

УДК 66.011+66.081+536.46

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА НА ПРОЦЕССЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ. III. РАСЧЕТ ПРОМЫШЛЕННОГО РЕАКТОРА

Е. В. Шелепова¹, А. А. Ведягин^{1,2}, А. С. Носков¹¹Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, shev@catalysis.ru²Томский политехнический университет, 634050 Томск

Проведено математическое моделирование промышленного мембранного реактора дегидрирования пропана при термодинамическом сопряжении с процессом горения (окисления) водорода. За счет эффективного отвода водорода через мембрану, а также тепловыделения в результате экзотермической реакции горения водорода температура реакционного потока на входе может быть снижена до 500 °С. Проведение процесса в мембранном реакторе промышленного уровня позволяет достичь конверсии пропана 75 % при селективности по пропилену 97 %, что превышает показатели, получаемые за один проход в действующих промышленных аппаратах при более высоких температурах.

Ключевые слова: горение водорода, дегидрирование пропана, термодинамически сопряженные процессы, промышленный мембранный реактор, математическое моделирование.

DOI 10.15372/FGV20170602

ВВЕДЕНИЕ

Пропилен относится к числу базовых номеров, представляющих собой основное сырье для производства нефтехимической продукции. По данным Научно-исследовательского института технико-экономических исследований химической промышленности в ближайшие десятилетия ожидается существенное увеличение спроса на полипропилен [1]. Объемы производства данного полимера в последние годы значительно возросли [2–4]. При этом в настоящее время существует дефицит мономерного углеводородного сырья [5].

Из существующих способов получения пропилена наиболее распространены процессы прямого и окислительного дегидрирования пропана, а также термический пиролиз углеводородного сырья. В силу эндотермичности процесса прямого дегидрирования, для его реализации необходим подвод большого количества тепла в реакционную зону. Повышение температуры процесса приводит к нежелательным побочным реакциям, в том числе к интенсивному коксообразованию на поверхности катализатора, что существенно снижает селективность процесса. Недостатком окислительного дегидрирования является низкая селективность по

целевому продукту из-за образования кислородсодержащих побочных продуктов.

Альтернативный подход основан на проведении данного процесса в каталитическом мембранном реакторе. В этом случае образующийся в результате реакции дегидрирования водород удаляется из реакционного объема через водородпроницаемую мембрану, смещая тем самым равновесие реакции дегидрирования в сторону образования целевых продуктов. По сравнению с традиционными реакторами сдвиг равновесия в мембранном реакторе позволяет повысить конверсию алкана при более низких температурах, при которых вклад процесса коксообразования незначителен. Выход по целевому продукту при этом возрастает, в том числе за счет увеличения селективности.

Экономическая оценка реализации дегидрирования пропана в мембранном реакторе промышленного масштаба показала, что затраты на включение мембран в технологическую схему не превысят 20 % от общих затрат на проведение дегидрирования традиционным способом. При этом увеличение конверсии пропана может составить 60 ÷ 70 % [6]. Однако для успешного применения мембран в химической технологии необходимо оценить преимущества проведения процесса в мембранном реакторе промышленного уровня в каждом конкретном случае. Ранее нами было выполне-

но математическое моделирование лабораторного мембранного реактора трубчатой геометрии для дегидрирования алканов [7–9]. Данная работа посвящена математическому моделированию промышленного мембранного реактора с учетом оптимальных параметров, при которых был получен максимальный выход пропилена в реакторе лабораторного уровня.

1. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕМБРАННОГО РЕАКТОРА

Каталитический мембранный реактор промышленного уровня состоит из трубчатых элементов, помещенных в единый реакционный объем. Каждый элемент представляет собой керамическую подложку с нанесенной плотной металлической мембраной. Трубчатые части заполнены катализатором дегидрирования. В реактор подается газовая смесь, содержащая пропан. Образующийся в результате реакции водород отводится через мембрану в межтрубное пространство, заполненное катализатором горения и предназначенное для удаления водорода. Горение отводимого водорода позволяет увеличить скорость диффузии водорода через мембрану в межтрубное пространство. Математическое моделирование проводили для одного трубчатого элемента мембранного реактора. Математическая модель имеет следующий вид.

