от температуры при различных значениях давления. Расчет был проведен по формуле: $X_{eq} = \sqrt{K_{eq} / (P + K_{eq})}$.

4.2. Теоретическая оптимизация процесса дегидрирования этилбензола для плотной мембраны

Расчет процесса дегидрирования этилбензола в мембранном реакторе и определение оптимальных условий проведения процесса выполняли по уравнениям (1) - (24) математической модели, приведенной в п.2.2.2.

При моделировании процесса дегидрирования этилбензола в качестве разбавителя использовался водяной пар, также как и при проведении данного процесса в промышленности. Входную температуру во внутренней трубчатой части задавали таким образом, чтобы гарантировать газообразное состояние подаваемых компонентов реакционной смеси. В таблице 4.2 приведены значения параметров реактора для процесса дегидрирования этилбензола.

Табл. 4.2. Значения параметров мембранного реактора.

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Длина реактора L, м	0.15	Диаметр реактора d_r , м	0.2×10^{-1}
Расстояние до подложки r_1 , м	0.39×10^{-2}	Толщина мембраны δ , м	6×10^{-6}
Диаметр пор подложки d_p^c , м	1×10^{-6}	Толщина подложки δ_c , м	0.11×10^{-2}
Диаметр катализатора $d_k^{t,s}$, м	0.15×10^{-2}	Порозность $\varepsilon^{t,s}$	0.5
Насыпная плотность кат. $\rho_k^{t,s}$, г/м ³	1×10^6	Порозность, ε^c	0.28

В таблице 4.3 приведены условия проведения процесса дегидрирования этилбензола в мембранном реакторе.

Табл. 4.3. Условия проведения процесса дегидрирования этилбензола в мембранном реакторе.

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Входная концентрация $C_{O_2, in}^s$, об.%	5	Расход G^t , мл/мин	22
Входная концентрация $C_{N_2, in}^s$, об.%	95	Расход G^s , мл/мин	75
Входная концентрация $C_{C_8H_{10}, in}^t$, об.%	30	Давление P^t , атм	1.5
Входная концентрация $C_{H_2O, in}^t$, об.%	70	Давление P^s , атм	1.0
Температура T_{in}^t , °C	150	Температура T_{in}^s , °C	100

4.2.1. Определение оптимального типа реактора

Было оценено, насколько эффективной будет реализация процесса в мембранном реакторе с потоком инертного газа (мембранный реактор) и с окислением отводимого водорода во внешней части реактора, по сравнению с традиционным вариантом проведения процесса (трубчатый реактор). Расчеты были выполнены при следующих значениях параметров модели: $T^W = 600^\circ\text{C}$; $T_{in}^t = 150^\circ\text{C}$; $T_{in}^s = 100^\circ\text{C}$; $G^t = 22$ мл/мин; $\tau_k^t = 19.5$ сек; $G^s = 75$ мл/мин; $\tau_k^s = 28.3$ сек; $C_{C_8H_{10}, in}^t = 30$ об. %; $C_{H_2O, in}^t = 70$ об. %; $C_{O_2, in}^s = 5$ об. %.

На рис. 4.2 изображены профили концентраций реагентов и продуктов по длине мембранного реактора. На входе в реактор подаем смесь этилбензола с водяным паром, поэтому на начальном этапе возможно только расходование этилбензола по реакциям (1) - (3). Удаление водорода из реакционного объема приводит к интенсификации реакции (1). Реакция (1) преобладает, т.к. константа скорости для нее в 20 раз выше (рассчитанные при $T^W = 600^\circ\text{C}$ константы приведены в Табл. 4.4), чем для реакции (2). Реакция (3) наоборот подавляется с удалением водорода, и как следствие подавляется реакция (5) с участием метана. Что касается реакции (2), то ее протекание с невысокой скоростью приводит к незначительному количеству образовавшегося этилена, который расходуется по реакции (4) с образованием двух молекул CO и четырех молекул H_2 , но также с незначительной скоростью. В результате, несмотря на высокую константу скорости в реакции (6), количество образовавшихся CO_2 и H_2 будет невелико. То есть, поскольку водород является продуктом в реакциях (4) и (6), то его удаление могло бы интенсифицировать данные реакции, и как следствие реакцию (2). Однако суммарное влияние данных реакций на реакцию (2) будет несущественным по причине

недостаточно высоких скоростей реакций. Таким образом, можно сделать вывод о том, что реакция (1) является определяющей.

Табл. 4.4. Константы скоростей реакций при $T^W = 600^\circ\text{C}$.

Реакция	k_i при 600°C
1. $C_6H_5CH_2CH_3 \leftrightarrow C_6H_5CHCH_2 + H_2$	8.5×10^{-6}
2. $C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_6 + C_2H_4$	4.2×10^{-7}
3. $C_6H_5CH_2CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_5CH_3 + CH_4$	5.86×10^{-6}
4. $C_2H_4 + 2H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$	6.74×10^{-7}
5. $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	4.73×10^{-6}
6. $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	1.49×10^{-4}

Проведение процесса в мембранном реакторе позволяет снизить концентрацию водорода во внутренней части реактора по сравнению с трубчатый реактором (рис. 4.3), за счет его диффузии через мембрану во внешнюю часть реактора.

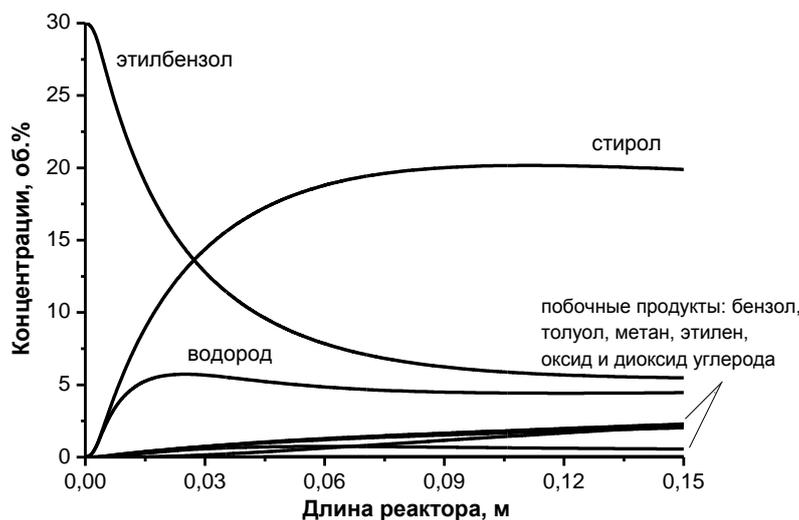


Рис. 4.2. Профили концентраций во внутренней части мембранного реактора.

Наряду с этим можно наблюдать снижение концентрации побочных продуктов, к которым относятся: бензол, толуол, метан, этилен, оксид и диоксид углерода (рис. 4.2), по сравнению с концентрацией в трубчатом реакторе (рис. 4.3). Концентрация водорода в случае трубчатого реактора превышает концентрацию стирола, что обусловлено образованием водорода в ходе побочных реакций. Концентрация этилбензола на выходе из мембранного реактора снижается практически в 1.5 раза по сравнению с таковой в трубчатом реакторе. При этом концентрация водорода падает в 3.8 раза, а концентрация стирола возрастает в 2.4 раза при реализации процесса в мембранном реакторе.

На рис. 4.3, на котором представлены профили концентраций реагентов и продуктов по длине трубчатого реактора, действительно можно наблюдать наряду с образованием стирола и водорода образование значительного количества побочных продуктов.

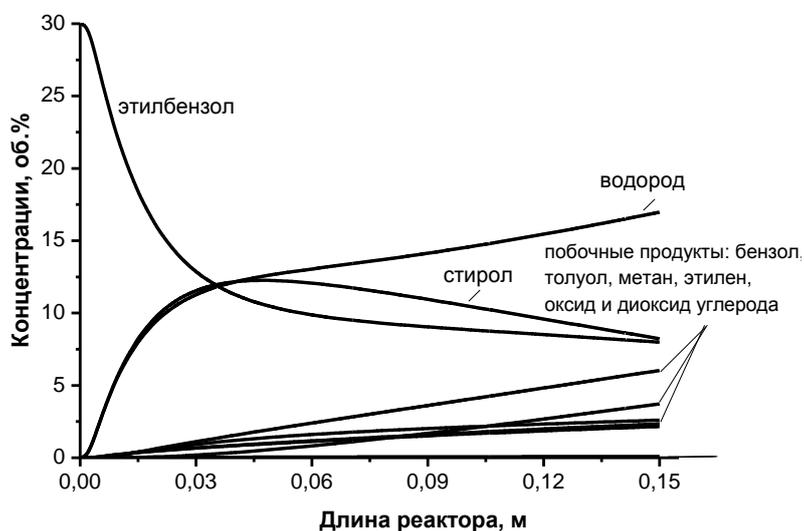


Рис. 4.3. Профили концентраций во внутренней части трубчатого реактора.

Окисление водорода во внешней части реактора позволяет дополнительно увеличить скорость диффузии водорода через мембрану, при этом концентрация водорода во внутренней части реактора достигает своего минимального значения (рис. 4.4). По сравнению с мембранным реактором концентрация водорода уменьшается здесь в 12 раз.

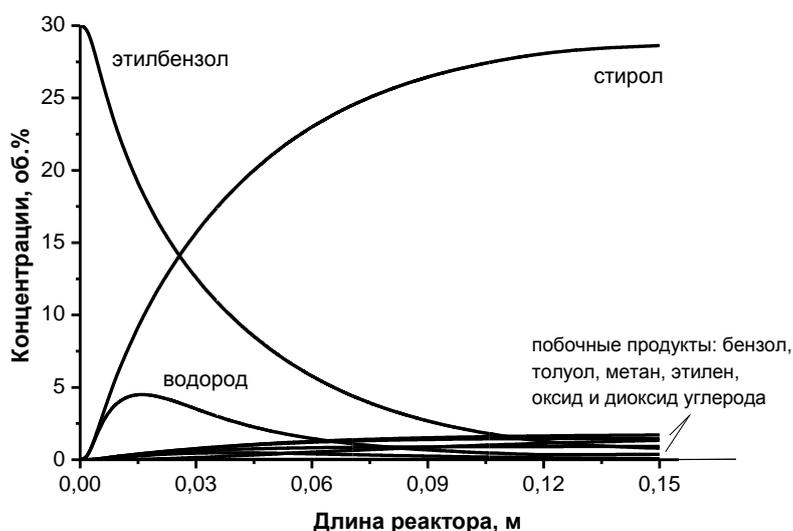


Рис. 4.4. Профили концентраций во внутренней части мембранного реактора с окислением водорода.

При этом дополнительно увеличивается концентрация стирола (в 1.4 раза) и наблюдается существенное снижение концентраций побочных продуктов, т.е. окисление отводимого водорода еще больше сдвигает равновесие реакции дегидрирования в сторону образования стирола.

Таким образом, выполненные расчеты позволяют сделать вывод о существенном влиянии окисления отводимого через мембрану водорода на сдвиг равновесия в реакции дегидрирования этилбензола.

Далее было оценено, насколько эффективна реализация процесса дегидрирования этилбензола в мембранном реакторе с точки зрения энергозатрат на проведение процесса. На рис. 4.5 показано влияние отвода водорода и его последующего окисления на конверсию этилбензола. На графике представлены профили конверсии этилбензола по длине реактора. При проведении процесса в мембранном реакторе и удалении водорода из внешней части реактора потоком инертного газа значение конверсии соответствует $X = 81.7\%$ (кривая 1).

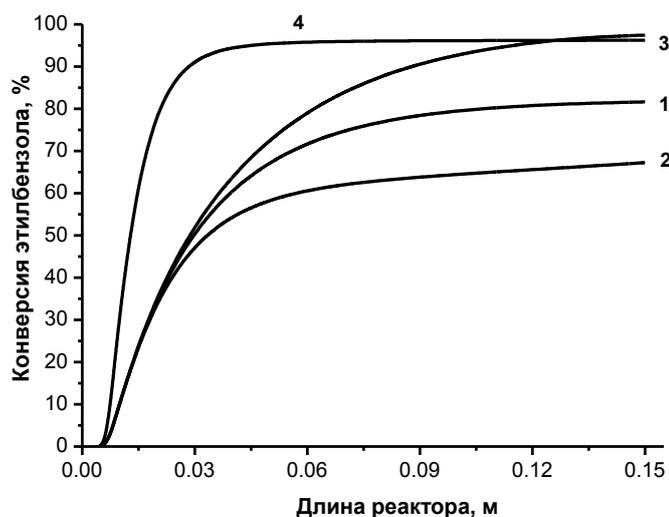


Рис. 4.5. Конверсия этилбензола по длине реактора при различных значениях температуры наружной стенки реактора. $T^W = 600^\circ\text{C}$: 1 – мембранный реактор; 2 – трубчатый реактор; 3 – мембранный реактор с окислением водорода; 4 – мембранный реактор при $T^W = 700^\circ\text{C}$.

Варианту проведения процесса в трубчатом реакторе соответствует минимальное значение конверсии $X = 67.5\%$ (кривая 2). При окислении отводимого водорода мы можем наблюдать максимальную степень превращения $X = 97.5\%$ (кривая 3). Полученное значение конверсии даже немного превышает значение, полученное при более высокой температуре наружной стенки мембранного реактора (700°C), но без окисления: $X = 96.3\%$ (кривая 4).

Т.е. для достижения сопоставимых значений конверсии в мембранном реакторе только за счет окисления отводимого водорода возможно снижение температуры наружной стенки реактора на 100°C .

Однако, несмотря на сопоставимые значения конверсии при температурах 600°C и 700°C , максимальный выход стирола достигается при температуре 600°C в мембранном реакторе с окислением водорода (рис. 4.6а).

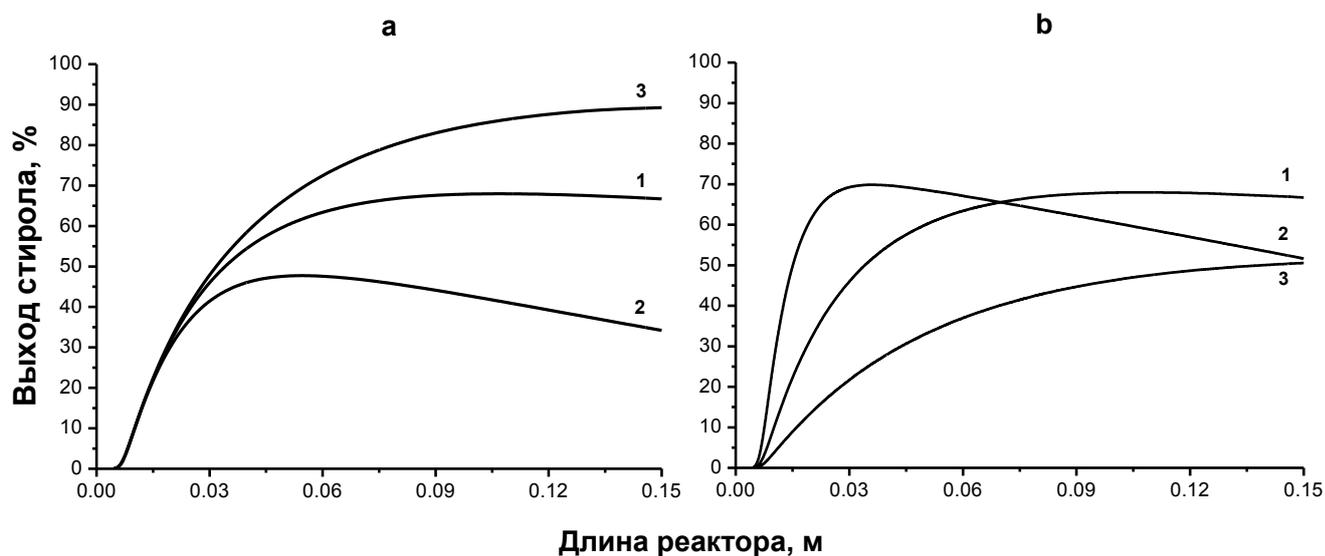


Рис. 4.6. Выход стирола по длине реактора при различных значениях температуры наружной стенки реактора. а: $T^W = 600^{\circ}\text{C}$, 1 – мембранный реактор, 2 – трубчатый реактор, 3 – мембранный реактор с окислением водорода; б: мембранный реактор, 1 – $T^W = 600^{\circ}\text{C}$; 2 – $T^W = 700^{\circ}\text{C}$; 3 – $T^W = 530^{\circ}\text{C}$.

Из рис. 4.6а видно, что выход стирола в мембранном реакторе (кривая 1) превышает выход в трубчатом реакторе (кривая 2) на 33% и составляет 66.5%. При окислении отводимого водорода выход стирола дополнительно возрастает до 89.3% (кривая 3). Дальнейшее увеличение температуры наружной стенки реактора не целесообразно, т.к. выход стирола при более высокой температуре существенно ниже, что связано со снижением селективности. Из рисунка рис. 4.6б становится очевидным тот факт, что без окисления водорода увеличение температуры наружной стенки в мембранном реакторе с 600°C до 700°C приводит к уменьшению значения выхода стирола с 66.5 до 50.8 %, что обусловлено снижением селективности. Полученное значение сопоставимо со значением выхода при температуре 530°C .

Для данного процесса была проведена оценка энергоэффективности по формуле, приведенной в п.3.1.3.1. При значениях выходных температур 700°C и 600°C соответственно: разность в затратах энергии, которые необходимы для реализации

процесса дегидрирования этилбензола в мембранном реакторе без окисления водорода и с окислением: $(E_1 - E_2) = 0.24$ Дж/сек. В пересчете на полученное количество продукта, разность в затратах энергии составит: 49 кДж/моль.

Таким образом, на основании серии выполненных расчетов подтверждается тот факт, что наиболее эффективно процесс дегидрирования этилбензола может быть реализован в мембранном реакторе с функцией окисления отводимого водорода.

4.2.2. Определение оптимальной температуры наружной стенки реактора

Влияние температурных режимов на характеристики процесса дегидрирования (конверсия этилбензола, селективность по стиролу, выход стирола) будет продемонстрировано в настоящем разделе. На рис. 4.7 показана зависимость конверсии этилбензола от температуры. Расчеты были проведены при следующих значениях параметров модели: $T_{in}^t = 150^\circ\text{C}$; $T_{in}^s = 100^\circ\text{C}$; $G^t = 22$ мл/мин; $\tau_k^t = 19.5$ сек; $G^s = 75$ мл/мин; $\tau_k^s = 28.3$ сек; $C_{C_8H_{10}, in}^t = 30$ об. %; $C_{H_2O, in}^t = 70$ об. %; $C_{O_2, in}^s = 5$ об. % .

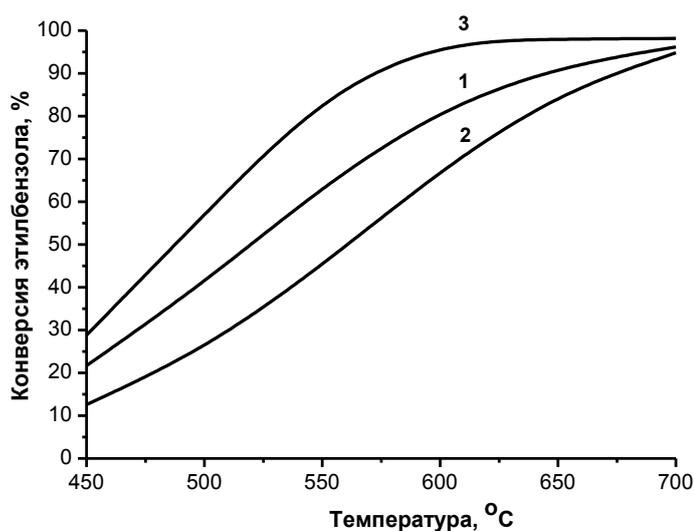


Рис. 4.7. Конверсия этилбензола в зависимости от температуры наружной стенки реактора на выходе из реактора: 1 – мембранный реактор, 2 – трубчатый реактор, 3 – мембранный реактор с окислением водорода.

Для всех трех вариантов проведения процесса (в мембранном реакторе, трубчатом реакторе и мембранном реакторе с окислением водорода) наблюдается увеличение значений степени превращения с ростом температуры. Максимальное значение степени превращения этилбензола достигается в мембранном реакторе с окислением отводимого водорода (кривая 3). Причем в этом случае конверсия достигает максимального

значения уже при температуре 600-625°C. Дальнейшее увеличение температуры практически не способствует росту конверсии этилбензола.

Селективность по стиrolу снижается с ростом температуры (рис. 4.8). При реализации процесса дегидрирования в мембранном реакторе с увеличением температуры на 250°C (с 450 до 700 °C) значение селективности уменьшается на 46% (кривая 1). В то же время, в трубчатом реакторе наблюдается снижение селективности на 70% (кривая 2).

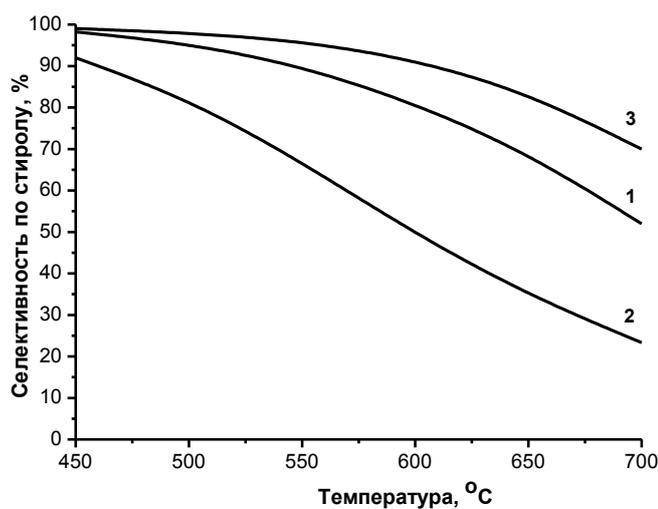


Рис. 4.8. Селективность по стиrolу в зависимости от температуры наружной стенки реактора на выходе из реактора: 1 – мембранный реактор, 2 – трубчатый реактор, 3 – мембранный реактор с окислением водорода.

В случае проведения процесса в мембранном реакторе с окислением водорода наблюдается наименьшее снижение селективности – на 29% (кривая 3).

На рис. 4.9 показана зависимость выхода целевого продукта (стирола) от температуры. Выход стирола в мембранном реакторе превышает выход в трубчатом реакторе на 33% при температуре 600°C. Окисление отводимого водорода во внешней части реактора увеличивает выход еще на 23%.

На основании теоретического анализа можно сделать вывод о том, что максимальный выход стирола достигается при проведении процесса дегидрирования этилбензола в мембранном реакторе с окислением отводимого водорода при температуре около 600°C. Дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению выхода стирола.

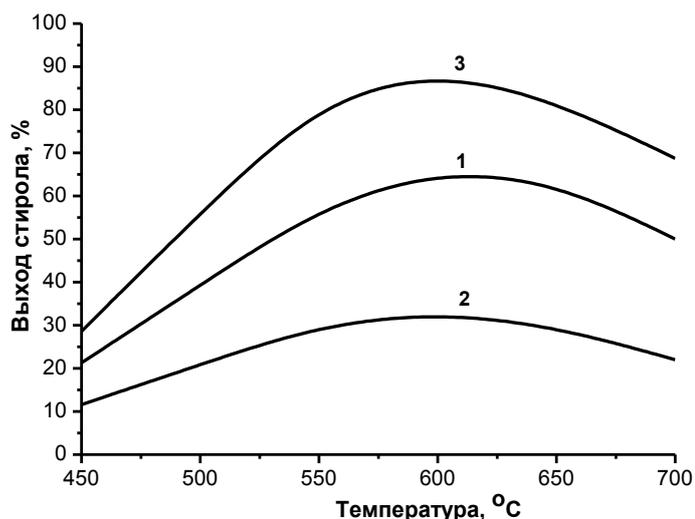


Рис. 4.9. Выход стирола в зависимости от температуры наружной стенки реактора на выходе из реактора: 1 – мембранный реактор, 2 – трубчатый реактор, 3 – мембранный реактор с окислением водорода.

Таким образом, проведенные численные расчеты показали преимущество сопряженного дегидрирования этилбензола в мембранном реакторе в сравнении с дегидрированием в трубчатом реакторе и мембранном реакторе. Значения конверсии этилбензола и выхода стирола значительно выше при проведении процесса в мембранном реакторе с окислением отводимого водорода.

4.3. Теоретическая оптимизация параметров пористой мембраны

Очевидно, что параметры пористой мембраны будут оказывать существенное влияние на характеристики процесса дегидрирования этилбензола в мембранном реакторе. Поэтому целью данной главы является оценка области параметров пористой мембраны для достижения максимальных значений конверсии этилбензола и селективности по стиrolу. Для исследования влияния свойств пористой мембраны на показатели процесса дегидрирования этилбензола были проведены численные расчеты по математической модели, приведенной в п. 2.2.3.

