

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА НА ПРОЦЕССЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ. I. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА

Е. В. Шелепова, А. А. Ведягин, А. С. Носков

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, shev@catalysis.ru

Проведено математическое моделирование каталитического мембранного реактора для термодинамически сопряженных процессов на примере эндотермического процесса дегидрирования пропана и экзотермического процесса горения (окисления) водорода. Теоретически показано преимущество использования мембранного реактора для увеличения выхода целевых продуктов за счет смещения равновесия. Исследовано влияние реакции горения водорода на основные характеристики эндотермического процесса дегидрирования. Реакция горения водорода позволяет дополнительно увеличить конверсию пропана и компенсировать энергетические затраты на проведение эндотермического процесса дегидрирования.

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

ВВЕДЕНИЕ

Основной проблемой процессов дегидрирования является наличие жестких термодинамических ограничений. Окислительное дегидрирование, более выгодное с термодинамической стороны, характеризуется низкой селективностью по целевому продукту и образованием кислородсодержащих примесей.

Наиболее эффективно процессы дегидрирования могут быть реализованы в каталитических реакторах с использованием водородопроницаемых мембран. В мембранном реакторе стадии дегидрирования и горения водорода пространственно разнесены (рис. 1). В этом случае в трубчатом мембранном реакторе, заполненном гранулами катализатора, протекает реакция дегидрирования. Образующийся водород отводится через мембрану во внешнюю часть реактора, также заполненную катализа-

тором, где протекает каталитическое горение водорода. Отводимый через мембрану водород позволяет сместить равновесие реакции дегидрирования в сторону образования продуктов, повышая тем самым их выход. Тепло, выделяющееся при горении водорода, компенсирует энергетические затраты на проведение эндотермического процесса дегидрирования.

Теоретически исследовать процесс «сопряженного» дегидрирования в каталитическом мембранном реакторе и оценить эффективность его использования позволяет метод математического моделирования. Математическому моделированию процессов в каталитических мембранных реакторах посвящено значительное количество работ. Используемые в литературе математические модели можно условно разделить на одномерные и двумерные.

В одномерных математических моделях не учитывается радиальный тепло- и массоперенос в трубчатом мембранном реакторе, поэтому они отражают только общие закономерности процесса [1–3]. В частности, одномерные математические модели не позволяют изучить влияние структурных и текстурных свойств материала, из которых изготовлен мембранный реактор, на характеристики процесса, что существенно снижает достоверность и значимость получаемых результатов.

Среди двумерных изотермических математических моделей можно выделить такие, в которых наряду с массопереносом по длине ре-

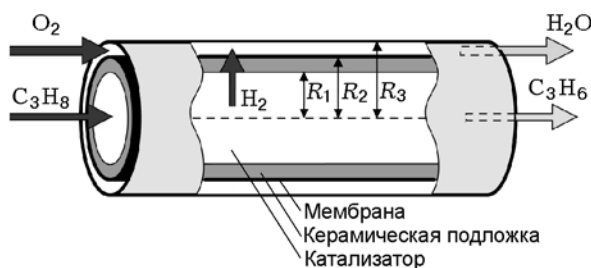


Рис. 1. Схема каталитического мембранного реактора

актора учитывается диффузия вещества как по радиусу внутренней и/или внешней части реактора, так и по подложке (материалу, на который нанесен слой селективной проницаемой мембраны) [4–6]. Поток вещества через мембрану определяется градиентом парциального давления проникающего вещества. Однако рассматриваемые модели предполагают изотермичность протекающих процессов и не позволяют исследовать влияние теплоты, выделяемой в результате экзотермической реакции, на показатели эндотермического процесса.

В работах [7–10] рассмотрены неизотермические двумерные математические модели с различной степенью детализации процессов радиального массопереноса. Однако при этом диффузионный перенос по подложке, как правило, не рассматривался [7–9]. В работе [10] учитывался массоперенос компонентов через поры композитной мембраны, тем не менее во внутренней и внешней частях трубки радиальное распределение тепла и вещества не рассматривалось. Эти процессы, однако, могут оказывать существенное влияние на показатели всего процесса в целом, и их учет необходим. Таким образом, для исследования процессов дегидрирования в мембранном реакторе необходимо разработать неизотермическую двумерную математическую модель, учитывающую радиальный тепло- и массоперенос как во внутренней части трубки, так и в керамической подложке, а также поток водорода через мембрану.