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial(u_i^t C_i^t)}{\partial l} &= \varepsilon^t \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 D_{e_i}^t \frac{\partial C_i^t}{\partial r_1} \right) + \\ &+ \rho_{cat}^t (1 - \varepsilon^t) \sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j \quad \forall i, \\ \rho_g^t c_p u_l^t \frac{\partial T^t}{\partial l} &= \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(\lambda_{ef}^t r_1 \frac{\partial T^t}{\partial r_1} \right) + \\ &+ \rho_{cat}^t \left(1 - \varepsilon^t \right) \sum_{j=1}^{N_R} w_j (-\Delta H_j), \end{aligned}$$

$$l = 0: \quad C_i^t = C_{in}^t,$$

$$r_1 = 0: \quad \frac{\partial C_i^t}{\partial r_1} = 0,$$

$$r_1 = R_1: \quad C_i^t = C_i^c,$$

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

$$l = 0: \quad T^t = T_{in}^t,$$

$$r_1 = 0: \quad \frac{\partial T^t}{\partial r_1} = 0,$$

$$r_1 = R_1: \quad T^t = T^c,$$

$$\lambda_{ef}^t \frac{\partial T^t}{\partial r_1} \Big|_{r_1=R_1} = \lambda^c \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \Big|_{r_2=R_1}.$$

Керамическая подложка, $R_1 < r_2 < R_2$:

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

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

$$r_2 = R_2: \quad \frac{\partial C_i^c}{\partial r_2} \Big|_{r_2=R_2} = 0 \quad \forall i \neq \text{H}_2,$$

для H_2

$$D_{e_{\text{H}_2}}^c \varepsilon^c \frac{\partial C_{\text{H}_2}^c}{\partial r_2} \Big|_{r_2=R_2} = \left(\frac{Q_0}{\delta} \right) \left[\sqrt{p_{\text{H}_2}^c} - \sqrt{p_{\text{H}_2}^s} \right],$$

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

Внешняя часть мембранного реактора:

$$\frac{\partial(u_i^s C_i^s)}{\partial l} = \frac{Q'_{\text{H}_2} P_w}{S_{\text{сеч}}} + \rho_{cat}^s (1 - \varepsilon^s) \gamma_i w^s \quad \text{для } i = \text{H}_2,$$

$$Q'_{\text{H}_2} = \frac{Q_{\text{H}_2}}{A_m}, \quad Q_{\text{H}_2} = Q_0 \left(\frac{A_m}{\delta} \right) \left[\sqrt{p_{\text{H}_2}^c} - \sqrt{p_{\text{H}_2}^s} \right],$$

$$\frac{\partial(u_i^s C_i^s)}{\partial l} = \rho_{cat}^s (1 - \varepsilon^s) \gamma_i w^s \quad \text{для } i = \text{O}_2, \text{H}_2\text{O},$$

$$\rho_g^s c_p u_l^s \frac{\partial T^s}{\partial l} =$$

$$= S_{y_{\text{H}_2}} \alpha_1 (T^c - T^s) + \rho_{cat}^s (1 - \varepsilon^s) w^s (-\Delta H),$$

$$l = 0: \quad C_{\text{H}_2}^s = C_{\text{H}_2\text{O}}^s = 0, \quad C_{\text{O}_2}^s = C_{\text{O}_2, in}^s,$$