Значения коэффициентов диффузии всех веществ, рассчитанные по формуле (38) при $T = 600^{\circ}\text{C}$; $C_{C_8H_{10}, in}^I = 30 \text{ об. } \%$; $C_{H_2O, in}^I = 70 \text{ об. } \%$, приведены на рисунке 4.10. Из рисунка видно, что коэффициент диффузии водорода существенно превышает коэффициенты диффузии остальных веществ.

Водород и остальные компоненты реакционной смеси, в зависимости от соотношения размера молекул и диаметра пор мембраны, проникают через пористую

мембрану во внешнюю часть мембранного реактора, откуда они удаляются продувочным газом (в данном случае парами воды).

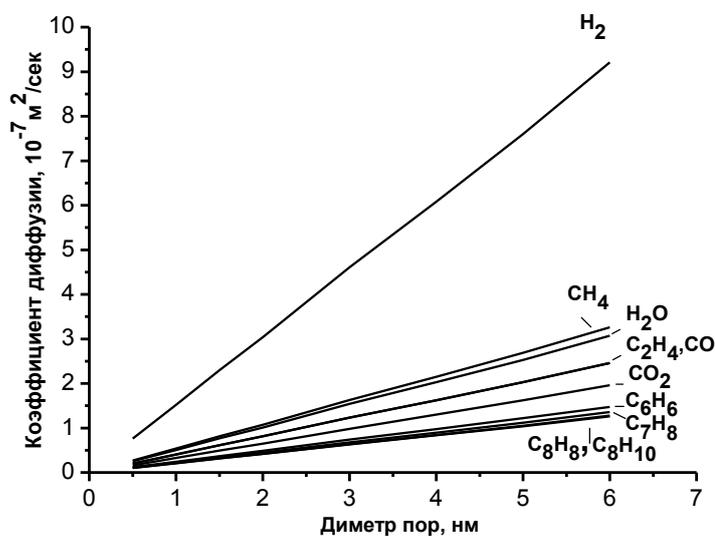


Рис. 4.10. Рассчитанные коэффициенты диффузии.

Реакция окисления водорода во внешней части реактора не рассматривалась для того, чтобы исключить взаимодействие компонентов, проникающих через мембрану во внешнюю часть реактора, с кислородом, а также обратную диффузию кислорода из внешней части реактора во внутреннюю. Моделирование проводили при следующих условиях: $d_p^c = 100 \text{ нм}$, $\epsilon^m = 0.14$. Параметры реактора и условия проведения процесса приведены в табл. 4.2, 4.3. Диаметры молекул составляют: $d_{\text{H}_2} = 0.25 \text{ нм}$, $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0.28 \text{ нм}$, $d_{\text{N}_2} = 0.3 \text{ нм}$, $d_{\text{CH}_4} = 0.33 \text{ нм}$, $d_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.39 \text{ нм}$, $d_{\text{CO}} = 0.3 \text{ нм}$, $d_{\text{CO}_2} = 0.32 \text{ нм}$, $d_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0.6 \text{ нм}$, $d_{\text{C}_7\text{H}_8} = 0.67 \text{ нм}$, $d_{\text{C}_8\text{H}_8} = 0.78 \text{ нм}$, $d_{\text{C}_8\text{H}_{10}} = 0.82 \text{ нм}$ [149]. Расчеты проводились при оптимальном значении температуры наружной стенки реактора 600°C , определенной в предыдущем разделе для плотной мембраны.

Были определены характеристики пористой мембраны, при которых возможно получить максимальную конверсию этилбензола и селективность по стиролу. Ключевыми параметрами пористой мембраны являются толщина мембраны и диаметр пор. Как известно, пористые мембраны характеризуются более высокой проницаемостью, однако при диаметре пор более 4 нм они становятся неселективными и не позволяют эффективно отделять молекулы водорода от других молекул [118]. При реализации процесса дегидрирования этилбензола в мембранном реакторе в случае, когда диаметр пор мембраны равен 4 нм, удалось увеличить конверсию этилбензола до

65% при $T = 640^{\circ}\text{C}$ наряду с незначительным ростом селективности по стиролу. В реакторе идеального вытеснения конверсия составила 48% [79]. В литературе встречаются работы, в которых показано, что при диаметре пор мембраны 4 нм и при использовании железоксидного катализатора выход стирола в мембранном реакторе увеличился всего на 4%, что говорит о неэффективности использования мембран с заданным диаметром пор [157].

Оптимальный диаметр пор микропористого слоя

Для изучения влияния диаметра пор мембраны на характеристики процесса мы зафиксировали толщину мембраны ($\delta_m = 5$ мкм). Диаметр пор варьировался от 1 до 10 нм. Полученная зависимость выхода стирола от диаметра пор мембраны представлена на рис. 4.11.

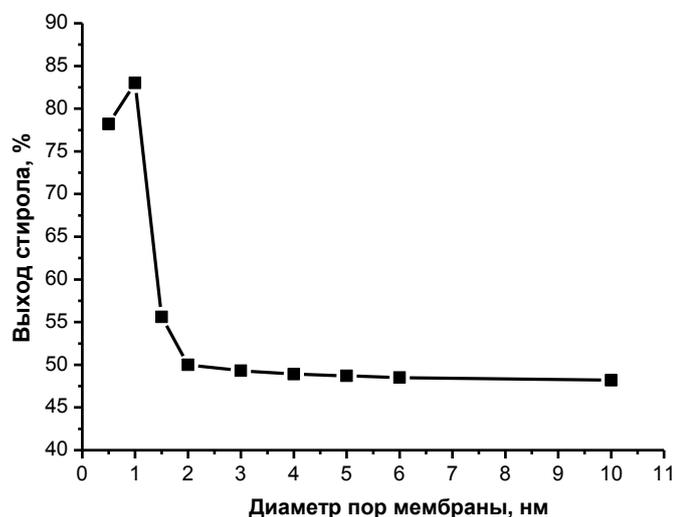


Рис. 4.11. Выход стирола в зависимости от диаметра пор мембраны.

Как видно из рисунка, максимальное значение выхода стирола 83% достигается при $d_p = 1$ нм. При увеличении диаметра пор от 1 до 2 нм наблюдается снижение выхода стирола с 83 до 50%. При значениях диаметра $d_p > 2$ нм все компоненты проникают из внутренней части реактора через пористую мембрану во внешнюю часть мембранного реактора. В этом случае выход стирола существенно не меняется.

Таким образом, в результате теоретического анализа, можно сделать заключение о том, что оптимальный диаметр пор мембраны для получения максимального выхода стирола в мембранном реакторе составляет 1 нм.

Влияние толщины селективного микропористого слоя мембраны

Толщина мембраны является еще одним параметром, играющим ключевую роль при реализации процесса дегидрирования в мембранном реакторе. Для того чтобы изучить данное влияние, мы варьировали толщину в диапазоне от 2 до 15 микрон при фиксированном значении диаметра пор мембраны 1 нм, согласно вышеприведенным результатам. Из рис. 4.12 видно, что все показатели процесса (конверсия этилбензола, селективность по стиролу и выход стирола) имеют тенденцию к снижению при увеличении толщины мембраны.

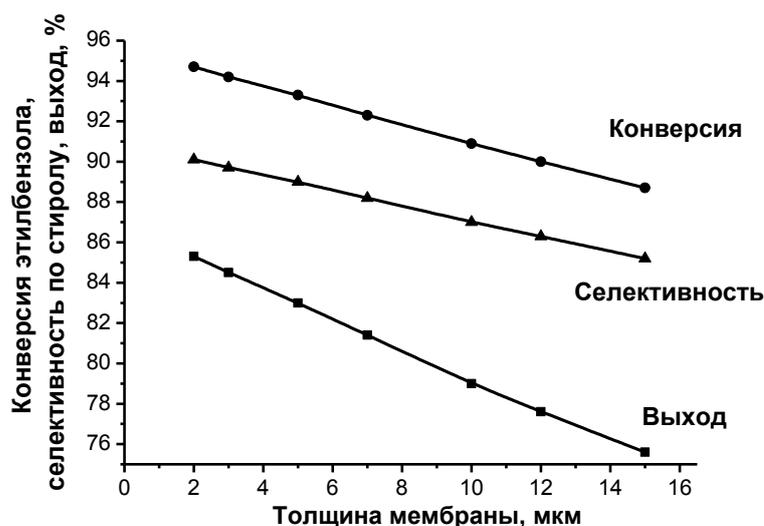


Рис. 4.12. Конверсия этилбензола (X), селективность по стиролу (S) и выход стирола (Y) в зависимости от толщины мембраны.

Так, увеличение толщины мембраны с 2 до 15 мкм приводит к снижению выхода стирола на 9.8% (с 85.3 до 75.5 %). Увеличение толщины мембраны, и как следствие, увеличение длины диффузионного пути компонентов, в том числе и водорода, негативным образом сказывается на степени превращения этилбензола и селективности по стиролу. Падение селективности вызвано образованием побочных продуктов по реакциям {2}-{6}. Уменьшение толщины селективного слоя микропористой мембраны позволяет более эффективно удалять водород из реакционной зоны, что приводит к улучшению характеристик процесса. С другой стороны, чрезмерное уменьшение толщины селективного слоя мембраны негативно сказывается на его прочностных характеристиках. В связи с этим, при дальнейших расчетах использовали значение толщины слоя 5 мкм.

Выполненные расчеты позволяют сделать вывод о существенном влиянии параметров пористой мембраны на выходные характеристики дегидрирования этилбензола.

4.4. Сопоставление плотной и пористой мембран

Поскольку нами были получены высокие значения конверсии этилбензола и селективности по стиролу при реализации процесса в мембранном реакторе с плотной мембраной и окислением отводимого водорода, то представляется весьма интересным провести сравнение и определить область параметров, в которой удастся реализовать дегидрирование этилбензола в реакторе с пористой мембраной максимально эффективно. Для этого было проведено сопоставление конверсии этилбензола и селективности по стиролу для плотной и пористой мембраны. Условия, при которых проводились расчеты как по плотной, так и по пористой мембране приведены в табл. 4.2, 4.3. Расчеты проводились при оптимальном значении температуры наружной стенки реактора $T^W = 600^\circ\text{C}$ и при значениях толщины селективного слоя пористой мембраны $\delta_m = 5$ мкм и диаметра пор $d_p \leq 2$ нм. Значения расходов газовых смесей, входных температур и концентраций приведены в таблицах 4.2, 4.3.

Как видно из рис. 4.13, при использовании пористой мембраны с диаметром пор $d_p = 2$ нм возможно достичь значения конверсии этилбензола на выходе из реактора $X = 78\%$.

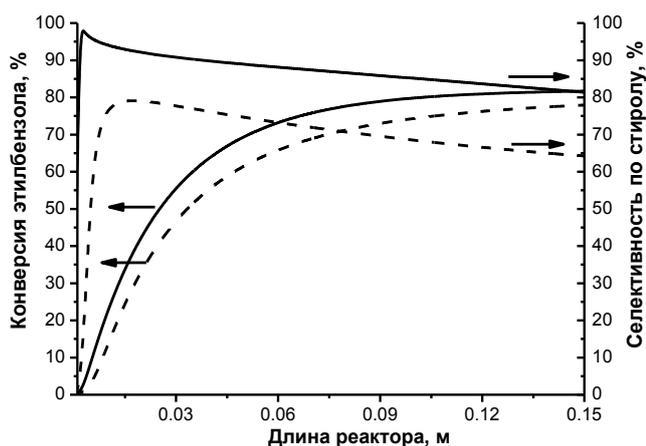


Рис. 4.13. Конверсия этилбензола и селективность по стиролу по длине реактора: сплошная линия – мембранный реактор с плотной мембраной без окисления водорода, пунктирная – мембранный реактор с пористой мембраной ($d_p=2$ нм).

В мембранном реакторе с плотной мембраной без окисления отводимого водорода значение конверсии немного выше: $X = 82\%$.

Однако селективность по стиролу при использовании микропористой мембраны с указанным диаметром пор значительно ниже: $S = 64\%$. Для сравнения, в реакторе с плотной мембраной селективность на выходе из реактора составляет $S = 81\%$.

В случае микропористой мембраны с оптимальным диаметром пор $d_p = 1$ нм (рис. 4.14) конверсия этилбензола на выходе из реактора составляет $X = 93.3\%$, а селективность по стиролу $S = 89\%$ [158]. В реакторе с плотной мембраной с окислением отводимого через мембрану водорода, эти показатели находились на уровне 97.5% и 91% соответственно.

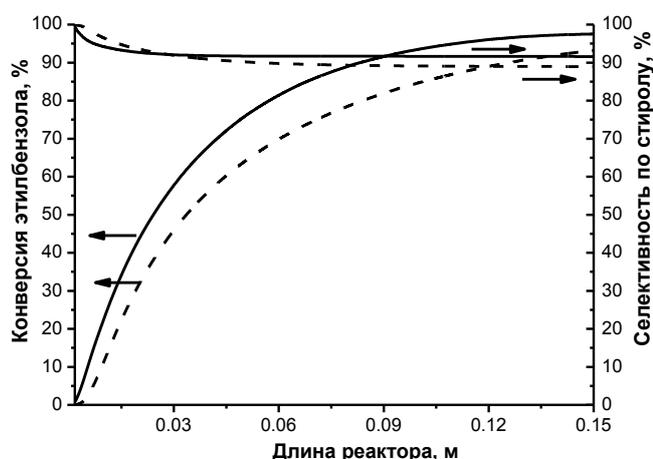


Рис. 4.14. Конверсия этилбензола и селективность по стиролу по длине реактора: сплошная линия – мембранный реактор с плотной мембраной с окислением водорода, пунктирная – мембранный реактор с пористой мембраной ($d_p = 1$ нм).

Таким образом, с помощью проведенных численных расчетов можно подобрать параметры пористой мембраны (толщина – 5 мкм; диаметр пор – 1 нм), которые позволяют получить высокие значения конверсии пропана и селективности по пропилену. Причем в этом случае данные показатели максимально близки к значениям, полученным в мембранном реакторе с плотной мембраной и с окислением отводимого водорода.

Выводы по главе 4

1. При дегидрировании этилбензола в мембранном реакторе с плотной мембраной селективное удаление водорода из реакционного объема способствует увеличению конверсии до 81.7% при температуре наружной стенки реактора 600°C . Выход стирола составляет 66.5% . Увеличение скорости диффузии отводимого водорода в результате его окисления во внешней части реактора позволяет достичь максимальных значений степени превращения 97.5% и выхода стирола 89.3% .

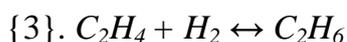
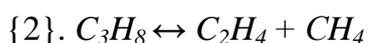
2. Термодинамическое сопряжение процесса дегидрирования этилбензола и окисления отводимого водорода позволяет существенно сместить равновесие в сторону образования стирола, в результате чего температура наружной стенки реактора может быть снижена на 100°C по сравнению с процессом без окисления водорода при сопоставимых значениях конверсии этилбензола.

3. 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. Достижимые при этом значения конверсии этилбензола 93.3% и селективности по стирулу 89% сопоставимы с показателями процесса в реакторе с плотной мембраной при температуре наружной стенки реактора 600°C. Выход стирола составляет 83%.

ГЛАВА 5. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО МЕМБРАННОГО РЕАКТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

Для расчета промышленного мембранного реактора использовалась разработанная нами математическая модель (1) - (24). Определение основных технологических параметров процесса и конструктивных характеристик реактора, обеспечивающих максимальную конверсию исходного реагента, селективность по целевому продукту при минимальной температуре газовых потоков, было проведено для процесса дегидрирования пропана. Расчет проводился для одного трубчатого элемента мембранного реактора.

Реакции имеют вид:



Уравнения скоростей реакций и кинетические константы для процесса дегидрирования пропана приведены в табл.3.2.

Исследование процесса дегидрирования пропана включало следующие этапы:

- 1) определение пределов варьирования параметров;
- 2) оценка степени использования зерна катализатора;
- 3) формулирование критериев оптимизации;
- 4) исследование влияния параметров процесса при заданных критериях оптимизации;
- 5) критерии оптимизации и их связь с производительностью процесса дегидрирования пропана в мембранном реакторе;
- 6) определение конструктивных характеристик мембранного реактора мощностью 500 тонн пропилена в год.

5.1. Определение пределов варьирования параметров

По результатам математического моделирования процесса дегидрирования пропана в реакторе лабораторного масштаба, приведенным в главе 3, были определены: - оптимальный тип реактора, которым является мембранный реактор с окислением отводимого через мембрану водорода во внешней части реактора. Причем, в рассмотренном диапазоне параметров наилучшие показатели были получены при использовании плотной мембраны;

- оптимальное время контакта не менее 19.5 сек;
- оптимальное соотношение расходов во внутренней и внешней частях реактора, основным условием которого является то, что расход во внутренней части реактора должен быть меньше или равен расходу во внешней части реактора. Причем количества кислорода во внешней части реактора должно быть достаточно для окисления отводимого водорода;
- оптимальный диапазон температур наружной стенки реактора 500-550°C, в котором достигается максимальный выход пропилена;
- оптимальная концентрация алкана, подаваемого во внутреннюю часть реактора, которая для пропана составила 10 об.%.

Так как в промышленном реакторе трубчатые элементы находятся в едином объеме реактора, то нагревать стенки трубчатых элементов нецелесообразно. Гораздо эффективнее представляется вариант использования тепла реакции окисления водорода в межтрубном пространстве. Поэтому будут определены оптимальные температуры потоков.

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 во внешней части реактора;
- время контакта – в интервале 20-60 сек;
- температура потоков – не выше 550°C;
- отношение расхода реакционной смеси во внешней части реактора к расходу во внутренней части – не менее 1.25;
- концентрация кислорода во внешней части реактора – не менее 5 об.%;
- концентрация пропана во внутренней части реактора – не более 10 об.%;

Кроме того, были приняты следующие ограничения, обусловленные технологическими требованиями к проведению процессов в промышленных реакторах трубчатого типа:

- отношение диаметра внутренней части реактора к диаметру зерна катализатора – не менее 5 [125];
- гидравлическое сопротивление слоя ΔP – не более 0.2 кгс/см²;

- диаметр зерна катализатора – не менее 0.5 см;
- так как в промышленности необходимо избегать тонких мембран, то толщина мембраны и подложки должна быть не менее 10 мкм (для мембраны) и 5 мм (для подложки);
- длина реактора – 3 м.
- значения порозности слоя катализатора во внутренней, внешней частях реактора и в подложке, насыпной плотности катализатора $\rho_k^{t,s}$ и давления $P_{in}^{t,s}$ задавались равными значениям, использованным при математическом моделировании процесса дегидрирования пропана в реакторе лабораторного масштаба.

Значения параметров модели, при которых были выполнены расчеты, с учетом введенных ограничений, приведены в табл. 5.1. При расчетах в качестве инерта использовался азот. При проведении процесса в мембранном реакторе температуры существенно ниже, чем температуры, при которых интенсифицируются процессы коксообразования. При необходимости для подавления реакции образования кокса в исходную смесь можно добавить пары воды.

Табл. 5.1. Параметры для расчета процесса дегидрирования пропана в мембранном реакторе.

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Длина реактора L, м	3	Толщина мембраны δ , м	1×10^{-5}
Входная концентрация $C_{C_3H_8, in}^t$, об.%	10	Толщина подложки δ_c , м	0.5×10^{-2}
Входная концентрация $C_{N_2, in}^t$, об.%	90	Давление P_{in}^t , атм	1.5
Входная концентрация $C_{O_2, in}^s$, об.%	5	Давление P_{in}^s , атм	1.0
Входная концентрация $C_{N_2, in}^s$, об.%	95	Порозность $\varepsilon^{t,s}$	0.5
Диаметр катализатора $d_k^{t,s}$, м	0.5×10^{-2}	Порозность, ε^c	0.28
Насыпная плотность кат. $\rho_k^{t,s}$, г/м ³	1×10^6		

Для расчета перепада давления на единице длины реактора использовалось уравнение Эргуна [125]:

$$\frac{dp}{dl} = \frac{150\mu u(1-\varepsilon)^2}{d^2\varepsilon^3} + \frac{1.75\rho u^2(1-\varepsilon)}{d\varepsilon^3};$$

$$l = 0: p = p_{in},$$

где u – линейная скорость, μ – вязкость среды, ε – пористость среды, ρ – плотность среды, d – характерный размер частиц. Изменение давления рассчитывалось в каждой

точке по длине реактора. Параметры, зависящие от давления, такие как вязкость, плотность смеси, эффективный коэффициент радиальной диффузии, пересчитывались в каждой точке реактора.

5.2. Оценка степени использования зерна катализатора

В промышленном мембранном реакторе, также как и в трубчатых реакторах, необходимо использовать крупные зерна катализатора для того, чтобы избежать роста гидравлического сопротивления слоя. При этом может оказаться, что будет работать не весь объем частицы катализатора, а только его приповерхностная часть. Поэтому предварительно был проведен расчет степени использования зерна заданного размера (табл.5.1).

Для определения степени использования было проведено моделирование процесса в отдельном зерне катализатора по изотермической модели, с использованием пакета программ “GRAIN” [159].

$$\frac{\partial X^k}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial X^k}{\partial r} \right) + \sum_{j=1}^{N_R} \frac{v_{kj}}{\rho} W_j(X, T)$$

$$r=0: r^2 D \frac{\partial X^k}{\partial r} = 0$$

$$r = R_g : X^k(r, t) = \text{const} = X_{in}$$

Причем в разных частях реактора степень использования может быть различной в зависимости от условий внутри реактора.

Была рассчитана степень использования как по исходному реагенту – пропану, так и по реакциям {1} – {3}. Оценка степени использования по пропану проводилась по всем реакциям, протекающим с участием пропана {1} – {2}:

$$\eta_i = \frac{3 \int_0^{z_c} R_i z_c^2 dz_c}{z_c^3 R_i^s}, \quad R_i = -w_1 - w_2.$$

Степень использования рассчитывали на различных участках длины реактора. На начальном участке в качестве концентраций на поверхности катализатора задавались входные концентрации веществ. В середине реактора и в последней точке по длине в качестве концентраций на поверхности катализатора задавались текущие концентрации, рассчитанные для мембранного реактора при значениях параметров, приведенных в табл. 5.1 для $G^t = 4$ л/мин, $G^s = 5$ л/мин, $T_{in}^{ts} = 100^\circ\text{C}$, $T_{in}^w = 500^\circ\text{C}$, $d^t = 4$ см, где d^t – диаметр внутренней части реактора с учетом толщины керамической подложки.

Значения степени использования зерна катализатора по пропану приведены в таблице 5.2. Также в таблице приведены результаты оценки степени использования по каждой из реакций:

$$\eta_j = (1/(z_c w_j^s)) \int_0^{z_c} w_j dz_c .$$

Таблица.5.2. Значения степени использования по пропану и по каждой из реакций.

Реакция	0	L/2	L
{1}+{2}	93.98%	89.28%	89%
{1}	94%	88.7%	88.4%
{2}	99.8%	99.8%	99.8%
{3}	-	100%	100%

В дополнение к таблице 5.2 на рис. 5.1 приведены профили концентраций веществ по радиусу зерна катализатора на различных участках длины реактора.

На начальном участке длины реактора градиент концентрации пропана, пропилена и водорода от поверхности к центру зерна катализатора составляет примерно 1%. В результате превращения пропана его концентрация снижается, а концентрации образующихся пропилена и водорода увеличиваются. Концентрационные профили водорода и пропилена совпадают, т.к. эти продукты образуются по стехиометрии в равных количествах, а на начальном участке реактора водород еще не успевает отводиться через мембрану.

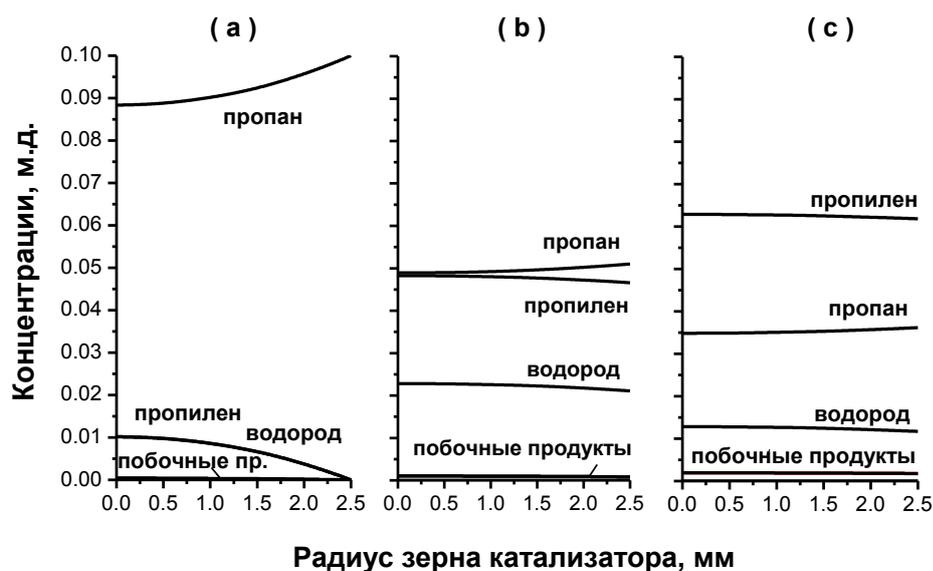


Рис. 5.1. Концентрации по радиусу зерна катализатора. (а) – на входном участке реактора; (б) – в центре мембранного реактора; (с) – на выходном участке реактора.

