

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева»

Факультет цифровых технологий и химического инжиниринга

Кафедра кибернетики химико-технологических процессов

Направление подготовки:
18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы
в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
Программа:
Ресурсосберегающие нанопроцессы, технологии и оборудование

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

на тему:

**«Анализ и моделирование процесса получения
пропилена на нанокатализаторах на основе
модифицированных цеолитов типа MFI»**

Заведующий кафедрой

д.т.н., профессор

М.Б. Глебов

Руководитель

д.т.н, профессор

Е.В. Писаренко

**Руководитель от
ИНЭОС РАН им. Несмеянова**

к.х.н, с.н.с.

А.Б. Пономарев

Обучающийся

А.А. Шевченко

Москва, 2021

КАФЕДРА КИБЕРНЕТИКИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

125480 Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20
Тел. (495) 495-21-17, (495) 495-21-34

ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ

Студентка: Шевченко Анна Анатольевна

Тема ВКР: «Анализ и моделирование процесса получения пропилена на нанокатализаторах на основе модифицированных цеолитов типа MF1»

Срок представления законченной ВКР 15.06.2021 г.

Содержание пояснительной записки:

Аннотация (на русск. и англ. яз., с указанием количества стр., табл., рис., библиографических источников)

Содержание

Введение: актуальность, уровень и перспективы развития направления.

Аналитический обзор литературы: содержание обзора с ссылками на литературные источники; выводы из обзора литературы.

Цель и обоснование направлений исследования

Методическая (теоретическая) часть

Экспериментальная часть

Практическая часть

Анализ результатов

Выводы

Список литературы

Иллюстративный материал представляется в форме электронной презентации в программе «Microsoft Office Power Point» или «OpenOffice».

* Содержание ВКР и презентации уточняется руководителем работы.

Дата выдачи задания – 10.02.2021 г.

Руководитель _____ / д.т.н., профессор, Е.В. Писаренко /

Руководитель
от ИНЭОС РАН им. Несмеянова _____ / к.х.н., с.н.с., А.Б. Пономарев /

Задание получил:

Обучающийся _____ / А.А. Шевченко /

АННОТАЦИЯ

В данной выпускной квалификационной работе проведены анализ и моделирование процесса неокислительного дегидрирования пропана на нанокатализаторах на основе модифицированных платиной, цинком, медью цеолитов типа MFI.

Синтезированы пять образцов нанокатализаторов на основе модифицированных цеолитов типа MFI (силикатный модуль $Si/Al=80$) с различным содержанием вводимых металлов (Pt – 0,5 масс.%, Cu – 0-2 масс.%, Zn – 0-1 масс.%). Для модифицирования цеолитов типа MFI использовался метод пропитки.

Исследована активность и селективность работы синтезированных нанокатализаторов в реакции неокислительного дегидрирования пропана. Каталитические эксперименты проводилась в проточном трубчатом реакторе при температуре 550°C, давлении 0,1 МПа, расходе пропана, подаваемого в каталитический реактор, 38 мл/мин. Состав продуктов реакции определяли газохроматографически. Полученные экспериментальные данные и последующий их анализ с применением регрессионных моделей подтвердили высокую эффективность разработанных нанокатализаторов. Установлено, что модифицированный нанокатализатор 0,5%Pt-1%Cu-1%Zn/MFI показал максимальную активность (конверсия пропана 31%) при селективности по пропилену 97% в выбранной области экспериментирования.

Проведены термодинамические расчеты, получена зависимость констант равновесия реакций, протекающих в реакционной системе, от температуры. Рассчитаны равновесные составы реакционной смеси.

На основании литературных источников выбраны четыре гипотезы о механизме протекания реакции неокислительного дегидрирования пропана и построены соответствующие им конкурирующие кинетические модели реакции.

Рассчитаны молекулярные коэффициенты диффузии реагентов, коэффициенты диффузии Кнудсена и на их основе определены эффективные коэффициенты диффузии реагентов.

Моделирование процесса неокислительного дегидрирования пропана в каталитическом реакторе позволило установить области высокоселективного проведения процесса.

Для установления оптимальных геометрических размеров гранул катализатора была рассмотрена квазигомогенная модель зерна катализатора дегидрирования пропана.

Данная выпускная квалификационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов по работе. Работа изложена на 156 страницах машинописного текста и включает 20 рисунков, 58 таблиц, список литературы из 71 наименования и 2 приложения.

ABSTRACT

In this graduation work the analysis and to simulation the process of non-oxidative dehydrogenation of propane over nanocatalysts based on modified platinum, zinc, copper MFI zeolites.

Five samples of nanocatalysts based on modified MFI zeolites (silicate module Si/Al=80) with different metal content (Pt – 0,5 wt.%, Cu – 0-2 wt.%, Zn – 0-1 wt.%). The impregnation method was used to modify zeolites of MFI type.

The activity and selectivity of the synthesized nanocatalysts in the reaction of non-oxidative dehydrogenation of propane were investigated. Catalytic experiments were carried out in a plug flow tubular reactor at a temperature of 550 °C, a pressure of 0,1 MPa, volumetric flow rate of propane supplied to the catalytic reactor, 38 ml/min. The composition of the reaction products was determined by gas chromatography. The obtained experimental data and their subsequent analysis using regression models confirmed the high efficiency of the developed nanocatalysts. It was found that the modified nanocatalyst 0,5%Pt-1%Cu-1%Zn/MFI showed the maximum activity (31% propane conversion) with 97% propylene selectivity in the selected area of experimentation.

Thermodynamic calculations were carried out, the dependence of the equilibrium constants of reactions occurring in the reaction system on temperature was obtained. The equilibrium compositions of the reaction mixture were calculated.

Проведены термодинамические расчеты, получена зависимость констант равновесия реакций, протекающих в реакционной системе, от температуры. Рассчитаны равновесные составы реакционной смеси.

Four hypotheses on the mechanism of the reaction of non-oxidative dehydrogenation of propane were selected on the basis of literature sources and the corresponding competing kinetic models of the reaction were constructed.

The molecular diffusion coefficients of the reactants, coefficients of Knudsen diffusion and effective diffusion coefficients of the reactants were calculated.

Modeling of the process of non-oxidative dehydrogenation of propane in the catalytic reactor allowed to determine the areas of highly selective process.

A quasi-homogeneous model of the grain of the propane dehydrogenation catalyst was considered to determine the optimal geometric dimensions of the catalyst granules.

This graduation work consists of an introduction, 4 chapters, conclusions on the work. The work is presented in 156 pages of typewritten text and includes 20 pictures, 58 tables, list of references with 71 titles and 2 applications.

ОГЛАВЛЕНИЕ

АННОТАЦИЯ	3
ABSTRACT	4
ВВЕДЕНИЕ	8
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1. Обзор рынка промышленных катализаторов дегидрирования пропана	9
1.2. Исследование влияния методики приготовления катализатора и условий проведения реакции дегидрирования пропана на активность и селективность работы катализатора	11
1.2.1. Метод влажной пропитки	11
1.2.2. Гидротермальный синтез	13
1.2.3. Метод соосаждения	14
1.2.4. Ионный обмен и золь-гель метод	14
1.2.5. Катализаторы на основе углерода	16
1.2.6. Отечественные разработки	17
1.3. Основные методы характеристики при исследовании структуры и свойств катализатора	18
1.3.1. Катализаторы на основе олова	18
1.3.2. Катализаторы на основе MgO, Al ₂ O ₃ , различных цеолитов	23
1.3.3. Катализаторы на основе платины	36
1.4. Кинетические модели реакции дегидрирования пропана	41
1.5. Заключение	45
2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	45
2.1. Формулы для расчета теплоемкости веществ, изменения энтальпии, изменения энтропии, изменения энергии Гиббса, констант равновесия реакций в зависимости от температуры	45
2.2. Модель каталитического реактора дегидрирования пропана	46
2.3. Методы решения уравнений модели каталитического реактора	47
2.3.1. Метод Рунге-Кутты	47
2.3.2. Метод Гира	49
2.4. Кинетика реакции дегидрирования пропана	50
2.5. Методы оценки параметров кинетических моделей	52
2.5.1. Метод Нелдера-Мида	52
2.5.2. Метод случайного поиска	54

2.6. Методика расчета коэффициентов диффузии газов в многокомпонентной смеси.....	55
2.7. Исследование процесса в зерне катализатора	58
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	62
3.1. Методика приготовления модифицированных цеолитсодержащих катализаторов типа MFI	63
3.1.1. Приготовление модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 0,5%Pt/MFI	63
3.1.2. Приготовление модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Cu-0,5%Pt/MFI.....	63
3.1.3. Приготовление модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Zn-0,5%Pt/MFI	64
3.1.4. Приготовление модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI.....	64
3.1.5. Приготовление модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 1%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI.....	65
3.2. Описание проведения эксперимента	65
3.3. Результаты эксперимента	67
4. РАСЧЕТНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	74
4.1. Построение регрессионных моделей для расчета конверсии пропана и селективности по пропилену катализаторов в реакции неокислительного дегидрирования пропана	74
4.1.1. Регрессионная модель для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Cu-0,5%Pt/MFI	75
4.1.2. Регрессионная модель для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Zn-0,5%Pt/MFI	76
4.1.3. Регрессионная модель для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI.....	77
4.1.4. Регрессионная модель для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 1%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI.....	78
4.2. Построение конкурирующих кинетических моделей реакции дегидрирования пропана	80
4.2.1. Кинетическая модель №1 (механизм №1)	80
4.2.2. Кинетическая модель №2 (механизм №2)	82
4.2.3. Кинетическая модель №3 (механизм №3)	85
4.2.4. Кинетическая модель №4 (механизм №4)	87

4.3. Расчет теплоемкости веществ, изменения энтальпии, изменения энтропии, изменения энергии Гиббса, констант равновесия реакций в зависимости от температуры	90
4.4. Расчет равновесных составов реакционной смеси	99
4.5. Расчет эффективных коэффициентов диффузии веществ в многокомпонентной газовой смеси	113
4.6. Моделирование процесса дегидрирования пропана в каталитическом реакторе	128
4.6.1. Построение уравнений реакторных инвариантов	128
4.6.2. Результаты моделирования процесса дегидрирования пропана в каталитическом реакторе	128
ВЫВОДЫ	132
ЛИТЕРАТУРА	133
ПРИЛОЖЕНИЕ	141
Текст доклада	141
Иллюстративный материал к докладу	144

ВЕДЕНИЕ

Процесс получения пропилена является крупнотоннажным процессом нефтехимической промышленности. Пропилен используют для последующих химических синтезов полипропилена, акрилонитрила и других продуктов химической промышленности. В настоящее время промышленное получение пропилена путем дегидрирования пропана имеет ряд недостатков, связанных с быстрой дезактивацией катализатора, низкой конверсией пропана и селективностью по пропилену, высокой температурой реакции. Поэтому современные исследования направлены на преодоление этих препятствий.

Среди различных гетерогенных катализаторов, изученных до настоящего времени в реакции дегидрирования пропана, наиболее эффективными являются цеолиты с каркасом MFI, катализаторы на основе хрома, платины, ванадия и галлия. Многочисленные эксперименты показывают, что каталитическая активность этих материалов зависит от различных факторов: характера подложки, промоторов, методики получения.

В рамках данной выпускной квалификационной работы была исследована активность нанокатализаторов на основе модифицированных цеолитов типа MFI с добавлением платины, цинка и меди. Полученные экспериментальные данные и последующий анализ с применением регрессионных моделей подтвердили высокую эффективность данных катализаторов.

Построены четыре конкурирующие кинетические модели реакции дегидрирования пропана. Выбрана кинетическая модель, адекватно отражающая экспериментальные данные в классе заданных гипотез о механизме протекания химической реакции, определена область высокоселективного проведения процесса на разработанных нанокатализаторах.

Рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии реагентов в многокомпонентных газовых смесях.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Обзор рынка промышленных катализаторов дегидрирования пропана

Потребность в эффективных промышленных катализаторах ежегодно растет. В 2015 году объем этого сегмента достиг отметки 6,647 млн. тонн. Спрос на катализаторы в России будет расти с средним ежегодным темпом роста около 7-8% [1].

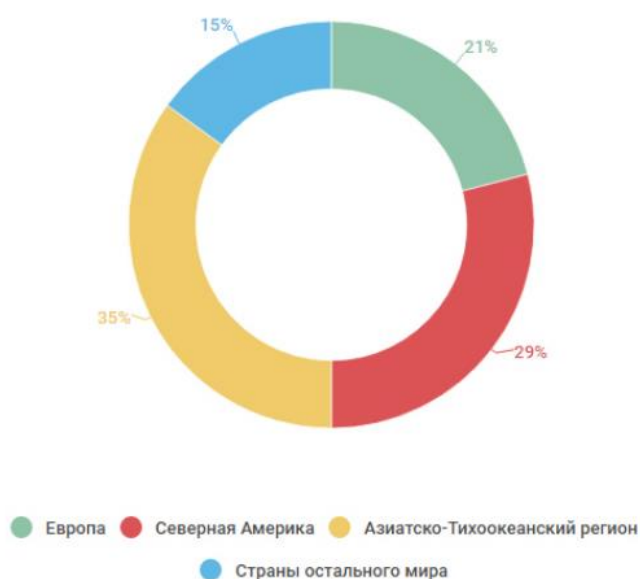


Рисунок 1. Распределение мирового спроса на промышленные катализаторы между основными регионами в 2016 году.

В 2016 году лидером рынка катализаторов был Азиатско-Тихоокеанский регион, чья доля составляет 35% от общего спроса на промышленные катализаторы. Это объясняется высоким уровнем потребления нефтепродуктов, в том числе транспортного топлива, полимеров. Традиционно ключевым игроком остается Северная Америка, располагающая самым большим в мире количеством НПЗ.

В США и Европе рынок катализаторов увеличивается, благодаря введению государством новых норм и правил, регулирующих уровень загрязнения в промышленности. Предприятия вынуждены вкладывать средства в каталитическую отрасль, чтобы соответствовать экологическим стандартам.

Основной объем производимых в мире катализаторов по-прежнему идет на ускорение процессов синтеза химических веществ. В последние годы растет потребность в экологических катализаторах. Во многих странах действуют жесткие экологические нормы содержания серы и других примесей в топливе, делается ставка на выпуск бензина с высоким октановым числом.

Ни одна из стран-лидеров рынка катализаторов не покрывает полностью внутренние потребности. Так Германия, входящая в тройку экспортеров, ввозит промышленных катализаторов почти столько же, сколько продает за рубеж.

Объем мирового экспорта товаров группы «Инициаторы реакций, ускорители реакций и катализаторы» в 2014 году составил 16 млрд. долл. США. Крупнейшими экспортерами товаров этой группы были США (26% мирового экспорта), Германия (18%) и Великобритания (8,1%).

Объем мирового импорта катализаторов в 2014 году составил 16 млрд. долл. США. Крупнейшим и импортерами товаров этой группы в 2014 году были: Германия (14% мирового импорта), Китай (8,6%) и США (7,7%).

В 2015 году ключевыми производителями в каталитической отрасли были BASF SE (Германия), Johnson Matthey (Великобритания), Albemarle Corporation (США), W.R. Grace (США) и Sinopec Limited (Китай). За ними идут Exxon Mobil Corporation и Royal Dutch Shell.

Компаний, которые специализируются исключительно на производстве и продаже промышленных катализаторов не так уж много. Компании Haldor Topsoe и Johnson Matthey занимаются производством всех видов катализаторов – экологических, химических, полимерных, катализаторов для нефтеперерабатывающей промышленности. Частные компании Zeolyst International Inc., Axens, PQ Corporation и Univation Technologies специализируются на выпуске только одного их вида.

Импорт адсорбентов на российском рынке составляет около 50%. Характеристики отечественных адсорбентов уступают западным, однако российская продукция дешевле западных аналогов. Промышленное

производство катализаторов дегидрирования алканов осуществляют в основном ООО «Катализ» и ОАО «Нижекамскнефтехим» [2].

ООО «Катализ» имеет богатый опыт разработки и внедрения отечественных катализаторов. Компанией разработана серия катализаторов, которые вытеснили аналоги, поставляемые фирмами Shell и BASF на ОАО «Нижекамскнефтехим», и полностью заменили их в настоящее время.

Наращивают производственные мощности по выпуску катализаторов такие предприятия как ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» (цеолиты Бета и ZSM), ЗАО «Нижегородские сорбенты» (цеолиты Бета и ZSM), ООО «НПК «Синтез» в городе Барнаул (катализаторы на основе оксида алюминия), ОАО «Новосибирский завод химических концентратов» (высококремнеземные цеолиты ZSM), ОАО «СКТБ «Катализатор» в городе Новосибирск (катализаторы на основе оксида алюминия), ОАО «Менделеевский химический завод» (катализаторы на основе оксида алюминия).

1.2. Исследование влияния методики приготовления катализатора и условий проведения реакции дегидрирования пропана на активность и селективность работы катализатора

1.2.1. Метод влажной пропитки

В работах [3-22] катализаторы готовили методом влажной пропитки В [23] сравнивали катализатор Ru/TiO_2 , подготовленный по различным методикам. Метод влажной пропитки включал в себя пропитку титаном и водным раствором $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$ с $\text{pH}=1$ при 90°C с последующей сушкой при 110°C и прокаливанием на воздухе при 350°C в течение 2 часов. Второй образец Ru/TiO_2 был получен окислением Ru(III) (RuCl_3) до Ru(IV) KClO_4 . Для этого TiO_2 пропитывали раствором RuCl_3 и сушили на воздухе при температуре 60°C в течение 2 часов. Затем полученный $\text{RuCl}_3/\text{TiO}_2$ пропитывали раствором KClO_4+KCl (концентрация KClO_4 – 25 г/л, KCl – 16 г/л). Полученный образец

промывали деионизированной водой и сушили при температуре 60°C в течение 2 часов. Третий образец Ru/TiO₂ получали путем смешивания K₄[Ru₂OCl₁₀] и TiO₂. Необходимое количество реагентов смешивали, а затем растирали в ступке до получения однородной массы в течение часа. Содержание Ru в образцах составляло 0,28, 2 и 5 масс.%. Титан был закуплен в компании Degussa; K₄[Ru₂OCl₁₀] и RuCl₃ – в Aurat (Россия); KClO₄ и KCl – в Vekton (Россия). Каталитические испытания проводили в трубчатом проточном реакторе с неподвижным слоем (внутренний диаметр трубки 7 мм), загружая 1 г катализатора, при температуре 150-450°C, атмосферном давлении, мольном соотношении C₃H₈:Cl₂:Ar=2:(0.5-1):4. Скорость подачи пропана и хлора составляла 200 и 50 (100) ч⁻¹ соответственно. Аргон подавался со скоростью 400 ч⁻¹. Общая скорость подачи газов составляла 650-700 ч⁻¹. В результате конверсия пропана достигала 50%, а селективность составляла 78,7-94,6%.

В [24] предложен катализатор CrO_y-CeO₂-K₂O/γ-Al₂O₃, полученный методом распылительной сушки с последующей влажной пропиткой. Исследовано влияние содержания церия на активность и селективность работы катализатора. Для приготовления γ-Al₂O₃ 27,8 г глинозема растворяли в 57 мл деионизированной воды при комнатной температуре при интенсивном перемешивании в течение 30 минут. Затем добавляли 15,4 мл раствора HNO₃ (4,7 масс.%). После выдерживания смеси при постоянном перемешивании в течение 40 часов полученный раствор вводили в распылительную сушилку (210°C на входе и 125°C на выходе). Полученный продукт прокаливали при 700°C в течение 6 часов со скоростью нагрева 5°C/мин под действием потока воздуха до получения γ-Al₂O₃. Далее проводили пропитку хромом, церием и калием. Для этого смешивали γ-Al₂O₃, CrO₃, Ce(NO₃)₃·6H₂O, и KNO₃ и растворяли в 3 мл деионизированной воды. После сушки образца при 60°C его прокаливали при 700°C в течение 4 часов со скоростью нагрева 5°C/мин при расходе N₂ (50 мл/мин). Содержание церия в катализаторе составляло 0, 1, 2, 4 и 8 масс.%. Содержание оксида хрома и оксида калия – 17,5 и 2 масс.% соответственно. Все реактивы закупались в компаниях Sasol и Sigma-Aldrich.

Каталитические испытания проводили в непрерывном проточном кварцевом реакторе с неподвижным слоем, загружая 0,2 г катализатора, при температуре 630°C, атмосферном давлении, объемном соотношении $C_3H_8:N_2=1:1$ (40 мл) и скорости подачи пропана $12\text{мл}\cdot(\text{ч}\cdot\text{г кат.})^{-1}$. В результате наблюдалось падение конверсии пропана с 55 до 35%, а селективность возрастала с 72 до 80%.

1.2.2. Гидротермальный синтез

В работах [25-28] катализаторы готовили методом гидротермального синтеза. В [29] рассмотрен катализатор Cr/ZrO_2 , полученный по двум методикам: обычной и микроволновой. В обоих случаях смешивали растворы $ZrO(NO_3)_2\cdot 2H_2O$ (0,25 М, 99%) и $Cr(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ (99%). При интенсивном перемешивании при комнатной температуре по каплям добавляли водный раствор аммиака (6 М) до получения $pH=10$. Оставляли полученный раствор на час, постоянно перемешивая, после чего отправляли на термическую обработку. При обычном способе использовали автоклавы с температурой 180°C, где выдерживали раствор в течение 24 часов. При микроволновом способе использовали реактор, соединенный с микроволновой печью, нагретой до 150°C. Раствор выдерживали в течение 2,5 часов. Полученный осадок промывали дистиллированной водой и сушили при 80°C в течение ночи. Затем образец прокаливали в атмосфере воздуха при 600°C в течение 4 часов со скоростью нагрева 2°C/мин. Содержание хрома в образцах составляло 2,5; 5; 10 и 15 масс.%. $ZrO(NO_3)_2\cdot 2H_2O$ и $Cr(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ закупали в Aldrich. Каталитические испытания проводили в трубчатом кварцевом реакторе с неподвижным слоем (внутренний диаметр трубки 10 мм), загружая 0,2 г катализатора, при температуре 550°C, атмосферном давлении и общем расходе 20 мл/мин. Подаваемый газ содержал 2,5 об.% пропана и 6,5 об.% CO_2 , сбалансированных с He. В результате наблюдалось падение конверсии пропана с 59 до 17% по мере снижения содержания хрома. С увеличением содержания хрома селективность повышалась до 100%.

1.2.3. Метод соосаждения

В работах [30-33] катализаторы готовили методом соосаждения. В [34] рассмотрен катализатор PtSnIn/xY-Al, разработанный в Шанхайской лаборатории ресурсной химии и лаборатории редкоземельных материалов (Китай). Y-модифицированный глинозем (Y-Al) синтезировали с использованием водных растворов нитратов металлов и водного раствора аммиака. NH₄OH (28%) быстро добавляли к определенному количеству Y(NO₃)₃ и Al(NO₃)₃. Смесь выдерживали при 60°C и непрерывно перемешивали в течение 3 часов. После отфильтрованный и промытый образец высушивали при 120°C в течение 10 часов. Затем образец прокаливали на воздухе при 600°C в течение 4 часов. После этого растворами SnCl₂, In(NO₃)₃ и этанолом пропитывали Y-Al при комнатной температуре в течение 12 часов с последующей сушкой. Затем образец прокаливали на воздухе при температуре 550°C в течение 4 часов. Наконец, вводили H₂PtCl₆. После высушивания и прокаливания получали готовый катализатор, содержащий 0,3, 0,6 и 1,5 масс.% Pt Sn и In соответственно. Размеры частиц катализатора составляли 16-23 нм. Каталитические испытания проводили в кварцевом реакторе с неподвижным слоем (внутренний диаметр трубки 8 мм), загружая 0,3 г катализатора, при температуре 580°C, атмосферном давлении, мольном соотношении H₂:C₃H₈:Ar=7:8:35 и объемной скорости 3,3 ч⁻¹. В итоге конверсия пропана снижалась с 50,9 до 42,0% за 7 часов реакции для частиц с размером 23 нм; а также падала с 55,6 до 48,7% за 2,5 часа реакции для частиц с размером 16 нм. Селективность же составляла 96-97%.