Целью данной работы является теоретическое исследование реакции горения водорода во внешней части реактора на основные характеристики (конверсия реагентов, селективность по целевым продуктам) процесса дегидрирования, протекающего во внутренней части реактора. В качестве последнего рассматривается процесс дегидрирования пропана.

1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕМБРАННОГО РЕАКТОРА

Математическая модель каталитического мембранного реактора для термодинамически сопряженных реакций разработана на основе изотермической модели, предложенной в [4], и дополнена уравнениями теплопереноса и соответствующими граничными условиями. В уравнения массопереноса внесены дополнения: переменная аксиальная скорость во внутренней

и внешней частях трубки, наличие химической реакции во внешней части трубки и уравнения массопереноса для кислорода и воды.

Математическая модель построена при следующих допущениях:

- 1) стационарный режим работы реактора;
- 2) конвективная составляющая уравнений тепло- и массопереноса по радиусу и диффузионная составляющая этих уравнений по длине реактора несущественны;
- 3) термическое сопротивление мембраны незначительно (предполагалось, что материал, из которого сделана мембрана, обладает очень высокими теплопроводящими характеристиками и толщина мембраны пренебрежимо мала);
- 4) давление во внутренней и внешней частях реактора постоянно;
- 5) интенсивный тепло- и массообмен между газовой фазой и гранулами катализатора.

В основу двумерной стационарной модели всего каталитического мембранного реактора положены уравнения тепло- и массопереноса и граничные условия для внутренней части трубки, керамической подложки и внешней части трубки (см. рис. 1). С учетом вышеприведенных изменений математическая модель имеет следующий вид.

1.1. Трубка — внутренняя часть: $0 < r_1 < R_1$

(Реакция дегидрирования пропана: $C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$).

— Уравнение массопереноса:

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

граничные условия:

на входе: $l = 0$: $C_i^t = C_{in}^t$,

в центре трубки: $r_1 = 0$: $\frac{\partial C_i^t}{\partial r_1} = 0$,

на границе трубка/керамическая подложка: $r_1 = R_1$: $C_i^t = C_i^c$ для всех веществ,

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

Уравнение массопереноса учитывает конвективный перенос вещества в продольном направлении, диффузионный перенос вещества в

поперечном направлении, а также превращение реагентов.

— Уравнение теплопереноса:

$$\rho_g^t c_p u_l^t \frac{\partial T^t}{\partial l} = \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(\lambda_{eff}^t r_1 \frac{\partial T^t}{\partial r_1} \right) + \rho_{cat}^t (1 - \varepsilon^t) \sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j (-\Delta H_j),$$

граничные условия:

на входе: $l = 0$: $T^t = T_{in}^t$,

в центре трубки: $r_1 = 0$: $\frac{\partial T^t}{\partial r_1} = 0$,

на границе трубка/керамическая подложка:

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

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

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

1.2. Керамическая подложка: $R_1 < r_2 < R_2$

— Уравнение массопереноса:

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

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:

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

Для H_2 массоперенос через мембрану описывается уравнением

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

По керамической подложке учитывается перенос вещества диффузией в поперечном направлении. Поток водорода через мембрану определяется разностью парциальных давлений водорода в керамической подложке и внешней части трубки мембранного реактора.

— Уравнение теплопереноса:

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

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:

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

По керамической подложке учитывается перенос тепла теплопроводностью.

1.3. Трубка — внешняя часть

— Уравнения массопереноса:

$$\frac{\partial (u_l^s C_{H_2}^s)}{\partial l} = \frac{Q'_{H_2} P_w}{S_{csa}} + \rho_{cat}^s (1 - \varepsilon^s) \gamma_i w^s,$$

$$\frac{\partial (u_l^s C_i^s)}{\partial l} = \rho_{cat}^s (1 - \varepsilon^s) \gamma_i w^s, \quad i = O_2, H_2O,$$

где $Q'_{H_2} = Q_{H_2} / A_m$. Скорость проницаемости водорода через мембрану определяется по следующей зависимости [4]:

$$Q_{H_2} = Q_0 \left(\frac{A_m}{\delta} \right) \left[\sqrt{P_{H_2}^t} - \sqrt{P_{H_2}^s} \right],$$

граничные условия:

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

Во внешней части трубки уравнение массопереноса учитывает конвективный перенос вещества по длине, поток водорода через мембрану, реакцию каталитического горения водорода.