Если на поверхности зерна катализатора нет вклада обратимости реакции {1}, то в центре зерна скорость образования пропилена снижается из-за влияния обратной реакции, что приводит к снижению степени использования зерна катализатора.

В середине реактора (рис. 5.1.b) концентрация пропана значительно ниже. Градиент концентрации по зерну катализатора для всех компонентов реакционной смеси снижается и составляет примерно 0.5%. Концентрация водорода существенно ниже, чем пропилен, что связано с удалением водорода из реакционного объема через мембрану. Несмотря на то, что градиент концентраций веществ здесь ниже, степень использования снижается из-за того, что в большей степени сказывается влияние обратимости 1-ой реакции.

На выходном участке реактора (рис. 5.1.c) можно наблюдать, что конверсия пропана, и, соответственно, концентрация пропилена - максимальны. Концентрация водорода почти в 6 раз ниже концентрации пропилена. Градиенты концентрации по зерну практически отсутствуют, что может быть объяснено нахождением системы в квазиравновесном состоянии. Однако степень использования еще немного снижается по сравнению с предыдущим вариантом из-за снижения наблюдаемой скорости реакции. Для обратимой реакции {1} скорость обратной реакции становится более значимой из-за высокой концентрации пропилена и низкой концентрации пропана.

Из вышесказанного можно заключить, что на гранулах катализатора заданного размера не наблюдается существенного внутридиффузионного торможения, что обусловлено невысокой скоростью реакции дегидрирования пропана.

Таким образом, в дальнейших расчетах для процесса дегидрирования пропана в мембранном реакторе принимаем степень использования 90% по реакции {1} и 100% по реакциям {2} и {3}.

5.3. Формулирование критериев оптимизации

В процессе дегидрирования пропана в мембранном реакторе с окислением отводимого водорода в качестве одного из показателей эффективности процесса нами принята величина максимального выхода пропилена. В качестве еще одного показателя эффективности процесса принята минимальная температура реакционной смеси на входе в реактор $T_{in}^{t,s}$, обеспечивающая достаточно высокую конверсию пропана, селективность по пропилену и, как следствие, выход пропилена.

5.4. Исследование влияния параметров процесса при заданных критериях оптимизации

С целью определения оптимальных характеристик реактора и условий процесса проведено исследование влияния следующих параметров:

- 1) внутреннего диаметра трубчатого элемента реактора (с пропорциональным увеличением внешнего диаметра);
- 2) температуры входа $T_{in}^{t,s}$;
- 3) давления во внутренней части реактора;
- 4) времени контакта τ_k^t при фиксированной длине реактора.

Влияние внутреннего диаметра трубчатого элемента реактора и температуры входа

При проведении расчетов расход газовой смеси, подаваемой во внутреннюю часть мембранного реактора, задавали таким образом, чтобы с увеличением диаметра реактора сохранялась линейная скорость реакционного потока. Для трубки минимального диаметра ($d^t = 4$ см) при значении $\tau_k^t = 30.7$ сек, удовлетворяющем принятым ограничениям, расход во внутренней части реактора составил $G^t = 4$ л/мин, во внешней – $G^s = 5.3$ л/мин. Дальнейшее уменьшение диаметра внутренней трубки d^t недопустимо, так как будет нарушено ограничение на отношение диаметра реактора к диаметру зерна катализатора, введенное в п. 5.1.

Рассмотрим сначала влияние температуры входа при минимальном диаметре трубчатого элемента. В результате проведенных численных расчетов было показано, что при $T^t = T^s = 450^\circ\text{C}$ достигается низкое значение конверсии 52%. При увеличении входных температур газовых потоков до 500°C возможно получить более высокое значение конверсии, однако в этом случае максимальные значения температур во внутренней части реактора превышают 550°C , что нежелательно с точки зрения коксообразования на поверхности катализатора.

Таблица 5.3. Влияние входной температуры газовых потоков на показатели процесса дегидрирования пропана.

$T_{in}^t, ^\circ\text{C}$	$T_{in}^s, ^\circ\text{C}$	X, %	S, %	Y, %	$T_{max}^t, ^\circ\text{C}$	$T_{max}^s, ^\circ\text{C}$
450	450	52	98	51	489	497
500	500	84	96	81	567	578
500	450	68	97	66	527	536
500	470	75	97	73	546	557

Снижение температуры потока во внешней части реактора до 470°C позволяет избежать перегрева реакционной смеси во внутренней части реактора и получить конверсию пропана 75%. Для дальнейших расчетов были выбраны следующие значения входных температур: $T^t = 500^\circ\text{C}$; $T^s = 470^\circ\text{C}$.

На рис. 5.2 и 5.3 представлены профили конверсии пропана по длине реактора в зависимости от диаметра внутренней трубки мембранного реактора с учетом толщины керамической подложки d^t (рис. 5.2), а также значения конверсии пропана на выходе из реактора (рис. 5.3).

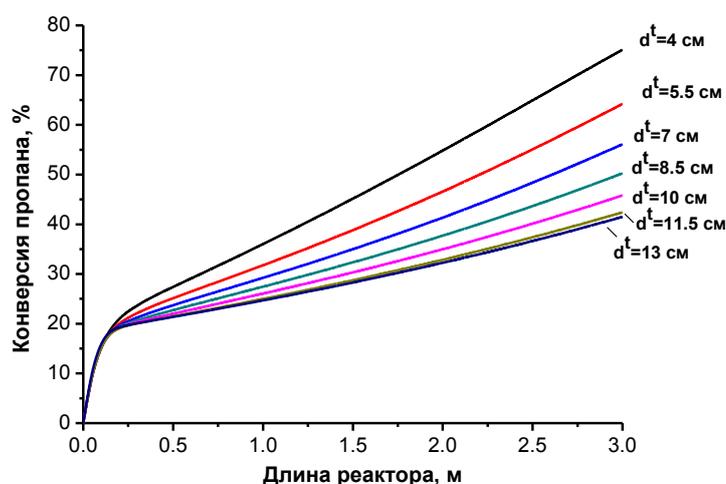


Рис. 5.2. Конверсия пропана по длине реактора в зависимости от диаметра внутренней трубки мембранного реактора d^t .

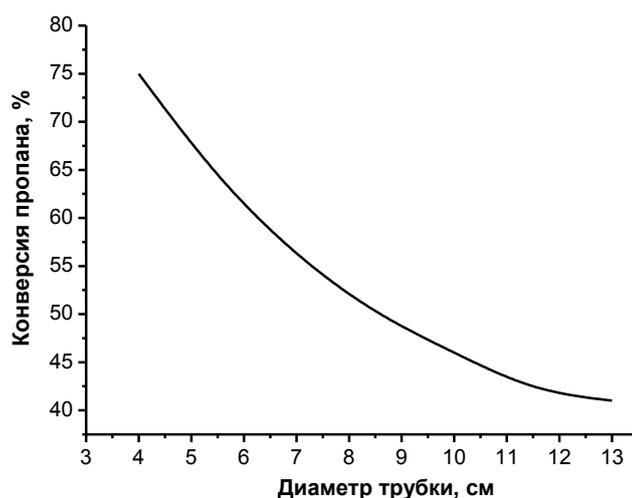


Рис. 5.3. Зависимость конверсии пропана на выходе из реактора от диаметра внутренней трубки мембранного реактора d^t .

С увеличением диаметра внутренней трубки d^t мембранного реактора с 4 до 13 см наблюдается снижение конверсии пропана с 75 до 41 %.

Эффективность проведения процесса в мембранном реакторе зависит от таких параметров, как удельная поверхность мембраны и температура реакционной смеси в реакторе. Удельная поверхность мембраны – поверхность, через которую реализуется отвод водорода из реакционной зоны – отношение площади поверхности мембраны к объему внутренней трубки, с учетом подложки: $S_m = A_m/V$. Для объяснения того, в какой степени влияет каждый из этих параметров на конверсию пропана в мембранном реакторе, проанализируем следующую серию графиков. На рис. 5.4 показана зависимость концентрации водорода (значения во внутренней трубке) от диаметра внутренней трубки реактора.

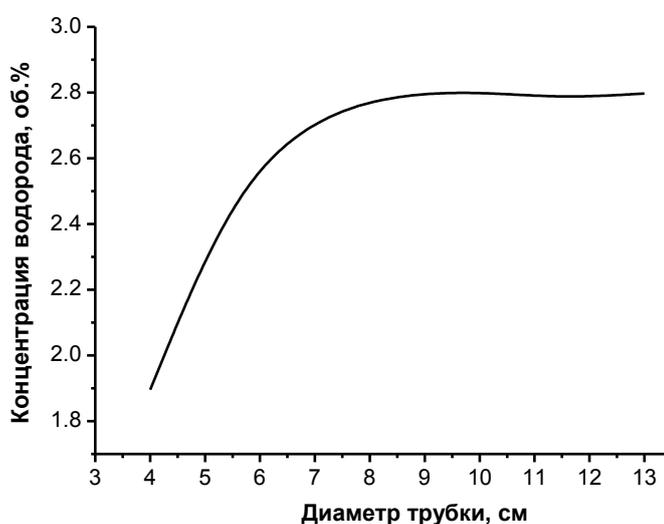


Рис. 5.4. Зависимость концентрации водорода на выходе из реактора по оси реактора от диаметра внутренней трубки мембранного реактора d^t .

Концентрация водорода увеличивается с увеличением диаметра внутренней трубки мембранного реактора, что говорит о снижении эффективности отвода водорода через мембрану. Как было отмечено выше, на эффективность отвода влияет удельная поверхность мембраны и температура внутри реактора. Действительно, из рис. 5.5 видно, что для небольших значений диаметра реактора температура внутри реактора, несмотря на снижение на начальном участке длины реактора, обусловленное эндотермичностью процесса дегидрирования, увеличивается и превышает температуру входа. Связано это с хорошим прогревом реакционной смеси в трубках небольшого диаметра за счет тепла, выделяемого в результате реакции окисления водорода в межтрубном пространстве.

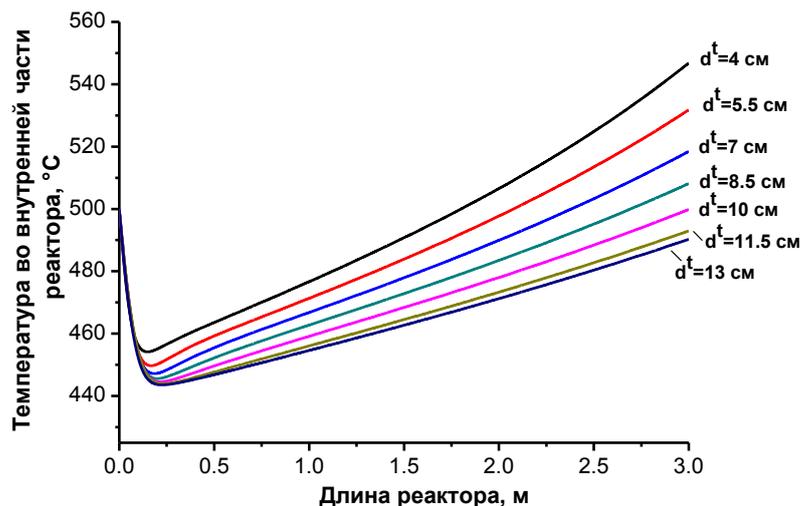


Рис. 5.5. Температура по длине реактора в зависимости от значений диаметра внутренней трубки реактора.

Температурные профили во внешней части реактора (в межтрубном пространстве) представлены на рис.5.6. Температура в реакторе минимального диаметра только за счет тепловыделения в результате реакции окисления водорода увеличивается на 87°C по сравнению с входной температурой.

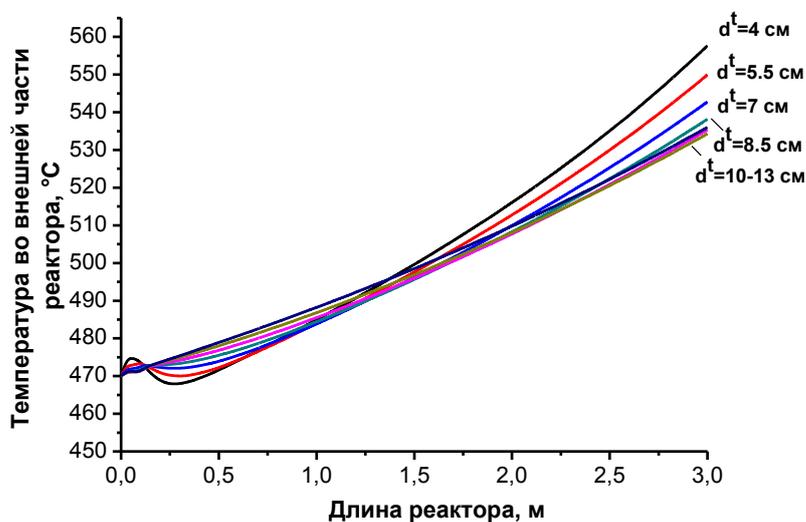


Рис. 5.6. Температура по длине реактора в зависимости от значений диаметра внутренней трубки реактора.

Температура на выходе из внутренней части реактора с увеличением диаметра реактора снижается (рис. 5.7).

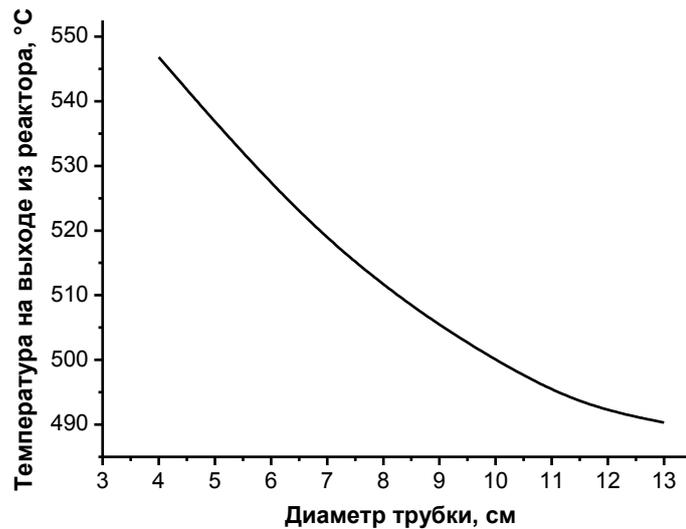


Рис. 5.7. Температура на выходе из реактора в зависимости от значений диаметра внутренней трубки реактора.

При увеличении диаметра внутренней трубки мембранного реактора, что соответствует меньшим значениям удельной поверхности мембраны, снижается эффективность отвода водорода из реакционной зоны (рис. 5.4), и, как следствие, снижается конверсия пропана в мембранном реакторе (рис 5.8). В этом случае также снижается и эффективность теплообмена.

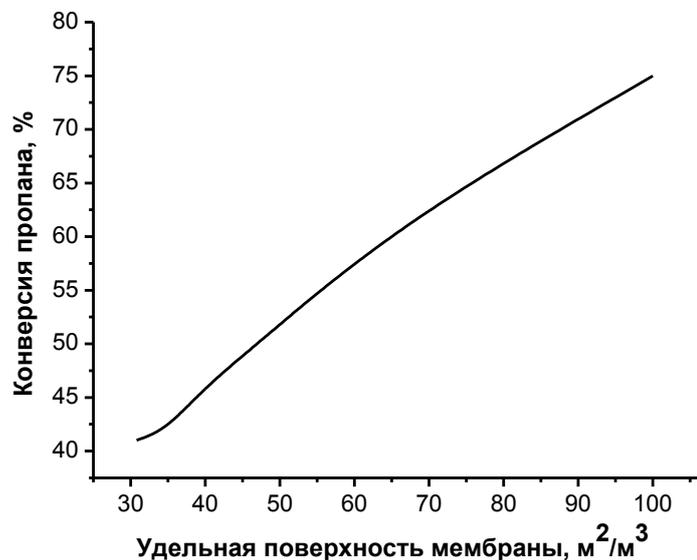


Рис. 5.8. Зависимость конверсии пропана от удельной поверхности мембраны.

Таким образом, в результате проведенного анализа можно сделать вывод, что водород удаляется через мембрану наиболее эффективно при минимальном значении диаметра трубки (в интервале принятых ограничений) 4 см.

Выход пропилена в зависимости от диаметра приведен на рис. 5.9. Из рисунка видно, что с увеличением диаметра выход пропилена снижается. При значении диаметра внутренней трубки реактора 4 см значение выхода пропилена, полученное в мембранном реакторе при входной температуре реакционной смеси во внутренней части реактора 500°C, составляет 73%.

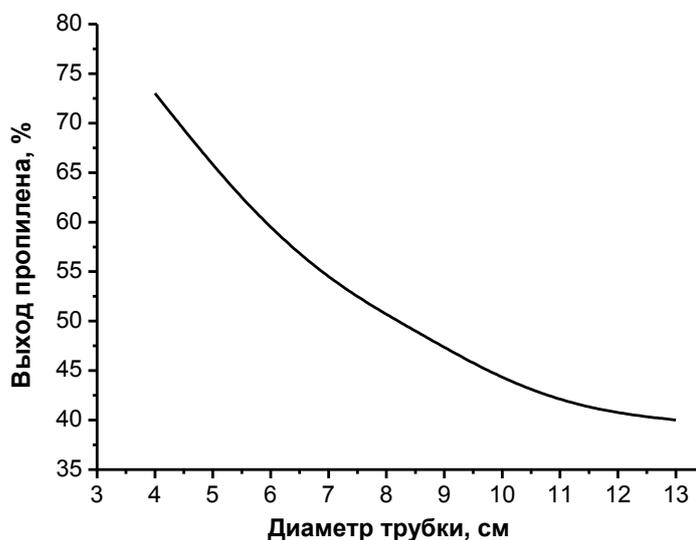


Рис. 5.9. Выход пропилена на конечном участке длины реактора при различных значениях диаметра внутренней трубки мембранного реактора d^t .

С точки зрения энергетической эффективности вариант проведения процесса с окислением водорода намного выгодней. На рис 5.10 представлены температурные профили для четырех вариантов проведения процесса дегидрирования. Температура в трубчатом реакторе (без отвода водорода) снижается за счет эндотермичности процесса дегидрирования (кривая 1). В мембранном реакторе (кривая 2) равновесие реакции дегидрирования сдвигается за счет удаления водорода из реакционного объема, в результате чего температура во внутренней части реактора снижается более интенсивно. Математическое моделирование позволяет оценить вклад теплового эффекта реакции окисления. Так, при наличии во внешней части реакции окисления водорода, но без учета теплового эффекта, скорость диффузии водорода через мембрану дополнительно увеличивается по сравнению с предыдущим случаем. Как следствие, за счет большего сдвига равновесия реакции дегидрирования температура во внутренней части реактора дополнительно снижается (кривая 3). При учете экзотермического эффекта реакции окисления во внешней части реактора (кривая 4) видно, что температура во внутренней части стремительно повышается, достигая на выходе 546 °С.

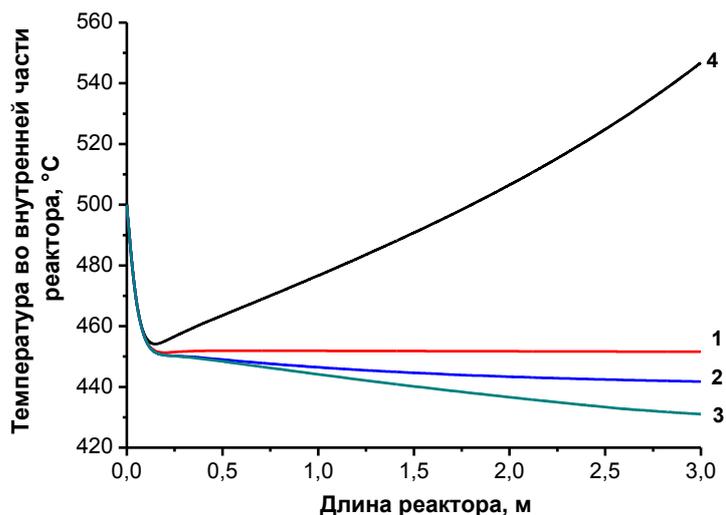


Рис. 5.10. Температурные профили по длине реактора (внутренняя часть): 1 – трубчатый реактор, 2 – мембранный реактор, 3 – мембранный реактор с окислением водорода без учета теплового эффекта реакции окисления, 4 – мембранный реактор с окислением водорода.

Учитывая все вышеизложенное, можно сделать вывод о том, что проведение процесса в мембранном реакторе с минимальным значением диаметра внутренней трубки реактора 4 см при температуре реакционной смеси 500°C является наиболее эффективным вариантом реализации процесса дегидрирования в мембранном реакторе, причем как с точки зрения достижения максимальных значений конверсии пропана и селективности по пропилену, а, следовательно, и выхода пропилена, так и с точки зрения энергетической эффективности.

Влияние давления во внутренней части реактора

В проведенных расчетах мы использовали давление во внутренней части реактора 1.5 атм. Как правило, в промышленности используются более высокие давления, поэтому необходимо проанализировать данный параметр с точки зрения показателей процесса дегидрирования пропана.

Так как реакция дегидрирования идет с увеличением числа молей, то по принципу Ле-Шателье увеличение давления должно привести к снижению степени превращения пропана. В нашем случае увеличение давления во внутренней части реактора могло бы увеличить скорость диффузии через мембрану, однако процесс сильно лимитирован константой проницаемости мембраны по водороду. В результате этого наблюдается обратная картина - увеличение давления приводит к снижению конверсии пропана (табл. 5.4), т.е. при повышенном давлении эффект смещения равновесия реакции минимален.

Таблица 5.4. Влияние давления во внутренней части реактора на конверсию пропана.

P, атм	X, %
1.5	75
2	74
3	71
4	69
5	67
10	64

Как уже было сказано выше, при входной температуре 500°C максимально эффективно водород отводится из мембранного реактора, внутренний диаметр которого составляет 4 см. Значения конверсии пропана и селективности по пропилену, полученные в мембранном реакторе с окислением отводимого водорода, приведены в табл. 5.5. В таблице также представлены показатели для процессов дегидрирования пропана, реализованных в промышленном масштабе и описанных в Главе 1.

Таблица 5.5. Сравнение показателей в мембранном реакторе с показателями, полученными в промышленности.

Тип реактора	X, %	S, %	Y, %	T, °C
<i>Адиабатический с неподвижным слоем катализатора (Catofin)</i>	48	87	42	525
	65	82	53	677
<i>Адиабатический с движущимся слоем катализатора (Oleflex)</i>	25	91	23	525
	40	89	35	705
<i>Мембранный</i>	75	97	73	$T_{in}^t = 500^\circ\text{C}$ $T_{in}^s = 470^\circ\text{C}$

Из таблицы видно, что в мембранном реакторе с окислением отводимого водорода возможно получить конверсию пропана 75% уже при входной температуре 500°C и при $T_{in}^s = 470^\circ\text{C}$, что положительно выделяет этот процесс среди существующих промышленных процессов получения пропилена. Также в мембранном реакторе достигается максимальная селективность по пропилену 97%, что превышает значения селективности по пропилену в существующих процессах дегидрирования пропана. Выход пропилена при этом составляет 73%.

Известно [90], что затраты на включение мембранного реактора в технологическую схему не превышают 20% от общих затрат на проведение процесса дегидрирования пропана традиционным способом. В то же время, выход пропилена в мембранном реакторе в 1.7-3.2 раз выше, чем при дегидрировании традиционным способом при температуре 525°C. Следует также отметить, что температура при традиционном

способе проведения процесса на 25°C выше, чем в случае мембранного реактора. Даже повышение температуры процесса до 677-705°C в традиционных технологиях, что на 177-205°C выше, чем температура в мембранном реакторе, не позволяет получить более высокие выходы пропилена. Выход пропилена в мембранном реакторе превышает значения выхода пропилена в традиционных технологиях в 1.4-2.1 раз.