$$l = 0: T^s = T_{in}^s.$$

Здесь используются следующие обозначения: A_m — площадь мембраны, m^2 ; $C_i^{t,s,c}$ — концентрация i -го компонента, $кмоль/м^3$; c_p — удельная теплоемкость, $кДж/(г \cdot K)$; $D_{ei}^{t,c}$ — эффективный коэффициент радиальной диффузии i -го компонента в трубке, в керамической подложке, $м^2/с$; $-\Delta H_j$ — тепловой эффект j -й реакции, $кДж/кмоль$; l — длина реактора, $м$; P_w — периметр стенки, $м$; $p_i^{t,s,c}$ — парциальные давления, $атм$; p — давление, $атм$; Q_{H_2} — скорость проницаемости H_2 через мембрану, $кмоль/с$; $r_{1,2,3}$ — радиальная координата в слое катализатора, в керамической подложке, $м$; $S_{уд1}$, $S_{уд2}$ — удельная поверхность, $м^{-1}$; $S_{сеч}$ — площадь сечения; $T^{t,s,c,w}$ — температура, $К$; $u_i^{t,s}$ — аксиальная скорость во внутренней и внешней частях трубки, $м/с$; w_j — скорость реакции, $кмоль/(кг_{кат} \cdot с)$; $w^s = \eta^s R_{ox,H_2}$ — скорость реакции окисления водорода, $кмоль/(кг_{кат} \cdot с)$; α_1 — коэффициент теплообмена между мембраной и зернистым слоем во внешней части реактора, $кДж/(м^2 \cdot с \cdot K)$; δ — толщина плотной мембраны, $м$; $\varepsilon^{t,s,c}$ — порозность слоя катализатора во внутренней и внешней частях трубки, керамической подложки; γ_{ij} — стехиометрический коэффициент i -го компонента в j -й реакции; λ_{ef}^t — эффективная радиальная теплопроводность, $Дж/(м \cdot с \cdot K)$; λ^c — теплопроводность материала керамической подложки, $Дж/(м \cdot с \cdot K)$; $\rho_g^{t,s}$ — плотность газа, $кг/м^3$; $\rho_{cat}^{t,s}$ — плотность катализатора во внутренней и внешней частях трубки, $кг/м^3$. Индексы: t — внутренняя часть мембранного реактора, s — внешняя часть мембранного реактора, c — керамическая подложка, w — стенка реактора, in — на входе, ef — эффективное значение.

Математическая модель учитывает изменение объема реакционной смеси в результате отвода водорода через мембрану, а также в результате химической реакции, протекающей с увеличением числа молей. Основные параметры математической модели приведены в [7]. Математическая модель верифицирована посредством сравнения расчетных характеристик процесса с экспериментальными данными на примере дегидрирования этана [9].

Для расчета перепада давления на единице длины реактора использовали уравнение

Эргуна [10]:

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

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

Изменение давления рассчитывали в каждой точке по длине реактора.

Вязкость и теплопроводность вещества определяли по следующим формулам (при давлении $1 \div 20$ атм) [11]: $\mu(T) = \mu_0(T/T_0)^m$, $\lambda(T) = \lambda_0(T/T_0)^n$, где λ_0 , μ_0 — теплопроводность и динамическая вязкость вещества при нормальных условиях ($T_0 = 273$ К, $p_0 = 1$ атм), n и m — показатели степени, определяемые экспериментально [12–15].

Вязкость и теплопроводность газовой смеси имеют вид [12]:

$$\mu = \sum_{i=1}^n \mu_i \left[1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \Phi_{ij}^{\mu} \left(\frac{y_j}{y_i} \right) \right]^{-1},$$

$$\Phi_{ij}^{\mu} = \frac{[1 + (\mu_i/\mu_j)^{0.5} (M_i/M_j)^{0.25}]^2}{2\sqrt{2}[(1 + M_i/M_j)^{0.5}]};$$

$$\lambda = \sum_{i=1}^n \lambda_i \left[1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \Phi_{ij}^{\lambda} \left(\frac{y_j}{y_i} \right) \right]^{-1},$$

$$\Phi_{ij}^{\lambda} = \frac{1.065}{2\sqrt{2}} \times$$

$$\times \left[1 + \left(\frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_j} \right)^{0.5} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{0.25} \right]^2,$$

$$\frac{\lambda_i}{\lambda_j} = \frac{\mu_i M_j}{\mu_j M_i},$$

где M_i — молекулярная масса газа, $г/моль$.

Теплофизические характеристики, а также коэффициенты тепло- и массопереноса были рассчитаны с учетом изменения температуры и состава реакционной смеси в каждой точке реактора. В качестве материала плотного слоя, нанесенного на пористую подложку, рассматривали сплав Pd—Ag. Константа проницаемости для данной металлической мембраны была определена экспериментально и составила $Q_0 = 7.174 \cdot 10^{-5} \times \exp(-6.380/RT)$ $см^3/(см \cdot с \cdot атм^{1/2})$ [16].