— Уравнение теплопереноса:

$$\rho_g^s c_p u_l^s \frac{\partial T^s}{\partial l} = s_1 \alpha_1 (T^c - T^s) + s_2 \alpha_2 (T^w - T^s) + \rho_{cat}^s (1 - \varepsilon^s) \gamma_i w^s (-\Delta H),$$

граничные условия:

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

Уравнение учитывает конвективный продольный перенос тепла, теплообмен с керамической подложкой и наружной стенкой реактора, тепловыделение в результате реакции горения водорода.

1.4. Определение скорости движения газовой смеси во внутренней и внешней областях реактора

Скорость движения газовой смеси во внутренней части реактора определяли из уравнения

$$\frac{\partial u_l^t}{\partial l} = \frac{2R_2RT_0}{R_1^2P_0} \frac{Q_0}{\delta} \left[\sqrt{P_{H_2}^s} - \sqrt{P_{H_2}^c} \right] + \frac{2RT_0}{R_1^2P_0} \rho_{cat}^t (1 - \varepsilon^t) \int_0^{R_1} \sum_{i=1}^{N_t} \sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j r_1 dr_1,$$

во внешней части реактора — из уравнения

$$\frac{\partial u_l^s}{\partial l} = \frac{2R_2RT_0}{P_0(R_3^2 - R_2^2)} \frac{Q_0}{\delta} \left[\sqrt{P_{H_2}^c} - \sqrt{P_{H_2}^s} \right] + \rho_{cat}^s (1 - \varepsilon^s) \sum_{i=1}^{N_s} \gamma_i w^s.$$

1.5. Основные параметры математической модели

Эффективный коэффициент радиальной диффузии определяли из соотношения [11]

$$D_e^t = AD_m + BD_m Re_e Sc,$$

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, $d_e = 2\varepsilon d_{cat} / 3(1 - \varepsilon)$ — эквивалентный диаметр порового канала для шаров одинакового размера.

Плотность газовой смеси:

$$\rho_g = \sum_i \rho_i Y_i, \quad \text{где} \quad \rho_i = \frac{P}{RT} \frac{M_i}{1000}.$$

Коэффициент молекулярной диффузии определяли из соотношения

$$D_m^{t,c} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j=1, j \neq i}^n (Y_j / D_{ij})},$$

где $D_{ij} = D_{ij}(T_0)(T/T_0)^n (P_0/P)$ — бинарный коэффициент молекулярной диффузии i -го компонента в j -м.

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

$$D_e^c = \left[\left(\frac{1}{D_m} \right) + \left(\frac{1}{D_{kn}} \right) \right]^{-1} \Pi, \quad D_{kn} = \frac{2}{3} r_{cap} u_i,$$

где $u_i = \sqrt{8RT/(\pi M_i/10^3)}$ — средняя тепловая скорость молекулы.

Эффективный коэффициент радиальной теплопроводности [11]:

$$\frac{\lambda_{eff,g}}{\lambda_g} = \frac{\lambda_0}{\lambda_g} + B Re_e Pr,$$

где $Pr = \mu c_p / \lambda_g$ — критерий Прандтля, $\lambda_g = \lambda_{He}$.

Коэффициент теплообмена между наружной стенкой аппарата и слоем катализатора во внешней части реактора определяли по формуле [12]

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

Коэффициент теплоотдачи к стенке рассчитывали из соотношения

$$\alpha_w = Nu_{we} \lambda_g / d_e,$$

где $Nu_{we} = 2\lambda_0/3\lambda_g + 0.09 Re_e^{0.8} Pr^{1/3}$ — эквивалентный критерий Нуссельта [11].