1.2.4. Ионный обмен и золь-гель метод

В некоторых работах катализаторы получают при помощи ионного обмена [35]. В [36] катализатор ZnAlVO-LDH_{x,y} (layered double hydroxides – многослойный двойной гидроксид) приготовлен по следующей методике: 0,05 моль Zn(C₅H₇O₂)₂ (98%) растворяли с использованием обратного холодильника (T=80°C) в 100 мл этанола при интенсивном перемешивании, затем добавили 8,5 мл HNO₃ (60%). Второй раствор, содержащий Al(C₅H₇O₂)₃ (99%, 0,025 или

0,0167 моль) растворили в 80 мл смеси ацетон:этанол=1:1 и по каплям добавляли к первому раствору при постоянном перемешивании. pH доводили до 10 путем добавления водного NH_3 (33%). Далее суспензию нагревали при 80°C в течение 24 часов. Полученный гель несколько раз промывали этанолом и водой при 80°C . После помещали в центрифугу и высушивали в течение ночи при 80°C . Полиоксиванадий-содержащие образцы готовили методом ионного обмена из нитрат-содержащих образцов ZnAl-LDH. 100 миллилитров водного раствора NH_4VO_3 (99%) добавляли к суспензии ZnAl- N_2 или ZnAl- N_3 . pH смеси доводили до 4,5 путем медленного добавления водного HNO_3 (30%), и затем перемешивали в течение 48 часов под действием азота. Твердые частицы были отфильтрованы, промыты дистиллированной водой и просушены при 80°C . LDH-катализаторы получали путем прокаливания высушенных частиц ZnAl- V_x на воздухе при 500°C в течение 5 или 24 часов. Молярные отношения Zn/Al составляли 2 и 3. Все реактивы были закуплены в Fluka. Каталитические испытания проводили в кварцевом реакторе с неподвижным слоем (внутренний диаметр трубки 10 мм), загружая 200 мг катализатора, при температуре 325-425 $^\circ\text{C}$, атмосферном давлении и общем расходе 250 см³/мин. Газовая смесь содержала 8% O_2 , 8% C_3H_8 и 84% He. В результате конверсия пропана составляла от 14 до 22% в зависимости от температуры. Селективность по пропилену падала с 80-90% до 30-35% с повышением температуры.

В [37] рассмотрен катализатор V-SiO₂, разработанный в Шанхайской лаборатории ресурсной химии и лаборатории редкоземельных материалов (Китай). NH_4VO_3 и щавелевую кислоту (массовое соотношение 1:1) растворяли в 20 г этанола, затем смесь перемешивали в течение часа при 45 $^\circ\text{C}$. Полученный раствор охлаждали до 30 $^\circ\text{C}$, добавляли 4 г трехблочного сополимера P123 и перемешивали смесь в течение часа. После этого по каплям добавляли 8,64 г тетраэтилортосиликата (TEOS) и 1 г HCl (1 M). Полученную смесь перемешивали до получения прозрачного раствора, который затем переливали в фарфоровый тигель и выдерживали в течение 20 часов при 30 $^\circ\text{C}$. Получившийся гель покрывали слоем жидкого парафина толщиной 2-3 мм и

нагревали в течение 16 часов при температуре 60°C до полного удаления этанола. Наконец, образец прокаливали на воздухе при температуре 550°C в течение 6 часов со скоростью нагрева 0,5°C/мин. Массовое соотношение V:Si в образцах составляло 1:24, 1:12, 1:6, и 1:3. Частицы катализатора имели размер 0,25 мкм. Каталитические испытания проводили в кварцевом реакторе с неподвижным слоем (внутренний диаметр трубки 8 мм), загружая 0,3 г катализатора, при температуре 580°C, давлении 0,1 МПа, мольном соотношении C₃H₈:Ar=1:10 и общем расходе 0,61 ч⁻¹. В результате наблюдалось уменьшение конверсии пропана с 64 до 30% за 6 часов реакции. Селективность составила 83-95%.

1.2.5. Катализаторы на основе углерода

В [38] в качестве катализатора рассмотрены многостенные углеродные нанотрубки (УНТ). Слабо окисленные УНТ получали следующим образом. 2 г УНТ смешивали с 200 мл 65% HNO₃ при комнатной температуре в течение 2 часов. Затем смесь опускали в большое количество воды (V_{смеси}:V_{воды}=1:10), используя ледяную баню. После этого разбавленную смесь фильтровали и промывали деионизированной водой до pH=7. Полученный образец высушивали при 120°C в течение ночи. Для получения средне окисленных УНТ 2 г УНТ смешивали с 200 мл 65% HNO₃ при 75°C в течение 5 часов. После охлаждения до комнатной температуры смесь опускали в большое количество воды (V_{смеси}:V_{воды}=1:10), используя ледяную баню. Затем разбавленную смесь фильтровали и промывали деионизированной водой до pH=7. Полученный образец был высушен при 120°C в течение ночи. Сильно окисленные УНТ получали по следующей технологии. 2 г УНТ смешивали с 50 мл 65% HNO₃ и 150 мл 98% H₂SO₄ при 75°C в течение 5 часов. После охлаждения до комнатной температуры смесь опускали в большое количество воды (V_{смеси}:V_{воды}=1:10), используя ледяную баню. Затем разбавленную смесь фильтровали и промывали деионизированной водой до pH=7. Полученный образец был высушен при 120°C в течение ночи. Термическая обработка готовых УНТ проводилась под потоком азота (60 мл/мин) при соответственно 400, 600 и 900°C в течение 2

часов со скоростью нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. После этого образцы были охлаждены до комнатной температуры. Диаметр частиц катализатора составлял 12-15 нм, длина – 0,5-5 мкм. УНТ поставлялись Shandong Dazhan Nano Materials Co., Ltd. HNO_3 и H_2SO_4 были приобретены у Tianjin Guangfu Chemical Co. Каталитические испытания проводили в кварцевом реакторе с неподвижным слоем, загружая 0,2 г катализатора, при $300\text{-}600^{\circ}\text{C}$, атмосферном давлении и расходе потока газа $6000 \text{ мл}\cdot(\text{ч}\cdot\text{г кат.})^{-1}$. Реакционные газы включали в себя 5 об.% пропана, сбалансированного с азотом. В результате конверсия пропана составила 6,4-11%, а селективность – 86,8-92%.

В [39] в качестве катализатора предложен углерод, извлеченный из оболочки каштана мягчайшего (CMS), полученный методом щелочной активации. Высушенную CMS помещали в печь и нагревали до 400°C под потоком азота, а затем выдерживали при 400°C в течение часа. Затем предварительно прокаленный образец был пропитан раствором КОН в КОН/С (массовое соотношение 3:1-1:1), и смесь сушили при 110°C в течение 12 часов. После образец был нагрет в печи до 600 , 700 и 800°C и выдержан в течение часа в среде N_2 . Наконец, частицы активированного угля промывались дистиллированной водой до $\text{pH}=7$. Оболочка каштана мягчайшего (CMS) была получена на фермерском рынке в Хэнане (Китай). Каталитические испытания проводили в микрореакторе с неподвижным слоем (внутренний диаметр трубки 5 мм), загружая 200 мг катализатора, при температуре 600°C , атмосферном давлении, мольном соотношении $\text{C}_3\text{H}_8:\text{N}_2=1:19$ и общем расходе 20 мл/мин. В результате наблюдалось падение конверсии пропана с 24,7 до 5,2% за 10 часов реакции. Селективность составляла 89,7-93,5%.

1.2.6. Отечественные разработки

Есть свои наработки и в России. Так в [40] рассмотрен катализатор типа ZSM-5, показавший очень неплохие результаты по конверсии пропана и селективности по пропилену. Кинетические испытания проводили в проточном трубчатом реакторе, загружая 1 г катализатора, при температуре $520\text{-}580^{\circ}\text{C}$, атмосферном давлении и скорости подачи пропана $0,5\text{-}5 \text{ ч}^{-1}$.

В [41] синтезирован катализатор типа ЦВМ, являющийся Российским аналогом цеолита ZSM-5. Каталитические испытания проводили при температуре 450°C, давлении 1 атм. и объемной скорости потока 550 ч⁻¹. При этом конверсия пропана составила 50%. Еще одна серия опытов с этим же катализатором проходила при температуре 550°C, давлении 3 атм., объемной скорости 370 ч⁻¹. В результате конверсия пропана достигала 49,5 %, а селективность по пропилену 60 %.

Помимо этого, в статье методом многостадийного кластерного синтеза приготовлен катализатор CuZnPt/MFI (Si/Al=80). Образец содержал 1 масс.% Cu, 0,5 масс.% Zn и 0,5 масс.% Pt. Каталитические испытания проводили при температуре 550°C, давлении 0,1МПа и общем расходе 3,5 ч⁻¹. В результате конверсия пропана достигала 29%, а селективность по пропилену 96%.

1.3. Основные методы характеристики при исследовании структуры и свойств катализатора

1.3.1. Катализаторы на основе олова

Во многих работах в реакции дегидрирования пропана используют катализаторы на основе олова [42]. Рассмотрим основные методы характеристики, которые позволяют определить достоинства и недостатки каждого отдельного катализатора. В [43] из результатов XRD видно, что все образцы показывают три типичных пика при 37,6, 45,8 и 66,8°. Это указывает на то, что структура γ -Al₂O₃ не была разрушена в процессе приготовления катализатора. Однако, пик при 66,8° несколько уменьшается с увеличением количества Ca. Т.е. добавление Ca разрушает кристаллическую структуру γ -Al₂O₃. Дифракционные пики Pt, Sn и In не были обнаружены из-за малого размера частиц и низкой концентрации. Некоторые частицы Ca могут встраиваться в каналы γ -Al₂O₃ в процессе пропитки, так как средний диаметр Ca²⁺ (0,204 нм) меньше среднего диаметра пор γ -Al₂O₃. Однако характерные пики кристаллических фаз Ca не обнаружены, так как частицы Ca сильно диспергированы или слабо кристаллизованы на поверхностях γ -Al₂O₃.

Площадь поверхности БЭТ, объем и дисперсия пор катализаторов PtSnIn/xCa-Al уменьшаются с увеличением содержания Ca. Это означает, что частицы Ca встраиваются в каналы γ -Al₂O₃ и блокируют их. Добавление определенного количества Ca может улучшить дисперсию Pt и уменьшить размер частиц. Средний размер частиц Pt достигает минимального значения для катализатора PtSnIn/1,5%Ca-Al.

Кривые NH₃-TPD показывают, что добавление Ca оказывает большое влияние на кислотность катализаторов. Для четырех катализаторов PtSnIn/xCa-Al на кривых NH₃-TPD имеются три пика поглощения. Первый пик с центром в 195°C приписывается слабокислотным участкам. Второй пик с центром в 238°C соответствует кислотным участкам средней прочности. Третий пик в диапазоне 450-500°C приписывается сильным кислотным участкам. Общая кислотность и доля сильнокислотных участков резко снижаются с увеличением содержания Ca, в то время как доля слабокислотных и среднекислотных участков повышается. Т.е. легированный Ca может нейтрализовать кислотность, особенно для сильных кислотных участков катализаторов, что достигается закреплением на кислотных участках Al³⁺.

Метод H₂-TPR использовался для анализа восстановления катализаторов PtSnIn/xCa-Al. Все катализаторы, за исключением носителя γ -Al₂O₃, имеют три пика восстановления: пик I – 380°C; пик II – 524°C; и пик III – 798°C. Пик III связан с восстановлением OH-групп или ионов алюминия из носителя γ -Al₂O₃. Пик I может быть приписан восстановлению оксида Pt. Интенсивность пика I постепенно возрастает по мере увеличения содержания Ca до 1,5 масс.%. Т.е. добавление Ca ($\leq 1,5\%$) может уменьшить взаимодействие Pt-Al, что способствует восстановлению оксидов Pt, нанесенных на Al₂O₃. С дальнейшим увеличением содержания Ca интенсивность пика I незначительно возрастает и смещается к более низкой температуре: 368 и 344°C для катализаторов PtSnIn/1,8%Ca-Al и PtSnIn/2,4%Ca-Al, соответственно. Это можно объяснить тем, что избыточное содержание Ca ($> 1,5\%$) покрывает подложку и вызывает сильное взаимодействие PtCa. Сдвиг и увеличение интенсивности можно

объяснить восстановлением оксидов Pt, которые взаимодействовали с частицами Ca. Пики при температуре около 524°C можно объяснить восстановлением Pt при более сильном взаимодействии с носителем и восстановлением триметаллической системы (Pt, Sn и In) катализаторов PtSnIn/xCa-Al. Пиковая интенсивность при температуре около 524°C уменьшается по мере увеличения добавления Ca до 1,5 масс.%. Тем не менее, с дальнейшим увеличением содержания Ca пиковая интенсивность растет, т.е. избыточное содержание Ca может привести к быстрому восстановлению Sn и In.

Спектры XPS катализаторов PtSnIn/xCa-Al дают три пика при 485,6, 486,5 и 487,4 эВ, соответствующие различным состояниям Sn. Как правило, компонент с более низкой энергией связи (485,6 эВ) соответствует восстановленным формам Sn (Sn^0 либо SnPt_x); в то время как пики при 486,5 и 487,4 эВ относятся к окисленным формам Sn. Однако трудно различить Sn^{2+} и Sn^{4+} , т.к. их энергии связи очень похожи. Процентное содержание Sn^0 (26 и 16%) в катализаторах PtSnIn/0,6%Ca-Al и PtSnIn/1,5%Ca-Al меньше, чем в катализаторе PtSnIn/Al (33%). Это говорит о том, что большая часть Sn в катализаторах PtSnIn/xCa-Al существует в неметаллическом состоянии при добавлении Ca (1,5 масс.%). Тем не менее, наблюдается незначительное увеличение доли восстановленных форм Sn (25%) для образца PtSnIn/2,4%Ca-Al по сравнению с образцом PtSnIn/1,5%Ca-Al. Это может быть объяснено тем, что чрезмерное количество Ca ослабляет взаимодействие между частицами Sn и носителем, что приводит к тому, что оксиды Sn легко восстанавливаются.

Изображения ТЭМ показывают, что катализатор PtSnIn/Al имеет плохое распределение и самый большой средний размер частиц Pt (18 нм). Что касается катализатора PtSnIn/1,5%Ca-Al, частицы Pt хорошо диспергированы на носителе и средний размер частиц Pt (5 нм) меньше, чем у других. Это означает, что добавление определенного количества Ca в катализаторы PtSnIn/xCa-Al выгодно для образования мелких частиц Pt и равномерного распределения. Такое поведение можно объяснить тем, что подходящее содержание Ca может

препятствовать агрегации частиц Pt в процессе приготовления. Однако, при избыточном добавлении Ca (>1,5 масс.%), частицы Pt имеют тенденцию к агломерации на поверхности катализатора, так что средний размер частиц Pt (10 нм) увеличивается. Это можно объяснить тем, что избыток Ca может покрывать и блокировать поверхность подложки, а также сильным взаимодействием Pt-Ca, что приводит к увеличению размера и ухудшению дисперсности металлической Pt. Более крупные частицы металла могут препятствовать доступу молекул NH₃ к кислотным центрам в носителе и приводить к снижению кислотности PtSnIn/2,4%Ca-Al. Распределение частиц Pt по размерам катализатора PtSnIn/1,5%Ca-Al после реакции в течение 100 часов все еще однородно диспергировано, и средний размер частиц Pt катализатора (8 нм) лишь немного выше, чем у свежего. Результаты показывают, что добавление Ca к катализатору PtSnIn/Al может ингибировать спекание частиц Pt и стабилизировать дисперсию частиц металла.

После добавления 0,6-1,5 масс.% Ca, каталитическая стабильность катализаторов улучшается. Селективность по пропилену мало изменяется в течение всей реакции (22 часа). Однако конверсия пропана, селективность по пропилену и каталитическая стабильность все же уменьшаются по мере увеличения содержания Ca (>1,5 масс.%). Эти результаты подтверждают, что избыточное содержание Ca в катализаторах PtSnIn/xCa-Al ухудшает как конверсию пропана, так и селективность по пропилену. Присутствие Ca оказывает очевидное влияние на каталитические характеристики катализаторов PtSnIn/xCa-Al. Следует отметить, что катализаторы PtSnIn/xCa-Al бифункциональные, и два вида активных центров (металлические активные центры и кислотные) могут работать совместно при оптимальном их соотношении.

Сильные кислотные участки обычно способствуют образованию глубоко дегидрируемых частиц путем реакций изомеризации и коксования на поверхности катализаторов. Профили NH₃-TPD доказывают, что частицы Ca могут нейтрализовать сильные кислотные участки носителя, которые могут

сдерживать реакции изомеризации и коксования. Таким образом, изменение кислотности для катализаторов PtSnIn/xCa-Al улучшает каталитическую стабильность. Однако, для образца PtSnIn/2,4%Ca-Al снижение общей кислотности и сильных кислотных участков не привело к улучшению стабильности. Возможно чрезмерное количество Ca может нарушить оптимальное соотношение между числом активных участков и числом кислотных участков. Из результатов ТЭМ и XPS следует, что наличие Ca (0,6-1,5 мас.%) может способствовать диспергированию металлической Pt и ингибировать восстановление SnOx. Однако при дальнейшем добавлении Ca обнаруживается агломерация частиц Pt и более слабые взаимодействия Pt с другими металлами, что может привести к снижению каталитических характеристик. Т.о., чрезмерное содержание Ca разрушает оптимальное соотношение между количеством активных участков металла и кислотными участками.

Пента-координированные центры Al^{3+} являются потенциальными центрами кислоты Льюиса и центрами нуклеации для образования CaO. Ионы Al^{3+} также являются связующими центрами Pt на Al_2O_3 , т.к. они сильно взаимодействуют с атомными фазами Pt или оксида Pt. Поэтому для катализаторов с низким содержанием Ca ($\leq 1,5$ масс.%), конкурирующая адсорбция Ca с частицами Pt в процессе пропитки может не только нейтрализовать кислотные участки, но и способствовать образованию мелких частиц Pt с равномерным распределением. Частицы CaO, образующиеся на поверхности носителя, предотвращают агрегацию частиц Pt в процессе восстановления, что благоприятно сказывается на более высоких каталитических свойствах в реакции дегидрирования. Однако для катализаторов с более высоким содержанием Ca ($> 1,5$ масс.%), избыточные частицы Ca покрывают и блокируют поверхность Al_2O_3 , что приводит к сильному взаимодействию некоторых частиц Pt с Ca и соседними частицами Pt. Т.о., образуются крупные частицы Pt, и наблюдается низкая каталитическая активность.

1.3.2. Катализаторы на основе MgO, Al₂O₃, различных цеолитов

Каталитическая активность зависит от различных факторов: характера подложки, промоторов, методики получения. В работах [44-50] сравнивают различные типы подложки и их влияние на активность и селективность катализатора в реакции дегидрирования пропана

В [51] площадь поверхности, объем пор и средний диаметр пор носителя равны 215 м²/г, 0,56 мл/г и 87 Å соответственно по данным адсорбции-десорбции азота. Эти значения незначительно изменялись при пропитке из-за низкого содержания металла. Адсорбция-десорбция показала изотерму IV типа, характерную для мезопористых материалов с петлей гистерезиса H₁, что указывает на узкое распределение относительно однородных (цилиндрических) пор. Распределение пор по размерам, полученное методом DFT, показало три пика, причем самый большой из них находится при 4,5 нм. Рентгеноструктурный анализ показал, что носителем является высокочистый Al₂O₃ с орторомбической структурой.

Увеличение концентрации конкурента (HCl) с 0,1 до 0,3 М уменьшило удерживание прекурсора платины соответственно с 93,8 до 62,2 после примерно 240 часов пропитки. Более высокие концентрации HCl уменьшают рН и увеличивают концентрацию конкурентного хлорид-иона. В то время как первые имеют тенденцию увеличивать поглощение Pt из-за более высокого поверхностного заряда, другие имеют тенденцию уменьшать поглощение Pt из-за конкуренции за участки адсорбции. Общий эффект заключался в снижении поглощения Pt за счет увеличения концентрации HCl. Для концентраций HCl выше 0,1 М удержание Pt снизилось до неприемлемо низких уровней, что указывает на избыток иона-конкурента в растворе для пропитки.

Зависимости удержания Pt от времени пропитки при различных концентрациях конкурентов KCl/HCl очень близки друг к другу. Это указывает на то, что, как и термодинамика, так и кинетика адсорбции также незначительно зависит от замещения HCl на KCl. Быстрое начальное поглощение Pt может означать развитие градиентов адсорбции вдоль слоя пропитки и внутри гранул

катализатора. Это может произойти в короткие сроки адсорбции. Однако из-за обратимости адсорбции Pt может перераспределяться в сторону равномерного равновесного распределения после достаточно длительного времени пропитки.

Данные тенденции могут означать «кинетику адсорбции Ленгмюра», наблюдаемую в порошке Al_2O_3 . Однако данные не могли быть обусловлены простой кинетикой Ленгмюра. Наиболее очевидными причинами являются конкурентные ограничения адсорбции и диффузии, обусловленные быстрыми процессами адсорбции по сравнению с диффузией через поры.

Из изображений СЭМ двух образцов катализаторов, полученных конкурентами HCl и HCl/KCl видно, что оба образца показали одинаковое и равномерное распределение Pt в глубине катализатора. Это означает, что в обоих случаях конкуренты вызвали проникновение прекурсора Pt в гранулы катализаторов.

Из-за сильного взаимодействия хлорплатины с Al_2O_3 адсорбированный Pt стабилизировался при пропитке. Низкое содержание Pt может быть связано с высокой конкурентной концентрацией ионов Cl, которая блокирует центры адсорбции Pt, тем самым уменьшая содержание Pt. Наблюдалось снижение содержания Sn при увеличении содержания HCl (т.е. кислотности) в пропиточном растворе Pt. Это может быть связано с кислотным выщелачиванием олова, осажденного на предыдущей стадии. Это иллюстрирует еще одно существенное преимущество замены HCl на KCl, т.е. снижение выщелачивания промотора Sn.

Результаты дисперсии Pt, полученные путем совместной хемосорбции дали 70,4 и 68,4 для образцов. Это иллюстрирует, что частичное замещение HCl на KCl оказывает лишь незначительное влияние на дисперсию Pt на полученном катализаторе. Эти дисперсии соответствуют среднему диаметру объемной поверхности кристаллитов Pt около 1,4 нм при атомном радиусе 0,139 нм для платины.

Самая высокая конверсия пропана и выход пропилена наблюдаются для промежуточного 0,15 М HCl, что может привести как к высокому содержанию,

так и распределению Pt. При более высоких концентрациях HCl как селективность по пропилену, так и конверсия пропана были ниже, что могло быть связано с относительно низкими концентрациями Pt и высокими концентрациями Cl в полученных катализаторах. Последний увеличивает кислотность носителя, способствуя реакции крекинга. При более низкой концентрации HCl дисперсия страдает и, несмотря на более высокое содержание, наблюдается более низкая активность. Во всех образцах наблюдалось постепенное снижение конверсии пропана и увеличение селективности по пропилену с течением времени за счет образования кокса. В то время как коксообразование снижает активность катализатора из-за блокировки активных центров, оно несколько улучшает селективность. Это может быть объяснено тем фактом, что любая примесь или неактивные частицы, такие как кокс на поверхности, могут действовать в качестве разбавителя участка и должны повышать селективность в отношении дегидрирования, поскольку как гидрогенолиз, так и образование кокса более чувствительны к структуре носителя, чем дегидрирование.