Таким образом, дегидрирование пропана в мембранном реакторе является хорошей альтернативой существующим промышленным процессам, как с точки зрения достижения максимальных значений конверсии углеводорода, так и с точки зрения селективности и выхода целевого продукта. Более того, реализация процесса дегидрирования в мембранном реакторе с окислением отводимого водорода позволяет значительно повысить энергоэффективность.

Использование воздуха во внешнем пространстве реактора

Было показано, что увеличение концентрации кислорода во внешней части реактора до 21% не приводит к существенным изменениям показателей процесса дегидрирования пропана. Так, при содержании кислорода 5 об.% в газовой смеси, подаваемой во внешнюю часть реактора, были получены следующие значения: конверсия 75%, селективность 97%, выход 73%. При использовании воздуха значения показателей процесса не отличаются от представленных. Это указывает на то, что концентрации кислорода 5 об.% достаточно для окисления всего прошедшего через мембрану водорода. Однако, использование воздуха предпочтительнее с точки зрения технологического оформления данного процесса в промышленности.

Влияние времени контакта на показатели процесса дегидрирования пропана

На показатели процесса в мембранном реакторе существенное влияние оказывает такой параметр, как время контакта реакционной смеси во внутренней части реактора. Далее будут приведены результаты исследования этого влияния.

Как известно, в случае трубчатого реактора при увеличении времени контакта наблюдается незначительное увеличение конверсии, сопровождающееся существенным падением селективности по пропилену, в связи с чем проблема подбора оптимального времени контакта стоит достаточно остро.

Проведенные численные расчеты показали, что в случае мембранного реактора с минимальным диаметром увеличение времени контакта в 4 раза от 15 до 60 сек позволяет повысить конверсию пропана практически в 2 раза (с 46 до 88 %), а

наблюдаемое падение селективности не превышает 3% (с 98 до 95 %) при входной температуре во внутренней части реактора 500°C. Выход при $\tau_k^t = 60$ сек составил 83%.

Таким образом, на основе математического моделирования процесса дегидрирования пропана в мембранном реакторе промышленного масштаба, оптимизированного по критериям максимального выхода пропилена и максимальной энергоэффективности, были получены следующие технологические параметры, при которых максимальное значение выхода пропилена составляет 83% при конверсии пропана 88% и селективности по пропилену 95%:

- внутренний диаметр мембранного реактора 4 см;
- температура реакционной смеси на входе во внутренней части реактора 500°C;
- температура реакционной смеси на входе во внешней части реактора 470°C;
- время контакта при длине реактора 3 м - 60 сек.

5.5. Критерии оптимизации и их связь с производительностью процесса дегидрирования пропана в мембранном реакторе

В разделе 5.4 были определены оптимальные параметры процесса дегидрирования пропана по критериям максимального выхода и минимальной температуры потоков. Максимальный выход пропилена реализуется при относительно больших временах контакта во внутренней части реактора $\tau_k^t = 60$ сек, что при заданной длине реактора $L = 3$ м соответствует низкому расходу газовой смеси $G^t = 2$ л/мин. С точки зрения производительности процесса этот вариант может оказаться не оптимальным.

Производительность по пропилену была рассчитана по следующей формуле [160]:

$$P_{\text{прод}} = G \times C_{\text{прод}} \times M_{\text{прод}} / V_{\text{кат}} \text{ (кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}\text{)},$$

где G – расход газовой смеси ($\text{м}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$), $M_{\text{прод}}$ – молярный вес пропилена ($\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$), C – концентрация пропилена ($\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$), $V_{\text{кат}}$ – объем катализатора (м^3).

На рис. 5.14 приведена зависимость выхода пропилена и производительности реактора по пропилену от времени контакта во внутренней части реактора при значении входной температуры во внутренней части реактора 500°C.

Видно, что увеличение времени контакта приводит к увеличению выхода пропилена. Так, при времени контакта 22 сек выход пропилена составляет 58%, а производительность равна 9 $\text{кг}/\text{м}^3 \cdot \text{час}$. Увеличение времени контакта приводит к снижению производительности по пропилену.

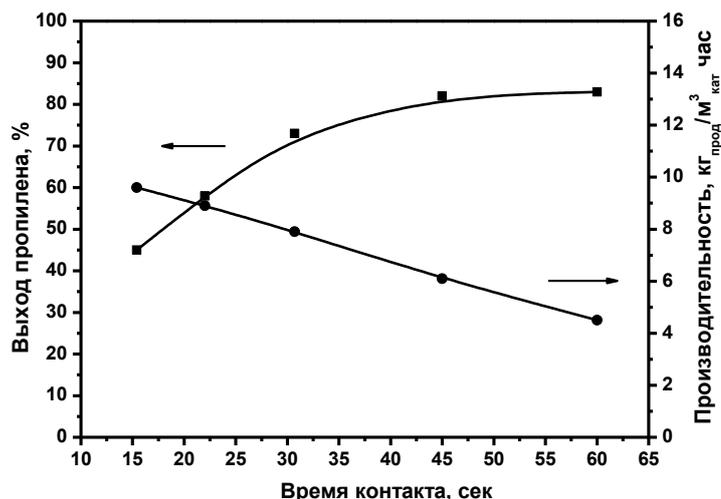


Рис. 5.14. Зависимость производительности и выхода пропилена от времени контакта.

Таким образом, для получения максимального выхода продукта (не менее 58%) и максимальной производительности по пропилену (не менее 9 кг/м³ час) при условии максимальной энергоэффективности процесса получены оптимальные диапазоны значений технологических параметров:

- внутренний диаметр мембранного реактора 4 см;
- температура входа во внутренней части реактора 500°C;
- температура входа во внешней части реактора 470°C;
- время контакта при длине реактора 3 м – 22 сек.

5.6. Определение конструктивных характеристик мембранного реактора мощностью 500 тонн пропилена в год

Конструктивные характеристики мембранного реактора для производства 500 тонн пропилена в год были определены при следующих технологических параметрах, удовлетворяющих принятым ограничениям:

- длина реактора 3 м;
- время контакта 22 сек;
- внутренний диаметр трубчатого элемента мембранного реактора 4 см;
- температура входа во внутренней части реактора 500°C;
- температура входа во внешней части реактора 470°C;
- концентрация пропана во внутренней части реактора 10 об.%;
- концентрация кислорода во внешней части реактора 5 об.% (возможно использование воздуха);

- диаметр зерна катализатора 0.5 см;
- расход во внутренней части реактора 5.6 л/мин;
- расход во внешней части реактора 7.9 л/мин;

Данные параметры позволяют получить выход пропилена не менее 58% и производительность по пропилену 9 кг/м³час при минимальной входной температуре потока 500°С, при которой обеспечивается максимальная энергоэффективность процесса.

При указанных выше параметрах перепад давления по длине во внутренней и внешней частях реактора составил соответственно: $\Delta P^t = 0.03$ кгс/см², $\Delta P^s = 0.013$ кгс/см², что удовлетворяет принятым ограничениям на величину перепада давления. Незначительный перепад давления можно объяснить невысокими скоростями потоков во внутренней и внешней частях реактора.

Исходя из полученной производительности единичного элемента мембранного реактора 9 кг/м³час, производительность в год составит:

$$9 \text{ кг/м}^3\text{час} \times 8000 \text{ час/год} = 72 \text{ т/м}^3\text{год}.$$

Для получения необходимой мощности в 500 тонн в год необходимый объем катализатора в мембранном реакторе равен:

$$V_{\text{p-ра}} = (500 \text{ т/год}) / (72 \text{ т/м}^3\text{год}) = 6,9 \text{ м}^3.$$

Объем одной трубки мембранного реактора, диаметр которой без учета толщины керамической подложки (объем катализатора в одной трубке) составляет 3×10^{-2} м, равен:

$$V_{\text{1тр}} = \pi (3 \times 10^{-2})^2 / 4 \times 3 = 0.00212 \text{ м}^3.$$

Для получения расчетной мощности по пропилену число трубок в мембранном реакторе составит:

$$N_{\text{тр}} = V_{\text{p-ра}} / V_{\text{1тр}} = 3254 \text{ трубки}.$$

Для сравнения, производительность в реакторе без отвода водорода (аналог трубчатого реактора) при аналогичных технологических параметрах составляет 2.4 кг/м³час. Для производства 500 тонн пропилена в год в трубчатом реакторе потребуется 12264 трубок, что в 3.8 раза больше, чем в мембранном реакторе. В таблице 5.6 приведено сравнение технологических показателей и конструктивных характеристик мембранного и трубчатого (т.е. без отвода водорода) реакторов.

Табл. 5.6. Сравнение технологических показателей и конструктивных характеристик мембранного и трубчатого реакторов.

Показатель	Мембранный реактор	Реактор без отвода водорода (аналог трубчатого реактора)
Производительность по пропилену 1 трубки, кг/м ³ час	9	2,4
Производительность 1 трубки по пропилену, т/м ³ год (из расчета 8000 час/год)	72	19,2
Объем катализатора в одной трубке, м ³	0.00212	0.00212
Объем катализатора в реакторе для получения 500 тонн пропилена в год, м ³	6.9	26
Количество трубок, шт.	3254	12264

По результатам исследования процесса дегидрирования пропана в мембранном реакторе и определения наилучших условий проведения процесса составлена итоговая таблица 5.7.

Табл. 5.7. Основные технологические и конструктивные параметры процесса дегидрирования пропана в мембранном реакторе мощностью 500 тонн пропилена в год.

№	Параметры, характеристики и показатели	Единица измерения	Значения
1	Исходная концентрация пропана во внутренней части реактора	об.%	10
2	Исходная концентрация кислорода во внешней части реактора	об.%	5
3	Температура во внутренней части реактора	°С	500
4	Температура во внешней части реактора	°С	470
5	Время контакта во внутренней части реактора	сек	22
6	Объем реакционной смеси во внутренней части реактора при н.у.	м ³ /час	588.7
7	Соотношения расходов во внешней и внутренней частях реактора	-	1.3
Характеристики реактора			
8	Внутренний диаметр трубки с учетом толщины керамической подложки	см	4
9	Длина трубки	м	3
10	Количество трубок	шт.	3254
11	Гидравлическое сопротивление слоя катализатора	кгс/см ²	0.03
12	Конверсия пропана	%	59
13	Селективность по пропилену	%	98
14	Выход пропилена	%	58
15	Производительность единицы объема катализатора	кг/м ³ час	9

Таким образом, при использовании разбавленной смеси с концентрацией пропана 10% использование мембранного реактора дает увеличение производительности процесса в 3.75 раза по сравнению с реактором без отвода водорода.

Выводы по главе 5

1. 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 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.

2. Показатели процесса дегидрирования пропана зависят от параметров трубчатого элемента мембранного реактора и условий проведения процесса. Увеличение диаметра трубчатого элемента мембранного реактора приводит к существенному снижению конверсии пропана за счет уменьшения удельной поверхности мембраны и снижения эффективности теплообмена. Увеличение давления во внутренней части реактора способствует снижению конверсии пропана, а скорость диффузии отводимого водорода через мембрану при этом остается практически неизменной и лимитируется константой проницаемости плотной мембраны.

3. Выход пропилена 58% при производительности по пропилену $9 \text{ кг/м}^3\text{час}$ возможно получить при входной температуре газовой смеси 500°C и значении времени контакта 22 сек. Увеличение времени контакта приводит к увеличению выхода пропилена, производительность по пропилену при этом снижается.

4. 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение к вышесказанному можно отметить, что основным результатом диссертационной работы являются разработанные рекомендации по интенсификации процессов дегидрирования углеводородов при их реализации в каталитических мембранных реакторах с использованием мембран двух типов. К числу значимых результатов относятся также разработанная математическая модель и программное обеспечение, позволяющие проводить исследование эффективности применения мембранных реакторов в зависимости от типа мембран, а также от условий реализации процесса. Математическая модель, в отличие от известных ранее, учитывает наряду с подробным описанием процессов массопереноса в реакторе, подложке и мембране, процессы теплопереноса и изменение объема реакционной среды как за счет реакции дегидрирования, протекающей с увеличением числа молей, так и за счет отвода водорода через мембрану во внешнюю часть реактора.

В работе были исследованы процессы дегидрирования этана, пропана и этилбензола, в том числе термодинамически сопряженные с окислением водорода.

Часть работы посвящена теоретической оптимизации вышеуказанных процессов в реакторе с плотной металлической мембраной. Были определены параметры процесса, при которых достигаются максимальные значения конверсии углеводородов, а также селективности по целевым продуктам. Для плотной мембраны была проведена верификация математической модели, которая подтвердила точность математического описания процессов тепло- и массопереноса в мембранном реакторе. Было показано, что математическая модель адекватно описывает экспериментальные данные, полученные для процесса дегидрирования этана в мембранном реакторе, средняя относительная погрешность расчетных значений не превышает 13.5%.

Эксперименты, выполненные в каталитическом мембранном реакторе для процесса парциального окисления метана, подтвердили точность математического описания массопереноса через многослойную мембрану. Средняя относительная погрешность расчетных значений не превышает 15%.

Другая часть диссертационной работы посвящена теоретической оптимизации параметров мембраны на основе пористой керамики, таких как толщина селективного слоя и диаметр пор мембраны, позволяющих достичь максимальных показателей процесса дегидрирования (пропан, этилбензол).

В заключительной части работы было проведено исследование процесса сопряженного дегидрирования пропана в реакторе промышленного масштаба. Расчеты были проведены по математической модели, дополнительно учитывающей такие параметры, как давление в реакторе и степень использования зерна катализатора. Было показано, что реализация процесса дегидрирования в мембранном реакторе с окислением отводимого водорода более предпочтительна, чем в трубчатом реакторе как с точки зрения температуры проводимого процесса, так и с точки зрения таких показателей процесса, как выход и производительность по пропилену. Были определены оптимальные технологические параметры и конструктивные характеристики мембранного реактора с окислением отводимого водорода для процесса дегидрирования пропана промышленного уровня.

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.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Ведягину А.А., д.т.н. Носкову А.С., д.т.н. Загоруйко А.Н., к.т.н. Бобровой Л.Н., к.т.н. Кленову О.П., к.х.н. Мишакову И.В., д.х.н. Садыкову В.А., Мезенцевой Н.В. за помощь на разных этапах создания работы и совместное обсуждение результатов.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

A_m – площадь мембраны, m^2

A, B – константы

P – проницаемость

$\Pi_{\text{прод}}$ – производительность, $кг \cdot м^{-3} \cdot сек^{-1}$

$C_i^{t,s,c,m}$ – концентрация i -го компонента во внутренней и внешней частях реактора, в керамической подложке; в пористой мембране, $кмоль \cdot м^{-3}$

c_p – коэффициент теплоемкости, $кДж \cdot г^{-1} \cdot К^{-1}$

$D_{ei}^{t,s}$ – эффективный коэффициент радиальной диффузии i -го компонента в трубке, в керамической подложке, $м^2 \cdot с^{-1}$

D_{ij} – бинарный коэффициент молекулярной диффузии i -го компонента в j -м, $м^2 \cdot с^{-1}$

$D_m^{t,c}$ – коэффициент молекулярной диффузии, $м^2 \cdot с^{-1}$

D_{kn} – эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии, $м^2 \cdot с^{-1}$

d_r – диаметр реактора, $м$

d_e – эквивалентный диаметр порового канала, $м$

d_{e1}, d_{e2} – эквивалентный диаметр, $м$

d_p^c – диаметр пор керамической подложки, $нм$

d_p – диаметр пор мембраны, $нм$

d_k – диаметр катализатора, $м$

$G^{t,s}$ – расход газовой смеси, $мл \cdot мин^{-1}$

$-\Delta H_j$ – тепловой эффект j -й реакции, $кДж \cdot кмоль^{-1}$

k – константа скорости реакции, $моль \cdot г_{\text{кат}}^{-1} \cdot с^{-1} \cdot атм^{-1}$

K_{eq} – константа равновесия

l – длина реактора, $м$

M_i – молекулярная масса газа, $г \cdot моль^{-1}$

$N_{t,s}$ – число компонентов в смеси (внутренняя и внешняя части реактора)

N_R – число реакций во внутренней части трубки

P_w – периметр стенки, $м$

$P_i^{t,s,c,m}$ – парциальные давления во внутренней части и внешней части реактора, в керамической подложке, в пористой мембране, $атм.$

P_0 – давление при н.у., $атм$

P – давление, атм

Q_0 – константа проницаемости, моль·м·м⁻²·с⁻¹·атм^{-1/2}

Q_{H_2} – скорость проницаемости H₂ через мембрану, кмоль·с⁻¹

R_r – радиус реактора, м

$r_{1,2,3}$ – радиальная координата в слое катализатора, в керамической подложке, в пористой мембране, м

r^t – радиус внутренней трубки мембранного реактора ($r^t = r_1 + r_2$), м

$r_{\text{кап}}$ – радиус капилляра, м

R – универсальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹

S – селективность, %

$S_{\text{уд1}}, S_{\text{уд2}}$ – удельная поверхность, м⁻¹

$T^{t,s,c,m,w}$ – температура во внутренней и внешней части реактора, по керамической подложке и пористой мембране, наружной стенки реактора, К

T_0 – температура при н.у., К

u_i – средняя тепловая скорость молекулы, см·сек⁻¹

$u_i^{t,s}$ – аксиальная скорость во внутренней и внешней части трубки, м·сек⁻¹

w_j – скорость реакции, кмоль·кг_{кат}⁻¹·с⁻¹

$w^s = \eta^s R_{\text{Ox, H}_2}$ – скорость реакции окисления водорода, кмоль·кг_{кат}⁻¹·с⁻¹

X – степень превращения, %

y_i – мольная доля i -го компонента

Re_e – критерий Рейнольдса

Sc – критерий Шмидта (диффузионный критерий Прандтля)

Pr – критерий Прандтля

Nu – критерий Нуссельта

Греческие символы

α_w – коэффициент теплоотдачи у стенки, кДж·м⁻²·с⁻¹·К⁻¹

α_1 – коэффициент теплообмена между мембраной и зернистым слоем во внешней части реактора, кДж·м⁻²·с⁻¹·К⁻¹

α_2 – коэффициент теплообмена между наружной стенкой аппарата и зернистым слоем во внешней части реактора, кДж·м⁻²·с⁻¹·К⁻¹

δ – толщина плотной мембраны, м

$\delta_{c,m}$ – толщина керамической подложки и пористой мембраны, м

$\varepsilon^{t,s,c,m}$ – порозность слоя катализатора во внутренней и внешней части трубки, керамической подложки и пористой мембраны

γ_{ij} – стехиометрический коэффициент i -го компонента в j -й реакции

η^s – степень использования зерна катализатора в реакции окисления

λ_{ef}^t – эффективный коэффициент радиальной теплопроводности, $\text{Дж}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$

$\lambda^{c,m}$ – теплопроводность материала керамической подложки и пористой мембраны, $\text{Дж}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$

λ_g – теплопроводность газа, справочное значение, $\text{Дж}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$

μ – динамическая вязкость газовой смеси, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$

$\tau_{\text{конт}}$ – время контакта, с

v_e – эквивалентная скорость, $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$

$\rho_G^{t,s}$ – плотность газа, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$

$\rho_k^{t,s}$ – плотность катализатора во внутренней и внешней части трубки, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$

Индексы

t – внутренняя часть мембранного реактора

s – внешняя часть мембранного реактора

c – керамическая подложка

m – мембрана

W – стенка реактора

м.д. – мольная доля

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Важенина Л. В. Попутный нефтяной газ: опыт переработки и оценка эффективности. Тюмень: ТюмГНГУ, 2011, 215 с.
2. Основные показатели работы химического комплекса России за январь-декабрь 2013 г. // Вестник химической промышленности. – 2014. – № 1 (76). – С. 8-16.
3. Основные показатели работы химического комплекса России за январь-декабрь 2014 г. // Вестник химической промышленности. – 2015. – № 1 (82). – С. 10-17.
4. Основные показатели работы химического комплекса России за январь-декабрь 2015 г. // Вестник химической промышленности. – 2016. – № 1 (88). – С. 8-15.
5. Трудный путь отечественной химической промышленности // Вестник химической промышленности. – 2014. – № 1 (76). – С. 38-41.
6. Cavani F., Trifiro F. Review. Alternative processes for the production of styrene // Appl. Catal. A: General. – 1995. – V. 133. – P. 219-239.
7. Пахомов Н.А. Современное состояние и перспективы развития процессов дегидрирования. Промышленный катализ в лекциях. Выпуск 6. Москва: 2006.
8. Макарян И.А., Рудакова М.И., Савченко В.И. Промышленные процессы целевого каталитического дегидрирования пропана в пропилен // Альтернативная энергетика и экология. – 2010. – № 6 (86). – С. 67-81.
9. Dalmon J.A. Les reacteurs catalytiques a membrane: present et future, Recents progr. genie procedes, France. – 2000. – V. 74. – №14. – P. 173-180.
10. Handbook of membrane reactors. Volume 1: Fundamental materials science, design and optimization // Woodhead Publishing Series in Energy: Number 55, Woodhead Publishing Limited. 2013.
11. Dixon A.G. Recent research in catalytic inorganic membrane reactors // Int. J. Chem. React. Eng. – 2003. – V. 1. – Review R6.
12. Chan P.P.Y., Vanidjee K., Adesina A.A., Rogers P.L. Modeling and simulation of non-isothermal catalytic packed bed membrane reactor for H₂S decomposition // Catal. Today. – 2000. – V. 63. – P. 379-385.
13. Fan J., Ohashi H., Ohya H., Aihara M., Takeuchi T., Negishi Y., Semenova S.I. Analysis of a two-stage membrane reactor integrated with porous membrane having Knudsen diffusion characteristics for the thermal decomposition of hydrogen sulfide // J. Membr. Sci. – 2000. – V. 166. – P. 239-247.

14. Koutsonikolas D., Kaldis S., Zaspalis V.T., Sakellaropoulos G.P. Potential application of a microporous silica membrane reactor for cyclohexane dehydrogenation // *IJHE*. – 2012. – V. 37. – P. 16302-16307.
15. Wang L., Murata K., Inaba M. Production of pure hydrogen and more valuable hydrocarbons from ethane on a novel highly active catalyst system with a Pd-based membrane reactor // *Catal. Today*. – 2003. – V. 82. – P. 99-104.
16. Dittmeyer R., Hollein V., Quicker P., Emig G., Hausinger G., Schmidt F. Factors controlling the performance of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in palladium composite membrane reactors // *Chem. Eng. Sci.* – 1999. – V. 54. – P. 1431-1439.
17. Khademi M.H., Rahimpour M.R., Jahanmiri A. Differential evolution (DE) strategy for optimization of hydrogen production, cyclohexane dehydrogenation and methanol synthesis in a hydrogen-permselective membrane thermally coupled reactor // *IJHE*. – 2010. – V. 35. – P. 1936–1950.
18. Elnashaie S.S.E.H., Abdallah B.K., Elshishini S.S., Alkhowaiter S., Noureldeen M.B., Alsoudani T. On the link between intrinsic catalytic reactions kinetics and the development of catalytic processes. Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene // *Catal. Today*. – 2001. – V. 64. – P. 151-162.
19. Yu C., Xu H. An efficient palladium membrane reactor to increase the yield of styrene in ethylbenzene dehydrogenation // *Sep. Purif. Technol.* – 2011. – V. 78. – P. 249-252.
20. Schafer R., Noack M., Kolsch P., Thomas S., Seidel-Morgenstern A., Caro J. Development of a H₂-selective SiO₂-membrane for the catalytic dehydrogenation of propane // *Sep. Purif. Technol.* – 2001. – Vol. 25. – P. 3-9.
21. Schafer R., Noack M., Kolsch P., Stohr M., Caro J. Comparison of different catalysts in the membrane-supported dehydrogenation of propane // *Catal. Today*. – 2003. – Vol. 82. – P. 15-23.
22. Weyten H., Luyten J., Keizer K., Willems L., Leysen R. Membrane performance: the key issues for dehydrogenation reactions in a catalytic membrane reactor // *Catal. Today*. – 2000. – Vol. 56. – P. 3-11.
23. Lin W.-H., Chang H.-F. A study of ethanol dehydrogenation reaction in a palladium membrane reactor // *Catal. Today*. – 2004. – V. 97. – P. 181–188.
24. Schramm O., Seidel-Morgenstern A. Comparing porous and dense membranes for the application in membrane reactors // *Chem. Eng. Sci.* – 1999. – V. 54. – P. 1447-1453.