Коэффициент теплообмена α_1 между мембраной и слоем катализатора во внешней части определяли по аналогичной формуле [13]:

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

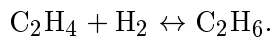
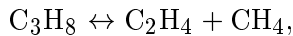
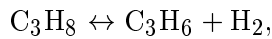
2. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА

2.1. Внутренняя часть каталитического мембранного реактора

Во внутренней части трубки рассматривали процесс дегидрирования пропана с учетом протекания побочных реакций, которые описываются следующими уравнениями [14]:

Таблица 1
Кинетические параметры целевой и побочных реакций процесса дегидрирования пропана

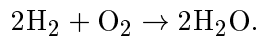
Скорость реакции, константа скорости	Константа скорости реакции при T_0 , ммоль/(г·мин·бар)	Энергия активации, кДж/моль
$-w_{C_3H_8} = \frac{k_1 [P_{C_3H_8} - (P_{C_3H_6} P_{H_2} / K_{eq})]}{1 + (P_{C_3H_6} / K_{C_3H_6})}$ $k_1 = k_{01} \exp[-E_{att1} / R((1/T) - (1/T_0))]$ $K_{C_3H_6} = K_0 \exp[-\Delta H / R((1/T) - (1/T_0))]$	$k_{01} = 0.5242$ $\Delta H = -85.817 \text{ кДж/моль}$ $K_0 = 3.46$	$E_{att1} = 34.57$
$-w_2 = k_2 P_{C_3H_8},$ $k_2 = k_{02} \exp[-E_{att2} / R((1/T) - (1/T_0))]$	$k_{02} = 0.00465$	$E_{att2} = 137.31$
$-w_3 = k_3 P_{C_2H_4} P_{H_2},$ $k_3 = k_{03} \exp[-E_{att3} / R((1/T) - (1/T_0))]$	$k_{03} = 0.000236$	$E_{att2} = 154.54$



В данной модели не учитывалась реакция образования кокса. Кинетические параметры этих реакций на катализаторе Pt-Sn-K/Al₂O₃ с диаметром частиц 0.16 ÷ 0.25 мм представлены в табл. 1.

2.2. Внешняя часть каталитического мембранного реактора

Во внешней части трубки рассматривается процесс горения водорода:



Для расчетов была использована кинетическая модель, приведенная в работе [15]:

$$R_{ox,H_2} = k_{ox,H_2} P_{H_2} \sigma_{O_2}, \quad \sigma_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{10^{-6} + P_{O_2}};$$

$$k_{ox,H_2} = k^{873 K} \exp[-E_{att} / R((1/T) - (1/873))],$$

$$k^{873 K} = 4.196 \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1};$$

$$E_{att} / R = 5000 \text{ К}.$$

Кинетические параметры получены на катализаторе Rh/α-Al₂O₃.

3. ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ

Для решения системы уравнений в частных производных воспользуемся на первом этапе при переходе к дискретной модели интегрирующей системы методом [16], интегрируя уравнения системы по элементарной ячейке $[r_{r-1/2}, r_{r+1/2}]$, а также методом прямых, не аппроксимируя при этом производные по длине [17]. Система уравнений в частных производных сводится к системе обыкновенных дифференциальных уравнений по длине для узловых значений по радиусу трубки, которая решалась с помощью полунявного метода типа Розенброка второго порядка точности с автоматическим выбором шага интегрирования [18]. 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, чтобы их дальнейшее увеличение не приводило к изменению полученных результатов.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В расчетах приняты следующие значения входных параметров модели: $C_{C_3H_8,in}^t = 0.1$ м. д., $C_{He,in}^t = 0.9$ м. д., $C_{O_2,in}^s = 0.05$ м. д., $C_{He,in}^s = 0.95$ м. д.; $T_{in}^t = T_{in}^s = 100$ °С; $P^t = 1.5$ атм; $P^s = 1$ атм; $G^t = 22$ мл/мин, $G^s = 75$ мл/мин.

Таблица 2
Значения параметров модели,
принятых при численных расчетах

Параметр	Значение
Длина реактора l , м	0.15
Диаметр катализатора $d_k^{t,s}$, м	$0.15 \cdot 10^{-2}$
Расстояние от центра трубки до подложки r_1 , м	$0.39 \cdot 10^{-2}$
Диаметр реактора, м	$0.2 \cdot 10^{-1}$
Толщина керамической подложки, м	$0.11 \cdot 10^{-2}$
Толщина мембраны, м	$6 \cdot 10^{-6}$
Порозность $\varepsilon^{t,s}$	0.5
Порозность ε^c	0.28
Радиус капилляра, м	$5 \cdot 10^{-5}$
Теплопроводность керамической подложки, Дж/(м·с·К)	0.1
Вязкость газа, кг/(м·с)	$0.407 \cdot 10^{-4}$
Теплопроводность газа, Дж/(м·с·К)	0.16687
Плотность катализатора, г/м ³	$0.2 \cdot 10^7$

Значения остальных параметров приведены в табл. 2.