Реакция крекинга преимущественно протекает на остаточных кислотных участках носителя, в то время как гидрогенолиз протекает на платиновых участках с низкими координационными числами, более распространенными на более крупных агрегатах Pt. Наибольшая активность крекинга наблюдается при высокой концентрации HCl, что может быть связано с более высокой равновесной концентрацией адсорбированного хлорид-иона во время пропитки, которая индуцирует кислотность в носителе. Адсорбированный хлор не мог легко десорбироваться во время сушки и прокаливании. Это показывает, что чрезмерное количество конкурента или кислотность могут снизить производительность катализатора. Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с содержанием Sn в образцах, т.е. образец с более высоким содержанием олова проявляет наименьшую активность гидрогенолиза, что следует из селективности по этану.

Частичное замещение HCl на KCl приводило к более высоким конверсиям пропана, причем наиболее высокие конверсии пропана достигались при молярном отношении HCl:KCl=1. С другой стороны, селективность по пропилену была практически одинаковой независимо от количества Cl. Несмотря на более высокое содержание хлора в образцах, пропитанных KCl, не наблюдается явного снижения селективности по сравнению с образцом, использующим 0,1 М HCl без KCl. Это можно объяснить нейтрализацией избыточной кислотности калием.

В [52] содержание элементов Pt, Sn и Al определяли методом XRD. Все ионы металлов были успешно нанесены на носитель SBA-15 методом одновременной пропитки. Наблюдается резкий пик с двумя дополнительными слабыми пиками, которые являются характеристиками высокоупорядоченных гексагональных двумерных структур симметрии. После добавления Pt, Sn и Al все изображения PtSnAl/SBA-15 показывают эти три пика с высокой интенсивностью. Т.е. гексагональная мезоструктура остается неповрежденной после добавления металла. Диаметр пор после введения Pt, Sn и Al аналогичен диаметру пор SBA-15, что указывает на отсутствие существенного изменения симметрии структуры пор PtSnAl/SBA-15. Соответственно, при низкой концентрации металлов мезопористая структура носителя SBA-15 помещает наночастицы во внутренние каналы. Из изображений в широкоугольной области видно, что все образцы показывают широкий максимум, который является типичным пиком аморфного SiO₂. Кроме характерных пиков SBA-15, некоторые отражения можно отнести к кубической структуре металла Pt. Наличие Pt было подтверждено, но нет дифракций XRD от Sn, Al, SnO_x или AlO_x. Отсутствие этих дифракций для катализаторов PtSnAl/SBA-15 связано с высокой дисперсностью Sn, Al или образованием аморфных фаз.

Текстурные свойства катализаторов исследованы методом адсорбции-десорбции азота. SBA-15 демонстрирует изотерму IV типа с петлями гистерезиса типа H₁, что указывает на то, что высокоупорядоченные мезопористые SBA-15 имеют узкое распределение пор по размерам

цилиндрических каналов. Образцы PtSnAl/SBA-15 имеют изотермы, очень похожие по форме на SBA-15, которые характеризуются крутыми ветвями адсорбции-десорбции и равномерными петлями гистерезиса H_1 при относительных давлениях $p/p_0=0,6-0,8$, что указывает на то, что эти катализаторы сохраняют исходную текстуру SBA-15. Кривая распределения пор по размерам показывает размер пор с высокой однородностью, размер пор почти не изменяется, что может быть вызвано низким содержанием металла и указывает на высокую дисперсию металла. На основе изотерм адсорбции-десорбции были рассчитаны текстурные свойства катализаторов SBA-15 и PtSnAl/SBA-15. По сравнению с SBA-15, площадь поверхности БЭТ катализатора PtSnAl/SBA-15 уменьшается с 857 до 791 м²/г после введения Pt и Sn, и она еще больше уменьшается с увеличением количества Al. При этом общий объем пор и объем мезопор уменьшаются с 1,03 и 0,93 до 0,9 и 0,81 см³/г соответственно с увеличением объема металла. Это указывает на то, что металлы диспергированы в мезопорах SBA-15, наночастицы благородных металлов заключены в мезопорах SBA-15.

Для дальнейшего изучения морфологии наночастиц и получения доказательств их распределения был проведен ТЭМ анализ. Все образцы имеют высокоупорядоченную мезопористую структуру SBA-15, состоящую из цилиндрических мезоканалов с узким распределением по размерам. При этом крупных агрегатов металлов на внешней поверхности SBA-15 не наблюдалось. Наночастицы хорошо диспергированы и равномерно распределены по всем порам SBA-15 в виде стержневидных частиц диаметром ≈ 8 нм (соответствует диаметру пор SBA-15) и длиной от 10 до 50 нм. Некоторые наностержни выросли в соседних мезопорах, образуя агломераты. Это подтверждает, что образование высокодисперсных металлических наночастиц ограничено каналами SBA-15. Доказано, что эффект ограничения SBA-15 стабилизирует наночастицы и тем самым ингибирует спекание наночастиц, что может улучшить стабильность катализаторов в ходе реакции дегидрирования пропана.

По изображению HRTEM видно, что поверхность наночастиц покрыта аморфной фазой, что указывает на присутствие SnO_x и Al_2O_3 фаз на поверхности наночастиц Pt. Распределение Pt и Sn в катализаторе PtSnAl/SBA-15 было подтверждено с помощью метода HAADF-STEM в сочетании с анализом EDS. Видно, что наночастицы ограничены мезопорами. Одновременное присутствие Pt и Sn в одной наночастице указывает на существование сильных взаимодействий между Pt и Sn. Элементный состав наночастиц указывает на присутствие Pt, Sn и Al, в то время как пиковая интенсивность Al слабее, чем у Sn и Pt. Наблюдается присутствие Al и небольших количеств Sn в носителе вблизи наночастиц. Это указывает на то, что большинство частиц Al и часть частиц Sn взаимодействуют с носителем. Элементы Pt, Sn и Al неравномерно распределены по всей поверхности носителя. Pt, Sn и Al присутствуют в мезопорах наночастиц, в то время как некоторое количество Sn и большая часть Al существуют в носителе вблизи наночастиц.

Для дальнейшего изучения влияния частиц Al в катализаторах PtSnAl/SBA-15 были проведены ^{27}Al MAS-NMR исследования. Для Al-содержащих мезопористых материалов пик в 54 ppm присваивается тетраэдрическому Al (структурная единица AlO_4), а пик в 0 ppm связан с октаэдрическим Al (структурная единица AlO_6). Т.е. существуют как тетраэдрические, так и октаэдрические структурные единицы Al. Более высокая интенсивность тетраэдрического Al в катализаторах PtSnAl/SBA-15 указывает на то, что большинство частиц Al входит в тетраэдрический каркас SBA-15 вблизи активного участка металла, что согласуется с результатами EDS. Это приводит к тесному контакту частиц Al и активных центров PtSn. Тесный контакт Al с PtSn и опорой может быть полезен для более сильного взаимодействия, получаемого при одновременной пропитке.

На спектре XPS уровень при 485,4 эВ присваивается Sn^0 в сплаве Pt-Sn. Пики при 486,3 и 487,3 эВ соответствуют окисленному Sn (Sn^{2+} и Sn^{4+}), а пик при 488,6 эВ приписывается частицам Sn, связанным с носителем, что

подтверждается результатами EDS о существовании Sn в носителе SBA-15. Большинство Sn находится в окисленном состоянии. Более того, содержание Sn⁰ в PtSn/SBA-15 составляет 17,3%, в то время как в PtSnAl/SBA-15 оно снижается до 13,5%. Постепенное снижение с увеличением содержания Al в катализаторах PtSnAl/SBA-15 указывает на то, что присутствие Al ингибирует восстановление Sn до Sn⁰. Это происходит потому, что взаимодействие Sn и Al, которое сильнее, чем взаимодействие олова и кремния, стабилизирует окисленное олово и препятствует восстановлению SnO_x. Соотношение Sn/Pt в катализаторах значительно превышает 3,4 (рассчитанное по прекурсорам Pt и Sn), что указывает на увеличение частиц Sn на поверхности наночастиц Pt.

Поверхностная сегрегация может быть интерпретирована различными окислительно-восстановительными потенциалами между двумя металлами. По сравнению с атомом Pt, атом Sn демонстрирует более высокую поверхностную подвижность и более низкую поверхностную энергию, что приводит к миграции Sn на поверхность частицы. Между тем, поверхностные атомы Sn будут окисляться из-за их низкого координационного числа. Соотношение Sn/Pt уменьшается с 10 до 6,8 при увеличении содержания Al от 0 до 0,4, что может быть связано с образованием аморфного Al₂O₃ на поверхности наночастицы. Небольшой сдвиг спектров Sn после реакции к более низкой энергии связи идет от PtSn_{0,4}%Al/SBA-15 к катализатору PtSn/SBA-15. Сплавление с Pt может вызвать этот сдвиг. Sn было восстановлено в ходе реакции и легировано Pt. Причем степень легирования возрастала с уменьшением содержания Al. Доля пиков при 485,4 и 486,3 эВ больше, чем до реакции, и эта тенденция возрастает с уменьшением количества Al, что указывает на то, что добавление Al ингибирует восстановление Sn при дегидрировании пропана.

Из результатов UV-vis DRS видно, что для PtSn/SBA-15 существуют две полосы поглощения с максимальными интенсивностями при 215 и 258 нм. Согласно литературе, SnO₂ показывает две полосы поглощения с максимальными интенсивностями при 240 и 285 нм. Первая полоса относится

к переносу заряда лиганда в металл Sn в октаэдрической среде, а вторая – к переходу электронов из валентной зоны в зону проводимости объемного кристалла SnO₂. В данном исследовании полоса при 215 нм отнесена к переносу заряда лиганда в металл Sn в тетраэдрической среде. Это означает, что некоторые частицы Sn заменяют Si в носителе. Полоса при 258 нм соответствует запрещенной зоне перехода аморфного оксида Sn. Сдвиг этой полосы обусловлен квантовым размерным эффектом. После добавления Al появляется еще один пик при 244 нм, который приписывается переносу заряда лиганда в металл Sn в октаэдрической среде, и интенсивность этой полосы поглощения возрастает с увеличением содержания Al.

Появление переноса заряда лиганда в металл Sn в октаэдрической среде и уменьшение в тетраэдрической среде означают, что некоторые частицы Sn в каркасе мигрируют и агрегируются на поверхности кремнезема мостиковыми атомами кислорода с увеличением содержания Al. Увеличение координационного состояния Sn может быть благоприятным для усиления взаимодействия между носителем SBA-15 и Pt через поверхностные Si-O-Sn или Al-O-Sn. Интенсивность полосы 258 нм уменьшается с увеличением количества Al, что свидетельствует об уменьшении количества агломератов SnO₂ и высокой дисперсности частиц Sn. Результаты UV-vis DRS указывают на то, что в катализаторах PtSnAl/SBA-15 в окисленном состоянии существует Sn, что согласуется с результатами XPS. Добавление Al, с одной стороны, способствует преобразованию тетраэдрической координации Sn в октаэдрическую координацию Sn, что благоприятствует взаимодействию с Pt и носителем. С другой стороны, оно уменьшает количество гексакоординированных агломератов SnO₂ и увеличивает поверхностную октаэдрическую координацию Sn, которая более стабильна, соединяясь с Si через мостиковый кислород.

Для изучения влияния Al на кислотность катализаторов PtSnAl/SBA-15 были проведены анализы NH₃-TPD. Профиль чистого SBA-15 не показывает никакого очевидного пика, что указывает на его незначительную кислотность.

В PtSn/SBA-15 происходит десорбция NH_3 при 150-350°C. Это указывает на образование слабых кислотных участков. В Sn-содержащем материале существуют два типа кислотных участков Льюиса, обусловленных встраиванием Sn в структуру SiO_2 и образованием $\text{Sn}(-\text{Si}-\text{O}-)_4$ (участок А) и $\text{Sn}(-\text{Si}-\text{O}-)_3\text{Sn}-\text{OH}$ (участок В). Хотя поверхностное Sn (участок В) или внутреннее Sn (участок А) нельзя различить, можно предположить, что добавление Al способствует трансформации внутреннего Sn в поверхностное Sn, которое является более активным. Согласно результатам ^{27}Al MAS-NMR, большинство частиц Al в катализаторах PtSnAl/SBA-15 существует в форме каркаса AlO_4 . Всякий раз, когда катион Al^{3+} замещает катион Si^{4+} , для поддержания электрической нейтральности требуется дополнительный протон (H^+). Эти дополнительные протоны обеспечивают катализатор участками кислоты Бренстеда. Встраивание Al в структуру SBA-15 приводит к пику десорбции при температуре около 400°C, что связано с образованием участков кислоты Бренстеда. С увеличением содержания Al количество десорбированного NH_3 при температуре около 400°C увеличивается, что указывает на увеличение участков кислоты Бренстеда, что приводит к увеличению кислотности катализатора. Тип кислоты и ее прочность будут влиять на каталитические характеристики. Большая часть Al входит в состав SBA-15 с образованием кислотных участков Бренстеда, которые распределяются вокруг активного центра металла. Локальное распределение Al генерирует локальные кислотные центры и показывает тесный контакт с металлическими центрами. Тесный контакт Pt и кислотных центров Бренстеда может привести к переносу электронов от Pt к протону Бренстеда. Он может уменьшить перенос электронов в Sn^{n+} , а затем предотвратить образование металлического Sn из SnO_x , что может предотвратить дезактивацию катализаторов. Высокостабильное состояние Sn труднее восстанавливается при дегидрировании при высокой температуре реакции, что благоприятно для каталитической стабильности.

Существуют значительные различия между катализаторами PtSnAl/SBA-15 по конверсии пропана и каталитической стабильности. Катализаторы PtSn0,1%Al/SBA-15 и PtSn0,2%Al/SBA-15 показывают более высокую начальную и конечную конверсию пропана, чем катализатор PtSn/SBA-15. PtSn0,2%Al/SBA-15 демонстрирует наилучшие каталитические характеристики для дегидрирования пропана. Стимулирующее влияние на каталитические характеристики может быть связано добавлением Al, поскольку присутствие Si в носителе не может стабилизировать частицы Sn. Поэтому для поддержания окисленного состояния Sn в катализатор следует добавлять соответствующие количества Al. Однако для катализаторов PtSn0,3%Al/SBA-15 и PtSn0,4%Al/SBA-15 начальные конверсии пропана ниже, чем для PtSn/SBA-15. Это может быть связано с тем, что часть активных центров металла при одновременной пропитке покрывается частицами Al₂O₃, о чем свидетельствуют результаты ТЭМ. Эти два катализатора показывают более быструю дезактивацию, которая может быть вызвана изменением кислотности при добавлении Al. Причем, селективность по пропилену на этих катализаторах показывает тенденции, аналогичные PtSn/SBA-15.

Для дальнейшего изучения влияния Al на каталитические характеристики проведено сравнение катализаторов PtSn/SBA-15 и PtSn0,2%Al/SBA-15 с использованием циклической реакции. Очевидно, что, несмотря на постепенную дезактивацию, конверсия пропана в циклах всегда выше для катализатора PtSn0,2%Al/SBA-15, чем для катализатора PtSn/SBA-15. Скорость дезактивации PtSn/SBA-15 выше, чем у PtSn0,2%Al/SBA-15 после регенерации. Эти результаты показывают, что катализатор PtSn0,2%Al/SBA-15 обладает более высокой стабильностью, чем катализатор PtSn/SBA-15 в реакции дегидрирования пропана.

Структура катализатора влияет на его каталитические характеристики. Для того чтобы исследовать влияние Al на каталитические характеристики, сначала рассмотрим структурное влияние Al. Для катализатора PtSn/SBA-15 результаты ТЭМ показывают, что наночастицы встроены в мезопоры SBA-15 и состоят из

Pt и Sn. Согласно спектрам XPS, атомное отношение Sn/Pt составляло 10, тогда как результаты EDS предполагали отношение около 1,9, что подтверждает рост Sn на поверхности наночастиц. Большинство частиц Sn существуют в окисленном состоянии согласно результатам XPS и UV-vis DRS. Поэтому можно сделать вывод, что наночастицы в мезопорах PtSn/SBA-15 могут существовать с поверхностной архитектурой, состоящей из наночастиц Pt и поверхностных SnO_x. Тем не менее, структура не может быть стабильной во время реакции, так как фаза SnO_x часто является метастабильной, и часто происходят некоторые структурные изменения, что связано с различной температурой и реакционной атмосферой. После реакции SnO_x был восстановлен и сплавлен с Pt. Этот процесс обычно приводит к дезактивации катализатора во время дегидрирования пропана. Поэтому Al был добавлен в систему PtSn/SBA-15, что сделало его связующим для усиления взаимодействия Pt-SnO_x и PtSn. Согласно результатам XPS и UV-vis, добавление Al резко сдерживает образование Sn⁰, усиливая взаимодействие SBA-15 и Sn через поверхностный Si-O-Sn или Al-O-Sn, и способствует трансформации каркаса Sn(-Si-O-)₄ в поверхностный Si-O-Sn-OH или Al-O-Sn-OH. Между тем тетраэдрический Al в каркасе SBA-15 обладает сильным взаимодействием с Si-O-Al, стабилизируя т.о. частицы Pt.

Расчеты теории функционала плотности для дегидрирования пропана показывают более слабую адсорбцию пропилена на PtSn, чем на Pt. Это происходит потому, что Sn отдает электроны Pt. Ослабление адсорбции пропилена способствует его десорбции и повышает селективность по пропилену. В катализаторах на основе PtSn поверхность, содержащая SnO_x, уменьшает адсорбцию пропилена, что благоприятно для реакции дегидрирования пропана. Высокая каталитическая эффективность катализатора PtSn/SBA-15 может быть обусловлена эффективным дополнением Pt поверхностным SnO_x. Ограниченное действие наночастиц PtSn в мезопорах ингибирует спекание Pt, что благоприятно для поддержания высокой стабильности катализатора. Для катализаторов PtSn/SBA-15 активный участок

в основном обеспечивается благородными металлами. После добавления Al к этой системе образовывались кислотные участки и увеличивались с ростом содержания Al.

Атом Pt взаимодействует с протоном Бренстеда после добавления Al. Перенос электронов между Pt и носителем приводит к перераспределению электронов в атоме Pt, что может привести к некоторому изменению электронной структуры. Повышенная каталитическая эффективность может быть частично обусловлена изменением электронной структуры Pt и синергетическим эффектом бифункциональных активных центров. Для PtSn_{0,2}%Al/SBA-15 превосходный синергетический эффект между активными центрами благородных металлов и кислотными центрами повышает каталитическую эффективность дегидрирования пропана. Основываясь на результатах XPS после реакции, добавление Al ингибирует восстановление Sn путем усиления взаимодействия SBA-15 и Sn через поверхность Si-O-Sn или Al-O-Sn. Т.о., катализатор сохраняет окисленное состояние Sn после реакции и замедляет дезактивацию катализатора во время циклов дегидрирования пропана.

Добавление металлов приводит к увеличению количества и силы кислотных участков, что может привести к различным скоростям образования кокса. Скорость образования кокса на катализаторах влияет на скорость дезактивации дегидрирования пропана. На спектрах комбинационного рассеяния *in situ* нет видимого пика в начале реакции для PtSn/SBA-15. Примерно через 4,5 часа наблюдались две полосы комбинационного рассеяния при 1600 и 1330 см⁻¹, которые увеличивались с увеличением времени реакции. Полоса при 1600 см⁻¹ называется G-полосой, которая на самом деле является вибрацией пары участков sp², в цепях C=C или в ароматических кольцах. Полоса в 1330 см⁻¹ приписывается полосе D или неупорядоченной полосе, которая характерна для участков sp² только в кольцах. Поэтому эти полосы дали информацию не только о количестве кокса, образующегося на катализаторе, но и о его природе. Полосы комбинационного рассеяния при 1330 и 1600 см⁻¹ показали, что осаждение

углерода на PtSn/SBA-15 происходит примерно через 4,5 часа реакции, и его интенсивность возрастает с дальнейшей реакцией. PtSn0,2%Al/SBA-15 показывает скорость образования кокса, аналогичную скорости образования PtSn/SBA-15. Это указывает на то, что небольшое количество алюминия в этой системе не ускоряет образование кокса. Однако, по сравнению с этими двумя катализаторами, PtSn0,4%Al/SBA-15 демонстрирует самую быструю скорость коксообразования, о чем свидетельствует раннее появление комбинационных полос после 3 часов реакции. В присутствии кислотных участков происходит олигомеризация пропилена, олигомерная циклизация и т.д., в результате чего образовался кокс. Более сильные кислотные участки обычно способствуют этому процессу и приводят к быстрой скорости образования кокса. Для PtSn0,4%Al/SBA-15 с высоким содержанием кислоты и кислотной прочностью реакция гидрогенолиза и коксообразования может пройти легко.

Во избежание сильного явления флуоресценции в ходе экспериментов по комбинационному рассеянию *in situ* были собраны нормальные спектры комбинационного рассеяния катализаторов PtSnAl/SBA-15 после 6-часовой реакции. Видна более сильная пиковая интенсивность спектров, которая обусловлена более низкой флуоресценцией и различной атмосферой испытания. Соотношение ID/IG различных катализаторов PtSnAl/SBA-15 уменьшается с увеличением количества Al. Это указывает на то, что природа кокса становится более графитной с более низким отношением H/C при увеличении содержания Al. Причина в том, что пропилен первоначально образует олигомеры (или полимеры) и ароматические вещества, и эти поверхностные частицы теряют водород и становятся более графитными с увеличением кислотности. В этой системе сильный кислотный участок был получен избыточным добавлением Al, и кислотность носителя может способствовать реакции крекинга и изомеризации, что приводит к быстрому образованию кокса для катализатора PtSn0,4%Al/SBA-15.

На профилях ТРО можно видеть, что отображаются два пика, представляющие различные отложения углерода. Как правило, углеродные

отложения, соответствующие первому пику при низкой температуре, в основном являются отложениями, покрывающими активный металл, в то время как второй пик при высокой температуре представляет собой отложения, расположенные на внешней поверхности носителя. Для катализаторов PtSnAl/SBA-15 очевидно, что большая часть углеродных отложений находится на носителе, а не на активном металле. Присутствие Sn изменяет электронные свойства наночастиц Pt, способствуя активации пропана. Этот дренажный эффект сохраняет участки Pt чистыми, удаляя прекурсоры кокса из окрестностей активных участков к носителю. С увеличением содержания Al максимальная пиковая температура профиля ТРО смещается к более высокой температуре, что свидетельствует о повышении степени графитизации. Это согласуется с результатами соотношений ID/IG в спектрах комбинационного рассеяния. Результаты анализа кокса свидетельствуют о том, что кокс является важным фактором дезактивации катализатора, о чем свидетельствует быстрая дезактивация PtSn_{0,3}%Al/SBA-15 и PtSn_{0,4}%Al/SBA-15 с высокой скоростью коксообразования и большим количеством кокса.

1.3.3. Катализаторы на основе платины

В работах [53-54] рассмотрены катализаторы на основе платины. В [55] исследована каталитическая эффективность PtSn/ γ -Al₂O₃ для дегидрирования пропана при 580°C в присутствии различного количества пара. Видно, что каталитическая активность значительно усиливается при введении пара. Конверсия пропана увеличивается, когда молярное отношение H₂O/C₃H₈ увеличивается с 0 до 0,5, и далее увеличивается при соотношении H₂O/C₃H₈=1. Однако любое дальнейшее увеличение количества пара приводит лишь к потере каталитической активности. Селективность по C₃H₆ несколько падает в присутствии пара. При введении пара продукты крекинга и оксиды углерода обнаруживаются как побочные продукты. Селективность по этим продуктам возрастает с увеличением содержания пара и уменьшается с увеличением продолжительности рабочего цикла. Изменения каталитической селективности при парциальном давлении пара также указывают на то, что в ходе испытаний

происходят изменения каталитических структур. Каталитические характеристики были также оценены при двух других температурах (550 и 600°C). Аналогично результатам, полученным при 580°C, как стимулирующее, так и замедляющее воздействие пара на каталитическую эффективность можно наблюдать и при других температурах. Наилучшие выходы C_3H_6 получены при молярном соотношении H_2O/C_3H_8 , равном 1, введение количества пара, превышающего это значение, снижало каталитическую активность. Активность может служить индикатором стабильности катализатора. Ясно, что во всех случаях катализаторы имеют более высокую стабильность с добавлением пара, особенно при более низкой температуре (550°C). При повышенной температуре, хотя и еще более высокой, чем при отсутствии пара, стабильность катализаторов уменьшается при введении большего количества пара.