Таблица 1
 Параметры для расчета процесса дегидрирования пропана в промышленном мембранном реакторе

Параметр	Значение	
Длина реактора l , м	3	
Концентрация на входе, %	$C_{C_3H_8, in}^t$	10
	$C_{N_2, in}^t$	90
	$C_{O_2, in}^s$	5
	$C_{N_2, in}^s$	95
Диаметр катализатора $d_{cat}^{t,s}$, м	$0.5 \cdot 10^{-2}$	
Насыпная плотность катализатора $\rho_{cat}^{t,s}$, г/м ³	$1 \cdot 10^6$	
Толщина мембраны δ , м	$1 \cdot 10^{-5}$	
Толщина подложки δ_c , м	$0.5 \cdot 10^{-2}$	
Давление p_{in}^t , атм	1.5	
Давление p_{in}^s , атм	1.0	
Порозность слоя катализатора $\varepsilon^{t,s}$ при $n = (d^t - \delta)/d_{cat}^{t,s} \geq 5$ [10]	0.5	
Порозность керамической подложки, ε^c	0.28	

При описании процесса дегидрирования пропана учитывали следующие реакции:

- {1} $C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$,
- {2} $C_3H_8 \leftrightarrow C_2H_4 + CH_4$,
- {3} $C_2H_4 + H_2 \leftrightarrow C_2H_6$.

Кинетические параметры для этих реакций на катализаторе Pt—Sn—K/Al₂O₃ приведены в [17]. В межтрубном пространстве рассматривали процесс горения водорода, который описывается уравнением $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$. Для расчетов использовали кинетическую модель, приведенную в работе [18]. Методы и подходы, применявшиеся при дискретизации системы уравнений, а также детали численной реализации приведены в [7].

По результатам математического моделирования процесса дегидрирования пропана в мембранном реакторе лабораторного масштаба были определены параметры, при которых достигаются максимальные значения конверсии пропана и селективности по пропилену: время контакта в трубчатой части не менее 19.5 с; диапазон температур наружной стенки реактора $500 \div 550$ °С; объемная концентрация пропана на входе в реактор 10 % [7, 8].

Поскольку в промышленном реакторе

трубчатые элементы находятся в едином объеме, нагревать стенки трубчатых элементов нецелесообразно, так как тепло, выделяющееся в результате горения водорода в межтрубном пространстве, позволит частично компенсировать энергозатраты на реализацию эндотермического процесса дегидрирования. Поэтому были определены оптимальные температуры потоков газовых смесей на входе в реактор. Значения входных параметров модели приведены в табл. 1. В качестве инертного газа был использован азот.

2. ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗЕРНА КАТАЛИЗАТОРА

В промышленном мембранном реакторе, так же 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. Причем в разных частях реактора степень использования может различаться в зависимости от условий внутри реактора. Поэтому предварительно был выполнен расчет степени использования зерна катализатора заданного размера. Моделирование процесса проводилось по изотермической модели с использованием пакета программ GRAIN [19]:

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

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

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

где X^k — концентрация, ν_{kj} — стехиометрический коэффициент, R_g — радиус зерна катализатора.

Была рассчитана степень использования зерна катализатора как по исходному реагенту — пропану, так и по реакциям {1}–{3}. Оценку степени использования по пропану проводили по всем реакциям, протекающим с участием пропана {1}, {2}:

$$\eta_i = \left(3 \int_0^{z_c} R_i z_c^2 dz_c \right) / z_c^3 R_i^s, \quad R_i = -w_1 - w_2.$$

Таблица 2
Степени использования зерна катализатора по пропану и по каждой из реакций

Реакция	Степень использования, %		
	$l = 0$	$l/2$	l
{1} + {2}	93.98	89.28	89
{1}	94	88.7	88.4
{2}	99.8	99.8	99.8
{3}	—	100	100

Степень использования рассчитывали на различных участках длины реактора. В качестве концентраций на поверхности катализатора на начальном участке задавали входные концентрации веществ, на середине длины реактора и в последней по длине точке задавали текущие концентрации, рассчитанные для мембранного реактора при значениях параметров, приведенных в табл. 1 (расход газовой смеси: $G^t = 4$ л/мин, $G^s = 5$ л/мин; температура на входе: $T_{in}^{t,s} = 100$ °С, $T_{in}^w = 500$ °С; диаметр внутренней части реактора с учетом толщины подложки: $d^t = 4$ см).