При данных условиях реакция дегидрирования на начальном участке длины трубки протекает с высокой скоростью, что обусловлено прогревом реакционной смеси во внутренней и внешней частях мембранного реактора от наружной стенки. На рис. 2 представлены профили концентрации пропана, пропилена и водорода во внутренней части трубки. Концентрация пропана снижается по длине трубки, а концентрация пропилена увеличивается. Концентрация водорода на начальном участке длины реактора возрастает, и затем, проходя через максимум, уменьшается вследствие отвода водорода через мембрану и его дальнейшего горения во внешней части мембранного реактора.

Было проведено сравнение основных показателей процесса в мембранном реакторе с аналогичными в трубчатом реакторе. Анализировали влияние скорости отвода (диффузии через мембрану) водорода. Рассмотрено три случая: без отвода водорода (трубчатый реактор); с отводом водорода через мембрану и его последующим удалением из внешней части реактора потоком инертного газа; с отводом водорода

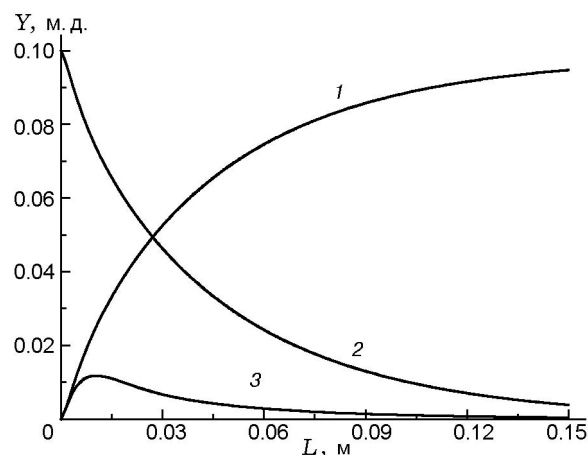


Рис. 2. Профили концентраций во внутренней части трубки:

1 — пропилен, 2 — пропан, 3 — водород, $T^w = 500$ °С

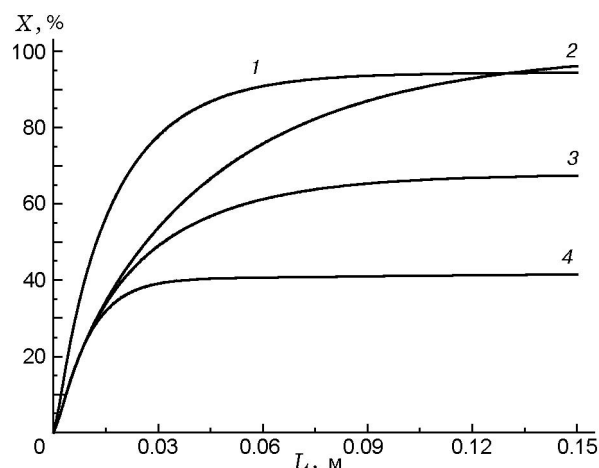


Рис. 3. Профили степени превращения пропана по длине реактора:

1, 3 — проницаемая мембрана без учета реакции горения водорода во внешней части реактора (1 — $T^w = 600$ °С, 3 — $T^w = 500$ °С), 2 — с учетом реакции горения ($T^w = 500$ °С), 4 — трубчатый реактор ($T^w = 500$ °С)

через мембрану и его последующим удалением из внешней части реактора за счет протекания реакции горения. Результаты расчетов показаны на рис. 3. В отсутствие диффузии водорода через мембрану степень превращения пропана минимальна (кривая 4), селективность по пропилену $S = 86.8$ %. Для проницаемой мембраны расчеты проведены при двух значениях температуры наружной стенки реактора: $T^w = 500$ и 600 °С. При $T^w = 500$ °С минимальное значение степени превращения соответствует вари-

анту, в котором во внешней части мембранного реактора реакцию горения водорода не учитывали, а водород из внешней части реактора удаляли потоком инертного газа (кривая 3), $S = 96.2 \%$. При этом степень превращения пропана увеличивается за счет диффузии водорода во внешнюю часть реактора и смещения равновесия реакции дегидрирования пропана в сторону образования продуктов. В случае протекания реакции горения во внешней части реактора (кривая 2) достигаются максимальные значения конверсии пропана ($X = 96 \%$) и селективности по пропилену ($S = 98.6 \%$). Без учета реакции горения водорода сопоставимые значения степени превращения в случае проницаемой мембраны можно получить, увеличив температуру стенки до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (кривая 1), $S = 92.6 \%$.