25. Xue D., Chen H., Wu G.-H., Deng J.-F. Amorphous Ni-B alloy membrane: preparation and application in ethanol dehydrogenation // *Appl. Catal. A.* – 2001. – V. 214. – P. 87-94.
26. Keuler J.N., Lorenzen L. Comparing and modeling the dehydrogenation of ethanol in a plug-flow reactor and a Pd-Ag membrane reactor // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – V. 41. – P. 1960-1966.
27. Keuler J.N., Lorenzen L. The dehydrogenation of 2-butanol in a Pd-Ag membrane reactor // *J. Membr. Sci.* – 2002. – V. 202. – P. 17-26.
28. Liu B., Lian P.Y., Zhao X.H. A Novel NiP-Cu Composite membrane reactor for catalytic dehydrogenation of ethanol // *Sep. Purif. Technol.* – 2003. – V. 32. – P. 281-287.
29. Lin Y.-M., Rei M.-H. Study on the hydrogen production from methanol steam reforming in supported palladium membrane reactor // *Catal. Today.* – 2001. – V. 67. – P. 77-84.
30. Chein R.Y., Chen Y.C., Chung J.N. Sweep gas flow effect on membrane reactor performance for hydrogen production from high-temperature water-gas shift reaction // *J. Membr. Sci.* – 2015. – V. 475. – P. 193–203.
31. Tosti S., Basile A., Chiappetta G., Rizzello C. Violante V. Pd-Ag membrane reactors for water gas shift reaction // *Chem. Eng. J.* – 2003. – V. 93. – P. 23-30.
32. Augustine A. S., Ma Y. H., Kazantzis N. K. High pressure palladium membrane reactor for the high temperature water gas shift reaction // *IJHE.* – 2011. – V. 36. – P. 5350-5360.
33. Roses L., Gallucci F., Manzolini G., van Sint Annaland M. Experimental study of steam methane reforming in a Pd-based fluidized bed membrane reactor // *Chem. Eng. J.* – 2013. – V. 222. – P. 307-320.
34. Jarosch K., de Lasa H.I. Novel riser simulator for methane reforming using high temperature membranes // *Chem. Eng. Sci.* – 1999. – V. 54. – P. 1455-1460.
35. Grace J.R., Li X., Lim C.J. Equilibrium modelling of catalytic steam reforming of methane in membrane reactors with oxygen addition // *Catal. Today.* – 2001. – V. 64. – P. 141-149.
36. Prasad P., Elnashaie S.S.E.H. Novel circulating fluidized-bed membrane reformer for the efficient production of ultraclean fuels from hydrocarbons // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – V. 41. – P. 6518-6527.
37. Chen Z., Yan Y., Elnashaie S.S.E.H. Modeling and optimization of a novel membrane reformer for higher hydrocarbons // *AIChE J.* – 2003. – V. 49. – P. 1250-1265.

38. Ishihara T., Kawahara A., Fukunaga A., Nishiguchi H., Shinkai H., Miyaki M., Takita Y. CH₄ decomposition with a Pd-Ag hydrogen-permeating membrane reactor for hydrogen production at decreased temperature // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – V. 41. – P. 3365-3369.
39. Raybold T.M., Huff M.C. Analyzing enhancement of CO₂ reforming of CH₄ in Pd membrane reactors // *AIChE J.* – 2002. – V. 48. – P. 1051-1061.
40. Li L., Borry R.W., Iglesi E. Design and optimization of catalysts and membrane reactors for the non-oxidative conversion of methane // *Chem. Eng. Sci.* – 2002. – V. 57. – P. 4595-4604.
41. Prabhu A.K., Oyama S.T. Highly hydrogen selective ceramic membranes: application to the transformation of greenhouse gases // *J. Membr. Sci.* – 2000. – V. 176. – P. 233-248.
42. Ferreira-Aparicio P., Rodriguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. On the applicability of membrane technology to the catalysed dry reforming of methane // *Appl. Catal. A.* – 2002. – V. 237. – P. 239-252.
43. Li C.-F., Zhong S.-H. Study on application of membrane reactor in direct synthesis DMC from CO₂ and CH₃OH over Cu-KF/MgSiO catalyst // *Catal. Today.* – 2003. – V. 82. – P. 83-90.
44. Chang C.-C., Reo C.M., Lund C.R.F. The Effect of a membrane reactor upon catalyst deactivation during hydrodechlorination of dichloroethane // *Appl. Catal. B.* – 1999. – V. 20. – P. 309-317.
45. Kao Y.K., Lei L., Lin Y.S. Optimum operation of oxidative coupling of methane in porous ceramic membrane reactors // *Catal. Today.* – 2003. – V. 82. – P. 255-273.
46. Shao Z., Dong H., Xiong G., Cong Y., Yang W. Performance of a mixed-conducting ceramic membrane reactor with high oxygen permeability for methane conversion // *J. Membr. Sci.* – 2001. – V. 183. – P. 181-192.
47. Akin F.T., Lin Y.S., Zeng Y. Comparative study on oxygen permeation and oxidative coupling of methane on disk-shaped and tubular dense ceramic membrane reactors // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2001. – V. 40. – P. 5908-5916.
48. Lu Y., Dixon A.G., Moser W.R., Ma Y.H., Balachandran U. Oxidative coupling of methane using oxygen-permeable dense membrane reactors // *Catal. Today.* – 2000. – V. 56. – P. 297-305.

49. Lu Y., Dixon A.G., Moser W.R., Ma Y.H., Balachandran U. Oxygen-permeable dense membrane reactor for the oxidative coupling of methane // *J. Membr. Sci.* – 2000. – V. 170. – P. 27-34.
50. Lu Y., Dixon A.G., Moser W.R., Ma Y.H. Oxidative coupling of methane in a modified γ -alumina membrane reactor // *Chem. Eng. Sci.* – 2000. – V. 55. – P. 4901-4912.
51. Wang H., Cong Y., Yang W. High selectivity of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in an oxygen permeable membrane reactor // *Chem. Commun.* – 2002. – P. 1468-1469.
52. Ahchieva D., Peglow M., Heinrich S., Mörl L., Wolff T., Klose F. Oxidative dehydrogenation of ethane in a fluidized bed membrane reactor // *Appl. Catal. A: General.* – 2005. – V. 296. – P. 176-185.
53. Tellez C., Menendez M., Santamaria J. Simulation of an inert membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of butane // *Chem. Eng. Sci.* – 1999. – V. 54. – P. 2917-2925.
54. Ge S.H., Liu C.H., Wang L.J. Oxidative dehydrogenation of butane using inert membrane reactor with a non-uniform permeation pattern // *Chem. Eng. J.* – 2001. – V. 84. – P. 497-502.
55. Alfonso M.J., Menendez M., Santamaria J. Oxidative dehydrogenation of butane on V/MgO catalytic membranes // *Chem. Eng. J.* – 2002. – V. 90. – P. 131-138.
56. Pedernera M., Alfonso M.J., Menendez M., Santamaria J. Simulation of a catalytic membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of butane // *Chem. Eng. Sci.* – 2002. – V. 57. – P. 2531-2544.
57. Kotanjac Z.S., van Sint Annaland M., Kuipers J.A.M. Demonstration of a packed bed membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of propane // *Chem. Eng. Sci.* – 2010. – V. 65. – P. 6029–6035.
58. K. Hou, R. Hughes, R. Ramos, M. Menendez, J. Santamaria. Simulation of a membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of propane, incorporating radial concentration and temperature profiles // *Chem. Eng. Sci.* – 2001. – V. 56. – P. 57-67.
59. Bottino A., Capannelli G., Comite A. Catalytic membrane reactors for the oxidehydrogenation of propane; experimental and modelling study // *J. Membr. Sci.* – 2002. – V. 197. – P. 75-88.
60. Alfonso M.J., Julbe A., Farrusseng D., Menendez M., Santamaria J. Oxidative dehydrogenation of propane on V/Al₂O₃ catalytic membranes. Effect of the type of membrane and reactant feed configuration // *Chem. Eng. Sci.* – 1999. – V. 54. – P. 1265-1272.

61. Alfonso M.J., Menendez M., Santamaria J. Vanadium-based catalytic membrane reactors for the oxidative dehydrogenation of propane // *Catal. Today.* – 2000. – V. 56. – P. 247-252.
62. Akin F.T., Lin Y.S. Selective oxidation of ethane to ethylene in a dense tubular membrane reactor // *J. Membr. Sci.* – 2002b. – V. 209. – P. 457-467.
63. Lafarga D., Varma A. Ethylene epoxidation in a catalytic packed-bed membrane reactor: effects of reactor configuration and 1, 2-dichloroethane addition // *Chem. Eng. Sci.* – 2000. – V. 55. – P. 749-758.
64. Al-Juaied M.A., Lafarga D., Varma A. Ethylene epoxidation in a catalytic packed-bed membrane reactor: experiments and model // *Chem. Eng. Sci.* – 2001. – V. 56. – P. 395-402.
65. Cruz-Lopez A., Guillaume N., Miachon S., Dalmon J.-A. Selective oxidation of butane to maleic anhydride in a catalytic membrane reactor adapted to rich butane feed // *Catal. Today.* – 2005. – V. 107-108. – P. 949-956.
66. Xue E., Ross J.R.H., Mallada R., Menendez M., Santamaria J., Perregard J., Nielsen P.E.H. Catalytic oxidation of butane to maleic anhydride enhanced yields in the presence of CO₂ in the reactor feed // *Appl. Catal. A.* – 2001. – V. 210. – P. 271-274.
67. Mallada R., Menendez M., Santamaria J. Use of membrane reactors for the oxidation of butane to maleic anhydride under high butane concentrations // *Catal. Today.* – 2000. – V. 56. – P. 191-197.
68. Pedernera M., Mallada R., Menendez M., Santamaria J. Simulation of an inert membrane reactor for the synthesis of maleic anhydride // *AIChE J.* – 2000. – V. 46. – P. 2489-2498.
69. Mallada R., Menendez M., Santamaria J. On the favorable effect of CO₂ addition in the oxidation of butane to maleic anhydride using membrane reactors // *Appl. Catal. A.* – 2002. – V. 231. – P. 109-116.
70. Brinkmann T., Perera S.P., Thomas W.J. An experimental and theoretical investigation of a catalytic membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of methanol // *Chem. Eng. Sci.* – 2001. – V. 56. – P. 2047-2061.
71. Diakov V., Lafarga D., Varma A. Methanol oxidative dehydrogenation in a catalytic packed-bed membrane reactor // *Catal. Today.* – 2001. – V. 67. – P. 159-167.
72. Diakov V., Blackwell B., Varma A. Methanol oxidative dehydrogenation in a catalytic packed-bed membrane reactor: experiments and model // *Chem. Eng. Sci.* – 2002. – V. 57. – P. 1563-1569.

73. Diakov V., Varma A. Methanol oxidative dehydrogenation in a packed-bed membrane reactor: yield optimization experiments and model // *Chem. Eng. Sci.* – 2003. – V. 58. – P. 801-807.
74. Elnashaie S.S.E.H., Moustafa T.M., Alsoudani T., Elshishini S.S. Modeling and basic characteristics of novel integrated dehydrogenation-hydrogenation membrane catalytic reactors // *Comp. Chem. Eng.* – 2000. – V. 24. – P. 1293-1300.
75. Gryaznov V.M., Sov. Pat. 274 092, priority 27 August, 1964.
76. Pfefferle W.C., US Pat. 3 290 406, priority 1 June, 1965.
77. Лукьянов Б.Н. Математическое моделирование каталитических процессов в реакторах с мембранными катализаторами // Диссертация на соискание уч. степени кандидата химических наук: 02.00.04 // Б.Н. Лукьянов. Университет Дружбы Народов имени Патриса Лумумбы. – Москва. – 1979. – 114 с.
78. Gryaznov V. Membrane catalysis // *Catal. Today.* – 1999. – V. 51. – P. 391-395.
79. Quicker P., Höllein V., Dittmeyer R. Catalytic dehydrogenation of hydrocarbons in palladium composite membrane reactors // *Catal. Today.* – 2000. – V. 56. – P. 21–34.
80. Yildirim Y., Gobina E., Hughes R. An experimental evaluation of high-temperature composite membrane systems for propane dehydrogenation // *J. Membr. Sci.* – 1997. – V. 135. – P. 107-115.
81. Bobrov V.S., Digurov N.G., Skudin V.V. Propane dehydrogenation using catalytic membrane // *J. Membr. Sci.* – 2005. – V. 253. – P. 233–242.
82. Gobina E., Hou K., Hughes R. Equilibrium-shift in alkane dehydrogenation using a high-temperature catalytic membrane reactor // *Catal. Today.* – 1995. – V. 25. – P. 365-370.
83. Gobina E., Hou K., Hughes R. Ethane dehydrogenation in a catalytic membrane reactor coupled with a reactive sweep gas // *Chem. Eng. Sci.* – 1995. – V.50. – No.14. – P. 2311-2319.
84. Gobina E., Hou K., Hughes R. Mathematical analysis of ethylbenzene dehydrogenation: Comparison of microporous and dense membrane systems // *J. Membr. Sci.* – 1995. – V. 105. – P. 163-176.
85. Yang W.-S., Wu J.-C., Lin L.-W. Application of membrane reactor for dehydrogenation of ethylbenzene // *Catal. Today.* – 1995. – V. 25. – P. 315-319.
86. Kong C., Lu J., Yang J., Wang J. Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a zeolite silicalite-1 membrane reactor // *J. Membr. Sci.* – 2007. – V. 306. – P. 29–35.

87. Gobina E., Hughes R. Ethane dehydrogenation using a high-temperature catalytic membrane reactor // *J. Membr. Sci.* – 1994. – V. 90. – P. 11-19.
88. Klose F., Wolff T., Thomas S., Seidel-Morgenstern A. Concentration and residence time effects in packed bed membrane reactors // *Catal. Today.* – 2003. – V. 82. – P. 25-40.
89. Rodriguez M.L., Ardisson D.E., Heracleous E., Lemonidou A.A., Lopez E., Pedernera M.N., Borio D.O. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in a membrane reactor: A theoretical study // *Catal. Today.* – 2010. – V. 157. – P. 303-309.
90. Moparthy A., Uppaluri R., Gill B.S. Economic feasibility of silica and palladium composite membranes for industrial dehydrogenation reactions // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2010. – V. 88. – P. 1088-1101.
91. Koukou M.K., Papayannakos N., Markatos N.C. On the importance of non-ideal flow effects in the operation of industrial-scale adiabatic membrane reactors // *Chem. Eng. J.* – 2001. – V. 83. – P. 95-105.
92. Georgieva K., Mednev I., Handtke D., Schmidt J. Influence of the operating conditions on yield and selectivity for the partial oxidation of ethane in a catalytic membrane reactor // *Catal. Today.* – 2005. – V. 104. – P. 168-176.
93. Gokhale Y.V., Noble R.D., Falconer J.L. Effects of reactant loss and membrane selectivity on a dehydrogenation reaction in a membrane-enclosed catalytic reactor // *J. Membr. Sci.* – 1995. – V. 103. – P. 235-242.
94. Li L., Borry R.W., Iglesia E. Reaction transport simulations of non-oxidative methane conversion with continuous hydrogen removal - homogeneous - heterogeneous reaction pathways // *Chem. Eng. Sci.* – 2001. – V. 56. – P. 1869-1881.
95. Abashar M.E.E., Al-Sughair Y.S., Al-Mutaz I.S. Investigation of low temperature decomposition of ammonia using spatially patterned catalytic membrane reactors // *Appl. Catal. A: General.* – 2002. – V. 236. – P. 35-53.
96. Jeong B.H., Sotowa K.I., Kusakabe K. Modeling of an FAU-type zeolite membrane reactor for the catalytic dehydrogenation of cyclohexane // *Chem. Eng. J.* – 2004. – V. 103. – P. 69-75.
97. Kiatkittipong W., Tagawa T., Goto S., Assabumrungrat S., Silpasur K., Praserttham P. Comparative study of oxidative coupling of methane modeling in various types of reactor // *Chem. Eng. J.* – 2005. – V. 115. – P. 63-71.

98. Ji P., van der Kooi H.J., de Swaan Arons J. Simulation and thermodynamic analysis of conventional and oxygen permeable CPO reactors // *Chem. Eng. Sci.* – 2003. – V. 8. – P. 2921-2930.
99. Johannessen E., Jordal K. Study of a H₂ separating membrane reactor for methane steam reforming at conditions relevant for power processes with CO₂ capture // *Energy Convers. Manag.* – 2005. – V. 46. – P. 1059-1071.
100. Chan P.P.Y., Vanidjee K., Adesina A. A., Rogers P.L. Modeling and simulation of non-isothermal catalytic packed bed membrane reactor for H₂S decomposition // *Catal. Today.* – 2000. – V. 63. – P. 379-385.
101. Dixon A.G. Analysis of intermediate product yield in distributed-feed nonisothermal tubular membrane reactors // *Catal. Today.* – 2001. – V. 67. – P. 189-203.
102. Prabhu A.K., Liu A., Lovell L.G., Oyama S.T. Modeling of the methane reforming reaction in hydrogen selective membrane reactors // *J. Membr. Sci.* – 2000. – V. 177. – P. 83-95.
103. Brunetti A., Caravella A., Barbieri G., Drioli E. Simulation study of water gas shift reaction in a membrane reactor // *J. Membr. Sci.* – 2007. – V. 306. – P. 329-340.
104. Abo-Ghander N.S., Grace J.R., Elnashaie S.S.E.H., Lim C.J. Modelling of a novel membrane reactor to integrate dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with hydrogenation of nitrobenzene to aniline // *Chem. Eng. Sci.* – 2008. – V. 63. – P. 1817-1826.
105. A. Caravella, F.P. Di Maio, A. Di Renzo. Optimization of membrane area and catalyst distribution in a permeative-stage membrane reactor for methane steam reforming // *J. Membr. Sci.* – 2008. – V. 321. – P. 209-221.
106. Ji P., van der Kooi H.J., de Swaan Arons J. Simulation and thermodynamic analysis of an integrated process with H₂ membrane CPO reactor for pure H₂ production // *Chem. Eng. Sci.* – 2003. – V. 58. – P. 3901-3911.
107. Abo-Ghander N.S., Logist F., Grace J.R., Van Impe J.F.M., Elnashaie S.S.E.H., Lim C.J. Comparison of diffusion models in the modeling of a catalytic membrane fixed bed reactor coupling dehydrogenation of ethylbenzene with hydrogenation of nitrobenzene // *Comp. Chem. Eng.* – 2012. – V. 38. – P. 11-23.
108. Harold M.P., Nair B., Kolios G. Hydrogen generation in a Pd membrane fuel processor: assessment of methanol-based reaction systems // *Chem. Eng. Sci.* – 2003. – V. 58. – P. 2551-2571.

109. Li K., Tan X. Mass transfer and chemical reactions in hollow-fiber membrane reactors // *AIChE Journal*. – 2001. – V.47. – No. 2. – P. 427-435.
110. Chiappetta G., Clarizia G., Drioli E. Design of an integrated membrane system for a high level hydrogen purification // *Chem. Eng. J.* – 2006. – V. 24. – P. 29-40.
111. De Falco M., Di Paola L., Marrelli L., Nardella P. Simulation of large-scale membrane reformers by a two-dimensional model // *Chem. Eng. J.* – 2007. – V. 128. – P. 115-125.
112. Assabumrungrat S., Rienchalanusarn T., Praserttham P., Goto S. Theoretical study of the application of porous membrane reactor to oxidative dehydrogenation of *n*-butane // *Chem. Eng. J.* – 2002. – V. 85. – P. 69-79.
113. Hamel C., Tota A., Close F., Tsotsas E., Seidel-Morgenstern A. Analysis of single and multi-stage membrane reactors for the oxidation of short-chain alkanes-Simulation study and pilot scale experiments // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2008. – V. 86. – P. 753-764.
114. Abashar M.E.E., Al-Rabiah A.A. Production of ethylene and cyclohexane in a catalytic membrane reactor // *Chem. Eng. Proc.* – 2005. – V. 44. – P. 1188-1196.
115. Becker Y.L., Dixon A.G., Moser W.R., Ma Y.H. Modelling of ethylbenzene dehydrogenation in a catalytic membrane reactor // *J. Membr. Sci.* – 1993. – V. 77. – P. 233-244.
116. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. Пер. с англ. – М.: Мир, 1999, 513с.
117. Gielens F.C., Tong H.D., Vorstman M.A.G., Keurentjes J.T.F. Measurement and modeling of hydrogen transport through high-flux Pd membranes // *J. Membr. Sci.* – 2007. – V. 289. – P. 15-25.
118. Hermann Ch., Quicker P., Dittmeyer R. Mathematical simulation of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a composite palladium membrane reactor // *J. Membr. Sci.* – 1997. – V. 136. – P. 161-172.
119. Caravella A., Barbieri G., Drioli E. Modelling and simulation of hydrogen permeation through supported Pd-alloy membranes with a multicomponent approach // *Chem. Eng. Sci.* – 2008. – V. 63. – P. 2149-2160.
120. Zhang F., Mangold M., Kienle A. Stationary spatially periodic and aperiodic solutions in membrane reactors // *Chem. Eng. Sci.* – 2006. – V. 61. – P. 7161-7170.
121. Самарский А.А., Михайлов А.П., Математическое моделирование. Идеи. Методы. Примеры. М.: Наука, Физматлит, 1997.
122. Слинко М.Г., Моделирование химических реакторов. Новосибирск, 1968.

123. Левеншпиль О., Инженерное оформление химических процессов. М.: Химия, 1969.
124. Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology. Edited by A.J. Burggraaf and L. Cot. Elsevier Science B.V. Chapter 14, 1996.
125. Аэров М.Э., Годес О.М., Наринский Д.А. Аппараты со стационарным зернистым слоем. Химия, 1969.
126. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Ленинград: Химия, 1982, 592с.
127. Бретшнайдер Ст. Свойства газов и жидкостей. Химия, 1966 г.
128. Малиновская О.А., Бесков В.С., Слинько М.Г. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. Новосибирск: Наука, 1974, 265с.
129. Чумакова Н.А., Матрос Ю.Ш. Моделирование реакторов с неподвижным слоем катализатора при постоянном гидравлическом сопротивлении. Сб. Математическое моделирование каталитических реакторов. Новосибирск: Наука, 1989, С. 5-26.
130. Верниковская Н.В., Малоземов Ю.В., Покровская С.А. Каталитические процессы в реакторах с неподвижным слоем: Учеб.-метод. Пособие. НГУ, Новосибирск, 2008, С. 68.
131. Adrover M.E., Lopes E., Borio D.O., Pedernera M.N. Simulation of a membrane reactor for the WGS reaction: Pressure and thermal effects // Chem. Eng. J. – 2009. – V. 154. – P. 196-202.
132. Heat exchanger design handbook. Hemisphere. 1983, V. 2.
133. Lipnizki F., Field R.W. Mass transfer performance for hollow fibre modules with shell-side axial feed flow: using an engineering approach to develop a framework // J. Membr. Sci. – 2001. – V. 193. – P. 195-208.
134. Варгафтик Н.Б. Теплофизические свойства веществ. Госэнергоиздат, 1956 г.
135. Дубовкин Н.Ф. Справочник по углеродным топливам и их продуктам сгорания. Госэнергоиздат, 1962 г.
136. Голубев И.Ф. Вязкость газов и газовых смесей (справочное руководство). Физматгиз, 1959 г.
137. Справочник химика т.1. – М: Химия. 1966. Ленинград.
138. Новиков Е.А. Численные методы решения дифференциальных уравнений химической кинетики. Математические методы в химической кинетике. Новосибирск: Наука, 1990, С. 53-68.

139. Шелепова Е.В., Ведягин А.А., Носков А.С. Влияние каталитического горения водорода на процессы дегидрирования в мембранном реакторе. Часть II. Дегидрирование этана. Верификация математической модели // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49. – №.2. – С. 3-10.
140. Tavazzi I., Beretta A., Groppi G., Forzatti P. Development of a molecular kinetic scheme for methane partial oxidation over a Rh/ α -Al₂O₃ catalyst // J. Catal. – 2006. – V. 241. – P. 1-13.
141. Lobera M.P., Tellez C., Herguido J., Menendes M. Transient kinetic modelling of propane dehydrogenation over a Pt-Sn-K/Al₂O₃ catalyst // Appl. Catal. A: General. – 2008. – V. 349. – P. 156-164.
142. Salmi, T.O., Mikkola, J.-P., Warna, J.P. J.P. Chemical Reaction Engineering and reaction technology. CRC Press, 2008, P. 615.
143. Шелепова Е.В., Ведягин А.А., Носков А.С. Влияние каталитического горения водорода на процессы дегидрирования в мембранном реакторе. Часть I. Математическая модель процесса // Физика горения и взрыва. – 2011. – №.5. – С. 3-12.
144. Шелепова Е.В., Ведягин А.А. Экологический и энергетический аспекты процесса дегидрирования пропана при его реализации в мембранном реакторе // Альтернативная энергетика и экология. – 2011. – №.2. – С. 98-101.
145. Shelepova E.V., Vedyagin A.A., Mishakov I.V. and Noskov A.S. Mathematical modeling of the propane dehydrogenation process in the catalytic membrane reactor // Chem. Eng. J. – 2011. – V. 176-177. – P. 151-157.
146. Vedyagin A., Shelepova E., Krivoshapkina E., Ilyina E., Krivoshapkin P., Mishakov I. Theoretical and experimental approaches to the dehydrogenation of hydrocarbons in membrane reactor // IMPRESS: Innovative Materials for Processes in Energy Systems (Chemical Science & Engineering Series 3), Proc. of the Int. Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2013, Kyushu University. Abstracts, – 4-6 September 2013. – Fukuoka, Japan. P. 424-431.
147. Markovic A., Stoltenberg D., Enke D., Schlunder E.-U., Seidel-Morgenstern A. Gas permeation through porous glass membranes Part I: Mesoporous glasses - Effect of pore diameter and surface properties. J. Membr. Sci. – 2009. – V. 336. – P. 17-31.
148. Markovic A., Stoltenberg D., Enke D., Schlunder E.-U., Seidel-Morgenstern A. Gas permeation through porous glass membranes Part II: Transition regime between Knudsen and configurational diffusion. J. Membr. Sci. – 2009. – V. 336. – P. 32-41.