Содержание кокса для отработанных катализаторов при различных парциальных давлениях пара при 580°C было определено методом ТГ. Установлено, что количество кокса не уменьшается монотонно с увеличением количества пара. С увеличением количества пара наблюдается снижение коксового индекса, что явно указывает на отрицательное влияние пара на накопление кокса. Получены пики при 1336, 1602 и 2500-3300 cm^{-1} . Согласно литературным данным, пики при 2700-3000 cm^{-1} относятся к колебаниям связи в алифатике, а пики при 1336 и 1602 cm^{-1} могут быть отнесены к колебаниям ароматического кольца. Соотношение интенсивности полос может указывать на степень графитизации кокса, и более высокое соотношение отражает более низкую степень графитизации углеродсодержащих материалов. Полученные значения показывают, что кокс, образующийся на отработанных катализаторах в паровой атмосфере, имеет более низкую степень графитизации.

Было установлено, что осаждение кокса на поверхности платины может увеличить энергетический барьер дегидрирования пропана. Таким образом, снижение коксового индекса может быть одной из причин, объясняющих наблюдаемое снижение энергии активации в присутствии пара. Также пар может изменять механизм дегидрирования за счет действия гидроксильных

радикалов. Но результаты DFT показывают, что энергетический барьер для дегидрирования гидроксила выше, чем при прямом дегидрировании на поверхностях Pt или PtSn.

Образцы характеризовались H_2 -хемосорбцией. Результаты показывают, что предварительная обработка паром может привести к изменению дисперсий металлов. Образец, предварительно обработанный паром в течение 15 минут, имеет самую высокую дисперсность металла. Это указывает на то, что повторное диспергирование платинового катализатора происходит при контакте с паром. Как и ожидалось, контакт с паром в течение более длительного времени привел к уменьшению дисперсности металла, что согласуется с наблюдениями в литературе о том, что пар ослабляет взаимные взаимодействия металла и носителя и в дальнейшем ведет к медленному спеканию металлических частиц.

Из изображений HAADF-STEM видно, что размеры частиц катализаторов PtSn-0, PtSn-15, Pt-Sn-60 и Pt-Sn-180 определяются как 2,29, 1,97, 2,69 и 2,73 нм соответственно. Средний размер частиц Pt-Sn-15, предварительно обработанных паром в течение 15 минут, является наименьшим среди этих образцов. Эти размеры частиц несколько выше, чем рассчитанные по потреблению H_2 . Это несоответствие может быть вызвано явлением перелива водорода, что приводит к завышению потребления водорода.

Из XPS спектра видно, что первый пик приписывается энергии 3d-связи для Sn^0 . Энергия связи Sn 3d для оксидов олова обычно находится в области 486-487 эВ, т.о., последние две полосы относятся к окисленному олову, но довольно трудно провести различие между Sn^{2+} и Sn^{4+} . Поэтому для описания состояния окисления олова используется комплекс SnO_x . Все образцы содержат один пик, соответствующий восстановленному состоянию Pt с центром около 314,2 эВ. Это указывает на образование сплава платина-олово. Большая часть олова находится в окисленном состоянии для всех образцов и только 10-25% олова отнесены к Sn^0 . Низкое количество восстановленного олова отражает сильные взаимодействия между частицами олова и носителем. Молярное отношение

$\text{Sn}^0/\text{Sn}_{\text{общ}}$ уменьшается для образцов, предварительно обработанных или испытанных в паре. Это указывает на то, что эти частицы имеют тенденцию окисляться в паре, что приводит к отсутствию платино-оловянных сплавов и сегрегации платины.

Добавление Sn в образцы может влиять на свойства Pt двумя способами: с одной стороны, Sn может уменьшить число соседних атомов Pt, тем самым уменьшая дипольную связь CO-CO с эффектом снижения частоты растяжения CO по сравнению с непроявленным Pt (эффект разбавления). С другой стороны, согласно теории Блайхолдера, богатый электронами атом Sn может способствовать обратному переносу d-электронов, т.о., сплавление с оловом также снизило бы частоту колебаний CO, адсорбированного на платино-оловянном сплаве (электронный эффект).

На CO-FTIR спектре полосы в 2044 и около 2003 cm^{-1} могут быть отнесены к фазе сплава Pt_3Sn и PtSn соответственно. Эти две фазы часто присутствуют в катализаторах Pt-Sn. Пики между 1935 и 1980 cm^{-1} относятся к сплавам, обогащенным Sn. Исходя из этого, при контакте с паром наблюдается четкий процесс фазового перехода. Свежий катализатор PtSn-0 содержит фазы Pt, PtSn, Pt_3Sn и другие сплавы, богатые Sn. Паровая предварительная обработка приводит к исчезновению сплава PtSn и росту фаз Pt_3Sn и Pt в образце PtSn-15. После контакта с паром в течение 3 часов существует только небольшая фаза PtSn, а основной фазой становится нелегированный Pt, что указывает на почти полный переход сплавов к нелегированной платине. Эти результаты согласуются с результатами характеристики XPS.

Наилучшая эффективность катализатора PtSn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ достигается при оптимальном молярном соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8=1$. Более высокое количество пара может привести к снижению конверсии пропана. Это снижение вряд ли можно отнести к спеканию частиц платины, так как на протяжении всего времени контакта с паром в течение 15 минут более высокая дисперсность платины обнаруживается на изображениях H_2 -хемосорбции и STEM. Поэтому

для иллюстрации снижения активности катализаторов использована конкурирующая адсорбция пара и пропана на платиновых кластерах.

Результаты, полученные с помощью H_2 -хемосорбции, HAAFD-STEM, XPS и CO-FTIR, устанавливают процесс изменения активных участков Pt в присутствии пара для катализатора PtSn, нанесенного на $\gamma-Al_2O_3$. Эксперименты по хемосорбции H_2 демонстрируют отсутствие дисперсии биметаллических катализаторов в атмосфере пара. После контакта с паром олово окисляется, о чем свидетельствует низкое отношение $Sn^0/Sn_{общ.}$. Более того, сплавы Pt_xSn_y будут разлагаться, о чем свидетельствует адсорбция CO. Наряду с разложением исходных сплавов PtSn будут образовываться более доступные участки Pt, что повысит каталитическую активность. Различные сплавы PtSn обладают различной активностью для реакции дегидрирования пропана.

Результаты расчета DFT также предполагают, что последовательность активности катализаторов следующая: $Pt > Pt_3Sn > Pt_2Sn$. Поэтому разложение богатых Sn сплавов на сплав Pt_3Sn и далее на кластеры Pt также может способствовать повышению каталитической активности. Предварительно обработанные образцы также были испытаны в процессе дегидрирования пропана. Как и ожидалось, активность предварительно обработанных образцов выше, чем у свежих, что согласуется с выводами, полученными выше, о наличии более доступного и активного участка Pt при контакте с паром. Снижение активности для PtSn-180 связано с спеканием частиц платины, что подтверждается результатами исследования STEM. Селективность по пропилену не зависит от этой степени предварительной обработки паром, что указывает на то, что кластеры Pt все еще хорошо стимулируются комплексом SnO_x .

1.4. Кинетические модели реакции дегидрирования пропана

Каталитическое дегидрирование легких алканов имеет несколько общих ограничений:

- термодинамические ограничения на конверсию, которые предполагают высокие температуры для получения приемлемых значений конверсии;
- сильная эндотермичность;
- побочные реакции, такие как термический крекинг и изомеризация;
- чрезвычайно быстрое образование кокса из-за высоких температур (менее нескольких часов в промышленных масштабах и около 1 часа в мембранных реакторах).

В результате каталитические реакторы приходится часто регенерировать, чтобы сжечь отложившийся углерод. Мембранные реакторы в настоящее время успешно внедряются взамен периодически регенерируемых реакторов с неподвижным слоем. Непрерывное удаление водорода мембранным разделением должно увеличить конверсию пропана при заданной температуре, что позволит работать при более низких температурах, тем самым снижая коксообразование и побочные реакции. С другой стороны, использование H_2 -селективной мембраны может привести к чрезвычайно низким парциальным давлениям H_2 в реакционной смеси, что приведет к еще большим скоростям дезактивации. Таким образом, введение H_2 -разделительной мембраны должна опираться на детальный анализ и оптимизацию процесса, что требует детальной модели кинетики реакции. В работе [56] представлена модель активности, селективности и стабильности процесса дегидрирования пропана на Pt катализаторах для конструкции мембранного реактора. Результаты представлены в таблице 1.

В работе [57] предложен, смоделирован и оптимизирован процесс, сочетающий дегидрирование пропана с селективным сжиганием водорода. Этот процесс оказался очень выгодным по сравнению с процессом Oleflex, показав выход пропилена на 6,0-46,1% выше при различных условиях проведения. Эти преимущества объясняются использованием реакторов селективного сжигания водорода: они потребляют некоторое количество водорода в процессе, что сдвигает равновесие реакции в сторону пропилена, обеспечивают большое количество тепла для проведения высокоэндотермической реакции дегидрирования пропана. Для совместного процесса предпочтительны температура 873 К, общее давление 1 бар и

использование четырех реакторов дегидрирования пропана. При этих условиях катализатор должен иметь минимальную селективность сгорания водорода 60,4%, чтобы воспроизвести и превзойти эффективность Oleflex.

Конверсия пропана, селективность по пропилену и выход пропилена во всех работах рассчитывались по следующим формулам:

Конверсия:

$$X_{C_3H_8} = \frac{F_{C_3H_8}^{in} - F_{C_3H_8}^{out}}{F_{C_3H_8}^{in}} \quad (1)$$

Селективность:

$$S_{C_3H_6} = \frac{F_{C_3H_6}^{out}}{F_{C_3H_8}^{in} - F_{C_3H_8}^{out}} \quad (2)$$

Выход пропилена:

$$Y_{C_3H_6} = \frac{F_{C_3H_6}^{out}}{F_{C_3H_8}^{in}} \quad (3)$$

где F_i – мольный поток компонента на входе и на выходе.

Таблица 1

Кинетика реакции дегидрирования пропана

Ссылка	Катализатор	Выражение скорости реакции дегидрирования пропана	Условия проведения
[56]	0,3%Pt-1,2%Sn/Mg(Al)O	$r = \frac{k_1 \cdot \left(p_{C_3H_8} - \frac{p_{C_3H_6} \cdot p_{H_2}}{K_P} \right)}{1 + K \cdot p_{C_3H_6}} - \text{модель 1}$ <p>r – скорость реакции, моль/(м·с); K – константа адсорбции, бар; k_1 – константа скорости реакции, с⁻¹; p – парциальное давление i-го компонента, бар; K_P – константа равновесия реакции, бар.</p> $k_1 = k_{01} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a1}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_x}\right)\right)$ <p>E_{a1} – энергия активации, кДж/моль; T_x – температура теплоносителя, К; R – газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.</p> $K = K_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta_r H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_x}\right)\right)$ <p>$\Delta_r H$ – изменение энтальпии, кДж/моль. Значения параметров: $k_{01} = 8,736 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $E_{a1} = 34,57 \text{ кДж/моль}$; $K_0 = 3,46$, бар; $\Delta_r H = -85,817 \text{ кДж/моль}$; $T_x = 793 \text{ К}$.</p> $r = \frac{k_1 \cdot \left(p_{C_3H_8} - \frac{p_{C_3H_6} \cdot p_{H_2}}{K_P} \right)}{\left(1 + K_2 \cdot p_{C_3H_6} + K_3^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5}\right)^2} - \text{модель 2}$ <p>Значения параметров: где $k_{01} = 0,1418 \text{ с}^{-1}$; $E_{a1} = 44,7 \text{ кДж/моль}$; $K_{02} = 8,106 \text{ бар}^{-1}$; $\Delta_r H_2 = 94,3 \text{ кДж/моль}$; $K_{03} = 1,013 \text{ бар}^{-1}$; $\Delta_r H_3 = 238,9 \text{ кДж/моль}$, $T_x = 838 \text{ К}$.</p>	<p>$T = 600^\circ\text{C}$; $P = 1 \text{ бар}$; Молярное соотношение $C_3H_8:H_2 = 0,25$; $D_{\text{тр.реакт.}} = 18 \text{ мм}$; $l_{\text{тр.реакт.}} = 380 \text{ мм}$; $\rho_{\text{кат.}} = 1100 \text{ кг/м}^3$; $m_{\text{кат.}} = 8,9 \text{ г}$; $\text{WHSV} = 8 \text{ ч}^{-1}$.</p>
[57]	Pt-Sn-K/Al ₂ O ₃	$r = \frac{k_1 \cdot \left(p_{C_3H_8} - \frac{p_{C_3H_6} \cdot p_{H_2}}{K_P} \right)}{1 + \frac{p_{C_3H_6}}{K}}$	<p>$T = 600^\circ\text{C}$; $P = 1 \text{ бар}$; Молярное соотношение $C_3H_8:H_2 = 0,2$; $l_{\text{тр.реакт.}} = 5 \text{ м}$;</p>

		Значения параметров: $k_{01}=0,5242 \text{ мин}^{-1}$; $E_{a1}=34,57 \text{ кДж/моль}$; $K_0=3,46$, бар; $\Delta_r H = -85,817 \text{ кДж/моль}$; $T_x=873 \text{ К}$.	$D_{\text{тр.реакт.}} = 0,3 \text{ м}$; $\rho_{\text{кат.}} = 1000 \text{ кг/м}^3$; $F_{\text{вх.}} = 850 \text{ моль/с}$.
[58]	Pt-Sn-K/Al ₂ O ₃	$r = \frac{k_1 \cdot K \cdot \left(p_{C_3H_8} - K \cdot \left(\frac{p_{C_3H_6} \cdot p_{H_2}}{K_r} \right) \right)}{1 + \left(\frac{p_{C_3H_8}}{K} \right) + \left(\frac{p_{C_3H_6}}{K} \right)} - \text{модель 1};$ $r = \frac{k_1 \cdot \left(p_{C_3H_8} - \left(\frac{p_{C_3H_6} \cdot p_{H_2}}{K_r} \right) \right)}{1 + \left(\frac{p_{C_3H_6}}{K} \right)} - \text{модель 2}$ <p>Значения параметров: $k_{01}=0,5242 \text{ мин}^{-1}$; $E_{a1}=34,57 \text{ кДж/моль}$; $K_0=3,46$, бар; $\Delta_r H = -85,817 \text{ кДж/моль}$; $T_x=500 \text{ К}$.</p>	$T = 500^\circ\text{C}$; $P = 1 \text{ бар}$; Молярное соотношение $C_3H_8:H_2 = 0,25$; $D_{\text{тр.реакт.}} = 30 \text{ мм}$; $l_{\text{тр.реакт.}} = 300 \text{ мм}$; $\rho_{\text{кат.}} = 1000 \text{ кг/м}^3$; $m_{\text{кат.}} = 200 \text{ мг}$; $U_{\text{вх.}} = 0,96 \text{ см}^3/\text{с}$.
[59]	Pt-Sn-K/Al ₂ O ₃	$r = \left(13,92 \cdot \exp \left(\frac{-31,98}{R \cdot T} \right) \right) \cdot \left(p_{C_3H_8} - \frac{p_{C_3H_6} \cdot p_{H_2}}{K_r} \right)$	$T = 626^\circ\text{C}$; $P = 2,72 \text{ бар}$; Молярное соотношение $C_3H_8:H_2 = 0,5$; $D_{\text{тр.реакт.}} = 1,14 \text{ м}$; $\rho_{\text{кат.}} = 800 \text{ кг/м}^3$; $l_{\text{тр.реакт.}} = 7,5 \text{ м}$; $U_{\text{вх.}} = 95,2 \text{ т/ч}$.

1.5. Заключение

Итак, в литературном обзоре был представлен обзор рынка современных промышленных катализаторов дегидрирования пропана, рассмотрены основные методы приготовления катализаторов и их характеристики. Помимо этого, рассмотрены кинетические модели, описывающие процесс получения пропилена из пропана на различных катализаторах. Следует отметить, что в этих моделях учтены скорости реакции дегидрирования пропана, влияние основных параметров: температуры, давления и скорости проведения процесса.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Формулы для расчета теплоемкости веществ, изменения энтальпии, изменения энтропии, изменения энергии Гиббса, констант равновесия реакций в зависимости от температуры

Зависимость молярной теплоемкости веществ от температуры выражается в следующем виде [60]:

$$c_{p,j} = A_j + B_j T + C_j T^2 + D_j T^3 \quad (4)$$

где $c_{p,j}$ – молярная теплоемкость вещества, Дж/(моль·К); A_j , B_j , C_j , D_j – справочные эмпирические коэффициенты; T – температура, К

Зависимости изменения энтальпии, энтропии, энергии Гиббса и константы равновесия от температуры согласно [60] имеют следующий вид:

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298} + \int_{298}^T \Delta_r c_p dT = \sum_j \nu_j \Delta H_{f,298} + \int_{298}^T \sum_j \nu_j c_{p,j} dT \quad (5)$$

$$\Delta_r S_T = \Delta_r S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r c_p}{T} dT = \sum_j \nu_j \Delta S_{f,298} + \int_{298}^T \sum_j \frac{\nu_j c_{p,j}}{T} dT \quad (6)$$

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T \cdot \Delta_r S_T \quad (7)$$

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_T}{RT}\right) \quad (8)$$

где $\Delta_r H_T$, $\Delta_r S_T$, $\Delta_r G_T$ – изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса реакции при температуре T , соответственно; $\Delta_r H_{298}$, $\Delta_r S_{298}$ – изменение энтальпии, энтропии реакции при температуре 298 К, соответственно; $\Delta_r c_p$ – изменение теплоемкости реакции; ν_j – стехиометрический коэффициент j -го

вещества в реакции (с учетом знака); $\Delta_f H_{298}$ – энтальпия образования вещества при температуре 298 К; $\Delta_f S_{298}$ – энтропия образования вещества при температуре 298 К; K_p – константа равновесия реакции при температуре T ; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К).

2.2. Модель каталитического реактора дегидрирования пропана

Квазигомогенная модель проточного реактора с заданными начальными условиями:

$$\frac{d\vec{F}}{dl} = \vec{R}^B(\vec{F}, \vec{k}, T) \cdot \rho_H \cdot S \quad (9)$$

$$\sum_{i=1}^N F_i \cdot c_{p,i} \cdot \frac{dT}{dl} = \left(\sum_{u=1}^p (-\Delta H_u(T) \cdot r_u(\vec{F}, \vec{k}, T)) \right) \cdot \rho_H - K_T \cdot (T - T_x) \cdot \frac{4}{d} \cdot S \quad (10)$$

Начальные условия:

$$l=0; F_i(0)=F_{i,0}; T(0)=T_0; i=1, \dots, N.$$

где \vec{F} – вектор мольных потоков компонентов; l – текущая длина каталитического реактора, м; \vec{R}^B – вектор скоростей превращения веществ, моль/(кг·с); \vec{k} – вектор кинетических констант модели; T, T_0 – температура в реакторе и на входе в реактор, К; ρ_H – насыпная плотность катализатора, кг/м³; S – площадь поперечного сечения каталитического реактора, м²; N – число компонентов; $F_i, F_{i,0}$ – мольный поток i -го компонента в реакторе и на входе в реактор, соответственно, моль·с⁻¹; $c_{p,i}$ – молярная теплоемкость i -го компонента, Дж/(моль·К); p – общее число маршрутов; $\Delta H_u(T)$ – тепловой эффект реакции, соответствующий u -тому маршруту, Дж/моль; r_u – скорость реакции по u -тому маршруту, моль/(кг·с); K_T – коэффициент теплопередачи от потока реакционной смеси к охлаждающей среде, Вт/(м²·К); T_x – температура теплоносителя, К; d – диаметр трубки каталитического реактора, м.

2.3. Методы решения уравнений модели каталитического реактора

2.3.1. Метод Рунге-Кутты

Метод Рунге-Кутты позволяет решать системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) первого порядка следующего вида:

$$\begin{cases} \vec{X} = f(t, \vec{X}, \vec{Y}, \dots) \\ \vec{Y} = g(t, \vec{X}, \vec{Y}, \dots) \end{cases} \quad (11)$$

и т.д., которые имеют решение:

$$\begin{cases} \vec{X} = \vec{X}(t) \\ \vec{Y} = \vec{Y}(t) \end{cases} \quad (12)$$

и т.д., где t – независимая переменная, \vec{X} и \vec{Y} – искомые функции (зависимые от t переменные). Функции f и g – заданы. Также предполагаются заданными и начальные условия, т.е. значения искомых функций в начальный момент.

Для простоты рассмотрим метод Рунге-Кутты на примере одного дифференциального уравнения, как частного случая системы с одним элементом.

При использовании метода Рунге-Кутты для получения каждой новой точки вычисляют значение функции $f(\vec{X}, \vec{Y})$ дважды – в точках (\vec{X}_k, \vec{Y}_k) и $(\vec{X}_{k+1}, \vec{Y}_k)$ или (\vec{X}_k, \vec{Y}_k) и $(\vec{X}_{k+\Delta t/2}, \vec{Y}_k)$. Основная идея метода Рунге-Кутты заключается в том, что более высокая точность достигается за счет лучшей аппроксимации производной путем сохранения большего числа членов ряда Тейлора.

Чтобы сохранить в ряде Тейлора член n -го порядка, необходимо каким-то образом вычислить n -ую производную зависимой переменной. Для получения второй производной в конечно-разностной форме достаточно знать наклоны кривой на концах рассматриваемого интервала. Чтобы вычислить третью производную в конечно-разностном виде, необходимо знать значение второй производной по меньшей мере в двух точках. Для этого необходимо дополнительно определить наклон кривой в некоторой промежуточной точке интервала Δt , т.е. между \vec{X}_k и \vec{Y}_k . Т.е., чем выше порядок вычисляемой

производной, тем больше дополнительных вычислений требуется внутри интервала. Т.к. существует несколько способов расположения внутренних точек и выбора относительных весов для найденных производных, то метод Рунге-Кутта в сущности объединяет целое семейство методов решения дифференциальных уравнений первого порядка.

Наиболее распространенным из них является метод, при котором удерживаются все члены, включая Δt^4 . Это метод четвертого порядка точности, для которого ошибка на шаге имеет порядок Δt^5 . Расчеты при использовании этого классического метода производятся по формуле (13):

$$\vec{Y}_{k+1} = \vec{Y}_k + \frac{\vec{k}_0 + 2\vec{k}_1 + 2\vec{k}_2 + \vec{k}_3}{6} \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} \vec{k}_0 &= \Delta t \cdot f(\vec{X}_k, \vec{Y}_k) \\ \vec{k}_1 &= \Delta t \cdot f\left(\vec{X}_k + \frac{\Delta t}{2}, \vec{Y}_k + \frac{\vec{k}_0}{2}\right) \\ \vec{k}_2 &= \Delta t \cdot f\left(\vec{X}_k + \frac{\Delta t}{2}, \vec{Y}_k + \frac{\vec{k}_1}{2}\right) \\ \vec{k}_3 &= \Delta t \cdot f(\vec{X}_k + \Delta t, \vec{Y}_k + \vec{k}_2) \end{aligned} \quad (14)$$

По сравнению с методами Эйлера и его модификациями метод Рунге-Кутта четвертого порядка имеет важное преимущество, так как обеспечивает более высокую точность, которая с лихвой оправдывает дополнительное увеличение объема вычислений.

Метод может быть полезен и для решения дифференциальных уравнений высшего (второго и т.д.) порядка, т.к. они могут быть представлены системой дифференциальных уравнений первого порядка.