Значения степени использования зерна катализатора по пропану приведены в табл. 2. В ней приведены также результаты оценки степени использования по каждой из реакций: $\eta_j = \frac{1}{z_c w_j^s} \int_0^{z_c} w_j dz_c$. Анализируя полученные значения, можно сделать вывод, что на гранулах катализатора заданного размера не наблюдается существенного внутридиффузионного торможения, что обусловлено невысокой скоростью реакции дегидрирования пропана. Таким образом, в дальнейших расчетах процесса дегидрирования пропана в мембранном реакторе принимаем степень использования 90 % по реакции {1} и 100 % по реакциям {2}, {3}.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью определения оптимальных характеристик реактора и условий процесса было исследовано влияние следующих параметров на показатели процесса: внутреннего диаметра трубчатого элемента реактора d^t (с пропорциональным увеличением внешнего диаметра); температуры на входе $T_{in}^{t,s}$; давления p^t во внутренней части реактора; времени контакта

τ_k^t при фиксированной длине реактора. Также на основании численных расчетов был проведен анализ возможности использования воздуха в межтрубном пространстве, т. е. при входной концентрации кислорода 21 %.

3.1. Влияние диаметра трубчатого элемента реактора и температуры на входе

В расчетах 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 $\tau_k^t = 30.7$ с расход во внутренней части реактора составил $G^t = 4$ л/мин, во внешней — $G^s = 5.3$ л/мин. Минимальный диаметр трубки выбирали таким образом, чтобы он превышал средний диаметр гранул катализатора не менее чем в пять раз.

В результате численных расчетов было показано, что при $T_{in}^t = T_{in}^s = 450$ °С достигается наименьшая конверсия пропана $X = 52$ % (табл. 3). При увеличении входных температур газовых потоков до 500 °С конверсия увеличивается, однако в этом случае максимальные температуры во внутренней части реактора превышают 550 °С, что нежелательно ввиду коксообразования. Снижение температуры потока во внешней части реактора до 470 °С позволяет избежать перегрева реакционной смеси во внутренней части реактора и получить конверсию пропана $X = 75$ % (табл. 3). Для дальнейших расчетов выбраны следующие значения входных температур: $T_{in}^t = 500$ °С, $T_{in}^s = 470$ °С.

На рис. 1, а представлены значения конверсии пропана X на выходе из реактора в зави-

Таблица 3
Влияние входной температуры газовых потоков на показатели процесса дегидрирования пропана

$T_{in}^t, \text{°C}$	$T_{in}^s, \text{°C}$	$X, \%$	$S, \%$	$Y, \%$	$T_{\max}^t, \text{°C}$	$T_{\max}^s, \text{°C}$
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

Примечание. Y — выход пропилена.