149. <http://profbeckman.narod.ru/MedMemb.files/medmemb5.pdf>
150. Tennison S.R. Microporous ceramic membranes for gas separation processes. Publishable report 1998.
151. Shelepova E.V., Vedyagin A.A., Mishakov I.V. and Noskov A.S. Simulation of hydrogen and propylene coproduction in catalytic membrane reactor // *IJHE*. – 2015. – V.40, iss. 8. – P. 3592-3598.
152. Abdalla B.K., Elnashaie S.S.E.H., Alkhowaiter S., Elshishini S.S. Intrinsic kinetics and industrial reactors modeling for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene on promoted iron oxide catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* – 1994. – V. 113. – P. 89-102.
153. Abashar M.E.E. Coupling of ethylbenzene dehydrogenation and benzene hydrogenation reactions in fixed bed catalytic reactors // *Chem. Eng. Proc.* – 2004. – V. 43. – P. 1195-1202.
154. Abdalla B.K., Elnashaie S.S.E.H. A membrane reactor for the production of styrene from ethylbenzene // *J. Membr. Sci.* – 1993. – V. 85. – P. 229-239.
155. Moustafa T.M., Elnashaie S.S.E.H. Simultaneous production of styrene and cyclohexane in an integrated membrane reactor // *J. Membr. Sci.* – 2000. – V.178. – P. 171-184.
156. Assabumrungrat S., Suksomboon K., Praserttham P., Tagawa T., Goto Sh. Simulation of a palladium membrane reactor for dehydrogenation of ethylbenzene // *J. Chem. Eng. of Japan*. – 2002. – V. 35. – P. 263-273.
157. Takht Ravanchi M., Kaghazchi T., Kargari A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review // *Desalination*. – 2009. – V. 235. – P. 199-244.
158. Shelepova E.V., Vedyagin A.A., Mishakov I.V. and Noskov A.S. Modeling of ethylbenzene dehydrogenation in catalytic membrane reactor with porous membrane // *Catal. Sustain. Energy*. – 2014. – V.1. – P. 1-9.
159. Vernikovskaya N.V., Drobyshevich V.I., Yausheva L.V., Pokrovskaya S.A., Chumakova N.A. Software “REACTOR” in Education Course of Chemical Engineering in Catalysis // *XV International conference on chemical reactors: abstracts*. – 5-8 June 2001. – Helsinki, Finland.
160. Игнатенков В.И., Бесков В.С., Примеры и задачи по общей химической технологии. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005, 198 с.
161. Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1977, С. 656.
162. Флетчер К. Вычислительные методы в динамике жидкостей. М.: Мир, 1991, Т.1., С. 502.

163. V. Sadykov, V. Zarubina, S. Pavlova, T. Krieger, G. Alikina, A. Lukashevich, V. Muzykantov, E. Sadovskaya, N. Mezentseva, E. Zevak, V. Belyaev, O. Smorygo. Design of asymmetric multilayer membranes based on mixed ionic–electronic conducting composites supported on Ni–Al foam substrate // *Catal. Today.* – 2010. – V. 156. – P. 173-180.
164. E. Shelepova, A. Vedyagin, V. Sadykov, N. Mezentseva, Y. Fedorova, O. Smorygo, O. Klenov, I. Mishakov. Theoretical and experimental study of methane partial oxidation to syngas in catalytic membrane reactor with asymmetric oxygen-permeable membrane // *Catal. Today.* – 2016. V. 268. – P.103-110.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

Расчетные формулы для вычисления конверсии этана и селективности по этилену, (по исходному веществу и целевому продукту) были получены следующим образом:

$$\frac{\partial(u_l^t C_{C_2H_6}^t)}{\partial l} = \varepsilon^t \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 D_{e_i}^t \frac{\partial C_{C_2H_6}^t}{\partial r_1} \right) - w_1 \rho_k^t (1 - \varepsilon^t)$$

$$\frac{\partial(u_l^t C_{C_2H_4}^t)}{\partial l} = \varepsilon^t \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 D_{e_i}^t \frac{\partial C_{C_2H_4}^t}{\partial r_1} \right) + w_1 \rho_k^t (1 - \varepsilon^t)$$

Суммируем уравнения массопереноса,

$$\frac{\partial(u_l^t C_{C_2H_6}^t)}{\partial l} + \frac{\partial(u_l^t C_{C_2H_4}^t)}{\partial l} = \varepsilon^t \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 D_{e_i}^t \frac{\partial C_{C_2H_6}^t}{\partial r_1} \right) + \varepsilon^t \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 D_{e_i}^t \frac{\partial C_{C_2H_4}^t}{\partial r_1} \right)$$

$$\frac{\partial(u_l^t C_{C_2H_6}^t)}{\partial l} - \varepsilon^t \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 D_{e_i}^t \frac{\partial C_{C_2H_6}^t}{\partial r_1} \right) = - \frac{\partial(u_l^t C_{C_2H_4}^t)}{\partial l} + \varepsilon^t \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 D_{e_i}^t \frac{\partial C_{C_2H_4}^t}{\partial r_1} \right)$$

Полученное выражение интегрировалось по длине и по радиусу.

$$\int_0^{R_1 L} \int_0^L \frac{\partial(u_l^t C_{C_2H_6}^t)}{\partial l} dl r_1 dr_1 - \int_0^{R_1 L} \int_0^L \varepsilon^t \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 D_{e_i}^t \frac{\partial C_{C_2H_6}^t}{\partial r_1} \right) dl r_1 dr_1 = - \int_0^{R_1 L} \int_0^L \frac{\partial(u_l^t C_{C_2H_4}^t)}{\partial l} dl r_1 dr_1 + \int_0^{R_1 L} \int_0^L \varepsilon^t \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 D_{e_i}^t \frac{\partial C_{C_2H_4}^t}{\partial r_1} \right) dl r_1 dr_1$$

При переходе к мольным долям, получаем:

$$\int_0^{R_1 L} \int_0^L \frac{\partial(u_l^t C) y_{C_2H_6}^t}{\partial l} dl r_1 dr_1 - \int_0^{R_1 L} \int_0^L \varepsilon^t \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 D_{e_i}^t \frac{\partial C_{C_2H_6}^t}{\partial r_1} \right) dl r_1 dr_1 = - \int_0^{R_1 L} \int_0^L \frac{\partial(u_l^t C) y_{C_2H_4}^t}{\partial l} dl r_1 dr_1 + \int_0^{R_1 L} \int_0^L \varepsilon^t \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 D_{e_i}^t \frac{\partial C_{C_2H_4}^t}{\partial r_1} \right) dl r_1 dr_1$$

В результате преобразований уравнение сводится к виду:

$$\int_0^{R_1} [(u_l^t C \times y_{C_2H_6})_L - (u_l^t C \times y_{C_2H_6})_{in}] r_1 dr_1 - \int_0^{R_1} \int_0^L C_{C_2H_6} dl dr_1 = - \int_0^{R_1} [(u_l^t C \times y_{C_2H_4})_L - (u_l^t C \times y_{C_2H_4})_{in}] r_1 dr_1 + \int_0^{R_1} \int_0^L C_{C_2H_4} dl dr_1$$

Разделим полученное выражение на $(u_l C)_{in}$.

Т.к. концентрации на входе не зависят от радиуса, а также в предположении, что скорость не меняется по радиусу, имеем:

$$\frac{(u_l^t C)_L}{(u_l^t C)_{in}} \int_0^{R_1} (y_{C_2H_6})_L r_1 dr_1 - \int_0^{R_1} (y_{C_2H_6})_{in} r_1 dr_1 - \int_0^{R_1} \int_0^L C_{C_2H_6} dldr_1 / (u_l^t C)_{in} = - \frac{(u_l^t C)_L}{(u_l^t C)_{in}} \int_0^{R_1} (y_{C_2H_4})_L r_1 dr_1 +$$

$$\int_0^{R_1} (y_{C_2H_4})_{in} r_1 dr_1 + \int_0^{R_1} \int_0^L C_{C_2H_4} dldr_1 / (u_l^t C)_{in}$$

$$\frac{(u_l^t C)_L}{(u_l^t C)_{in}} \int_0^{R_1} (y_{C_2H_6})_L r_1 dr_1 - (y_{C_2H_6})_{in} R_1^2 / 2 - \int_0^{R_1} \int_0^L C_{C_2H_6} dldr_1 / (u_l^t C)_{in} = - \frac{(u_l^t C)_L}{(u_l^t C)_{in}} \int_0^{R_1} (y_{C_2H_4})_L r_1 dr_1 +$$

$$\int_0^{R_1} \int_0^L C_{C_2H_4} dldr_1 / (u_l^t C)_{in}$$

Поменяв знаки в полученном выражении и разделив каждое слагаемое на $R_1^2/2$, получаем формулы для расчета конверсии этана и селективности по этилену:

$$X = \frac{y_{C_2H_6, in} - \frac{(u_l^t C)_L}{(u_l^t C)_{in}} \frac{2}{R_1^2} \int_0^{R_1} (y_{C_2H_6})_L r_1 dr_1 + \frac{2}{(u_l^t C)_{in} R_1^2} \int_0^{R_1} \int_0^L y_{C_2H_6} dldr_1}{y_{C_2H_6, in}}$$

$$S = \frac{\frac{(u_l^t C)_L}{(u_l^t C)_{in}} \frac{2}{R_1^2} \int_0^{R_1} (y_{C_2H_4})_L r_1 dr_1 - \frac{2}{(u_l^t C)_{in} R_1^2} \int_0^{R_1} \int_0^L y_{C_2H_4} dldr_1}{y_{C_2H_6, in} - \frac{(u_l^t C)_L}{(u_l^t C)_{in}} \frac{2}{R_1^2} \int_0^{R_1} (y_{C_2H_6})_L r_1 dr_1 + \frac{2}{(u_l^t C)_{in} R_1^2} \int_0^{R_1} \int_0^L y_{C_2H_6} dldr_1}$$

Выражение для определения отношения скоростей $\frac{u_l^t C}{(u_l^t C)_{in}}$ было приведено в п. 2.4.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Приведение системы дифференциальных уравнений в частных производных к системе обыкновенных дифференциальных уравнений.

Математическая модель каталитического мембранного реактора с плотной мембраной описывается системой уравнений в частных производных (1)-(8), (12)-(24). Ниже детально изложены методы и подходы, которые были использованы при дискретизации системы ДУЧП.

I. Внутренняя часть мембранного реактора

Система уравнений для вычисления концентраций

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

Дифференцируя, получаем:

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

Для решения системы уравнений в частных производных на первом этапе, при переходе к дискретной модели, воспользуемся интегро-интерполяционным методом [161]. Уравнения системы интегрируем по интервалу $[\rho_{r-1/2}, \rho_{r+1/2}]$. Также на данном этапе воспользуемся *методом прямых*, при этом производные по длине не аппроксимируем [162].

В предположении, что скорость не меняется по радиусу, выносим ее из под знака интеграла:

$$\int_{\rho_{r-1/2}}^{\rho_{r+1/2}} \frac{\partial C_i^t}{\partial l} \rho d\rho = -\frac{1}{u_l^t} \frac{\partial u_l^t}{\partial l} \int_{\rho_{r-1/2}}^{\rho_{r+1/2}} C_i^t \rho d\rho + \frac{\varepsilon^t}{u_l^t} \int_{\rho_{r-1/2}}^{\rho_{r+1/2}} \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 D_{e_i}^t \frac{\partial C_i^t}{\partial r_1} \right) \rho d\rho +$$

$$\frac{\rho_k^t}{u_l^t} (1 - \varepsilon^t) \int_{\rho_{r-1/2}}^{\rho_{r+1/2}} \sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j \rho d\rho$$

Для дальнейших преобразований нам понадобятся следующие соотношения:

$$\int_{\rho_{r-1/2}}^{\rho_{r+1/2}} \rho f(\rho) d\rho = f(\rho_r) \int_{\rho_{r-1/2}}^{\rho_{r+1/2}} \rho d\rho = f(\rho_r) \frac{\rho_{r+1/2}^2 - \rho_{r-1/2}^2}{2} = f(\rho_r) V_{\rho_r} \quad (*)$$

$$\int_{\rho_{r-1/2}}^{\rho_{r+1/2}} dg(\rho) = g(\rho) \Big|_{\rho_{r-1/2}}^{\rho_{r+1/2}} = g(\rho_{r+1/2}) - g(\rho_{r-1/2}) \quad (**)$$

В результате получаем:

$$\frac{\partial C_{i,r}^t}{\partial l} V_{\rho_r} = -\frac{1}{u_l^t} \frac{\partial u_l^t}{\partial l} C_{i,r}^t V_{\rho_r} + \frac{\varepsilon^t}{u_l^t} \left[\left(r_1 D_{e_i}^t \frac{\partial C_i^t}{\partial r_1} \right)_{r+1/2} - \left(r_1 D_{e_i}^t \frac{\partial C_i^t}{\partial r_1} \right)_{r-1/2} \right] + \frac{\rho_k^t}{u_l^t} (1 - \varepsilon^t) \left(\sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j \right)_r V_{\rho_r}$$

Используя уравнение состояния (при нормальных условиях: $P_0 y_i / RT_0 = C_i$), переходим от концентраций к мольным долям:

$$\frac{P_0}{RT_0} \frac{\partial y_{i,r}^t}{\partial l} V_{\rho_r} = -\frac{1}{u_l^t} \frac{\partial u_l^t}{\partial l} \frac{P_0}{RT_0} y_{i,r}^t V_{\rho_r} + \frac{\rho_k^t}{u_l^t} (1 - \varepsilon^t) \left(\sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j \right)_r V_{\rho_r} + \frac{\varepsilon^t}{u_l^t} \frac{P}{RT_{оп}} \times \left[\left(r_1 D_{e_i}^t \frac{\partial y_i^t}{\partial r_1} \right)_{r+1/2} - \left(r_1 D_{e_i}^t \frac{\partial y_i^t}{\partial r_1} \right)_{r-1/2} \right]$$

Расписывая производные,

$$\frac{\partial y_{i,r}^t}{\partial l} = -\frac{1}{u_l^t} \frac{\partial u_l^t}{\partial l} y_{i,r}^t + \frac{RT_0}{P_0} \frac{\rho_k^t}{u_l^t} (1 - \varepsilon^t) \left(\sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j \right)_r + \frac{PT_0}{P_0 T_{оп}} \frac{\varepsilon^t}{u_l^t} \frac{1}{V_{\rho_r}} \times \left[\left(r_1 D_{e_i}^t \right)_{r+1/2} \frac{y_{i,r+1}^t - y_{i,r}^t}{h_{r+1}} - \left(r_1 D_{e_i}^t \right)_{r-1/2} \frac{y_{i,r}^t - y_{i,r-1}^t}{h_r} \right]$$

Получаем выражение для производной в r -й точке по радиусу внутренней части трубки:

$$\frac{\partial y_{i,r}^t}{\partial l} = -\frac{1}{u_l^t} \frac{\partial u_l^t}{\partial l} y_{i,r}^t + \frac{RT_0}{P_0} \frac{\rho_k^t}{u_l^t} (1 - \varepsilon^t) \left(\sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j \right)_r + \frac{PT_0}{P_0 T_{оп}} \frac{\varepsilon^t}{u_l^t} \frac{1}{V_{\rho_r}} \times \left[\frac{\left(r_1 D_{e_i}^t \right)_{r+1/2}}{h_{r+1}} y_{i,r+1}^t + \frac{\left(r_1 D_{e_i}^t \right)_{r-1/2}}{h_r} y_{i,r-1}^t - \left(\frac{\left(r_1 D_{e_i}^t \right)_{r+1/2}}{h_{r+1}} - \frac{\left(r_1 D_{e_i}^t \right)_{r-1/2}}{h_r} \right) y_{i,r}^t \right]$$

При переходе к безразмерной координате по длине:

$$\frac{1}{h_l} \frac{\partial y_{i,r}^t}{\partial \xi} = \frac{RT_0}{P_0} \frac{\rho_k^t}{u_l^t} (1 - \varepsilon^t) \left(\sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j \right)_r + \left(-\frac{1}{u_l^t} \frac{\partial u_l^t}{\partial \xi} \frac{1}{h_l} - \frac{PT_0}{P_0 T_{оп}} \frac{\varepsilon^t}{u_l^t} \frac{1}{V_{\rho_r}} \times \left[\frac{\left(r_1 D_{e_i}^t \right)_{r+1/2}}{h_{r+1}} - \frac{\left(r_1 D_{e_i}^t \right)_{r-1/2}}{h_r} \right] \right) y_{i,r}^t + \frac{PT_0}{P_0 T_{оп}} \frac{\varepsilon^t}{u_l^t} \frac{1}{V_{\rho_r}} \times \left[\frac{\left(r_1 D_{e_i}^t \right)_{r+1/2}}{h_{r+1}} y_{i,r+1}^t + \frac{\left(r_1 D_{e_i}^t \right)_{r-1/2}}{h_r} y_{i,r-1}^t \right]$$

Группируя слагаемые при $y_{i,r-1}^t$, $y_{i,r}^t$ и $y_{i,r+1}^t$, получаем следующее уравнение для вычисления концентраций:

$$\frac{\partial y_{i,r}^t}{\partial \xi} = A_{i,r} y_{i,r-1}^t \times h_l + B_{i,r} y_{i,r}^t \times h_l + C_{i,r} y_{i,r+1}^t \times h_l + D_{i,r} \times h_l, r = 2, nt - 1$$

Далее получим уравнение в первой точке по радиусу ($r = 1$):

$$\frac{\partial y_{i,1}^t}{\partial l} V_{\rho_1} = -\frac{1}{u_l^t} \frac{\partial u_l^t}{\partial l} y_{i,1}^t V_{\rho_1} + \frac{RT_0}{P_0} \frac{\rho_k^t}{u_l^t} (1-\varepsilon^t) \left(\sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j \right)_1 V_{\rho_1} + \frac{1}{u_l^t} \frac{RT_0}{P_0} \times$$

$$\left[\left(\varepsilon^t r_1 D_{e_i}^t \frac{P}{RT_{оп}} \frac{\partial y_i^t}{\partial r_1} \right) \Big|_{l+1/2} - \left(\varepsilon^t r_1 D_{e_i}^t \frac{P}{RT_{оп}} \frac{\partial y_i^t}{\partial r_1} \right) \Big|_l \right]$$

Вспользуемся граничным условием (3), следовательно, второе слагаемое в квадратных скобках = 0.

$$\frac{\partial y_{i,1}^t}{\partial l} = -\frac{1}{u_l^t} \frac{\partial u_l^t}{\partial l} y_{i,1}^t + \frac{RT_0}{P_0} \frac{\rho_k^t}{u_l^t} (1-\varepsilon^t) \left(\sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j \right)_1 + \frac{RT_0}{P_0} \frac{1}{u_l^t} \frac{1}{V_{\rho_1}} \times \left[\varepsilon^t (r_1 D_{e_i}^t) \Big|_{l+1/2} \frac{P}{RT_{оп}} \frac{y_{i,1+1}^t - y_{i,1}^t}{h_{1+1}} \right]$$

$$\frac{\partial y_{i,1}^t}{\partial l} = -\frac{1}{u_l^t} \frac{\partial u_l^t}{\partial l} y_{i,1}^t + \frac{RT_0}{P_0} \frac{\rho_k^t}{u_l^t} (1-\varepsilon^t) \left(\sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j \right)_1 + \frac{PT_0}{P_0 T_{оп}} \frac{\varepsilon^t}{u_l^t} \frac{1}{V_{\rho_1}} \times \left[\frac{(r_1 D_{e_i}^t) \Big|_{l+1/2}}{h_2} y_{i,2}^t - \frac{(r_1 D_{e_i}^t) \Big|_{l+1/2}}{h_2} y_{i,1}^t \right]$$

Группируя слагаемые при $y_{i,1}^t$ и $y_{i,2}^t$, получаем уравнение для вычисления концентраций в 1-ой точке по радиусу: $\frac{\partial y_{i,1}^t}{\partial \xi} = B_{i,1} y_{i,1}^t \times h_l + C_{i,r} y_{i,2}^t \times h_l + D_{i,r} \times h_l$.