Тогда метод основывается на применении следующих формул:

$$\begin{cases} \vec{X}_{k+1} = \vec{X}_k + \frac{\vec{k}_0 + 2\vec{k}_1 + 2\vec{k}_2 + \vec{k}_3}{6} \\ \vec{Y}_{k+1} = \vec{Y}_k + \frac{\vec{m}_0 + 2\vec{m}_1 + 2\vec{m}_2 + \vec{m}_3}{6} \end{cases} \quad (15)$$

где

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{k}_0 = \Delta t \cdot f(t_k, \vec{X}_k, \vec{Y}_k) \\ \vec{m}_0 = \Delta t \cdot g(t_k, \vec{X}_k, \vec{Y}_k) \\ \vec{k}_1 = \Delta t \cdot f\left(t_k + \frac{\Delta t}{2}, \vec{X}_k + \frac{\vec{k}_0}{2}, \vec{Y}_k + \frac{\vec{m}_0}{2}\right) \\ \vec{m}_1 = \Delta t \cdot g\left(t_k + \frac{\Delta t}{2}, \vec{X}_k + \frac{\vec{k}_0}{2}, \vec{Y}_k + \frac{\vec{m}_0}{2}\right) \\ \vec{k}_2 = \Delta t \cdot f\left(t_k + \frac{\Delta t}{2}, \vec{X}_k + \frac{\vec{k}_1}{2}, \vec{Y}_k + \frac{\vec{m}_1}{2}\right) \\ \vec{m}_2 = \Delta t \cdot g\left(t_k + \frac{\Delta t}{2}, \vec{X}_k + \frac{\vec{k}_1}{2}, \vec{Y}_k + \frac{\vec{m}_1}{2}\right) \\ \vec{k}_3 = \Delta t \cdot f(t_k + \Delta t, \vec{X}_k + \vec{k}_2, \vec{Y}_k + \vec{m}_2) \\ \vec{m}_3 = \Delta t \cdot g(t_k + \Delta t, \vec{X}_k + \vec{k}_2, \vec{Y}_k + \vec{m}_2) \end{array} \right. \quad (16)$$

2.3.2. Метод Гира

Метод Гира относится к классу так называемых многозначных методов. Также его часто называют методом Нордсика или метод на основе формул дифференцирования назад (ФДН-метод) в представлении Нордсика. Метод основан на получении нового значения функции с использованием аппроксимирующего полинома разложением решения в ряд Тейлора в некоторой точке интегрирования. Таким образом, коэффициентами полинома становятся приближения к производным от решения в точке t_{n-1} . Цель интегрирования заключается в том, чтобы получить те же коэффициенты ряда Тейлора, но уже в следующей точке t_n . Для этой цели используется вектор Нордсика:

$$z = \left(y, h \cdot y', \frac{h^2}{2} \cdot y'', \dots, \frac{h^p}{p!} \cdot y^{(n)} \right)^T \quad (17)$$

где p – порядок метода.

Однако итерационные формулы, полученные непосредственно из такого представления полинома, оказались нестабильными. Для решения этой проблемы Нордсик предложил ввести p коэффициентов, что при их правильном подборе позволяет добиться стабильности.

Важными особенностями многозначного метода Гира является его возможность на каждом шаге контроля ошибки интегрирования и соответственно изменять порядок метода и шаг интегрирования по времени.

Метод Гира работает по принципу «предиктор-корректор», поскольку в начале каждого шага по времени строится предиктор на основе матрицы векторов Нордсика:

$$\widetilde{Z}_n = B(q) \cdot Z_{n-1} \quad (18)$$

$$B(q) = \begin{bmatrix} \frac{j!}{i!(j-1)!} & i \leq j \\ 0 & i > j \end{bmatrix}, i, j = 0, 1, \dots, p. \quad (19)$$

$$Z_n = \left(\begin{pmatrix} y_1 \\ h \cdot y_1' \\ \vdots \\ \frac{h^p}{p!} \cdot y_1^{(p)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_2 \\ h \cdot y_2' \\ \vdots \\ \frac{h^p}{p!} \cdot y_2^{(p)} \end{pmatrix} \dots \begin{pmatrix} y_N \\ h \cdot y_N' \\ \vdots \\ \frac{h^p}{p!} \cdot y_N^{(p)} \end{pmatrix} \right) = (z_{n_1}, z_{n_2}, \dots, z_{n_N}) \quad (20)$$

Затем с помощью метода Ньютона вычисляют корректор:

$$r = y_n - \widetilde{y}_n = \begin{pmatrix} y_1 - \widetilde{y}_1 \\ y_2 - \widetilde{y}_2 \\ \vdots \\ y_N - \widetilde{y}_N \end{pmatrix} \quad (21)$$

с последующим контролем ошибки интегрирования:

$$e_n(p) = -\frac{r}{l_1} \left(1 + \prod_{i=2}^p \frac{t_n - t_{n-i}}{t_{n-1} - t_{n-i}} \right) \quad (22)$$

Если шаг признан удачным, то происходит обновление текущих значений шага:

$$Z_n[j] = \widetilde{Z}_n[j] + r \cdot l_j, j = 1, \dots, p \quad (23)$$

2.4. Кинетика реакции дегидрирования пропана

Как правило, говоря о реакции дегидрирования пропана, традиционно рассматривают кинетические модели, основанные на механизме Ленгмюра–Хиншельвуда, который учитывает одно- или двухступенчатое дегидрирование. Механизм Ленгмюра–Хиншельвуда основан на следующих предположениях:

1. реагенты адсорбируются без диссоциации на разных активных центрах;
2. хемосорбированные на соседних центрах реагенты взаимодействуют с образованием адсорбированного продукта;
3. образовавшийся продукт десорбируется.

При учете точности оценки параметров, количества параметров и строгости реакционного механизма кинетика дегидрирования пропана, основанная на допущениях ступенчатого дегидрирования, превосходит другие кинетические модели [61].

В большинстве работ процесс дегидрирования пропана исследуют с использованием методов изотопной маркировки, связанных с методами погашенного потока. На основании полученных данных было выдвинуто несколько предположений о том, какая именно стадия реакции является медленной:

1. стадия отделения водорода от пропилового радикала;
2. последующее превращение пропилового радикала в связанный пропилен путем отделения водорода, в то же время десорбция связанного пропилена имеет сравнительно низкую энергию активации;
3. дегидрирование адсорбированного пропана.

Адсорбция возможных промежуточных соединений и пути диссоциации пропана на катализаторе изучаются, как правило, с помощью теории функционала плотности. Полученные результаты говорят о том, что пропан адсорбируется на частице катализатора, поскольку молекула пропана не имеет непарного электрона и не может связываться с атомом катализатора. Адсорбированная молекула может затем либо десорбироваться, либо диссоциировать. Также было обнаружено, что поверхностный водород оказывает существенное влияние на реакции, способствуя десорбции пропилена и препятствуя его дегидрированию.

При всем этом установить кинетику реакции для сложной гетерогенной каталитической реакции, такой как дегидрирование пропана, основываясь исключительно на теоретических расчетах, по-прежнему сложно из-за различий между теоретическими расчетами и экспериментальными данными. Более того, большая часть кинетики, описанной в литературе, не является полной, поскольку не рассматривает дезактивацию катализатора или его

активность, а также скорость коксообразования, которая зависит от парциальных давлений пропилена и водорода.

2.5. Методы оценки параметров кинетических моделей

2.5.1. Метод Нелдера-Мида

В основу метода положено построение последовательности систем $n+1$ точек $x^i(k)$, $i=1, \dots, n+1$, которые являются вершинами выпуклого многогранника. Точки системы $x^i(k+1)$, $i=1, \dots, n+1$, на $k+1$ итерации совпадают с точками системы $x^i(k)$, $i=1, \dots, n+1$, кроме $i=h$, где точка $x^h(k)$ – наихудшая в системе $x^i(k)$, $i=1, \dots, n+1$, т.е. $f(x^h(k)) = \max f(x^i(k))$. Точка $x^h(k)$ заменяется на другую точку по специальным правилам, описанным ниже [62].

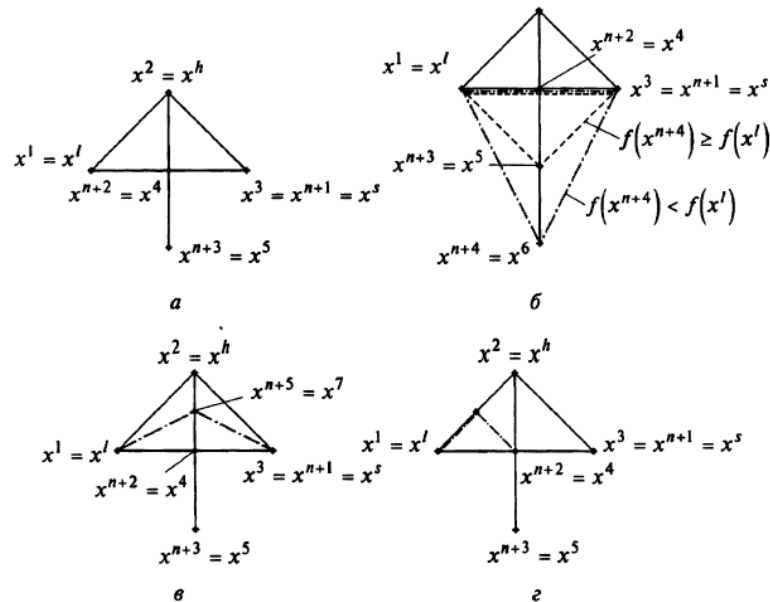


Рисунок 2. Иллюстрация к методу Нелдера-Мида

1. Задать координаты вершин многогранника x^1, \dots, x^{n+1} ; параметры отражения α , сжатия β , растяжения γ ; число $\varepsilon > 0$ для остановки алгоритма. Положить $k=0$ (последующие пункты 2-6 соответствуют текущему номеру k системы точек).
2. Среди вершин найти «наилучшую» x^l и «наихудшую» x^h , соответствующие минимальному и максимальному значениям функции:

$$f(x^l) = \min f(x^j); f(x^h) = \max f(x^j), \quad (24)$$
 а также точку x^s , в которой достигается второе по величине после максимального значение функции $f(x^s)$.

3. Найти «центр тяжести» всех вершин многогранника за исключением наихудшей x^h :

$$x^{n+2} = \frac{1}{n} [\sum_{j=1}^{n+1} x^j - x^h] \quad (25)$$

4. Проверить условие окончания:

4.1. если $\sigma = \left\{ \frac{1}{n+1} \sum_{j=1}^{n+1} [f(x^j) - f(x^{n+2})]^{0,5} \right\}^{0,5} \leq \varepsilon$, процесс поиска можно завершить и в качестве приближенного решения взять наилучшую точку текущего многогранника: $x^* = x^l$;

4.2. если $\sigma > \varepsilon$, продолжить процесс.

5. Выполнить операцию отражения наихудшей вершины через центр тяжести x^{n+2} (см. рис.4а):

$$x^{n+3} = x^{n+2} + \alpha \cdot (x^{n+2} - x^h) \quad (26)$$

6. Проверить выполнение условий:

6.1. если $f(x^{n+3}) \leq f(x^l)$, выполнить операцию растяжения (см. рис.4б):

$$x^{n+4} = x^{n+2} + \gamma \cdot (x^{n+3} - x^{n+2}). \quad (27)$$

Найти вершины нового многогранника:

6.1.1. если $f(x^{n+4}) < f(x^l)$, то вершина x^h заменяется на x^{n+4} (при $n=2$ многогранник будет содержать вершины x^l, x^3, x^6). Затем следует положить $k=k+1$ и перейти к пункту 2;

6.1.2. если $f(x^{n+4}) \geq f(x^l)$, то вершина x^h заменяется на x^{n+3} (при $n=2$ многогранник будет содержать вершины x^l, x^3, x^5). Затем следует положить $k=k+1$ и перейти к пункту 2;

6.2. если $f(x^s) < f(x^{n+3}) \leq f(x^h)$, то выполнить операцию сжатия (см. рис.4в):

$$x^{n+5} = x^{n+2} + \beta \cdot (x^h - x^{n+2}). \quad (28)$$

Следует заменить вершину x^h на x^{n+5} , положить $k=k+1$ и перейти к пункту 2 (при $n=2$ многогранник будет содержать вершины x^l, x^3, x^7);

6.3. если $f(x^l) < f(x^{n+3}) \leq f(x^s)$, то вершину x^h заменить на x^{n+3} . При этом следует положить $k=k+1$ и перейти к пункту 2;

6.4. если $f(x^{n+3}) > f(x^n)$, выполнить операцию редукции (см. рис.4, г).

Формируется новый многогранник с уменьшенными вдвое сторонами и вершиной x^l :

$$x^j = x^l + 0,5 \cdot (x^j - x^l), j = 1, \dots, n + 1. \quad (29)$$

При этом следует положить $k=k+1$ и перейти к пункту 2.

2.5.2. Метод случайного поиска

Суть метода заключается в следующем. Задается начальная точка x^0 . Каждая последующая точка находится по формуле:

$$x^{k+1} = x^k + t_k \cdot \xi^k \quad (30)$$

Где $t_k > 0$ – величина шага; ξ^k – случайный вектор единичной длины, определяющий направление поиска; k – номер итерации. На текущей итерации при помощи генерирования случайных векторов ξ^k получают точки, лежащие на гиперсфере радиуса t_k с центром в точке x^k , что хорошо видно на рисунке:

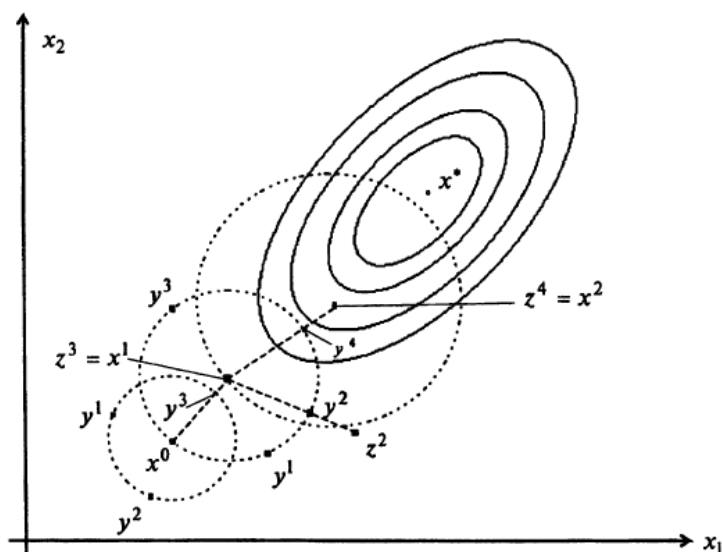


Рисунок 3. Иллюстрация к методу случайного поиска.

Рассмотрим более подробно алгоритм метода [46].

1. Задать начальную точку x^0 , коэффициенты расширения $\alpha \geq 1$ и сжатия $0 < \beta < 1$, M – максимальное число неудачно выполненных испытаний на текущей итерации, $t_0=1$ – начальную величину шага, R – минимальную величину шага, N – максимальное число итераций. Положить $k=0, j=1$.

2. Получить случайный вектор $\xi^j = (\xi_1^j, \dots, \xi_n^j)^T$, где ξ_i^j – случайная величина, равномерно распределенная на интервале $[-1, 1]$.

3. Вычислить

$$y^j = x^k + t_k \cdot \frac{\xi^j}{\|\xi^j\|}. \quad (31)$$

4. Проверить выполнение условий:

4.1. если $f(y^j) < f(x^k)$, шаг удачный. Положить $z^j = x^k + \alpha \cdot (y^j - x^k)$. Определить, является ли текущее направление $y^j - x^k$ удачным:

4.1.1. если $f(z^j) < f(x^k)$, направление поиска удачное. Положить $x^{k+1} = z^j$, $t_{k+1} = \alpha \cdot t_k$, $k = k+1$ и проверить условие окончания. Если $k < N$, положить $j = 1$ и перейти к пункту 2. Если $k = N$, поиск завершить: $x^* = x^k$;

4.1.2. если $f(z^j) \geq f(x^k)$, направление неудачное, перейти к пункту 5; если $f(y^j) \geq f(x^k)$, шаг неудачный и перейти к пункту 5.

5. Оценить число неудачных шагов из текущей точки:

5.1. если $j < M$, следует положить $j = j+1$ и перейти к пункту 2;

5.2. если $j = M$, проверить условие окончания:

5.2.1. если $t_k \leq R$, процесс закончить: $x^* = x^k$, $f(x^*) = f(x^k)$;

5.2.2. если $t_k > R$, положить $t_k = \beta \cdot t_k$, $j = 1$ и перейти к пункту 2.

2.6. Методика расчета коэффициентов диффузии газов в многокомпонентной смеси

Теория, описывающая диффузию в бинарных смесях при давлениях от низких до умеренных, основана на решении уравнения Больцмана. Данная теория приписывается Чэпмену и Энскогу, которые независимо друг от друга вывели следующее уравнение [60]:

$$D_{AB} = \frac{3}{16} \left(2\pi kT \frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B} \right)^{0,5} \frac{1}{n\pi\sigma_{AB}^2\Omega_D} f_D \quad (32)$$

где M_A , M_B – молекулярные массы; n – число молекул в 1 см^3 (плотность); k – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T – температура, К; Ω_D – интеграл столкновений для диффузии (является функцией температуры и зависит от выбранного закона межмолекулярных сил взаимодействия

сталкивающихся молекул); σ_{AB} – характеристическое расстояние (также зависит от выбранного закона межмолекулярных сил); f_D – корректирующий член, имеющий значение порядка единицы.

Если $M_A \approx M_B$, то $1,0 \leq f_D \leq 1,02$ независимо от состава межмолекулярных сил. Приняв $f_D = 1,0$ и выразив n с помощью зависимости для идеального газа, уравнение (32) можно записать в следующем виде:

$$D_{AB} = 1.858 \cdot 10^{-3} \cdot T^{\frac{3}{2}} \frac{[(M_A + M_B)]^{\frac{1}{2}}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (33)$$

где D_{AB} – бинарный коэффициент диффузии, см²/с; T – температура, К; P – давление, атм.; σ – характеристическое расстояние, Å.

$$\Omega_D = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)} \quad (34)$$

где A, B, C, D, E, F, G, H – справочные эмпирические коэффициенты;

Таблица 2

Справочные эмпирические коэффициенты для нахождения интеграла столкновений для диффузии

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>
1,06036	0,15610	0,19300	0,47635	1,03587	1,52996	1,76474	3,89411

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{AB}} \quad (35)$$

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{0,5} \quad (36)$$

где ε_{AB} – характеристическая энергия взаимодействия компонентов A и B (энергетический параметр потенциала Ленарда-Джонса); ε_A и ε_B – характеристическая энергия для чистых компонентов.

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (37)$$

где σ_{AB} – характеристическая длина взаимодействия компонентов A и B (силовой параметр потенциала Ленарда-Джонса); σ_A, σ_B – характеристическая длина для чистых компонентов, Å.

Для газов коэффициент диффузии D_{AB} чаще всего принимается независимым от состава. При таком приближении многокомпонентная диффузия в газах обычно описывается уравнением Стефана-Максвелла [60]:

$$\nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{c_i c_j}{c^2 D_{ij}} \left(\frac{J_j}{c_j} - \frac{J_i}{c_i} \right) \quad (38)$$

где c_i – концентрация i -го компонента; c – концентрация смеси; J_i, J_j – потоки компонентов i и j ; D_{ij} – бинарный коэффициент диффузии в смеси компонентов i и j ; ∇x_i – градиент, выраженный в мольных долях i -го компонента.

Если растворенный компонент j диффундирует в гомогенной смеси, то $J_j=0$. При $c_j/c=x_j$ уравнение (38) приводится к виду:

$$\nabla x_i = -J_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{c D_{ij}} \quad (39)$$

Тогда получаем:

$$D_{im} = -\frac{J_i}{\nabla x_i} \quad (40)$$

$$D_{im} = \frac{1}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{c D_{ij}}} = \frac{1-x}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{D_{ij}}} \quad (41)$$

При диффузии в узких каналах (порах), когда диаметр канала меньше длины свободного пробега молекулы, и частота соударений со стенками больше частоты соударений молекул газа друг с другом, имеет место Кнудсеновская диффузия. Ее коэффициент определяется как [56]:

$$D_{Kn} = \frac{2}{3} \cdot R_{пор} \cdot \sqrt{\frac{8N_A kT}{\pi M_A}} \quad (42)$$

где $R_{пор}$ – радиус канала (поры), м; M_A – молекулярная масса; N_A – число Авогадро, равное $6,022 \cdot 10^{23}$; k – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T – температура, К.

Если возможны и Кнудсеновская, и молекулярная диффузия, то эффективный коэффициент диффузии можно рассчитать по формуле [56]:

$$D_{ef} = \varepsilon^2 \cdot \left(\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_{Kn}} \right)^{-1} \quad (43)$$

где D_m – коэффициент молекулярной диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; D_{Kn} – коэффициент Кнудсеновской диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$.

2.7. Исследование процесса в зерне катализатора

С использованием модели зерна катализатора устанавливают оптимальную поровую структуру зерна катализатора, оптимальное распределение активных центров, оптимальные геометрические размеры гранул

Выделяют три области протекания гетерогенных каталитических реакций.

- Внешнедиффузионная область;
- Внутридиффузионная область;
- Кинетическая область.

Стадии гетерогенного катализа представлены на рисунке 4.

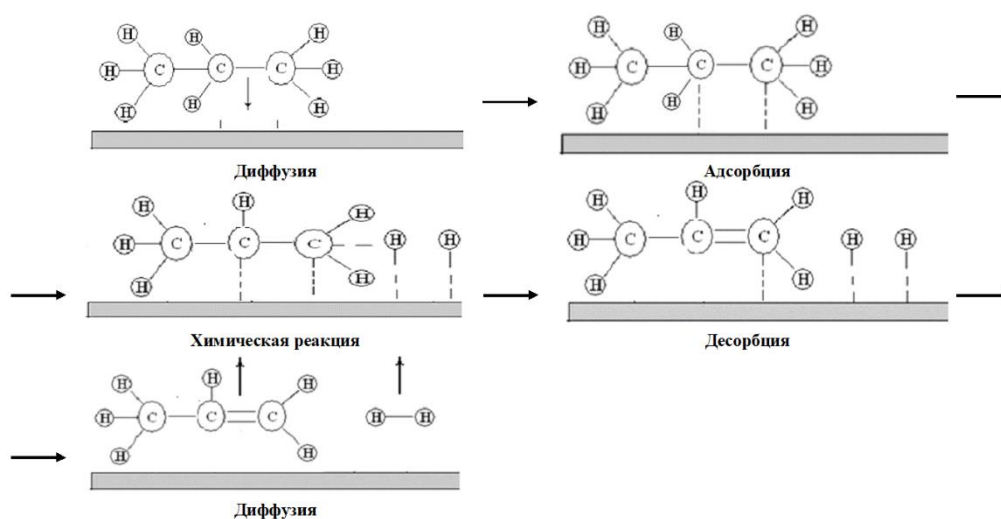


Рисунок 4. Стадии гетерогенного катализа.

В качестве модели зерна катализатора дегидрирования пропана выбрана квазигомогенная модель с граничными условиями Дирихле (рис.2).

Для квазигомогенной модели зерна катализатора рассмотрим сферическую гранулу катализатора радиуса R , выделив в ней сферический слой толщиной dr и радиуса r .

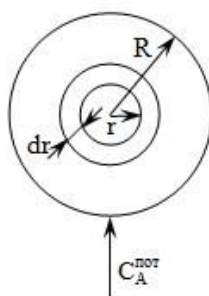


Рисунок 5. Одновременное протекание диффузии и реакции в сферической грануле.