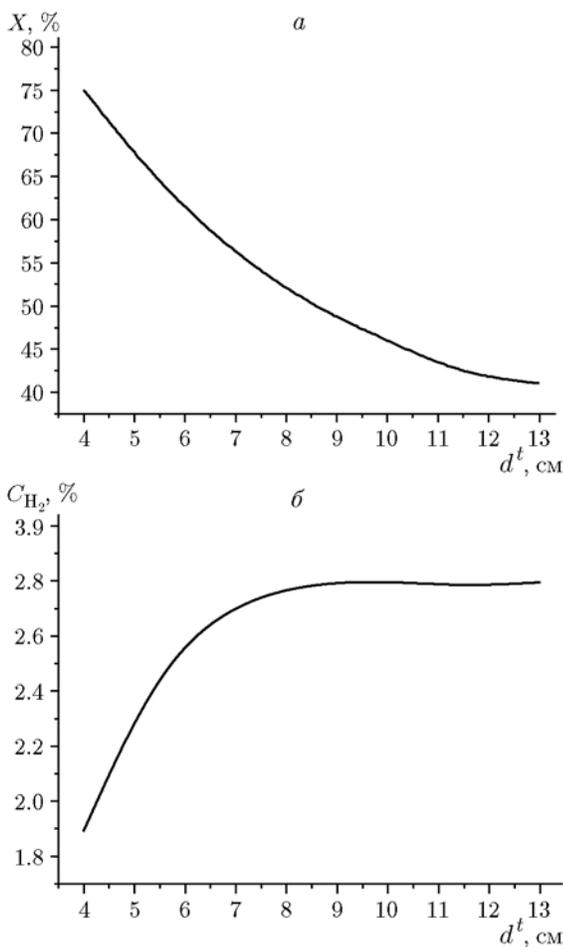


Рис. 1. Зависимость конверсии пропана (а) и концентрации водорода (б, значения на выходе из реактора) от диаметра трубчатого элемента

симости от диаметра трубчатого мембранного элемента d^t . С увеличением диаметра с 4 до 13 см конверсия пропана снижается с 75 до 41 %.

Эффективность 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, определяется как отношение площади поверхности мембраны к объему внутренней трубки (с учетом толщины подложки): $S_m = A_m/V$.

На рис. 1,б показана зависимость концентрации водорода на выходе из трубчатого элемента от диаметра d^t . Концентрация водорода растет с увеличением диаметра, что свиде-

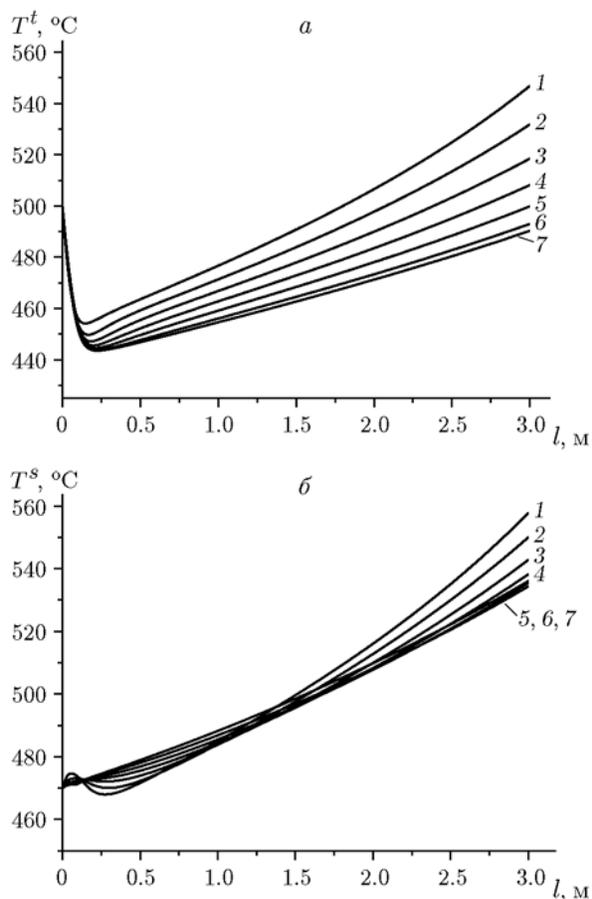


Рис. 2. Температура по длине реактора в зависимости от диаметра внутренней трубки реактора:

а — внутренняя часть, б — межтрубное пространство; 1 — $d^t = 4$ см, 2 — 5.5 см, 3 — 7 см, 4 — 8.5 см, 5 — 10 см, 6 — 11.5 см, 7 — 13 см

тельствует о снижении эффективности отвода водорода через мембрану.

Действительно, из рис. 2,а видно, что при небольших значениях d^t температура внутри реактора, несмотря на снижение на начальном участке длины реактора, обусловленное эндотермичностью процесса дегидрирования, увеличивается и превышает температуру на входе. Связано это с хорошим прогревом реакционной смеси в трубках небольшого диаметра за счет тепла, выделяемого в результате реакции окисления водорода в межтрубном пространстве.