Также было проведено исследование влияния реакции горения водорода во внешней части реактора на изменение профилей температуры в мембранном реакторе.

На рис. 4 приведены профили температуры по длине внутренней и внешней частей мембранного реактора с учетом (кривые 2, 4) и без учета реакции горения водорода (кривые 1, 3) при температуре стенки $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Температура во внутренней части трубки (кривые 3, 4) ни-

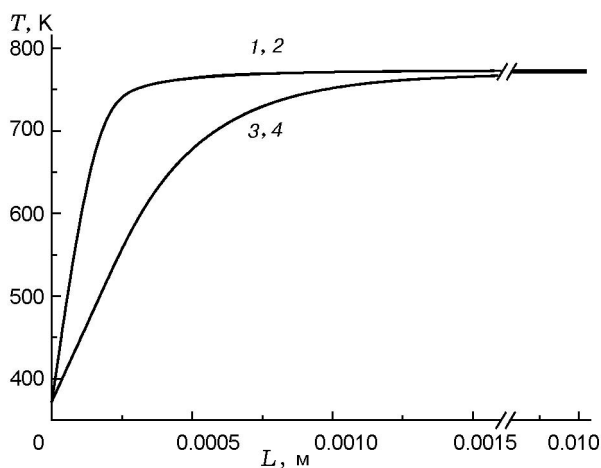


Рис. 4. Профили температуры по длине (начальный участок) внутренней и внешней частей мембранного реактора с учетом и без учета реакции горения водорода:

1, 2 — температура внешней части трубки соответственно без учета и с учетом реакции горения водорода; 3, 4 — температура во внутренней части трубки соответственно без учета и с учетом реакции горения водорода; $T^w = 500 \text{ }^\circ\text{C}$; $T^t = T^s = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

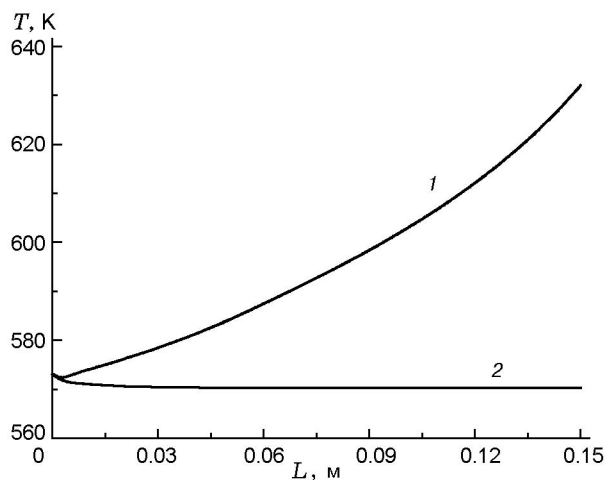


Рис. 5. Профиль температуры по длине реактора без учета наружного теплообмена:

1 — с учетом реакции горения водорода во внешней части реактора и учетом тепловыделения, 2 — без учета реакции горения водорода во внешней части реактора; $T^t = T^s = 300 \text{ }^\circ\text{C}$

же, чем во внешней части (кривые 1, 2), что обусловлено протеканием эндотермической реакции дегидрирования. Профили температуры с учетом и без учета реакции горения практически совпадают из-за преобладающего влияния теплообмена с наружной стенкой реактора. Влияние тепловыделения реакции горения на профили во внешней части реактора можно продемонстрировать при условии отсутствия внешнего теплообмена (рис. 5). В случае учета реакции горения наблюдается значительный рост температуры (кривая 1) по сравнению с температурой без реакции горения (кривая 2). Это приводит к смещению равновесия в сторону образования продуктов реакции во внутренней части мембранного реактора.

Таким образом, «сопряжение» эндо- и экзотермической реакций в каталитическом мембранном реакторе позволяет снизить температуру на $100 \text{ }^\circ\text{C}$ с сохранением степени превращения пропана и существенным увеличением селективности по пропилену.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлена математическая модель мембранного реактора для термодинамически сопряженных процессов: эндотермического процесса дегидрирования пропана во внутренней части мембранного реактора и эк-

зотермического горения водорода во внешней его части.