Для реакции дегидрирования пропана запишем стационарную квазигомогенную модель зерна катализатора:

$$\begin{cases} D_{\text{эф.},C_3H_8} \left(\frac{d^2 p_{C_3H_8}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dp_{C_3H_8}}{dr} \right) = W \\ D_{\text{эф.},C_3H_6} \left(\frac{d^2 p_{C_3H_6}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dp_{C_3H_6}}{dr} \right) = -W \\ D_{\text{эф.},H_2} \left(\frac{d^2 p_{H_2}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dp_{H_2}}{dr} \right) = -W \\ \lambda_{\text{эф.}} \left(\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} \right) = \Delta H_T \cdot W \end{cases} \quad (44)$$

Граничные условия Дирихле:

$$1. \quad r = 0; \quad \frac{dp_{C_3H_8}}{dr} = 0; \quad \frac{dp_{C_3H_6}}{dr} = 0; \quad \frac{dp_{H_2}}{dr} = 0; \quad \frac{dT}{dr} = 0$$

$$2. \quad r = R; \quad p_{C_3H_8}(R) = p_{C_3H_8,S}; \quad p_{C_3H_6}(R) = p_{C_3H_6,S}; \quad p_{H_2}(R) = p_{H_2,S}; \quad T(R) = T_S$$

где $D_{\text{эф.},i}$ – эффективный коэффициент диффузии i -го компонента, $\text{см}^2/\text{с}$; p_i – парциальное давление i -го компонента в грануле катализатора, бар; $\lambda_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент теплопроводности; ΔH_T – изменение энтальпии; W – скорость химической реакции; T – температура, К.

В качестве ключевого вещества выберем пропан и выведем уравнения диффузионной стехиометрии для пропилена, водорода и температуры:

$$\begin{cases} D_{\text{эф.},C_3H_8} \left(\frac{d^2 p_{C_3H_8}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dp_{C_3H_8}}{dr} \right) = -D_{\text{эф.},C_3H_6} \left(\frac{d^2 p_{C_3H_6}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dp_{C_3H_6}}{dr} \right) \\ D_{\text{эф.},C_3H_8} \left(\frac{d^2 p_{C_3H_8}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dp_{C_3H_8}}{dr} \right) = -D_{\text{эф.},H_2} \left(\frac{d^2 p_{H_2}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dp_{H_2}}{dr} \right) \\ D_{\text{эф.},C_3H_8} \left(\frac{d^2 p_{C_3H_8}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dp_{C_3H_8}}{dr} \right) = \frac{\lambda_{\text{эф.}}}{\Delta H_T} \left(\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} \right) \end{cases} \quad (45)$$

В результате имеем уравнения диффузионной стехиометрии для реакции дегидрирования пропана, протекающей в сферической грануле катализатора:

$$\begin{cases} p_{C_3H_6}(r) = \frac{D_{\text{эф.},C_3H_8}}{D_{\text{эф.},C_3H_6}} \cdot (p_{C_3H_8,S} - p_{C_3H_8}(r)) + p_{C_3H_6,S} \\ p_{H_2}(r) = \frac{D_{\text{эф.},C_3H_8}}{D_{\text{эф.},C_3H_6}} \cdot (p_{C_3H_8,S} - p_{C_3H_8}(r)) + p_{H_2,S} \\ T(r) = \frac{\Delta H_T}{\lambda_{\text{эф.}}} \cdot D_{\text{эф.},C_3H_8} \cdot (p_{C_3H_8}(r) - p_{C_3H_8,S}) + T_S \end{cases} \quad (46)$$

Запишем дифференциальное уравнение 2-го порядка для ключевого вещества (пропана) и 3 алгебраических уравнения для не ключевых веществ (пропилена и водорода) и температуры:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial p_{C_3H_8}}{\partial t} = D_{\text{эф.,}C_3H_8} \left(\frac{\partial^2 p_{C_3H_8}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial p_{C_3H_8}}{\partial r} \right) - \frac{k_1 \cdot \left(p_{C_3H_8} - \frac{p_{C_3H_6} \cdot p_{H_2}}{K_P} \right)}{(1 + K_2 \cdot p_{C_3H_6} + K_3^{0.5} \cdot p_{H_2}^{0.5})^2} \\ p_{C_3H_6}(r) = \frac{D_{\text{эф.,}C_3H_8}}{D_{\text{эф.,}C_3H_6}} \cdot (p_{C_3H_8,S} - p_{C_3H_8}(r)) + p_{C_3H_6,S} \\ p_{H_2}(r) = \frac{D_{\text{эф.,}C_3H_8}}{D_{\text{эф.,}C_3H_6}} \cdot (p_{C_3H_8,S} - p_{C_3H_8}(r)) + p_{H_2,S} \\ T(r) = \frac{\Delta H_T}{\lambda_{\text{эф.}}} \cdot D_{\text{эф.,}C_3H_8} \cdot (p_{C_3H_8}(r) - p_{C_3H_8,S}) + T_S \end{array} \right. \quad (47)$$

Начальные условия:

$$t = 0; p_{C_3H_8}(0, r) = p_{C_3H_8}(r); p_{C_3H_6}(0, r) = p_{C_3H_6}(r); p_{H_2}(0, r) = p_{H_2}(r); T(0, r) = T(r)$$

Граничные условия по Дирихле:

$$1. t > 0; r = 0; \frac{\partial p_{C_3H_8}}{\partial r} = 0; \frac{\partial p_{C_3H_6}}{\partial r} = 0; \frac{\partial p_{H_2}}{\partial r} = 0; \frac{\partial T}{\partial r} = 0;$$

$$2. t > 0; r = R; p_{C_3H_8}(t, R) = p_{C_3H_8,S}; p_{C_3H_6}(t, R) = p_{C_3H_6,S}; p_{H_2}(t, R) = p_{H_2,S}; T(t, R) = T_S$$

где t – время, с; K – константа адсорбции, бар; k_1 – константа скорости реакции, с⁻¹; K_P – константа равновесия реакции, бар.

Для аппроксимации дифференциальных операторов используем правую конечную разность [63]:

$$\begin{aligned} \frac{p_{C_3H_8,j}^{n+1} - p_{C_3H_8,j}^n}{\Delta t} &= D_{\text{эф.,}C_3H_8} \cdot \frac{p_{C_3H_8,j+1}^{n+1} - 2p_{C_3H_8,j}^{n+1} + p_{C_3H_8,j-1}^{n+1}}{(\Delta r)^2} + \\ &+ D_{\text{эф.,}C_3H_8} \cdot \frac{2}{r_j} \frac{p_{C_3H_8,j+1}^{n+1} - p_{C_3H_8,j}^{n+1}}{\Delta r} - \frac{k_1 \cdot \left(p_{C_3H_8,j}^n - \frac{p_{C_3H_6,j}^n \cdot p_{H_2,j}^n}{K_r} \right)}{\left(1 + K_2 \cdot p_{C_3H_6,j}^n + K_3^{0.5} \cdot (p_{H_2,j}^n)^{0.5} \right)^2} \end{aligned} \quad (48)$$

Разностная схема содержит три неизвестные величины функции $p_{C_3H_8}$ на $(n+1)$ -м шаге по времени. Сгруппируем члены, содержащие функцию $p_{C_3H_8}$ на n -м шаге по времени в левой части уравнения, а в правой – все остальные члены.

$$\begin{aligned} p_{C_3H_8,j}^{n+1} - p_{C_3H_8,j}^n &= D_{\text{эф.,}C_3H_8} \cdot \frac{\Delta t}{(\Delta r)^2} (p_{C_3H_8,j+1}^{n+1} - 2p_{C_3H_8,j}^{n+1} + p_{C_3H_8,j-1}^{n+1}) + \\ &+ D_{\text{эф.,}C_3H_8} \cdot \frac{2\Delta t}{r_j \Delta r} (p_{C_3H_8,j+1}^{n+1} - p_{C_3H_8,j}^{n+1}) - \Delta t \cdot \frac{k_1 \cdot \left(p_{C_3H_8,j}^n - \frac{p_{C_3H_6,j}^n \cdot p_{H_2,j}^n}{K_r} \right)}{\left(1 + K_2 \cdot p_{C_3H_6,j}^n + K_3^{0.5} \cdot (p_{H_2,j}^n)^{0.5} \right)^2} \quad (49) \\ p_{C_3H_8,j}^n - \Delta t \cdot \frac{k_1 \cdot \left(p_{C_3H_8,j}^n - \frac{p_{C_3H_6,j}^n \cdot p_{H_2,j}^n}{K_r} \right)}{\left(1 + K_2 \cdot p_{C_3H_6,j}^n + K_3^{0.5} \cdot (p_{H_2,j}^n)^{0.5} \right)^2} &= p_{C_3H_8,j+1}^{n+1} \cdot \left(-D_{\text{эф.,}C_3H_8} \cdot \frac{\Delta t}{(\Delta r)^2} - D_{\text{эф.,}C_3H_8} \cdot \frac{2\Delta t}{r_j \Delta r} \right) + \end{aligned}$$

$$+p_{C_3H_8,j}^{n+1} \cdot \left(1 + D_{\text{эф.,}C_3H_8} \cdot \frac{2\Delta t}{(\Delta r)^2} + D_{\text{эф.,}C_3H_8} \cdot \frac{2\Delta t}{r_j\Delta r}\right) - D_{\text{эф.,}C_3H_8} \cdot \frac{\Delta t}{(\Delta r)^2} p_{C_3H_8,j-1}^{n+1} \quad (50)$$

Пусть

$$p_{C_3H_8,j}^n - \Delta t \cdot \frac{k_1 \cdot \left(p_{C_3H_8,j}^n - \frac{p_{C_3H_6,j}^n p_{H_2,j}^n}{K_r}\right)}{\left(1 + K_2 \cdot p_{C_3H_6,j}^n + K_3^{0.5} \cdot (p_{H_2,j}^n)^{0.5}\right)^2} = \xi_j^n \quad (51)$$

$$-D_{\text{эф.,}C_3H_8} \cdot \frac{\Delta t}{(\Delta r)^2} - D_{\text{эф.,}C_3H_8} \cdot \frac{2\Delta t}{r_j\Delta r} = a_j \quad (52)$$

$$1 + D_{\text{эф.,}C_3H_8} \cdot \frac{2\Delta t}{(\Delta r)^2} + D_{\text{эф.,}C_3H_8} \cdot \frac{2\Delta t}{r_j\Delta r} = b_j \quad (53)$$

$$-D_{\text{эф.,}C_3H_8} \cdot \frac{\Delta t}{(\Delta r)^2} = c_j \quad (54)$$

тогда

$$a_j p_{C_3H_8,j+1}^{n+1} + b_j p_{C_3H_8,j}^{n+1} + c_j p_{C_3H_8,j-1}^{n+1} = \xi_j^n \quad (55)$$

Рекуррентное прогоночное соотношение, связывающее значение функции $p_{C_3H_8}$ на $(n+1)$ -м шаге по времени:

$$p_{C_3H_8,j}^{n+1} = \alpha_j p_{C_3H_8,j+1}^{n+1} + \beta_j \quad (56)$$

$$p_{C_3H_8,j-1}^{n+1} = \alpha_{j-1} p_{C_3H_8,j}^{n+1} + \beta_{j-1} \quad (57)$$

Подставим уравнение (57) в исходное уравнение (55) и выразим $p_{C_3H_8,j}^{n+1}$:

$$a_j p_{C_3H_8,j+1}^{n+1} + b_j p_{C_3H_8,j}^{n+1} + c_j (\alpha_{j-1} p_{C_3H_8,j}^{n+1} + \beta_{j-1}) = \xi_j^n \quad (58)$$

$$a_j p_{C_3H_8,j+1}^{n+1} + b_j p_{C_3H_8,j}^{n+1} + c_j \alpha_{j-1} p_{C_3H_8,j}^{n+1} + c_j \beta_{j-1} = \xi_j^n \quad (59)$$

$$a_j p_{C_3H_8,j+1}^{n+1} + p_{C_3H_8,j}^{n+1} (b_j + c_j \alpha_{j-1}) + c_j \beta_{j-1} = \xi_j^n \quad (60)$$

$$p_{C_3H_8,j}^{n+1} = \frac{-a_j p_{C_3H_8,j+1}^{n+1} - c_j \beta_{j-1} + \xi_j^n}{b_j + c_j \alpha_{j-1}} \quad (61)$$

$$\alpha_j = \frac{-a_j}{b_j + c_j \alpha_{j-1}} \quad (62)$$

$$\beta_j = \frac{-c_j \beta_{j-1} + \xi_j^n}{b_j + c_j \alpha_{j-1}} \quad (63)$$

Уравнения (62) и (63) позволяют рассчитать значения прогоночных коэффициентов на j -м шаге по координате ρ , если известны их значения на $(j-1)$ -м шаге по координате r , а также известны a_j , b_j , c_j . Определим значения прогоночных коэффициентов на 1-м шаге, т.е. α_1 и β_1 :

$$p_{C_3H_8,1}^{n+1} = \alpha_1 p_{C_3H_8,2}^{n+1} + \beta_1 \quad (64)$$

Используем левое граничное условие:

$$\frac{p_{C_3H_8,2}^{n+1} - p_{C_3H_8,1}^{n+1}}{\Delta r} = 0; p_{C_3H_8,1}^{n+1} = p_{C_3H_8,2}^{n+1} \Rightarrow \alpha_1 = 1; \beta_1 = 0 \quad (65)$$

Зная α_1 и β_1 , рассмотрим правое граничное условие. Рекуррентное прогоночное соотношение позволяет найти значение функции $p_{C_3H_8,j}^{n+1}$, если известно значение $p_{C_3H_8,j+1}^{n+1}$. Т.е. нужно знать значение концентрации на $(n+1)$ -м шаге по времени в крайней справа точке, которое определяют из правого граничного условия.

Сходимость метода: достаточным условием к решению задачи является выполнение неравенства

$$|a_j| + |c_j| < |b_j| \quad (66)$$

Видно, что для записанной разностной схемы достаточное условие прогонки выполняется

$$D_{\text{эф.},C_3H_8} \cdot \frac{2\Delta t}{r_j \Delta r} + D_{\text{эф.},C_3H_8} \cdot \frac{2\Delta t}{(\Delta r)^2} < 1 + D_{\text{эф.},C_3H_8} \cdot \frac{2\Delta t}{(\Delta r)^2} + D_{\text{эф.},C_3H_8} \cdot \frac{2\Delta t}{r_j \Delta r} \quad (67)$$

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Методика приготовления модифицированных цеолитсодержащих катализаторов типа MFI

Приготовление всех необходимых катализаторов и последующее неокислительное дегидрирование пропана проводилось в институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

В ходе работы были получены модифицированные цеолитсодержащие катализаторы типа MFI с различным содержанием платины, цинка и меди:

- 1) 0,5%Pt;
- 2) 2%Cu-0,5%Pt;
- 3) 2%Zn-0,5%Pt;
- 4) 2%Cu-1%Zn-0,5%Pt;
- 5) 1%Cu-1%Zn-0,5%Pt.

3.1.1. Приготовление модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 0,5%Pt/MFI

Смешивали 0,29 г HCl (1M), 2,4 г раствора H_2PtCl_6 , 2,51 г дистиллированной воды. Затем нагревали на водяной бане до 60 °С, после чего добавляли 4 г NH_4 -ZSM-5 и при температуре 70°С высушивали до образования порошка. Полученную смесь отправляли в сушильный шкаф с температурой 120°С на 1 час. После прокаливали в муфельной печи при температуре 550°С в течении двух часов. Затем проводили обработку содой и водой. Для этого к полученному катализатору добавляли 8 г водного Na_2CO_3 и 15 г воды. Затем смесь постепенно нагревали до 50°С при постоянном перемешивании, нагревание при 50°С продолжалось в течение часа. После смесь отфильтровывали с помощью колбы Бунзена и воронки Бюхнера и высушивали в сушильном шкафу. Из полученного порошка брали 0,2 г и добавляли 0,8 г силикагеля, затем смешивали, обрабатывали метанолом и высушивали в сушильном шкафу при температуре 120°С в течение примерно 20 минут.

3.1.2. Приготовление модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Cu-0,5%Pt/MFI

Смешивали 0,3 г $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 0,29 г HCl (1M), 2,4 г раствора H_2PtCl_6 , 2,51 г дистиллированной воды. Затем нагревали на водяной бане до 60°С, после чего добавляли 4 г NH_4 -ZSM-5 и при температуре 70°С высушивали до образования порошка. Полученную смесь отправляли в сушильный шкаф с температурой 120°С на 1 час. После прокаливали в муфельной печи при температуре 550°С в течении двух часов. Затем проводили обработку содой и водой. Для этого к полученному катализатору добавляли 8 г водного Na_2CO_3 и 15 г воды. Затем смесь постепенно нагревали до 50°С при постоянном перемешивании, нагревание при 50°С продолжалось в течение часа. После смесь отфильтровывали с помощью колбы Бунзена и воронки Бюхнера и высушивали в сушильном шкафу. Из полученного порошка брали 0,2 г и добавляли 0,8 г силикагеля, затем смешивали, обрабатывали метанолом и

высушивали в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение примерно 20 минут.

3.1.3. Приготовление модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Zn-0,5%Pt/MFI

Смешивали 0,37 г $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0,29 г HCl (1M), 2,4 г раствора H_2PtCl_6 , 2,51 г дистиллированной воды. Затем нагревали на водяной бане до 60°C, после чего добавляли 4 г $NH_4-ZSM-5$ и при температуре 70°C высушивали до образования порошка. Полученную смесь отправляли в сушильный шкаф с температурой 120°C на 1 час. После прокаливали в муфельной печи при температуре 550°C в течении двух часов. Затем проводили обработку содой и водой. Для этого к полученному катализатору добавляли 8 г водного Na_2CO_3 и 15 г воды. Затем смесь постепенно нагревали до 50°C при постоянном перемешивании, нагревание при 50°C продолжалось в течение часа. После смесь отфильтровывали с помощью колбы Бунзена и воронки Бюхнера и высушивали в сушильном шкафу. Из полученного порошка брали 0,2 г и добавляли 0,8 г силикагеля, затем смешивали, обрабатывали метанолом и высушивали в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение примерно 20 минут.

3.1.4. Приготовление модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI

Смешивали 0,3 г $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 0,18 г $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0,35 г HCl (1M), 2,4 г раствора H_2PtCl_6 , 2,45 г дистиллированной воды. Затем нагревали на водяной бане до 60°C, после чего добавляли 4 г $NH_4-ZSM-5$ и при температуре 70°C высушивали до образования порошка. Полученную смесь отправляли в сушильный шкаф с температурой 120°C на 1 час. После прокаливали в муфельной печи при температуре 550°C в течении двух часов. Затем проводили обработку содой и водой. Для этого к полученному катализатору добавляли 8 г водного Na_2CO_3 и 15 г воды. Затем смесь постепенно нагревали до 50°C при постоянном перемешивании, нагревание при 50°C продолжалось в течение часа. После смесь отфильтровывали с помощью колбы Бунзена и

воронки Бюхнера и высушивали в сушильном шкафу. Из полученного порошка брали 0,2 г и добавляли 0,8 г силикагеля, затем смешивали, обрабатывали метанолом и высушивали в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение примерно 20 минут.

3.1.5. Приготовление модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 1%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI

Смешивали 0,15 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0,18 г $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,29 г HCl (1 М), 2,4 г раствора H_2PtCl_6 , 2,51 г дистиллированной воды. Затем нагревали на водяной бане до 60°C, после чего добавляли 4 г $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ и при температуре 70°C высушивали до образования порошка. Полученную смесь отправляли в сушильный шкаф с температурой 120°C на 1 час. После прокаливали в муфельной печи при температуре 550°C в течении двух часов. Затем проводили обработку содой и водой. Для этого к полученному катализатору добавляли 8 г водного Na_2CO_3 и 15 г воды. Затем смесь постепенно нагревали до 50°C при постоянном перемешивании, нагревание при 50°C продолжалось в течение часа. После смесь отфильтровывали с помощью колбы Бунзена и воронки Бюхнера и высушивали в сушильном шкафу. Из полученного порошка брали 0,2 г и добавляли 0,8 г силикагеля, затем смешивали, обрабатывали метанолом и высушивали в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение примерно 20 минут.

3.2. Описание проведения эксперимента

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 6.

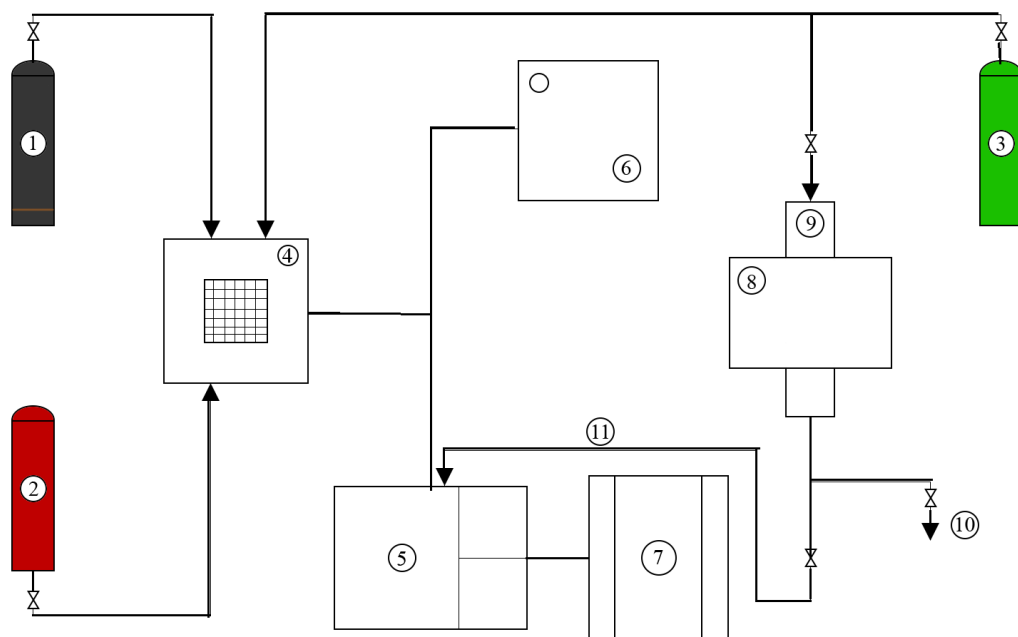


Рисунок 6. Схема установки.

1 – баллон с азотом; 2 – баллон с пропаном; 3 – баллон с водородом; 4 – формирователь газовых потоков; 5 – хроматограф; 6 – компрессор; 7 – генератор водорода; 8 – печь; 9 – реактор; 10 – выход газа; 11 – линия обогрева.

Для начала загружали катализатор в реактор 9. Сперва засыпали крупную фракцию (до уровня 25 см от верха реактора), затем среднюю (примерно 1/3 от имеющейся) и мелкую (1/2), остановится нужно было на уровне 20-21 см от верха реактора 9. После засыпали тонкий слой силикагеля и катализатор. Затем высыпали оставшуюся мелкую и среднюю фракции. После этого можно было устанавливать реактор 9 в печь 8.

После установки необходимо было прогреть реактор 9 азотом при температуре 450°C в течении 20 минут. Для этого открывали баллон с газом 1 и включали формирователь газовых потоков 4, где задавали подачу азота 15 мл/мин. На выходе 10 проверяли, идет ли азот, подставляя стакан с водой и наблюдая пузырьки газа.

После того, как реактор 9 прогрелся, подавали водород. Для этого открывали баллон с газом 3, а в формирователе газовых потоков 4 задавали подачу 0,1 мл/мин для азота и 15 мл/мин для водорода. В печи 8 устанавливали постепенный нагрев до 550°C.

Через 30 минут включали генератор водорода 7, компрессор 6 и хроматограф 5. В это же время включали линию обогрева 11, установив температуру 140°C.

Еще через 30 минут приступали непосредственно к самой реакции. Для этого закрывали баллон с водородом 3 и открывали баллон с пропаном 2. В формирователе газовых потоков 4 задавали подачу 0 мл/мин для азота и водорода, 38 мл/мин для пропана.