Профили температуры во внешней части реактора (в межтрубном пространстве) представлены на рис. 2,б. Температура в реакторе минимального диаметра только за счет тепло-

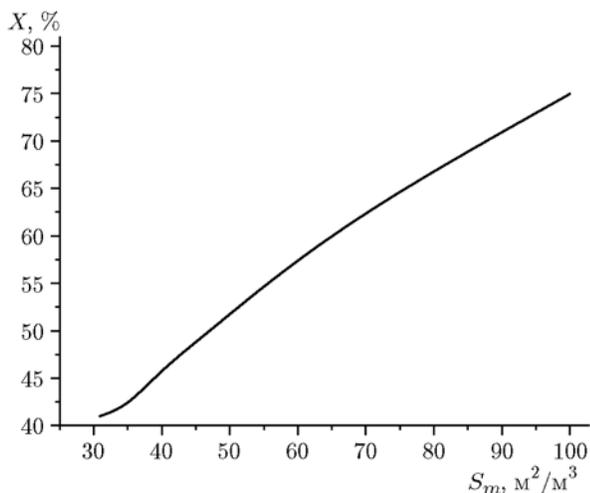


Рис. 3. Зависимость конверсии пропана от удельной поверхности мембраны

выделения в реакции окисления водорода увеличивается на 87 °С по сравнению с входной температурой. При увеличении диаметра d^t , что соответствует меньшим значениям удельной поверхности мембраны, снижается эффективность отвода водорода из реакционной зоны (см. рис. 1, б) и, как следствие, снижается конверсия пропана в мембранном реакторе (рис. 3).

В этом случае эффективность теплообмена также уменьшается. Таким образом, водород удаляется через мембрану наиболее эффективно при диаметре трубки $d^t = 4$ см. При этом выход пропилена, полученный в мембранном реакторе при $T_{in}^t = 500$ °С, составил $Y = 73$ %.

3.2. Влияние давления во внутренней части реактора

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

Так как реакция дегидрирования идет с увеличением числа молей, то по принципу Ле Шателье рост давления приводит к снижению степени превращения пропана. С другой стороны, в мембранном реакторе повышение давления во внутренней части должно способствовать увеличению скорости 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, т. е. при повышенном давлении эффект смещения равновесия реакции дегидрирования минимален. В результате проведенных численных расчетов было показано, что при увеличении давления с 1.5 до 10 атм конверсия пропана снижается с 75 до 64 %.

3.3. 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 объемном содержании кислорода 5 % в газовой смеси, подаваемой во внешнюю часть реактора, были получены следующие значения: конверсия пропана $X = 75$ %, селективность $S = 97$ % и выход пропилена $Y = 73$ %. При использовании воздуха значения показателей процесса не отличаются от представленных. Это указывает на то, что концентрации кислорода 5 % достаточно для окисления всего водорода, отведенного через мембрану в межтрубное пространство. В то же время, использование воздуха предпочтительнее с позиций технологического оформления данного процесса в промышленности.

3.4. Влияние времени контакта

Другим важным параметром процесса является время контакта реакционной смеси во внутренней части реактора. Как известно, в случае трубчатого реактора при увеличении времени контакта наблюдается незначительное увеличение конверсии, сопровождающееся существенным падением селективности по пропилену, из-за чего проблема подбора оптимального времени контакта стоит достаточно остро.

Проведенные численные расчеты показали, что в случае мембранного реактора с минимальным диаметром увеличение времени контакта в четыре раза, с 15 до 60 с, позволяет повысить конверсию пропана практически в два раза, с 46 до 88 %, а наблюдаемое падение селективности не превышает 3 % (с 98 до 95 %) при $T_{in}^t = 500$ °С. Выход пропилена при $\tau_k^t = 60$ с составил 83 %.

Таблица 4
Показатели процесса дегидрирования пропана
в мембранном реакторе
и показатели промышленных процессов

Тип реактора	X, %	S, %	Y, %	T, °C
Адиабатический с неподвижным слоем катализатора (Catofin)	48	87	42	590
	65	82	53	650
Адиабатический с движущимся слоем катализатора (Oleflex)	25	91	23	550
	40	89	35	620
Мембранный	75	97	73	$T_{in}^t = 500$ $T_{in}^s = 470$

Таким образом, максимальный выход продукта при условии максимальной энергоэффективности процесса может быть получен при следующих значениях 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 не менее 30 с.