Проведенное математическое моделирование позволило оценить эффективность использования мембранного реактора в сравнении с трубчатым, а также оценить влияние концентрации и энергии, выделяющейся при горении водорода, на характеристики процесса дегидрирования пропана. Степень превращения пропана в мембранном реакторе увеличивается по сравнению с процессом в трубчатом реакторе с 41 до 67 %, селективность — с 86.8 до 96.2 %. Максимальные значения конверсии пропана ($X = 96$ %) и селективности по пропилену ($S = 98.6$ %) достигаются при проведении процесса в мембранном реакторе и наличии реакции горения во внешней части реактора. Таким образом, горение водорода во внешней части реактора позволяет существенно повысить конверсию пропана и селективность по пропилену.

Обозначения

A_m — площадь мембраны, м^2

A, B — константы

$C_i^{t,c,s}$ — концентрация i -го компонента во внутренней части трубки, в керамической подложке и во внешней части трубки, $\text{кмоль}/\text{м}^3$

c_p — коэффициент теплоемкости, $\text{кДж}/(\text{г} \cdot \text{К})$

$D_{e_i}^{t,c}$ — эффективный коэффициент радиальной диффузии i -го компонента в трубке, в керамической подложке, $\text{м}^2/\text{с}$

D_{ij} — бинарный коэффициент молекулярной диффузии i -го компонента в j -м, $\text{м}^2/\text{с}$

$D_m^{t,c}$ — коэффициент молекулярной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$

D_{kn} — эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$

d_e — эквивалентный диаметр порового канала, м

d_{e1}, d_{e2} — эквивалентный диаметр кольца, м

d_{cat} — диаметр катализатора, м

$-\Delta H_j$ — тепловой эффект j -й реакции, $\text{кДж}/\text{кмоль}$

E_{att} — энергия активации, $\text{Дж}/\text{моль}$

$G^{t,s}$ — расход газовой смеси (во внутренней и внешней частях реактора), $\text{мл}/\text{мин}$

K_{eq} — константа равновесия

k_1, k_2, k_3 — константа скорости реакции, $\text{ммоль}/(\text{г} \cdot \text{мин} \cdot \text{бар})$

k_{oxH_2} — константа скорости реакции окисления, $\text{моль}/(\text{г} \cdot \text{с} \cdot \text{атм})$

l — длина реактора, м

M_i — молекулярная масса газа, $\text{г}/\text{моль}$

N — число компонентов в смеси

N_R — число реакций во внутренней части трубки

P_w — периметр стенки, м

$P_{H_2}^t, P_{H_2}^c$ и $P_{H_2}^s$ — парциальные давления H_2 во внутренней части трубки, в керамической подложке и во внешней части трубки, атм

P_0 — давление при нормальных условиях, атм

Q_0 — константа проницаемости, определяемая экспериментально, $\text{кмоль}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{атм}^{1/2})$

Q_{H_2} — скорость проницаемости водорода через мембрану, $\text{кмоль}/\text{с}$

r_1 — радиальная координата в слое катализатора, м

r_2 — радиальная координата в керамической подложке, м

r_{cap} — радиус капилляра, м

R — универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$

$R_{1,2}$ — расстояние от центра трубки до подложки и до мембраны, м

R_{ox} — скорость реакции окисления, $\text{кмоль}/\text{с}$

S — селективность, %

S_{csa} — площадь поперечного сечения, м^2

s_1, s_2 — удельная поверхность, $1/\text{м}$

T^t, T^c, T^s, T^w — температура во внутренней части трубки, керамической подложки, во внешней части трубки и наружной стенки реактора, К

T_0 — температура при нормальных условиях, К

u_i — средняя тепловая скорость молекулы, $\text{см}/\text{с}$

$u_i^{t,s}$ — аксиальная скорость во внутренней и внешней частях трубки, $\text{м}/\text{с}$

w_j — скорость реакции, $\text{кмоль}/\text{с}$

$w^s = \eta R_{ox,H_2}$ — наблюдаемая скорость реакции окисления водорода, $\text{кмоль}/\text{с}$