Через 15 минут делали первую пробу. В течение первых двух минут на хроматограмме выходили пики метана, этана, этилена, пропилена и пропана. Полученные данные вносили в таблицу для предварительного расчета конверсии пропана и селективности по пропилену.

За 27 минут выходила полная хроматограмма, на которой помимо вышеперечисленных пиков отображались бензол, ксилол, толуол и некоторые другие продукты. Все эти пики необходимо было правильно разметить, чтобы получить окончательные данные, которые затем вносились в таблицу. В итоге были рассчитаны точные конверсия пропана и селективность по пропилену.

Следующие точки снимали через 1, 2, 3, 4 и 6 часов после начала реакции.

3.3. Результаты эксперимента

По итогам проведенных экспериментов были получены следующие данные (табл.3-7).

Таблица 3

Основные показатели работы модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 0,5%Pt/MFI в ходе протекания процесса неокислительного дегидрирования пропана

T, °C	время, ч	Выход, масс. %												Конверсия пропана, %	Селективность по пропилену, %
		Метан	Этан	Этилен	Пропилен	Пропан	C ₄	C ₅	Бензол	C ₆	Толуол	Ксилол	Ароматика C ₉₊		
550	0,25	5,49	0,68	9,28	0,08	96,92	0,16	0,03	0,03	0,03	0,03	0,10	0,16	3,08	2,59
	1,0	9,24	0,91	16,12	0,03	98,14	0,11	0,00	0,00	0,05	0,05	0,11	0,00	1,86	1,37

Таблица 4

Основные показатели работы модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Cu-0,5%Pt/MFI в ходе протекания процесса неокислительного дегидрирования пропана

T, °C	время, ч	Выход, масс. %												Конверсия пропана, %	Селективность по пропилену, %
		Метан	Этан	Этилен	Пропилен	Пропан	C ₄	C ₅	Бензол	C ₆	Толуол	Ксилол	Ароматика C ₉₊		
550	0,25	0,51	0,76	0,22	24,70	73,57	0,10	0,01	0,05	0,06	0,01	0,01	0,02	26,44	93,42
	1,0	0,22	0,19	0,21	14,44	84,85	0,02	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	15,15	95,34
	2,0	0,18	0,08	0,24	8,32	91,12	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	8,88	93,69
	3,0	0,17	0,06	0,26	6,11	93,38	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	6,62	92,21

Таблица 5

Основные показатели работы модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Zn-0,5%Pt/MFI в ходе протекания процесса неокислительного дегидрирования пропана

T, °C	время, ч	Выход, масс. %												Конверсия пропана, %	Селективность по пропилену, %
		Метан	Этан	Этилен	Пропилен	Пропан	C ₄	C ₅	Бензол	C ₆	Толуол	Ксилол	Ароматика C ₉₊		
550	0,25	0,22	0,32	0,11	28,30	70,39	0,05	0,02	0,28	0,18	0,02	0,01	0,10	29,61	95,59
	1,0	0,21	0,28	0,12	26,86	72,06	0,05	0,02	0,18	0,16	0,01	0,01	0,06	27,94	96,14
	2,0	0,20	0,26	0,12	25,19	73,85	0,04	0,01	0,13	0,13	0,01	0,01	0,05	26,15	96,33
	3,0	0,20	0,25	0,13	23,92	75,18	0,04	0,01	0,11	0,12	0,01	0,01	0,04	24,82	96,36
	4,0	0,20	0,24	0,14	22,93	76,22	0,03	0,01	0,09	0,10	0,01	0,01	0,04	23,78	96,41
	6,0	0,20	0,22	0,15	21,66	77,53	0,03	0,01	0,07	0,09	0,01	0,01	0,03	22,47	96,40

Таблица 6

Основные показатели работы модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI в ходе протекания процесса неокислительного дегидрирования пропана

T, °C	время, ч	Выход, масс. %												Конверсия пропана, %	Селективность по пропилену, %
		Метан	Этан	Этилен	Пропилен	Пропан	C ₄	C ₅	Бензол	C ₆	Толуол	Ксилол	Ароматика C ₉₊		
550	0,75	0,34	0,58	0,10	30,19	67,67	0,06	0,04	0,52	0,23	0,03	0,02	0,22	32,33	93,38
	2,0	0,28	0,47	0,10	30,46	67,86	0,06	0,03	0,34	0,22	0,02	0,02	0,15	32,14	94,76
	3,0	0,27	0,43	0,10	30,44	68,06	0,06	0,03	0,27	0,20	0,01	0,01	0,11	31,94	95,32
	4,0	0,26	0,41	0,10	30,45	68,20	0,05	0,02	0,22	0,19	0,01	0,01	0,09	31,81	95,73
	6,0	0,24	0,38	0,10	30,38	68,44	0,05	0,02	0,15	0,16	0,01	0,01	0,06	31,56	96,25
	7,0	0,24	0,37	0,10	30,32	68,58	0,04	0,02	0,13	0,14	0,01	0,01	0,04	31,42	96,48

Таблица 7

Основные показатели работы модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 1%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI в ходе протекания процесса неокислительного дегидрирования пропана

Т, °С	время, ч	Выход, масс. %												Конверсия пропана, %	Селективность по пропилену, %
		Метан	Этан	Этилен	Пропилен	Пропан	C ₄	C ₅	Бензол	C ₆	Толуол	Ксилол	Ароматика C ₉₊		
550	0,33	0,39	0,70	0,09	30,74	67,40	0,06	0,02	0,33	0,17	0,01	0,01	0,09	32,61	94,29
	1,17	0,31	0,54	0,08	31,16	67,50	0,04	0,02	0,16	0,13	0,01	0,01	0,04	32,50	95,89
	2,0	0,29	0,48	0,08	31,12	67,71	0,03	0,02	0,11	0,12	0,00	0,00	0,03	32,29	96,38
	3,0	0,27	0,45	0,08	30,93	68,00	0,03	0,01	0,09	0,11	0,00	0,00	0,03	32,00	96,63
	4,0	0,26	0,43	0,08	30,72	68,26	0,03	0,01	0,07	0,10	0,00	0,01	0,03	31,74	96,78
	6,0	0,25	0,41	0,09	30,30	68,75	0,03	0,01	0,06	0,09	0,00	0,01	0,02	31,26	96,94
	8,0	0,25	0,39	0,09	29,86	69,24	0,03	0,01	0,05	0,07	0,00	0,00	0,02	30,76	97,06

Построены графики зависимости выхода пропилена от времени проведения реакции для различных катализаторов.

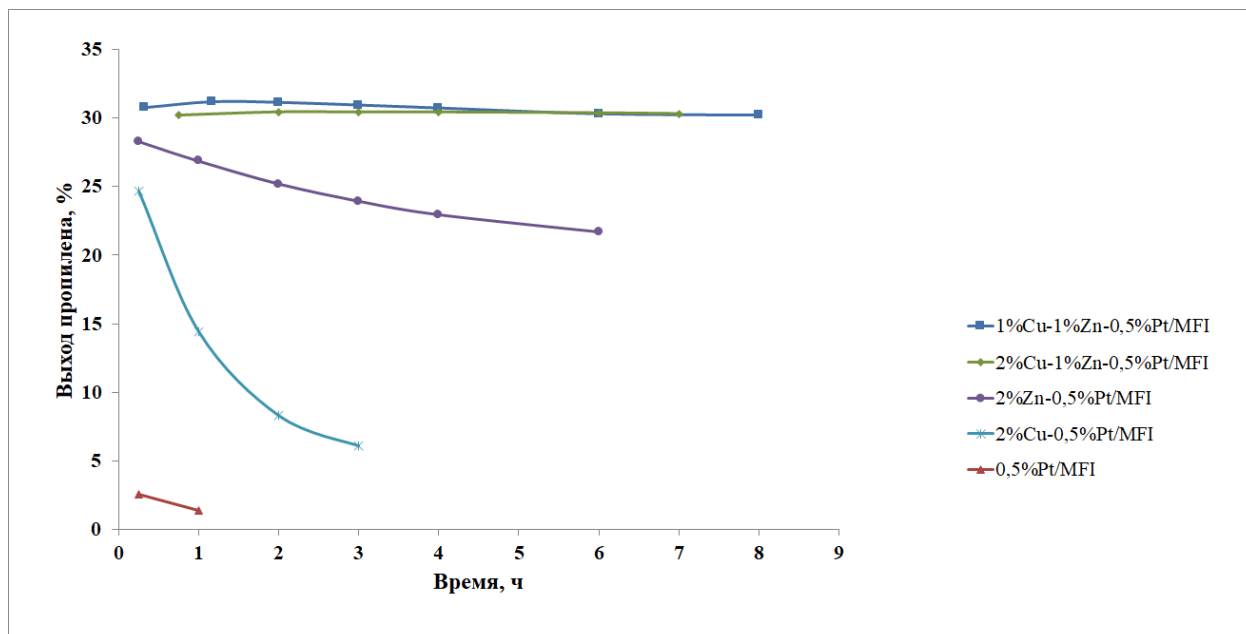


Рисунок 7. Зависимость выхода пропилена от времени проведения реакции для различных катализаторов при температуре реакции 550°C.

Проанализировав представленный выше рисунок 7, легко можно заметить, что катализатор 0,5%Pt/MFI продемонстрировал отсутствие активности в реакции дегидрирования пропана, для модифицированных цеолитсодержащих катализаторов типа 2%Zn-0,5%Pt/MFI и 2%Cu-0,5%Pt/MFI с ходом времени выход пропилена существенно падает; а вот модифицированные цеолитсодержащие катализаторы типа 2%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI и 1%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI отличаются большей стабильностью и дают высокий выход конечного продукта на протяжении длительного времени (до 8 часов).

Зависимость селективности по пропилену от времени проведения реакции для модифицированных цеолитсодержащих катализаторов представлена на рис. 8-12. Следует отметить ощутимый рост селективности по пропилену (до 3%) для модифицированных цеолитсодержащих катализаторов типа 2%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI и 1%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI на протяжении всего эксперимента (рис. 8-9). В то же время модифицированные цеолитсодержащие катализаторы типа 2%Zn-0,5%Pt/MFI, 2%Cu-0,5%Pt/MFI и 0,5%Pt/MFI не отличались подобным свойством (рис. 10-12).

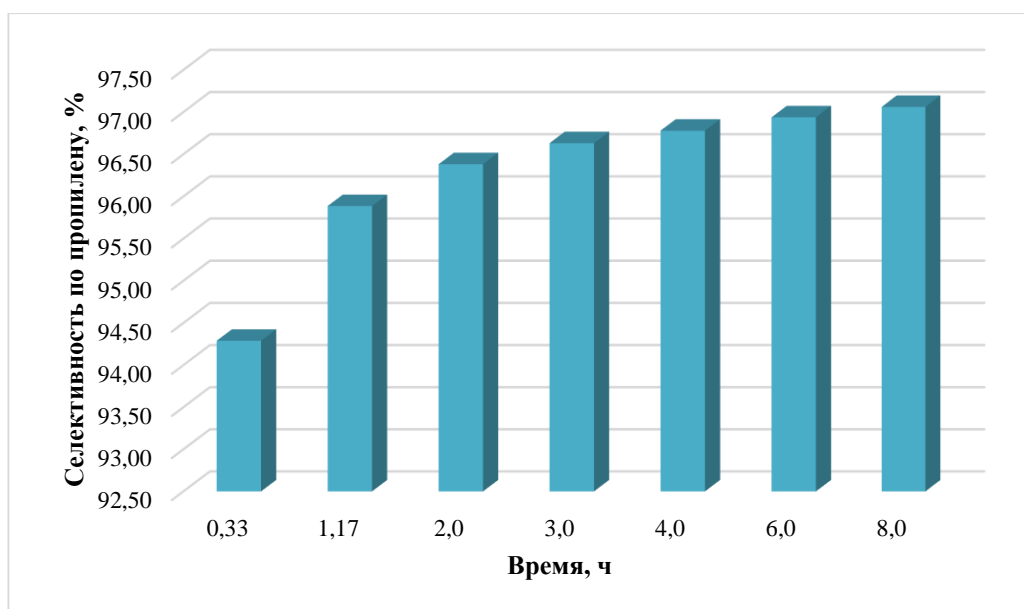


Рисунок 8. Зависимость селективности по пропилену от времени проведения реакции для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 1%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI.

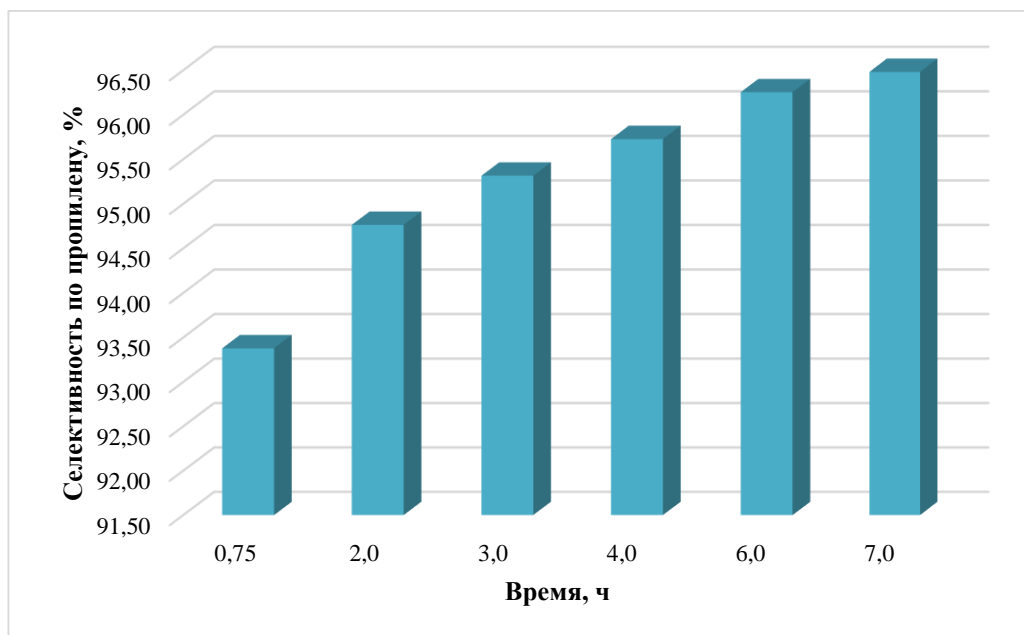


Рисунок 9. Зависимость селективности по пропилену от времени проведения реакции для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI.

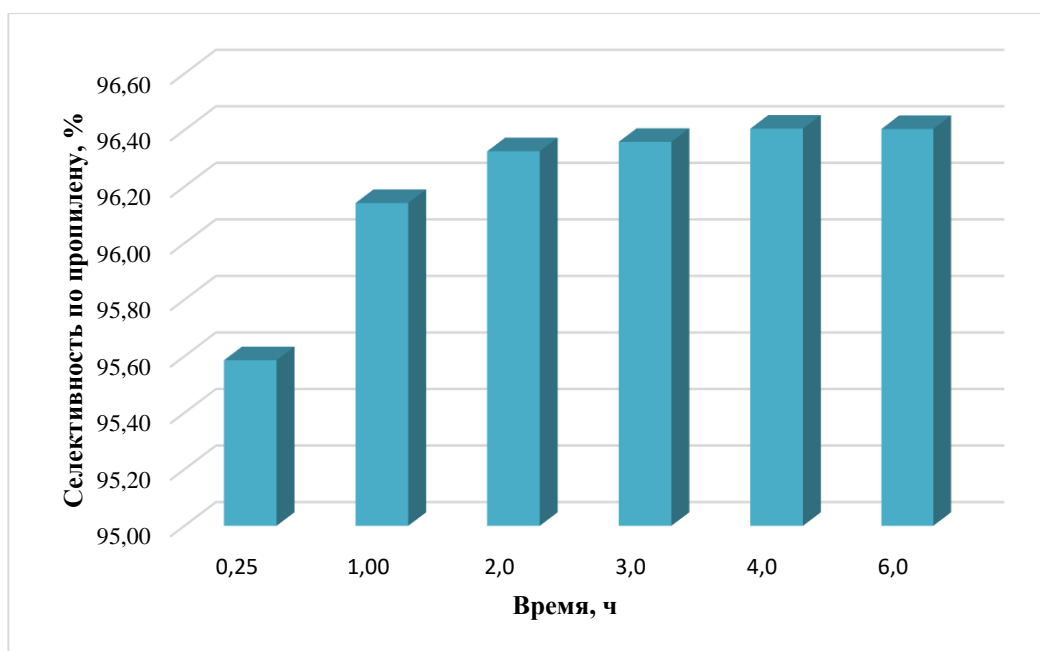


Рисунок 10. Зависимость селективности по пропилену от времени проведения реакции для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Zn-0,5%Pt/MFI.

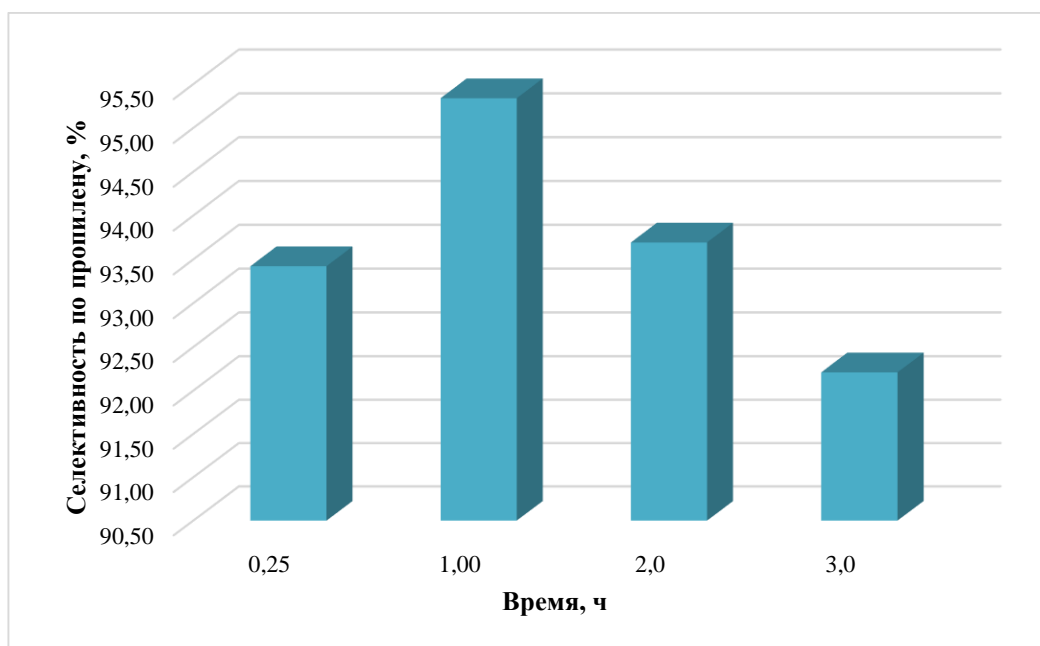


Рисунок 11. Зависимость селективности по пропилену от времени проведения реакции для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Cu-0,5%Pt/MFI.

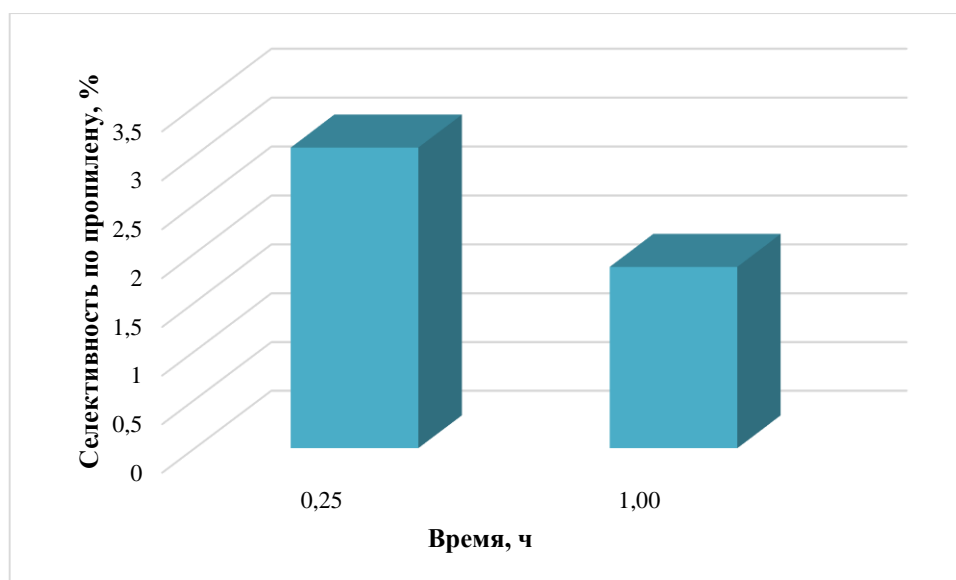


Рисунок 12. Зависимость селективности по пропилену от времени проведения реакции для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 0,5%Pt/MFI.

К тому же модифицированные цеолитсодержащие катализаторы типа 2%Cu-0,5%Pt/MFI и 0,5%Pt/MFI проявили явную нестабильность. Это легко можно проследить на представленных выше диаграммах.

4. РАСЧЕТНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

4.1. Построение регрессионных моделей для расчета конверсии пропана и селективности по пропилену катализаторов в реакциях неокислительного дегидрирования пропана

В данном разделе речь пойдет о регрессионных моделях – функциях, которые описывают зависимость между количественными характеристиками сложных систем.

При обработке эксперимента находят уравнение приближенной регрессии, оценивая при этом величину и вероятность этой приближенности. Задача ставится следующим образом: по данной выборке объема n найти уравнение приближенной регрессии и оценить допускаемую при этом ошибку. Эта задача решается методом регрессионного анализа. Стоит отметить, что уравнение приближенной регрессии существенно зависит от выбираемого

метода приближения. В качестве такого метода обычно выбирают метод наименьших квадратов [64].

4.1.1. Регрессионная модель для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Cu-0,5%Pt/MFI

В общем виде конверсия пропана и селективность по пропилену описываются следующими уравнениями:

$$Conv = b_0 + b_1x_1 + b_2x_1^2 + b_3x_1^3 \quad (68)$$

$$Selec = b_0 + b_1y_1 + b_2y_1^2 + b_3y_1^3 \quad (69)$$

где x_1 и y_1 – время, а b_0, b_1 и т.д. – коэффициенты уравнения регрессии.

Зная экспериментальные значения конверсии пропана и селективности по пропилену и используя метод наименьших квадратов, а также пакет программ MathCad 15, получили следующие значения коэффициентов, представленные в таблице 8.