Аналогичным образом можно получить уравнение в последней точке по радиусу ($r = nt$):

$$\frac{\partial y_{i,nt}^t}{\partial l} V_{\rho_{nt}} = -\frac{1}{u_l^t} \frac{\partial u_l^t}{\partial l} y_{i,nt}^t V_{\rho_{nt}} + \frac{RT_0}{P_0} \frac{\rho_k^t}{u_l^t} (1-\varepsilon^t) \left(\sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j \right)_{nt} V_{\rho_{nt}} + \frac{RT_0}{P_0} \frac{1}{u_l^t} \times$$

$$\left[\left(r_1 \varepsilon^t D_{e_i}^t \frac{P}{RT_{оп}} \frac{\partial y_i^t}{\partial r_1} \right) \Big|_{nt} - \left(r_1 \varepsilon^t D_{e_i}^t \frac{P}{RT_{оп}} \frac{\partial y_i^t}{\partial r_1} \right) \Big|_{nt-1/2} \right]$$

$$\frac{\partial y_{i,nt}^t}{\partial l} = -\frac{1}{u_l^t} \frac{\partial u_l^t}{\partial l} y_{i,nt}^t + \frac{RT_0}{P_0} \frac{\rho_k^t}{u_l^t} (1-\varepsilon^t) \left(\sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j \right)_{nt} + \frac{T_0}{P_0} \frac{1}{u_l^t V_{\rho_{nt}}} \times$$

$$\left[\left(\varepsilon^t (r_1 D_{e_i}^c) \Big|_{nt} \frac{P}{T_{оп}} \frac{\partial y_i^c}{\partial r_2} \right) - \left(\varepsilon^t \frac{P}{RT_{оп}} (r_1 D_{e_i}^t) \Big|_{nt-1/2} \frac{y_{i,nt}^t - y_{i,nt-1}^t}{h_{nt}} \right) \right]$$

Используем граничное условие (4), получаем:

$$\frac{\partial y_{i,nt}^t}{\partial l} = -\frac{1}{u_l^t} \frac{\partial u_l^t}{\partial l} y_{i,nt}^t + \frac{RT_0}{P_0} \frac{\rho_k^t}{u_l^t} (1-\varepsilon^t) \left(\sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j \right)_{nt} + \frac{T_0}{P_0} \frac{1}{u_l^t V_{\rho_{nt}}} \times$$

$$\left[\left(\varepsilon^c (r_1 D_{e_i}^c) \Big|_{nt} \frac{P}{T_{оп}} \frac{y_{i,2}^c - y_{i,nt}^c}{h_2^c} \right) - \left(\varepsilon^t \frac{P}{RT_{оп}} (r_1 D_{e_i}^t) \Big|_{nt-1/2} \frac{y_{i,nt}^t - y_{i,nt-1}^t}{h_{nt}} \right) \right]$$

$$\frac{\partial y_{i,nt}^t}{\partial l} = -\frac{1}{u_l^t} \frac{\partial u_l^t}{\partial l} y_{i,nt}^t + \frac{RT_0}{P_0} \frac{\rho_k^t}{u_l^t} (1 - \varepsilon^t) \left(\sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j \right)_1 + \frac{PT_0}{P_0 T_{оп}} \frac{\varepsilon^c}{u_l^t} \frac{1}{V_{\rho_{nt}}} \times$$

$$\left[\frac{(r_1 D_{e_i}^c)_{nt}}{h_2^c} y_{i,2}^t - \frac{(r_1 D_{e_i}^c)_{nt}}{h_2^c} y_{i,nt}^t \right] - \frac{PT_0}{P_0 T_{оп}} \frac{\varepsilon^t}{u_l^t} \frac{1}{V_{\rho_{nt}}} \times \left[\frac{(r_1 D_{e_i}^t)_{nt-1/2}}{h_{nt}} y_{i,nt}^t - \frac{(r_1 D_{e_i}^t)_{nt-1/2}}{h_{nt}} y_{i,nt-1}^t \right]$$

В результате уравнение для вычисления концентраций в последней точке по радиусу имеет вид: $\frac{\partial y_{i,nt}^t}{\partial \xi} = A_{i,nt} y_{i,nt-1}^t \times h_l + B_{i,nt} y_{i,nt}^t \times h_l + D_{i,nt} \times h_l$

Таким образом, имеем следующую систему уравнений для вычисления концентраций во внутренней части трубки:

$$\begin{cases} \frac{\partial y_{i,1}^t}{\partial \xi} = B_{i,1} y_{i,1}^t \times h_l + C_{i,r} y_{i,2}^t \times h_l + D_{i,r} \times h_l \\ \frac{\partial y_{i,r}^t}{\partial \xi} = A_{i,r} y_{i,r-1}^t \times h_l + B_{i,r} y_{i,r}^t \times h_l + C_{i,r} y_{i,r+1}^t \times h_l + D_{i,r} \times h_l, \quad r = 2, nt - 1 \\ \frac{\partial y_{i,nt}^t}{\partial \xi} = A_{i,nt} y_{i,nt-1}^t \times h_l + B_{i,nt} y_{i,nt}^t \times h_l + D_{i,nt} \times h_l \end{cases}$$

Система уравнений для вычисления температур

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

При переходе от энтальпии реакции к энтальпиям веществ, получаем следующее уравнение:

$$\rho_G^t c_p u_l^t \frac{\partial T^t}{\partial l} = \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(\lambda_{ef}^t r_1 \frac{\partial T^t}{\partial r_1} \right) - \rho_k^t (1 - \varepsilon^t) \times \sum_{j=1}^{N_R} \left(\sum_{i=1}^{N_i} \gamma_{ij} h_i(T) \right) w_j$$

Далее введем безразмерную температуру, разделив температуру на среднюю температуру, характерную для данного процесса ($T_{оп}$): $\bar{T} = T / T_{оп}$

$$\frac{\partial \bar{T}^t}{\partial l} = \frac{1}{\rho_G^t c_p u_l^t r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(\lambda_{ef}^t r_1 \frac{\partial \bar{T}^t}{\partial r_1} \right) - \frac{\rho_k^t (1 - \varepsilon^t)}{\rho_G^t c_p u_l^t T_{оп}} \times \sum_{j=1}^{N_R} \left(\sum_{i=1}^{N_i} \gamma_{ij} h_i(T) \right) w_j$$

$$\int_{\rho_{i-1/2}}^{\rho_{i+1/2}} \frac{\partial \bar{T}^t}{\partial l} \rho d\rho = \frac{1}{u_l^t} \int_{\rho_{r-1/2}}^{\rho_{r+1/2}} \frac{1}{\rho_G^t c_p r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(\lambda_{ef}^t r_1 \frac{\partial \bar{T}^t}{\partial r_1} \right) \rho d\rho - \frac{\rho_k^t (1 - \varepsilon^t)}{u_l^t T_{оп}} \int_{\rho_{r-1/2}}^{\rho_{r+1/2}} \frac{1}{\rho_G^t c_p} \times \sum_{j=1}^{N_R} \left(\sum_{i=1}^{N_i} \gamma_{ij} h_i(T) \right) w_j \rho d\rho$$

Далее следует ряд выкладок, аналогичных тем, что были приведены для уравнения концентраций.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \overline{T}_r^t}{\partial l} \frac{\rho_{r+1/2}^2 - \rho_{r-1/2}^2}{2} &= \frac{1}{u_l^t (\rho_G^t c_p)_r} \left[\left(\lambda_{ef}^t r_1 \frac{\partial \overline{T}^t}{\partial r_1} \right) \Big|_{r+1/2} - \left(\lambda_{ef}^t r_1 \frac{\partial \overline{T}^t}{\partial r_1} \right) \Big|_{r-1/2} \right] - \\ &\frac{\rho_k^t (1 - \varepsilon^t)}{u_l^t T_{ОП}} \frac{1}{(\rho_G^t c_p)_r} \left(\sum_{j=1}^{N_R} \left(\sum_{i=1}^{N_t} \gamma_{ij} h_i(T) \right) w_j \right)_r \frac{\rho_{r+1/2}^2 - \rho_{r-1/2}^2}{2} \\ \frac{\partial \overline{T}_r^t}{\partial l} &= \frac{1}{u_l^t V_{\rho_r} (\rho_G^t c_p)_r} \left[\left(\lambda_{ef}^t r_1 \frac{\partial \overline{T}^t}{\partial r_1} \right) \Big|_{r+1/2} - \left(\lambda_{ef}^t r_1 \frac{\partial \overline{T}^t}{\partial r_1} \right) \Big|_{r-1/2} \right] - \\ &\frac{\rho_k^t (1 - \varepsilon^t)}{u_l^t T_{ОП}} \frac{1}{(\rho_G^t c_p)_r} \left(\sum_{j=1}^{N_R} \left(\sum_{i=1}^{N_t} \gamma_{ij} h_i(T) \right) w_j \right)_r \\ \frac{\partial \overline{T}_r^t}{\partial l} &= - \frac{\rho_k^t (1 - \varepsilon^t)}{u_l^t T_{ОП}} \frac{1}{(\rho_G^t c_p)_r} \left(\sum_{j=1}^{N_R} \left(\sum_{i=1}^{N_t} \gamma_{ij} h_i(T) \right) w_j \right)_r + \frac{1}{u_l^t V_{\rho_r} (\rho_G^t c_p)_r} \times \\ &\left[(r_1 \lambda_{ef}^t) \Big|_{r+1/2} \frac{\overline{T}_{r+1}^t - \overline{T}_r^t}{h_{r+1}} - (r_1 \lambda_{ef}^t) \Big|_{r-1/2} \frac{\overline{T}_r^t - \overline{T}_{r-1}^t}{h_r} \right] \\ \frac{\partial \overline{T}_r^t}{\partial l} &= \frac{1}{u_l^t V_{\rho_r} (\rho_G^t c_p)_r} \left[\frac{(r_1 \lambda_{ef}^t) \Big|_{r+1/2}}{h_{r+1}} \overline{T}_{r+1}^t + \frac{(r_1 \lambda_{ef}^t) \Big|_{r-1/2}}{h_r} \overline{T}_{r-1}^t + \right. \\ &\left. \left(- \frac{(r_1 \lambda_{ef}^t) \Big|_{r+1/2}}{h_{r+1}} - \frac{(r_1 \lambda_{ef}^t) \Big|_{r-1/2}}{h_r} \right) \overline{T}_r^t \right] - \frac{\rho_k^t (1 - \varepsilon^t)}{u_l^t T_{ОП}} \frac{1}{(\rho_G^t c_p)_r} \left(\sum_{j=1}^{N_R} \left(\sum_{i=1}^{N_t} \gamma_{ij} h_i(T) \right) w_j \right)_r \end{aligned}$$

В результате получаем уравнение для вычисления температуры в r -й точке по

радиусу.
$$\frac{\partial \overline{T}_r^t}{\partial l} = AT_r \overline{T}_{r-1}^t + BT_r \overline{T}_r^t + CT_r \overline{T}_{r+1}^t + DT_r$$

Далее получим уравнение в первой точке по радиусу ($r = 1$):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \overline{T}_1^t}{\partial l} \frac{\rho_{1+1/2}^2 - \rho_{1-1/2}^2}{2} &= \frac{1}{u_l^t (\rho_G^t c_p)_1} \left[\left(\lambda_{ef}^t r_1 \frac{\partial \overline{T}^t}{\partial r_1} \right) \Big|_{1+1/2} - \left(\lambda_{ef}^t r_1 \frac{\partial \overline{T}^t}{\partial r_1} \right) \Big|_1 \right] - \\ &\frac{\rho_k^t (1 - \varepsilon^t)}{u_l^t T_{ОП}} \frac{1}{(\rho_G^t c_p)_1} \left(\sum_{j=1}^{N_R} \left(\sum_{i=1}^{N_t} \gamma_{ij} h_i(T) \right) w_j \right)_1 \frac{\rho_{1+1/2}^2 - \rho_{1-1/2}^2}{2} \end{aligned}$$

Используя условие симметрии (7), получаем:

$$\frac{\partial \overline{T}_1^t}{\partial l} = \frac{1}{V_{\rho_1}} \frac{1}{u_l^t (\rho_G^t c_p)_1} \left(\lambda_{ef}^t r_1 \frac{\partial \overline{T}^t}{\partial r_1} \right) \Big|_{1+1/2} - \frac{\rho_k^t (1 - \varepsilon^t)}{u_l^t T_{ОП}} \frac{1}{(\rho_G^t c_p)_1} \left(\sum_{j=1}^{N_R} \left(\sum_{i=1}^{N_t} \gamma_{ij} h_i(T) \right) w_j \right)_1$$

Расписывая производную, получаем:

$$\frac{\partial \bar{T}_1^t}{\partial l} = \frac{1}{V_{\rho_1}} \frac{1}{u_l^t(\rho_G^t c_p)_1} (r_1 \lambda_{ef}^t) \Big|_{r+1/2} \frac{\bar{T}_{1+1}^t - \bar{T}_1^t}{h_{1+1}} - \frac{\rho_k^t (1 - \varepsilon^t)}{u_l^t T_{ОП}(\rho_G^t c_p)_1} \left(\sum_{j=1}^{N_R} \left(\sum_{i=1}^{N_t} \gamma_{ij} h_i(T) \right) w_j \right)_1$$

$$\frac{\partial \bar{T}_1^t}{\partial l} = \frac{1}{V_{\rho_1} u_l^t(\rho_G^t c_p)_1} \frac{(r_1 \lambda_{ef}^t) \Big|_{r+1/2}}{h_{1+1}} (\bar{T}_{1+1}^t - \bar{T}_1^t) - \frac{\rho_k^t (1 - \varepsilon^t)}{u_l^t T_{ОП}(\rho_G^t c_p)_1} \left(\sum_{j=1}^{N_R} \left(\sum_{i=1}^{N_t} \gamma_{ij} h_i(T) \right) w_j \right)_1$$

Группируя слагаемые, получаем уравнение для вычисления температуры в 1-й

точке по радиусу:
$$\frac{\partial \bar{T}_1^t}{\partial l} = B T_1 \bar{T}_1^t + C T_1 \bar{T}_2^t + D T_1$$

Далее получим уравнение для нахождения температуры в последней точке по радиусу внутренней части трубки ($r = nt$):

$$\frac{\partial \bar{T}_{nt}^t}{\partial l} V_{\rho_{nt}} = \frac{1}{u_l^t(\rho_G^t c_p)_{nt}} \times \left[\left(\lambda_{ef}^t r_1 \frac{\partial \bar{T}^t}{\partial r_1} \right) \Big|_{nt} - \left(\lambda_{ef}^t r_1 \frac{\partial \bar{T}^t}{\partial r_1} \right) \Big|_{nt-1/2} \right] -$$

$$\frac{\rho_k^t (1 - \varepsilon^t)}{u_l^t T_{ОП}(\rho_G^t c_p)_{nt}} \frac{1}{\left(\sum_{j=1}^{N_R} \left(\sum_{i=1}^{N_t} \gamma_{ij} h_i(T) \right) w_j \right)_r} V_{\rho_{nt}}$$

Используем граничное условие (8), получаем:

$$\frac{\partial \bar{T}_{nt}^t}{\partial l} = - \frac{\rho_k^t (1 - \varepsilon^t)}{u_l^t T_{ОП}(\rho_G^t c_p)_{nt}} \frac{1}{\left(\sum_{j=1}^{N_R} \left(\sum_{i=1}^{N_t} \gamma_{ij} h_i(T) \right) w_j \right)_{nt}} + \frac{1}{u_l^t V_{\rho_{nt}}(\rho_G^t c_p)_{nt}} \times$$

$$\left[(r_1 \lambda^c) \Big|_{nt} \frac{\bar{T}_2^c - \bar{T}_{nt}^t}{h_2^c} - (r_1 \lambda_{ef}^t) \Big|_{nt-1/2} \frac{\bar{T}_{nt}^t - \bar{T}_{nt-1}^t}{h_{nt}} \right]$$

$$\frac{\partial \bar{T}_{nt}^t}{\partial l} = \frac{1}{u_l^t V_{\rho_r}(\rho_G^t c_p)_{nt}} \left[\frac{(r_1 \lambda^c) \Big|_{nt}}{h_2^c} \bar{T}_2^c - \frac{(r_1 \lambda^c) \Big|_{nt}}{h_2^c} \bar{T}_{nt}^t - \frac{(r_1 \lambda_{ef}^t) \Big|_{nt-1/2}}{h_{nt}} \bar{T}_{nt}^t + \right.$$

$$\left. \frac{(r_1 \lambda_{ef}^t) \Big|_{nt-1/2}}{h_{nt}} \bar{T}_{nt-1}^t \right] - \frac{\rho_k^t (1 - \varepsilon^t)}{u_l^t T_{ОП}(\rho_G^t c_p)_{nt}} \frac{1}{\left(\sum_{j=1}^{N_R} \left(\sum_{i=1}^{N_t} \gamma_{ij} h_i(T) \right) w_j \right)_{nt}}$$

$$\frac{\partial \bar{T}_{nt}^t}{\partial l} = \frac{1}{u_l^t V_{\rho_r}(\rho_G^t c_p)_{nt}} \times \left[\frac{(r_1 \lambda^c) \Big|_{nt}}{h_2^c} \bar{T}_2^c + \left(- \frac{(r_1 \lambda^c) \Big|_{nt}}{h_2^c} - \frac{(r_1 \lambda_{ef}^t) \Big|_{nt-1/2}}{h_{nt}} \right) \bar{T}_{nt}^t + \right.$$

$$\left. \frac{(r_1 \lambda_{ef}^t) \Big|_{nt-1/2}}{h_{nt}} \bar{T}_{nt-1}^t \right] - \frac{\rho_k^t (1 - \varepsilon^t)}{u_l^t T_{ОП}(\rho_G^t c_p)_{nt}} \frac{1}{\left(\sum_{j=1}^{N_R} \left(\sum_{i=1}^{N_t} \gamma_{ij} h_i(T) \right) w_j \right)_{nt}}$$

Уравнение для вычисления температуры в последней точке по радиусу внутренней

трубки принимает вид:
$$\frac{\partial \overline{T}_{nt}^t}{\partial l} = AT_{nt} \overline{T}_{nt-1}^t + BT_{nt} \overline{T}_{nt}^t + DT_{nt}$$

Система для вычисления температурных значений во внутренней части трубки в безразмерных координатах имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial \overline{T}_1^t}{\partial \xi} = BT_1 \overline{T}_1^t \times h_l + CT_1 \overline{T}_2^t \times h_l + DT_1 \times h_l \\ \frac{\partial \overline{T}_r^t}{\partial \xi} = AT_r \overline{T}_{r-1}^t \times h_l + BT_r \overline{T}_r^t \times h_l + CT_r \overline{T}_{r+1}^t \times h_l + DT_r \times h_l, \quad r = 2, nt - 1 \\ \frac{\partial \overline{T}_{nt}^t}{\partial \xi} = AT_{nt} \overline{T}_{nt-1}^t \times h_l + BT_{nt} \overline{T}_{nt}^t \times h_l + DT_{nt} \times h_l \end{cases}$$

II.Керамическая подложка

Система уравнений для вычисления концентраций

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

$$\frac{\varepsilon^c P}{RT_{оп}} \int_{\rho_{r-1/2}}^{\rho_{r+1/2}} \frac{D_{e_i}^c}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} \left(r_2 \frac{\partial y_i^c}{\partial r_2} \right) \rho d\rho = 0$$

$$\frac{\varepsilon^c P}{RT_{оп}} \left(r_2 D_{e_i}^c \frac{\partial y_i^c}{\partial r_2} \right) \Big|_{r+1/2} - \left(r_2 D_{e_i}^c \frac{\partial y_i^c}{\partial r_2} \right) \Big|_{r-1/2} = 0$$

$$\frac{\varepsilon^c P}{RT_{оп}} \left[\left(r_2 D_{e_i}^c \right) \Big|_{r+1/2} \frac{y_{i,r+1}^c - y_{i,r}^c}{h_{r+1}^c} - \left(r_2 D_{e_i}^c \right) \Big|_{r-1/2} \frac{y_{i,r}^c - y_{i,r-1}^c}{h_r^c} \right] = 0$$

$$\frac{\varepsilon^c P}{RT_{оп}} \left[\frac{\left(r_2 D_{e_i}^c \right) \Big|_{r+1/2}}{h_{r+1}^c} y_{i,r+1}^c - \left(\frac{\left(r_2 D_{e_i}^c \right) \Big|_{r+1/2}}{h_{r+1}^c} + \frac{\left(r_2 D_{e_i}^c \right) \Big|_{r-1/2}}{h_r^c} \right) y_{i,r}^c + \frac{\left(r_2 D_{e_i}^c \right) \Big|_{r-1/2}}{h_r^c} y_{i,r-1}^c \right] = 0$$

Группируем слагаемые, получаем:

$$AC_{i,r} y_{i,r-1}^c + BC_{i,r} y_{i,r}^c + CC_{i,r} y_{i,r+1}^c = 0, \quad r = 2, nc - 1$$

r = 1: подставляем граничное условие на границе *керамическая подложка/трубка*:

$$\left(r_2 D_{e_i}^c \varepsilon^c \frac{P}{RT_{оп}} \frac{\partial y_i^c}{\partial r_2} \right) \Big|_{1+1/2} - \left(r_2 D_{e_i}^t \varepsilon^t \frac{P}{RT_{оп}} \frac{\partial y_i^t}{\partial r_1} \right) \Big|_{nt} = 0$$

$$\frac{\varepsilon^c P}{RT_{OP}} \left(r_2 D_{e_i}^c \right)_{1+1/2} \frac{y_{i,1+1}^c - y_{i,1}^c}{h_{1+1}^c} - \frac{\varepsilon^t P}{RT_{OP}} \left(r_2 D_{e_i}^t \right)_{nt} \frac{y_{i,1}^c - y_{i,nt-1}^c}{h_{nt}} = 0$$

$$\varepsilon^c \frac{\left(r_2 D_{e_i}^c \right)_{1+1/2}}{h_{1+1}^c} y_{i,1+1}^c - \left(\varepsilon^c \frac{\left(r_2 D_{e_i}^c \right)_{1+1/2}}{h_{1+1}^c} + \varepsilon^t \frac{\left(r_2 D_{e_i}^t \right)_{nt}}{h_{nt}} \right) y_{i,1}^c + \varepsilon^t \frac{\left(r_2 D_{e_i}^t \right)_{nt}}{h_r} y_{i,nt-1}^t = 0$$

$$BC_{i,1} y_{i,1}^c + CC_{i,1} y_{i,2}^c + DC_{i,nt} = 0$$

$$r = nc: \left(r_2 D_{e_i}^c \varepsilon^c \frac{P}{RT_{OP}} \frac{\partial y_i^c}{\partial r_2} \right) \Big|_{nc} - \left(r_2 D_{e_i}^c \varepsilon^c \frac{P}{RT_{OP}} \frac{\partial y_i^c}{\partial r_2} \right) \Big|_{nc-1/2} = 0$$

Используем г.у. (14), а именно: $\frac{P}{RT_{OP}} \frac{\partial y_i^c}{\partial r_2} \Big|_{r_2=R_2} = 0, \quad \forall i, \text{ кроме } H_2$

Следовательно, получаем: $-\left(r_2 D_{e_i}^c \varepsilon^c \frac{P}{RT_{OP}} \frac{\partial y_i^c}{\partial r_2} \right) \Big|_{nc-1/2} = 0$

$$-\frac{\varepsilon^c P}{RT_{OP}} \left(r_2 D_{e_i}^c \right)_{nc-1/2} \frac{y_{i,nc}^c - y_{i,nc-1}^c}{h_{nc}^c} = 0$$

$$-\frac{\varepsilon^c P}{RT_{OP}} \frac{\left(r_2 D_{e_i}^c \right)_{nc-1/2}}{h_{nc}^c} y_{i,nc}^c + \frac{\varepsilon^c P}{RT_{OP}} \frac{\left(r_2 D_{e_i}^c \right)_{nc-1/2}}{h_{nc}^c} y_{i,nc-1}^c = 0$$

$$y_{i,nc-1}^c = y_{i,nc}^c$$

Для H_2 : $\left(r_2 D_{e_i}^c \varepsilon^c \frac{P}{RT_{OP}} \frac{\partial y_i^c}{\partial r_2} \right) \Big|_{nc} - \left(r_2 D_{e_i}^c \varepsilon^c \frac{P}{RT_{OP}} \frac{\partial y_i^c}{\partial r_2} \right) \Big|_{nc-1/2} = 0$

Используем г.у. (15):

$$(r_2) \Big|_{nc} \frac{Q_0}{\delta} \left[\sqrt{P_{H_2}^c} - \sqrt{P_{H_2}^s} \right] - \frac{\varepsilon^c P}{RT_{OP}} \left(r_2 D_{e_i}^c \right)_{nc-1/2} \frac{y_{i,nc}^c - y_{i,nc-1}^c}{h_{nc}^c} = 0$$

$$(r_2) \Big|_{nc} \frac{Q_0}{\delta} \left[\sqrt{P_{H_2}^c} - \sqrt{P_{H_2}^s} \right] - \frac{\varepsilon^c P}{RT_{OP}} \frac{\left(r_2 D_{e_i}^c \right)_{nc-1/2}}{h_{nc}^c} y_{i,nc}^c + \frac{\varepsilon^c P}{RT_{OP}} \frac{\left(r_2 D_{e_i}^c \right)_{nc-1/2}}{h_{nc}^c} y_{i,nc-1}^c = 0$$

$$AC_{i,nc} y_{H_2,nc-1}^c + BC_{i,nc} y_{H_2,nc}^c + DC_{i,nc} = 0$$

Таким образом, систему уравнений для вычисления концентраций в керамической подложке выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} BC_{i,1}y_{i,1}^c + CC_{i,1}y_{i,2}^c + DC_{i,nt} = 0 \\ AC_{i,r}y_{i,r-1}^c + BC_{i,r}y_{i,r}^c + CC_{i,r}y_{i,r+1}^c = 0, r = 2, nc - 1 \\ AC_{H_2,nc}y_{i,nc-1}^c + BC_{H_2,nc}y_{i,nc}^c = 0 \quad \forall i \neq H_2 \quad (AC_{H_2,nc} = 1, BC_{H_2,nc} = -1) \\ AC_{H_2,nc}y_{H_2,nc-1}^c + BC_{H_2,nc}y_{H_2,nc}^c + DC_{i,nc} = 0 \quad \forall i = H_2 \end{cases}$$

Система уравнений для вычисления температур

$$\frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} \left(\lambda^c r_2 \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \right) = 0$$

Для температуры все аналогично: $\int_{\rho_{r-1/2}}^{\rho_{r+1/2}} \frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} \left(\lambda^c r_2 \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \right) \rho d\rho = 0$

$$\left[\left(\lambda^c r_2 \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \right) \Big|_{r+1/2} - \left(\lambda^c r_2 \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \right) \Big|_{r-1/2} \right] = 0$$

$$\left[\left(\lambda^c r_2 \right) \Big|_{r+1/2} \frac{T_{r+1}^c - T_r^c}{h_{r+1}^c} - \left(\lambda^c r_2 \right) \Big|_{r-1/2} \frac{T_r^c - T_{r-1}^c}{h_r^c} \right] = 0$$

$$\left[\frac{\left(\lambda^c r_2 \right) \Big|_{r+1/2}}{h_{r+1}^c} T_{r+1}^c + \left(-\frac{\left(\lambda^c r_2 \right) \Big|_{r+1/2}}{h_{r+1}^c} - \frac{\left(\lambda^c r_2 \right) \Big|_{r-1/2}}{h_r^c} \right) T_r^c + \frac{\left(\lambda^c r_2 \right) \Big|_{r-1/2}}{h_r^c} T_{r-1}^c \right] = 0$$

$$ATC_r T_{r-1}^c + BTC_r T_r^c + CTC_r T_{r+1}^c = 0$$

$$r=1: \left[\left(\lambda^c r_2 \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \right) \Big|_{l+1/2} - \left(\lambda^c r_2 \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \right) \Big|_1 \right] = 0$$