X — степень превращения, %

Y_i — молярная доля i -го компонента

Π — проницаемость
 Re_e — критерий Рейнольдса
 Sc — критерий Шмидта (диффузионный критерий Прандтля)
 Pr — критерий Прандтля
 Nu — критерий Нуссельта
 α_w — коэффициент теплоотдачи у стенки, кДж/(м²·с·К)
 α_1 — коэффициент теплообмена между мембраной и зернистым слоем во внешней части реактора, кДж/(м²·с·К)
 α_2 — коэффициент теплообмена между наружной стенкой аппарата и зернистым слоем во внешней части реактора, кДж/(м²·с·К)
 δ — толщина мембраны, м
 $\varepsilon^t, \varepsilon^s, \varepsilon^c$ — порозность слоя катализатора во внутренней и внешней частях трубки, керамической подложки
 γ_{ij} — стехиометрический коэффициент i -го компонента в j -й реакции
 η — степень использования зерна катализатора в реакции окисления
 λ_{eff}^t — эффективный коэффициент радиальной теплопроводности, Дж/(м·с·К)
 λ^c — теплопроводность материала керамической подложки, Дж/(м·с·К)
 λ_{He} — теплопроводность гелия, справочное значение, Дж/(м·с·К)
 μ — динамическая вязкость газовой смеси, кг/(м·с)
 v_e — эквивалентная скорость, м/с
 $\rho_{g}^{t,s}$ — плотность газа, кг/м³
 $\rho_{cat}^{t,s}$ — плотность катализатора во внутренней и внешней частях трубки, кг/м³
 м. д. — молярная доля

Индексы

t — внутренняя часть мембранного реактора
 s — внешняя часть мембранного реактора
 c — керамическая подложка
 w — стенка реактора

ЛИТЕРАТУРА

1. **Johannessen E., Jordal K.** Study of a H₂ separating membrane reactor for methan steam reforming at conditions relevant for power processes with CO₂ capture // *Energy Conversion and Management*. — 2005. — N 46. — P. 1059–1071.
2. **Brunetti A., Caravella A., Barbieri G., Drioli E.** Simulation study of water gas shift reaction in a membrane reactor // *J. Membrane Sci.* — 2007. — N 306. — P. 329–340.
3. **Dixon A. G.** Analysis of intermediate product yield in distributed-feed nonisothermal tubular membrane reactors // *Catal. Today*. — 2001. — N 67. — P. 189–203.
4. **Abashar M. E. E., Al-Rabiah A. A.** Production of ethylene and cyclohexane in a catalytic membrane reactor // *Chem. Eng. Proc.* — 2005. — N 44. — P. 1188–1196.
5. **Gobina E., Hou K., Hughes R.** Equilibrium-shift in alkane dehydrogenation using a high-temperature catalytic membrane reactor // *Catal. Today*. — 1995. — N 25. — P. 365–370.
6. **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, N 14. — P. 2311–2319.
7. **Chiappetta G., Clarizia G., Drioli E.** Design of an integrated membrane system for a high level hydrogen purification // *Chem. Eng. J.* — 2006. — N 24. — P. 29–40.
8. **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. — N 128. — P. 115–125.
9. **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. — N 85. — P. 69–79.
10. **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. — N 56. — P. 2047–2061.
11. **Аэров М. Э., Тодес О. М., Наринский Д. А.** Аппараты со стационарным зернистым слоем. — М.: Химия, 1969.
12. **Чумакова Н. А., Матрос Ю. Ш.** Моделирование реакторов с неподвижным слоем катализатора при постоянном гидравлическом сопротивлении // *Математическое моделирование каталитических реакторов: сб.* — Новосибирск: Наука, 1989. — С. 5–26.
13. **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. — N 154. — P. 196–202.

14. **Lobera M. P., Tellez C., Herguido J., Menendes M.** Transient kinetic modelling of propane dehydrogenation over a Pt-Sn-K/Al₂O₃ catalyst // *Appl. Catalysis A: General.* — 2008. — N 349. — P. 156–164.
15. **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. Catalysis.* — 2006. — N 241. — P. 1–13.
16. **Самарский А. А.** Теория разностных схем. — М.: Наука, 1977.
17. **Флетчер К.** Вычислительные методы в динамике жидкостей. — М.: Мир, 1991. — Т. 1. — С. 502.
18. **Новиков Е. А.** Численные методы решения дифференциальных уравнений химической кинетики // *Математические методы в химической кинетике.* — Новосибирск: Наука, 1990. — С. 53–68.

Поступила в редакцию 29/VII 2010 г.