Значения конверсии пропана и селективности по пропилену, полученные в мембранном реакторе с окислением отводимого водорода в межтрубном пространстве, приведены в табл. 4. В таблице также представлены показатели для процессов дегидрирования пропана, реализованных в промышленном масштабе [20]. Из таблицы видно, что в мембранном реакторе с окислением отводимого водорода возможно получить конверсию пропана 75 % уже при входных температурах $T_{in}^t = 500$ °C и $T_{in}^s = 470$ °C, что положительно выделяет этот процесс среди существующих промышленных процессов получения пропилена. Также в мембранном реакторе достигается селективность по пропилену 97 %, что превышает аналогичные значения в существующих промышленных процессах дегидрирования пропана. Выход пропилена при этом составляет 73 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование процесса дегидрирования пропана в реакторе промышленного масштаба, термодинамически сопряженного с окислением отводимого водорода. Расчеты выполнены с использованием математической модели, дополнительно учитывающей давление в реакторе и степень использования зерна ка-

тализатора. Показано, что реализация процесса дегидрирования в мембранном реакторе с окислением отводимого водорода более предпочтительна по сравнению с трубчатым реактором как в плане температуры проводимого процесса, так и выхода целевого продукта — пропилена. При входной температуре реакционного потока во внутренней части реактора 500 °C, температуре в межтрубном пространстве 470 °C, при диаметре трубчатого элемента 4 см и времени контакта 30 с конверсия пропана составила 75 % при селективности по пропилену 97 %. Увеличение давления во внутренней части реактора приводит к снижению конверсии пропана.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Важенина Л. В.** Попутный нефтяной газ: опыт переработки и оценка эффективности. — Тюмень: ТюмГНГУ, 2011.
2. **Основные** показатели работы химического комплекса России за январь — декабрь 2013 г. // Вестн. хим. пром-ти. — 2014. — № 1 (76). — С. 8–16.
3. **Основные** показатели работы химического комплекса России за январь — декабрь 2014 г. // Вестн. хим. пром-ти. — 2015. — № 1 (82). — С. 10–17.
4. **Основные** показатели работы химического комплекса России за январь — декабрь 2015 г. // Вестн. хим. пром-ти. — 2016. — № 1 (88). — С. 8–15.
5. **Трудный** путь отечественной химической промышленности // Вестн. хим. пром-ти. — 2014. — № 1 (76). — С. 38–41.
6. **Moparthi 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.
7. **Шелепова Е. В., Ведягин А. А., Носков А. С.** Влияние каталитического горения водорода на процессы дегидрирования в мембранном реакторе. I. Математическая модель процесса // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 5. — С. 13–12.
8. **Shelepova E. V., Vedyagin A. A., Mishakov I. V., 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.
9. **Шелепова Е. В., Ведягин А. А., Носков А. С.** Влияние каталитического горения водорода на процессы дегидрирования в мембранном реакторе. II. Дегидрирование этана. Верификация математической модели // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 2. — С. 3–10.

10. **Аэров М. Э., Тодес О. М., Наринский Д. А.** Аппараты со стационарным зернистым слоем. — М.: Химия, 1969.
11. **Варгафтик Н. Б.** Теплофизические свойства веществ. — М.: Госэнергоиздат, 1956.
12. **Бретшнайдер Ст.** Свойства газов и жидкостей. — М.: Химия, 1966.
13. **Дубовкин Н. Ф.** Справочник по углеводородным топливам и их продуктам сгорания. — М.: Госэнергоиздат, 1962.
14. **Голубев И. Ф.** Вязкость газов и газовых смесей. — М.: Физматгиз, 1959.
15. **Справочник химика.** — М.; Л.: Химия, 1966. — Т. 1.
16. **Gobina E., Hughes R.** Ethane dehydrogenation using a high-temperature catalytic membrane reactor // *J. Membr. Sci.* — 1994. — V. 90. — P. 11–19.
17. **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.
18. **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.
19. **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 Intern. Conf. Chem. React., 5–8 June 2001, Helsinki, Finland: Abstr.
20. **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.

Поступила в редакцию 28/XII 2016 г.