Используем граничное условие на границе *керамическая подложка/трубка*,

$$\left(\lambda^c \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \right) \Big|_1 = \left(\lambda^t \frac{\partial T^t}{\partial r_1} \right) \Big|_{nt} = \lambda_{eff}^t \frac{T_1^c - T_{nt-1}^t}{h_{nt}}$$

$$\left[\left(\lambda^c r_2 \right) \Big|_{l+1/2} \frac{T_{l+1}^c - T_1^c}{h_{l+1}^c} - \left(\lambda^t r_2 \right) \Big|_{nt} \frac{T_1^c - T_{nt-1}^t}{h_{nt}} \right] = 0$$

$$\left[\frac{\left(\lambda^c r_2 \right) \Big|_{l+1/2}}{h_{l+1}^c} T_{l+1}^c + \left(-\frac{\left(\lambda^c r_2 \right) \Big|_{l+1/2}}{h_{l+1}^c} - \frac{\left(\lambda^t r_2 \right) \Big|_{nt}}{h_{nt}} \right) T_1^c + \frac{\left(\lambda^t r_2 \right) \Big|_{nt}}{h_{nt}} T_{nt-1}^t \right] = 0$$

$$BTC_1 T_1^c + CTC_1 T_2^c + DTC_1 = 0$$

$$r = \text{nc:} \left[\left(\lambda^c r_2 \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \right) \Big|_{\text{nc}+1/2} - \left(\lambda^c r_2 \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \right) \Big|_{\text{nc}-1/2} \right] = 0$$

Используем граничное условие (17),

$$r_2 \alpha (T^s - T^c) \Big|_{\text{nc}} - \left[\left(\lambda^c r_2 \right) \Big|_{\text{nc}-1/2} \frac{T_{\text{nc}}^c - T_{\text{nc}-1}^c}{h_{\text{nc}}^c} \right] = 0$$

$$r_2 \alpha (T^s - T^c) \Big|_{\text{nc}} - \left[\frac{\left(\lambda^c r_2 \right) \Big|_{\text{nc}-1/2} T_{\text{nc}}^c}{h_{\text{nc}}^c} + \frac{\left(\lambda^c r_2 \right) \Big|_{\text{nc}-1/2} T_{\text{nc}-1}^c}{h_{\text{nc}}^c} \right] = 0$$

$$ATC_{\text{nc}} T_{\text{nc}-1}^c + BTC_{\text{nc}} T_{\text{nc}}^c + DTC_{\text{nc}} = 0$$

В результате преобразований система уравнений для вычисления температуры по керамической подложке принимает следующий вид:

$$\begin{cases} BTC_1 T_1^c + CTC_1 T_2^c + DTC_1 = 0 \\ ATC_r T_{r-1}^c + BTC_r T_r^c + CTC_r T_{r+1}^c = 0 \\ ATC_{\text{nc}} T_{\text{nc}-1}^c + BTC_{\text{nc}} T_{\text{nc}}^c + DTC_{\text{nc}} = 0 \end{cases}$$

III. Внешняя часть мембранного реактора.

Система уравнений для вычисления концентраций

$$\frac{\partial (u_l^s C_{H_2}^s)}{\partial l} = \frac{Q'_{H_2} P_w}{S_{\text{сеч}}} + \rho_k^s (1 - \varepsilon^s) \times \gamma_i w^s, \quad \text{для } i = H_2, \text{ где } Q'_{H_2} = Q_{H_2} / A_m$$

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

Так как во внешней части процесс массопереноса описывается при помощи одномерной модели, то мы просто переходим к мольным долям и получаем:

$$\text{для } H_2: \frac{\partial (u_l^s y_{H_2}^s P_0 / RT_0)}{\partial l} = \frac{Q_{H_2}}{L_{TR} S_{\text{сеч}}} + \rho_k^s (1 - \varepsilon^s) \times \gamma_i w^s$$

$$\frac{P_0}{RT_0} \left[\frac{\partial u_l^s}{\partial l} y_{H_2}^s + u_l^s \frac{\partial y_{H_2}^s}{\partial l} \right] = \frac{Q_{H_2}}{L_{TR} S_{\text{сеч}}} + \rho_k^s (1 - \varepsilon^s) \times \gamma_i w^s$$

$$\frac{\partial y_{H_2}^s}{\partial l} = \left(\frac{Q_{H_2}}{L_{TR} S_{\text{сеч}}} + \rho_k^s (1 - \varepsilon^s) \times \gamma_i w^s \right) \frac{RT_0}{P_0} \frac{1}{u_l^s} - \frac{1}{u_l^s} \frac{\partial u_l^s}{\partial l} y_{H_2}^s$$

Следовательно $\frac{\partial y_{H_2}^s}{\partial l} = AS y_{H_2}^s + BS(p^c, p^s) + CS$

Для $i = O_2, H_2O$: $\frac{\partial (u_i^s y_i^s P_0 / RT_0)}{\partial l} = \rho_k^s (1 - \varepsilon^s) \times \gamma_i w^s$

$$\frac{\partial u_i^s}{\partial l} y_i^s + u_i^s \frac{\partial y_i^s}{\partial l} = \frac{RT_0}{P_0} \rho_k^s (1 - \varepsilon^s) \times \gamma_i w^s$$

$$\frac{\partial y_i^s}{\partial l} = AS y_i^s + CS$$

Таким образом, система для вычисления концентраций в безразмерных координатах имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial y_{H_2}^s}{\partial \xi} = AS y_{H_2}^s \times h_l + BS(p^c, p^s) \times h_l + CS \times h_l \\ \frac{\partial y_i^s}{\partial \xi} = AS y_i^s \times h_l + CS \times h_l \end{cases}$$

Система уравнений для вычисления температур

$$\rho_G^s c_p u_l^s \frac{\partial T^s}{\partial l} = S_{y\partial 1} \alpha_1 (T^c - T^s) + S_{y\partial 2} \alpha_2 (T^w - T^s) + \rho_k^s (1 - \varepsilon^s) \times w^s (-\Delta H)$$

$$\frac{\partial T^s}{\partial l} = \frac{S_{y\partial 1} \alpha_1 (T^c - T^s)}{\rho_G^s c_p u_l^s} + \frac{S_{y\partial 2} \alpha_2 (T^w - T^s)}{\rho_G^s c_p u_l^s} + \frac{\rho_k^s (1 - \varepsilon^s) \times w^s (-\Delta H)}{\rho_G^s c_p u_l^s}$$

$$\frac{\partial T^s}{\partial l} = \frac{S_{y\partial 1} \alpha_1 (-T^s)}{\rho_G^s c_p u_l^s} T^c - \frac{S_{y\partial 1} \alpha_1}{\rho_G^s c_p u_l^s} T^s + \frac{S_{y\partial 2} \alpha_2}{\rho_G^s c_p u_l^s} T^w - \frac{S_{y\partial 2} \alpha_2}{\rho_G^s c_p u_l^s} T^s + \frac{\rho_k^s (1 - \varepsilon^s) \times w^s (-\Delta H)}{\rho_G^s c_p u_l^s}$$

$$\frac{\partial T^s}{\partial l} = \frac{S_{y\partial 1} \alpha_1 (-T^s)}{\rho_G^s c_p u_l^s} T^c + \frac{S_{y\partial 2} \alpha_2}{\rho_G^s c_p u_l^s} T^w + \frac{\rho_k^s (1 - \varepsilon^s) \times w^s (-\Delta H)}{\rho_G^s c_p u_l^s} - \left[\frac{S_{y\partial 1} \alpha_1}{\rho_G^s c_p u_l^s} + \frac{S_{y\partial 2} \alpha_2}{\rho_G^s c_p u_l^s} \right] T^s$$

Уравнение для вычисления температурных значений во внешней части реактора в безразмерном виде: $\frac{\partial T^s}{\partial \xi} = ATS(T^c - T^s) \times h_l + BTS \times h_l$

В результате преобразований, система уравнений в частных производных сводится к системе обыкновенных дифференциальных уравнений по длине для узловых значений

по радиусу трубки. Причем все коэффициенты системы в свою очередь зависят от концентраций и температур, т.е. система является нелинейной.

Системы для вычисления концентраций (1') и температур (2'):

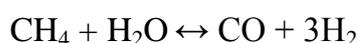
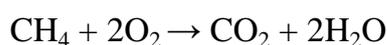
$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{\partial y'_{i,1}}{\partial \xi} = B_{i,1} y'_{i,1} \times h_l + C_{i,r} y'_{i,2} \times h_l + D_{i,r} \times h_l \\
 \frac{\partial y'_{i,r}}{\partial \xi} = A_{i,r} y'_{i,r-1} \times h_l + B_{i,r} y'_{i,r} \times h_l + C_{i,r} y'_{i,r+1} \times h_l + D_{i,r} \times h_l, \quad r = 2, nt - 1 \\
 \frac{\partial y'_{i,nt}}{\partial \xi} = A_{i,nt} y'_{i,nt-1} \times h_l + B_{i,nt} y'_{i,nt} \times h_l + D_{i,nt} \times h_l \\
 BC_{i,1} y^c_{i,1} + CC_{i,1} y^c_{i,2} + DC_{i,nt} = 0 \\
 AC_{i,r} y^c_{i,r-1} + BC_{i,r} y^c_{i,r} + CC_{i,r} y^c_{i,r+1} = 0, \quad r = 2, nc - 1 \\
 AC_{H_2,nc} y^c_{i,nc-1} + BC_{H_2,nc} y^c_{i,nc} = 0 \quad \forall i \neq H_2 \quad (AC_{H_2,nc} = 1, BC_{H_2,nc} = -1) \\
 AC_{H_2,nc} y^c_{H_2,nc-1} + BC_{H_2,nc} y^c_{H_2,nc} + DC_{i,nc} = 0 \quad \forall i = H_2 \\
 \frac{\partial y^s_{H_2}}{\partial \xi} = AS y^s_{H_2} \times h_l + BS(p^c, p^s) \times h_l + CS \times h_l \\
 \frac{\partial y^s_i}{\partial \xi} = AS y^s_i \times h_l + CS \times h_l
 \end{array} \right. \quad (1')$$

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{\partial \bar{T}'_1}{\partial \xi} = BT_1 \bar{T}'_1 \times h_l + CT_1 \bar{T}'_2 \times h_l + DT_1 \times h_l \\
 \frac{\partial \bar{T}'_r}{\partial \xi} = AT_r \bar{T}'_{r-1} \times h_l + BT_r \bar{T}'_r \times h_l + CT_r \bar{T}'_{r+1} \times h_l + DT_r \times h_l, \quad r = 2, nt - 1 \\
 \frac{\partial \bar{T}'_{nt}}{\partial \xi} = AT_{nt} \bar{T}'_{nt-1} \times h_l + BT_{nt} \bar{T}'_{nt} \times h_l + DT_{nt} \times h_l \\
 BTC_1 T^c_1 + CTC_1 T^c_2 + DTC_1 = 0 \\
 ATC_r T^c_{r-1} + BTC_r T^c_r + CTC_r T^c_{r+1} = 0 \\
 ATC_{nc} T^c_{nc-1} + BTC_{nc} T^c_{nc} + DTC_{nc} = 0 \\
 \frac{\partial T^s}{\partial \xi} = ATS(T^c - T^s) \times h_l + BTS \times h_l
 \end{array} \right. \quad (2')$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Процесс частичного окисления метана. Кислород-проводящая мембрана.

Дополнительно математическая модель была апробирована для процесса окисления метана. Экспериментальные данные были получены на мембранной установке, предоставленной *Лабораторией катализаторов глубокого окисления ИК СО РАН*.

Согласно последовательному механизму, часть метана окисляется до диоксида углерода и воды. Образование синтез-газа происходит по параллельным реакциям.



На рис. 1 представлен мембранный реактор с кислород-проводящей асимметричной мембраной круглой формы.

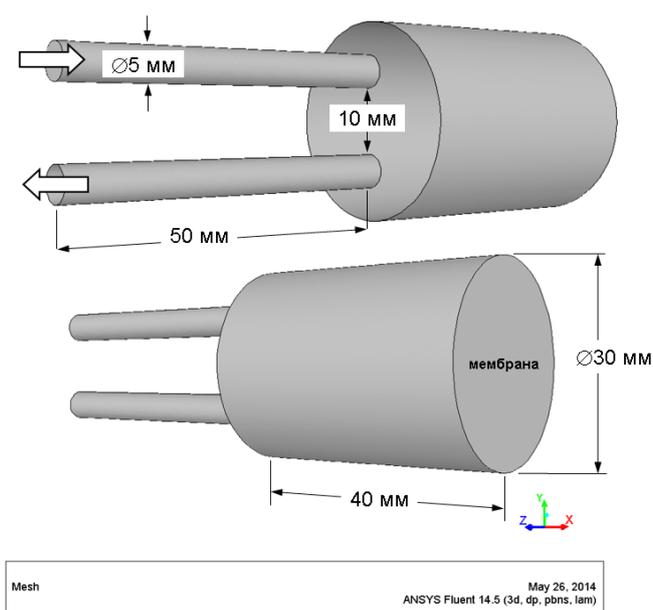


Рис. 1. Схема реактора.

В одну часть реактора подается воздух, в другую газ, содержащий метан. Мембрана состоит из Ni-Al/ α -Al₂O₃ макропористой подложки, слоя с макропорами и слоя с мезо- и микропорами, а также из газоплотного слоя на основе MnFe₂O₄-Ce_{0,9}Gd_{0,1}O₂. На плотный слой мембраны нанесен каталитически-активный компонент: LaNi_{0,9}Pt_{0,1}O₃/Pr_{0,3}Ce_{0,35}Zr_{0,35}O_{2-x}.

Моделирование проводилось в предположении, что по макропористым слоям нет диффузионных ограничений, а лимитирующим является верхний плотный слой. По

микропористому слою учитывается перенос кислорода диффузией. Транспорт кислорода описывается уравнением: $Q_{O_2} = Q_0 \left(\frac{A_m}{\delta_m} \right) \left[\sqrt{P_{O_2}^{p.l.}} - \sqrt{P_{O_2}^{r.s.}} \right]$.

Константа проницаемости для данной мембраны была определена экспериментально и составила: $Q_0 = 11.5 \times 10^{-7} \text{ molm/m}^2\text{s}\sqrt{\text{atm}}$.

Для моделирования плоской мембраны математическая модель была модифицирована с выполнением условия равенства площадей мембран. Так как режим течения в реакторе ближе к режиму идеального смешения ($Pe_{\text{diff}} < 1$), то режим идеального вытеснения во внутренней и внешней частях реактора был заменен на режим идеального смешения. Условия проведения процесса: $T = 900^\circ\text{C}$; $O_2^{\text{in}} = 20\%$, $\delta_m = 10 \text{ мкм}$, $P = 1.013 \text{ атм}$. Значения конверсии метана и селективности по водороду были рассчитаны по следующим формулам: конверсия: $X = [y_{CH_4, \text{in}} - y_{CH_4} u_l^t C / (u_l^t C)_{\text{in}}] / y_{CH_4, \text{in}}$;

селективность: $S_{H_2} = y_{H_2} u_l^t C / (u_l^t C)_{\text{in}} / 2 [y_{CH_4, \text{in}} - y_{CH_4} u_l^t C / (u_l^t C)_{\text{in}}]$

Селективность по СО: $S_{CO} = y_{CO} u_l^t C / (u_l^t C)_{\text{in}} / [y_{CH_4, \text{in}} - y_{CH_4} u_l^t C / (u_l^t C)_{\text{in}}]$

Было исследовано влияние входной концентрации метана в исходной газовой смеси на такие показатели процесса окисления, как конверсия метана, селективность по СО и водороду. Расчетные кривые влияния входной концентрации метана, а также значения, полученные экспериментальным путем, представлены на рис. 2.

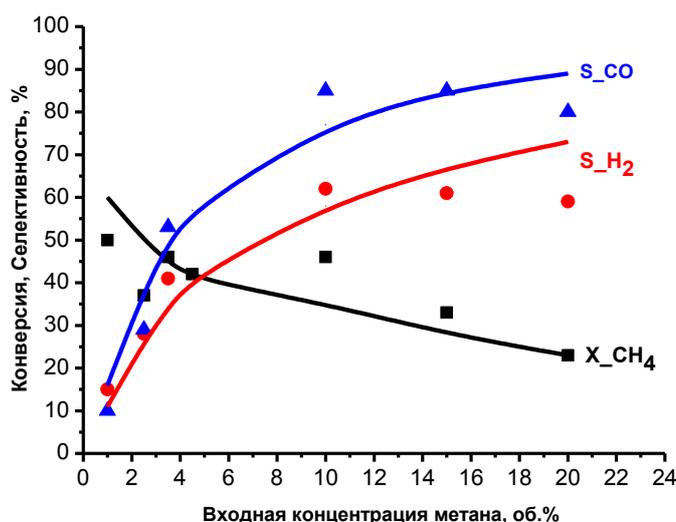


Рис. 2. Влияние входной концентрации метана на характеристики процесса. Сравнение расчетных данных (линии) с экспериментальными (символы) данными [163]. $G_{CH_4} = 5 \text{ л/ч}$, $G_{O_2} = 1.2-2 \text{ л/ч}$.

Из рисунка видно, что значения селективностей по CO и H₂ слабо зависят от входной концентрации метана при значениях $\geq 10\%$. Наряду с этим можно наблюдать уменьшение значений конверсии метана с увеличением его входной концентрации.

Также было изучено влияние расхода газовой смеси, содержащей метан, на показатели процесса окисления (Рис. 3).

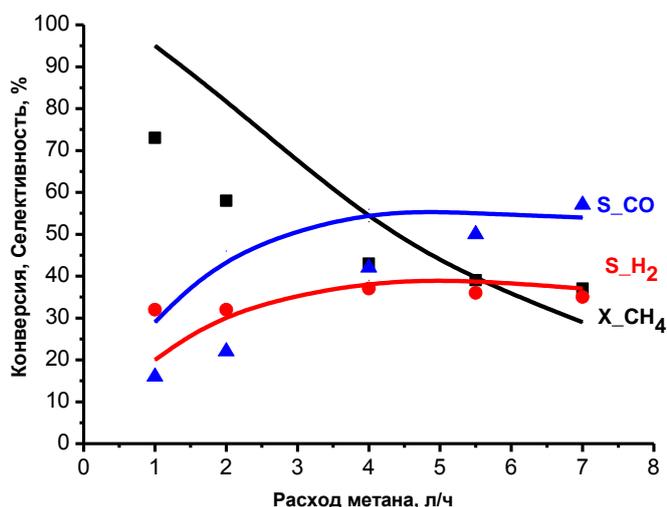


Рис. 3. Влияние расхода газовой смеси, содержащей метан, на характеристики процесса. Сравнение расчетных данных (линии) с экспериментальными (символы) данными [163]. $G_{O_2} = 1.3$ л/ч, $CH_4^{in} = 4.5$ об.%.

Увеличение расхода газовой смеси положительно сказывается на селективности по CO и водороду. Конверсия метана в этом случае снижается.

Из графиков видно, что математическая модель достаточно хорошо описывает экспериментальные точки.

Показано, что средняя относительная погрешность расчетных значений, рассчитанная по формуле: $\Delta = \sum_{i=1}^n [|x_{эксн} - x_{мод}| / x_{эксн}] / n$, не превышает 15% в области расходов газовой смеси $G_{CH_4} > 2.5$ л/ч.

Возможные расхождения расчетных и экспериментальных значений в области невысоких расходов газовой смеси связаны с тем, что в данном случае на поверхности мембраны давление невысокое и не происходит равномерного обтекания мембраны газовым потоком. Для подтверждения данного факта были проведены дополнительные расчеты с использованием пакета программ “**FLUENT**”.

На рис. 4 приведено течение потока в реакторе, показанное линиями тока, выходящими из плоскости сечения $Z=0$ для расхода газа $G=8.0$ л/ч. Поток достигает

поверхности мембраны, однако статическое давление в данном случае не является линейным.

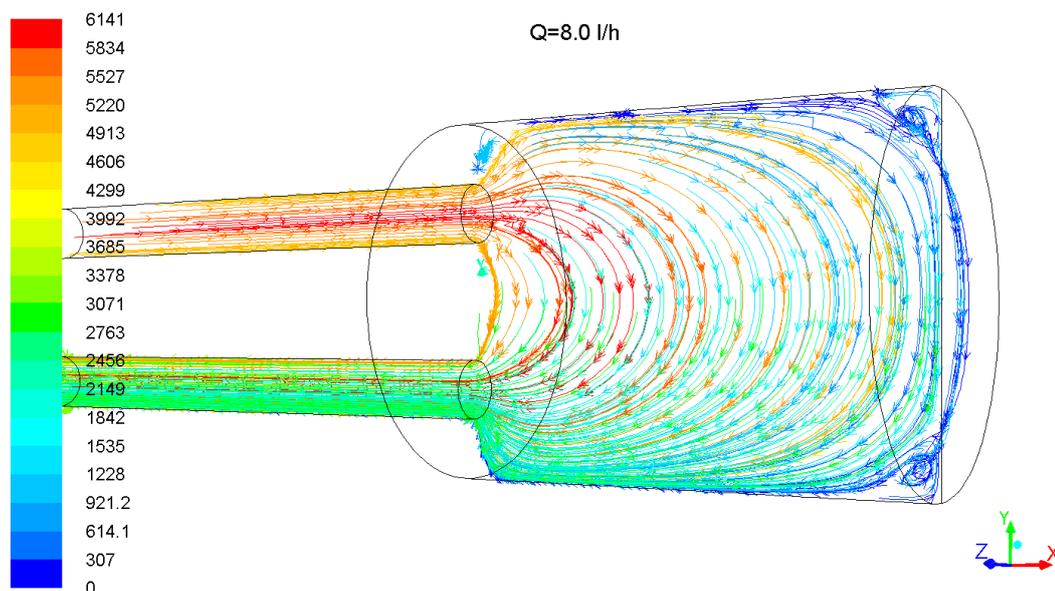


Рис. 4. Течение тока в реакторе, показанное линиями тока, выходящими из плоскости сечения $Z=0$.

Распределение статического давления по вертикальному диаметру мембраны для двух значений расходов газовой смеси, подаваемых в мембранный реактор: 2 л/ч и 8 л/ч, показано на рис. 5.

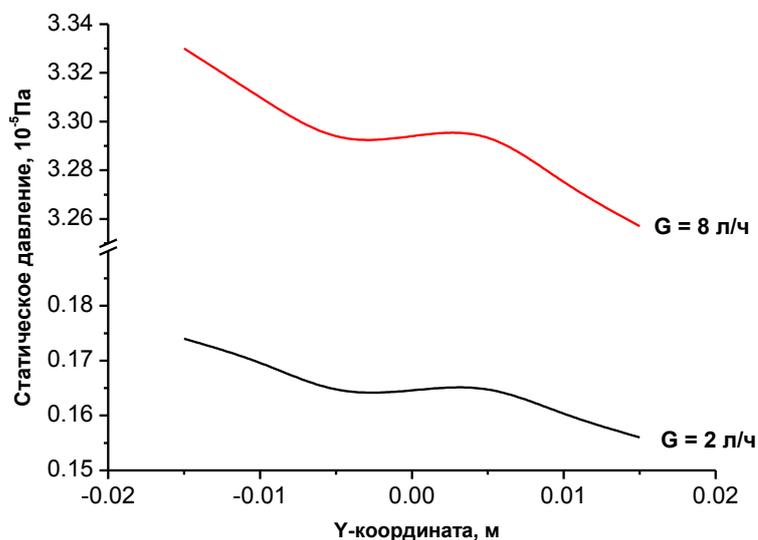


Рис. 5. Распределение статического давления по вертикальному диаметру мембраны.

Видно, что с уменьшением потока давление на поверхности мембраны также уменьшается, поток на поверхности мембраны также неоднороден. В результате, за счет различных значений статического давления на поверхности мембраны, а также за счет

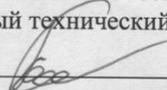
невысоких значений давления при небольших расходах не происходит ее равномерного омывания газовым потоком. Данный эффект не был учтен при проведении численных расчетов, что в свою очередь привело к расхождению расчетных и экспериментальных значений в области невысоких расходов газовой смеси.

Таким образом, была проведена дополнительная верификация математической модели каталитического мембранного реактора на примере процесса парциального окисления метана [164]. Результаты сопоставления численных расчетов с экспериментальными данными показали, что модель достаточно хорошо описывает экспериментальные точки.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4.

УТВЕРЖДАЮ:

Ректор федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Новосибирский
государственный технический университет»



Батаев Анатолий Андреевич

"28" 03

2016 г.

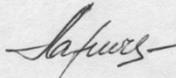


Заключение

об использовании результатов
кандидатской диссертационной работы
Шелеповой Екатерины Владимировны
в учебном процессе кафедры «Инженерные проблемы экологии»

Результаты диссертационной работы Шелеповой Е. В. 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».

Заведующий кафедрой
«Инженерные проблемы экологии»,
профессор, доктор технических наук



Ларичкин В.В.