Таблица 8

Значения коэффициентов в уравнениях регрессии для расчета конверсии пропана и селективности по пропилену

Конверсия				Селективность			
b_0	b_1	b_2	b_3	b_0	b_1	b_2	b_3
31,98	-24,29	8,56	1,09	91,75	8,02	-5,33	0,9

Тогда уравнения регрессии для расчета конверсии пропана и селективности по пропилену примут вид:

$$Conv_1 = 31,98 - 24,29x_1 + 8,56x_1^2 - 1,09x_1^3 \quad (70)$$

$$Selec_1 = 91,75 + 8,02y_1 - 5,33y_1^2 + 0,9y_1^3 \quad (71)$$

Далее проанализируем, насколько отличаются экспериментальные значения конверсии пропана и селективности по пропилену от значений, найденных с помощью регрессионной модели. Для этого рассчитаем абсолютную и относительную ошибки по формулам (72) и (73) и занесем полученные данные в таблицы 9 и 10.

$$\Delta x_{абс} = |x_{\text{практ}} - x_{\text{теор}}| \quad (72)$$

$$\Delta x_{\text{отн}} = \frac{\Delta x_{\text{абс}}}{x_{\text{практ}}} \times 100\% \quad (73)$$

Таблица 9

Рассогласование между экспериментальными данными конверсии пропана и значениями, найденными с помощью регрессионной модели

Т, °С	Время, ч	Конверсия пропана (экс.), %	Расчет по регрессионному уравнению	Абсолютная ошибка	Относительная ошибка, %
550	0,25	26,44	26,43	0,01	0,04
	1,0	15,15	15,16	0,01	0,07
	2,0	8,88	8,92	0,04	0,45
	3,0	6,62	6,72	0,10	1,51

Таблица 10

Рассогласование между экспериментальными данными селективности по пропилену и значениями, найденными с помощью регрессионной модели

Т, °С	Время, ч	Селективность по пропилену (экс.), %	Расчет по регрессионному уравнению	Абсолютная ошибка	Относительная ошибка, %
550	0,25	93,42	93,44	0,02	0,02
	1,0	95,34	95,34	0,00	0,00
	2,0	93,69	93,67	0,02	0,02
	3,0	92,21	92,14	0,07	0,08

4.1.2. Регрессионная модель для модифицированного

цеолитсодержащего катализатора типа 2%Zn-0,5%Pt/MFI

Аналогично получим следующее регрессионное уравнение:

$$Conv_2 = 30,23 - 2,57x_1 + 0,3x_1^2 - 0,01x_1^3 \quad (74)$$

$$Selec_2 = 95,42 + 0,86y_1 - 0,24y_1^2 + 0,02y_1^3 \quad (75)$$

Таблица 11

Значения коэффициентов в уравнениях регрессии для расчета конверсии пропана и селективности по пропилену

Конверсия				Селективность			
b_0	b_1	b_2	b_3	b_0	b_1	b_2	b_3
30,23	-2,57	0,3	0,01	95,42	0,86	-0,24	0,02

Таблица 12

Рассогласование между экспериментальными данными конверсии пропана и значениями, найденными с помощью регрессионной модели

Т, °С	Время, ч	Конверсия пропана (экс.), %	Расчет по регрессионному уравнению	Абсолютная ошибка	Относительная ошибка, %
550	0,25	29,61	29,61	0,00	0,00
	1,0	27,94	27,95	0,01	0,04
	2,0	26,15	26,21	0,06	0,23
	3,0	24,82	24,95	0,13	0,52
	4,0	23,78	24,11	0,33	1,39
	6,0	22,47	23,45	0,98	4,36

Таблица 13

Рассогласование между экспериментальными данными селективности по пропилену и значениями, найденными с помощью регрессионной модели

Т, °С	Время, ч	Селективность по пропилену (экс.), %	Расчет по регрессионному уравнению	Абсолютная ошибка	Относительная ошибка, %
550	0,25	95,59	95,62	0,03	0,03
	1,0	96,14	96,06	0,08	0,08
	2,0	96,33	96,34	0,01	0,01
	3,0	96,36	96,38	0,02	0,02
	4,0	96,41	96,30	0,11	0,11
	6,0	96,40	96,26	0,14	0,15

4.1.3. Регрессионная модель для модифицированного

цеолитсодержащего катализатора типа 2%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI

$$Conv_3 = 32,48 - 0,2x_1 + 0,01x_1^2 \quad (76)$$

$$Selec_3 = 92,26 + 1,72y_1 - 0,28y_1^2 + 0,02y_1^3 \quad (77)$$

Таблица 14

Значения коэффициентов в уравнениях регрессии для расчета конверсии пропана и селективности по пропилену

Конверсия				Селективность			
b_0	b_1	b_2	b_3	b_0	b_1	b_2	b_3
32,48	-0,2	0,01	0,00	92,26	1,72	-0,28	0,02

Таблица 15

Рассогласование между экспериментальными данными конверсии пропана и значениями, найденными с помощью регрессионной модели

Т, °С	Время, ч	Конверсия пропана (экс.), %	Расчет по регрессионному уравнению	Абсолютная ошибка	Относительная ошибка, %
550	0,75	32,33	32,34	0,01	0,03
	2,0	32,14	32,12	0,02	0,06
	3,0	31,94	31,97	0,03	0,09
	4,0	31,81	31,84	0,03	0,09
	6,0	31,56	31,64	0,08	0,25
	7,0	31,42	31,57	0,15	0,48

Таблица 16

Рассогласование между экспериментальными данными селективности по пропилену и значениями, найденными с помощью регрессионной модели

Т, °С	Время, ч	Селективность по пропилену (экс.), %	Расчет по регрессионному уравнению	Абсолютная ошибка	Относительная ошибка, %
550	0,75	93,38	93,40	0,02	0,02
	2,0	94,76	94,74	0,02	0,02
	3,0	95,32	95,44	0,12	0,13
	4,0	95,73	95,94	0,21	0,22
	6,0	96,25	96,82	0,57	0,59
	7,0	96,48	97,44	0,96	0,99

4.1.4. Регрессионная модель для модифицированного

цеолитсодержащего катализатора типа 1%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI

$$Conv_4 = 32,69 - 0,17x_1 - 0,02x_1^2 + 0,002x_1^3 \quad (78)$$

$$Selec_4 = 93,87 + 1,89y_1 - 0,38y_1^2 + 0,02y_1^3 \quad (79)$$

Таблица 17

Значения коэффициентов в уравнениях регрессии для расчета конверсии пропана и селективности по пропилену

Конверсия				Селективность			
b_0	b_1	b_2	b_3	b_0	b_1	b_2	b_3
32,69	-0,17	-0,02	0,002	93,87	1,89	-0,38	0,02

Рассогласование между экспериментальными данными конверсии пропана и значениями, найденными с помощью регрессионной модели

Т, °С	Время, ч	Конверсия пропана (экс.), %	Расчет по регрессионному уравнению	Абсолютная ошибка	Относительная ошибка, %
550	0,33	32,61	32,63	0,02	0,06
	1,17	32,50	32,47	0,03	0,09
	2,0	32,29	32,29	0,00	0,00
	3,0	32,00	32,05	0,05	0,16
	4,0	31,74	31,82	0,08	0,25
	6,0	31,26	31,38	0,12	0,38
	8,0	30,76	31,07	0,69	2,24

Таблица 19

Рассогласование между экспериментальными данными селективности по пропилену и значениями, найденными с помощью регрессионной модели

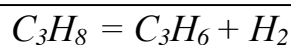
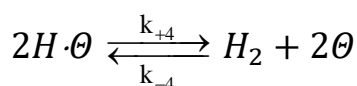
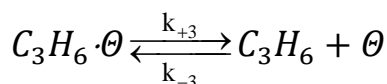
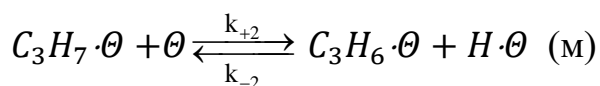
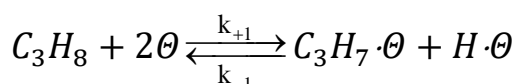
Т, °С	Время, ч	Селективность по пропилену (экс.), %	Расчет по регрессионному уравнению	Абсолютная ошибка	Относительная ошибка, %
550	0,33	94,29	94,32	0,03	0,03
	1,17	95,89	95,40	0,49	0,51
	2,0	96,38	96,29	0,09	0,09
	3,0	96,63	96,66	0,03	0,03
	4,0	96,78	96,63	0,15	0,15
	6,0	96,94	95,85	1,09	1,12
	8,0	97,06	94,91	2,15	2,22

Итак, в ходе регрессионного анализа было установлено, что рассогласование между экспериментальными данными конверсии пропана и селективности по пропилену и значениями, найденными с помощью регрессионных моделей незначительно (абсолютная ошибка не превысила 0,98, а относительная – 4,36%). Это свидетельствует о том, что предложенная модель хорошо описывает реальный процесс дегидрирования пропана.

4.2. Построение конкурирующих кинетических моделей реакции дегидрирования пропана

Построение конкурирующих кинетических моделей является важной математической задачей, решаемой путем долгого анализа, в ходе которого отбрасывают модели, хуже всего описывающие процесс, и оставляют те, что дают результаты, близкие к экспериментальным. Ниже будут рассмотрены уже существующие и научно обоснованные конкурирующие механизмы химической реакции дегидрирования пропана в пропилен, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки [61]. Для приведенных механизмов химической реакции дегидрирования пропана построены с использованием метода Боденштейна конкурирующие кинетические модели данной сложной многомаршрутной химической реакции.

4.2.1. Кинетическая модель №1 (механизм №1)



Построим кинетическую модель реакции по методу Боденштейна [65].

Составим матрицу стехиометрических коэффициентов:

$$B = \begin{bmatrix} H_2 & C_3H_8 & C_3H_6 & \Theta & C_3H_7\Theta & H\Theta & C_3H_6\Theta \\ 0 & -1 & 0 & -2 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 2 & 0 & -2 & 0 \end{bmatrix}$$

Число инвариантов для боденштейновских веществ равно:

$$n_{\text{инв.б.}} = N_6 - r(B_6) = 4 - 3 = 1 \quad (80)$$

Где $N_{б.}$ – число боденштейновских веществ, $r(B_{б.})$ – ранг матрицы стехиометрических коэффициентов для боденштейновских веществ.

Составим матрицу стехиометрических коэффициентов для итоговой химической реакции:

$$B_u = \begin{bmatrix} C_3H_8 & C_3H_6 & H_2 \\ -1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Тогда число инвариантов для небоденштейновских веществ равно:

$$n_{инв.н.б.} = N_{н.б.} - r(B_u) = 3 - 1 = 2 \quad (81)$$

$$r = -\frac{dP_{C_3H_8}}{dt} = \frac{dP_{C_3H_6}}{dt} = \frac{dP_{H_2}}{dt} \quad (82)$$

Пусть ключевое вещество – C_3H_6 , тогда уравнения химических инвариантов для небоденштейновских веществ представимы в виде:

$$P_{H_2} = P_{H_2}^\circ + (P_{C_3H_6} - P_{C_3H_6}^\circ) \quad (83)$$

$$P_{C_3H_8} = P_{C_3H_8}^\circ - (P_{C_3H_6} - P_{C_3H_6}^\circ) \quad (84)$$

Основная система кинетических уравнений представима в виде:

$$\begin{cases} \frac{dP_\theta}{dt} = -2W_1 - W_2 + W_3 + 2W_4 \\ \frac{dP_{C_3H_7\theta}}{dt} = W_1 - W_2 \\ \frac{dP_{H\theta}}{dt} = W_1 + W_2 - 2W_4 \\ \frac{dP_{C_3H_6\theta}}{dt} = W_2 - W_3 \end{cases} \quad (85)$$

W – скорость элементарной стадии реакции.

Скорость медленной стадии равна:

$$W_2 = k_{+2} \cdot P_{C_3H_7\theta} \cdot P_\theta - k_{-2} \cdot P_{C_3H_6\theta} \cdot P_{H\theta} \quad (86)$$

где k_{+i} и k_{-i} – константа скорости прямой и обратной реакции.

$$\begin{cases} K_{(1)} = \frac{P_{C_3H_7\theta} \cdot P_{H\theta}}{P_{C_3H_8} \cdot P_\theta^2} \\ K_{(3)} = \frac{P_{C_3H_6} \cdot P_\theta}{P_{C_3H_6\theta}} \\ K_{(4)} = \frac{P_{H_2} \cdot P_\theta^2}{P_{H\theta}^2} \end{cases} \quad (87)$$

где $K_{(i)}$ – константа равновесия элементарной i -ой реакции.

Из условия квазиравновесия получим:

$$\begin{cases} P_{H\theta} = K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{\theta} \cdot P_{H_2}^{0,5} \\ P_{C_3H_6\theta} = K_{(3)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{\theta} \\ P_{C_3H_7\theta} = K_{(1)} \cdot K_{(4)}^{0,5} \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{\theta} \cdot P_{H_2}^{-0,5} \end{cases} \quad (88)$$

Инвариантное соотношение для боденштейновских веществ:

$$P_{\theta} + P_{C_3H_7\theta} + P_{H\theta} + P_{C_3H_6\theta} = 1 \quad (89)$$

Отсюда

$$\begin{cases} P_{\theta} = \frac{1}{1+K_{(1)} \cdot K_{(4)}^{0,5} \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-0,5} + K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(3)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6}} \\ P_{H\theta} = \frac{K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5}}{1+K_{(1)} \cdot K_{(4)}^{0,5} \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-0,5} + K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(3)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6}} \\ P_{C_3H_6\theta} = \frac{K_{(3)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6}}{1+K_{(1)} \cdot K_{(4)}^{0,5} \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-0,5} + K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(3)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6}} \\ P_{C_3H_7\theta} = \frac{K_{(1)} \cdot K_{(4)}^{0,5} \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-0,5}}{1+K_{(1)} \cdot K_{(4)}^{0,5} \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-0,5} + K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(3)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6}} \end{cases} \quad (90)$$

Тогда итоговая кинетическая модель имеет вид:

$$r_1 = \frac{k_{+2} \cdot K_{(1)} \cdot K_{(4)}^{0,5} \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-0,5} - k_{-2} \cdot K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5} \cdot P_{C_3H_6}}{(1+K_{(1)} \cdot K_{(4)}^{0,5} \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-0,5} + K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(3)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6})^2} \quad (91)$$

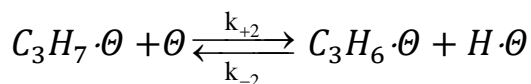
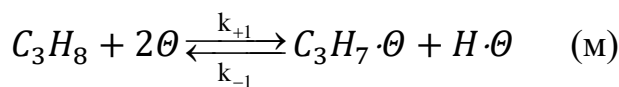
Обозначив

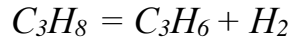
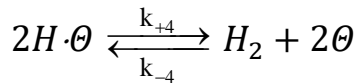
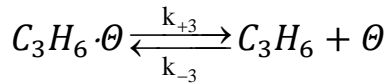
$$\begin{cases} k_{+2} \cdot K_{(1)} \cdot K_{(4)}^{0,5} = k_1 = k_{01} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \\ k_{-2} \cdot K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0,5} = k_2 = k_{02} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) \\ K_{(1)} \cdot K_{(4)}^{0,5} = K_3 = K_{03} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r S_3}{R} - \frac{\Delta_r H_3}{RT}\right) \\ K_{(4)}^{-0,5} = K_4 = K_{04} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r S_4}{R} - \frac{\Delta_r H_4}{RT}\right) \\ K_{(3)}^{-1} = K_5 = K_{05} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r S_5}{R} - \frac{\Delta_r H_5}{RT}\right) \end{cases} \quad (92)$$

Получим

$$r_1 = \frac{k_1 \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-0,5} - k_2 \cdot P_{H_2}^{0,5} \cdot P_{C_3H_6}}{(1+K_3 \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-0,5} + K_4 \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_5 \cdot P_{C_3H_6})^2} \quad (93)$$

4.2.2. Кинетическая модель №2 (механизм №2)





Составим матрицу стехиометрических коэффициентов:

$$B = \begin{bmatrix} H_2 & C_3H_8 & C_3H_6 & \Theta & C_3H_7\Theta & H\Theta & C_3H_6\Theta \\ 0 & -1 & 0 & -2 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 2 & 0 & -2 & 0 \end{bmatrix}$$

Число инвариантов для боденштейновских веществ равно:

$$n_{\text{инв.б.}} = 4 - 3 = 1 \quad (94)$$

Составим матрицу стехиометрических коэффициентов для итоговой химической реакции:

$$B_u = \begin{bmatrix} C_3H_8 & C_3H_6 & H_2 \\ -1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Тогда число инвариантов для небоденштейновских веществ равно:

$$n_{\text{инв.н.б.}} = 3 - 1 = 2 \quad (95)$$

$$r = -\frac{dp_{C_3H_8}}{dt} = \frac{dp_{C_3H_6}}{dt} = \frac{dp_{H_2}}{dt} \quad (96)$$

Пусть ключевое вещество – C_3H_6 , тогда уравнения химических инвариантов для небоденштейновских веществ представимы в виде:

$$P_{H_2} = P_{H_2}^\circ + (P_{C_3H_6} - P_{C_3H_6}^\circ) \quad (97)$$

$$P_{C_3H_8} = P_{C_3H_8}^\circ - (P_{C_3H_6} - P_{C_3H_6}^\circ) \quad (98)$$

Основная система кинетических уравнений представима в виде:

$$\begin{cases} \frac{dP_\Theta}{dt} = -2W_1 - W_2 + W_3 + 2W_4 \\ \frac{dP_{C_3H_7\Theta}}{dt} = W_1 - W_2 \\ \frac{dP_{H\Theta}}{dt} = W_1 + W_2 - 2W_4 \\ \frac{dP_{C_3H_6\Theta}}{dt} = W_2 - W_3 \end{cases} \quad (99)$$

Скорость медленной стадии равна:

$$W_1 = k_{+1} \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_\theta^2 - k_{-1} \cdot P_{C_3H_7\theta} \cdot P_{H\theta} \quad (100)$$

$$\begin{cases} K_{(2)} = \frac{P_{C_3H_6\theta} \cdot P_{H\theta}}{P_{C_3H_7\theta} \cdot P_\theta} \\ K_{(3)} = \frac{P_{C_3H_6} \cdot P_\theta}{P_{C_3H_6\theta}} \\ K_{(4)} = \frac{P_{H_2} \cdot P_\theta^2}{P_{H\theta}^2} \end{cases} \quad (101)$$

Из условия квазиравновесия получим:

$$\begin{cases} P_{H\theta} = K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_\theta \cdot P_{H_2}^{0,5} \\ P_{C_3H_6\theta} = K_{(3)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_\theta \\ P_{C_3H_7\theta} = K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0,5} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_\theta \cdot P_{H_2}^{0,5} \end{cases} \quad (102)$$

Инвариантное соотношение для боденштейновских веществ:

$$P_\theta + P_{C_3H_7\theta} + P_{H\theta} + P_{C_3H_6\theta} = 1 \quad (103)$$

Отсюда

$$\begin{cases} P_\theta = \frac{1}{1 + K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0,5} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(3)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6}} \\ P_{H\theta} = \frac{K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5}}{1 + K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0,5} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(3)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6}} \\ P_{C_3H_6\theta} = \frac{K_{(3)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6}}{1 + K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0,5} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(3)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6}} \\ P_{C_3H_7\theta} = \frac{K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0,5} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}^{0,5}}{1 + K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0,5} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(3)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6}} \end{cases} \quad (104)$$

Тогда итоговая кинетическая модель имеет вид:

$$r_2 = \frac{k_{+1} \cdot P_{C_3H_8} - k_{-1} \cdot K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-1} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}}{(1 + K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0,5} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(3)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6})^2} \quad (105)$$

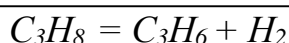
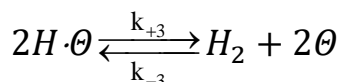
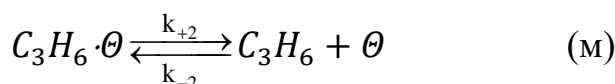
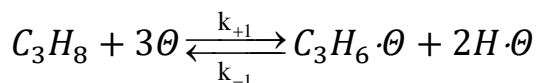
Обозначив

$$\begin{cases} k_{+1} = k_1 = k_{01} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \\ k_{-1} \cdot K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-1} \cdot K_{(2)}^{-1} = k_2 = k_{02} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) \\ K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0,5} \cdot K_{(2)}^{-1} = K_3 = K_{03} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r S_3}{R} - \frac{\Delta_r H_3}{RT}\right) \\ K_{(4)}^{-0,5} = K_4 = K_{04} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r S_4}{R} - \frac{\Delta_r H_4}{RT}\right) \\ K_{(3)}^{-1} = K_5 = K_{05} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r S_5}{R} - \frac{\Delta_r H_5}{RT}\right) \end{cases} \quad (106)$$

Получим

$$r_2 = \frac{k_1 \cdot P_{C_3H_8} - k_2 \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}}{(1 + K_3 \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_4 \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_5 \cdot P_{C_3H_6})^2} \quad (107)$$

4.2.3. Кинетическая модель №3 (механизм №3)



Составим матрицу стехиометрических коэффициентов:

$$B = \begin{bmatrix} H_2 & C_3H_8 & C_3H_6 & \theta & H\theta & C_3H_6\theta \\ 0 & -1 & 0 & -3 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 2 & -2 & 0 \end{bmatrix}$$

Число инвариантов для боденштейновских веществ равно:

$$n_{\text{инв.б.}} = 3 - 2 = 1 \quad (108)$$

Составим матрицу стехиометрических коэффициентов для итоговой химической реакции:

$$B_u = \begin{bmatrix} C_3H_8 & C_3H_6 & H_2 \\ -1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Тогда число инвариантов для небоденштейновских веществ равно:

$$n_{\text{инв.н.б.}} = 3 - 1 = 2 \quad (109)$$

$$r = -\frac{dP_{C_3H_8}}{dt} = \frac{dP_{C_3H_6}}{dt} = \frac{dP_{H_2}}{dt} \quad (110)$$

Пусть ключевое вещество – C_3H_6 , тогда уравнения химических инвариантов для небоденштейновских веществ представимы в виде:

$$P_{H_2} = P_{H_2}^\circ + (P_{C_3H_6} - P_{C_3H_6}^\circ) \quad (111)$$

$$P_{C_3H_8} = P_{C_3H_8}^\circ - (P_{C_3H_6} - P_{C_3H_6}^\circ) \quad (112)$$

Основная система кинетических уравнений представима в виде:

$$\begin{cases} \frac{dP_{\theta}}{dt} = -3W_1 + W_2 - 2W_3 \\ \frac{dP_{H\theta}}{dt} = 2W_1 - 2W_3 \\ \frac{dP_{C_3H_6\theta}}{dt} = W_1 - W_2 \end{cases} \quad (113)$$

Скорость медленной стадии равна:

$$W_2 = k_{+2} \cdot P_{C_3H_6\theta} - k_{-2} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{\theta} \quad (114)$$

$$\begin{cases} K_{(1)} = \frac{P_{C_3H_6\theta} \cdot P_{H\theta}^2}{P_{C_3H_8} \cdot P_{\theta}^3} \\ K_{(3)} = \frac{P_{H_2} \cdot P_{\theta}^2}{P_{H\theta}^2} \end{cases} \quad (115)$$

Из условия квазиравновесия получим:

$$\begin{cases} P_{H\theta} = K_{(3)}^{-0,5} \cdot P_{\theta} \cdot P_{H_2}^{0,5} \\ P_{C_3H_6\theta} = K_{(1)} \cdot K_{(3)} \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{\theta} \cdot P_{H_2}^{-1} \end{cases} \quad (116)$$

Инвариантное соотношение для боденштейновских веществ:

$$P_{\theta} + P_{H\theta} + P_{C_3H_6\theta} = 1 \quad (117)$$

Отсюда

$$\begin{cases} P_{\theta} = \frac{1}{1 + K_{(1)} \cdot K_{(3)} \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-1} + K_{(3)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5}} \\ P_{H\theta} = \frac{K_{(3)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5}}{1 + K_{(1)} \cdot K_{(3)} \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-1} + K_{(3)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5}} \\ P_{C_3H_6\theta} = \frac{K_{(1)} \cdot K_{(3)} \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-1}}{1 + K_{(1)} \cdot K_{(3)} \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-1} + K_{(3)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5}} \end{cases} \quad (118)$$

Тогда итоговая кинетическая модель имеет вид:

$$r_3 = \frac{k_{+2} \cdot K_{(1)} \cdot K_{(3)} \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-1} - k_{-2} \cdot P_{C_3H_6}}{1 + K_{(1)} \cdot K_{(3)} \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-1} + K_{(3)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5}} \quad (119)$$

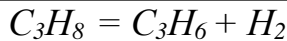
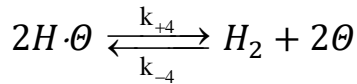
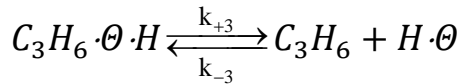
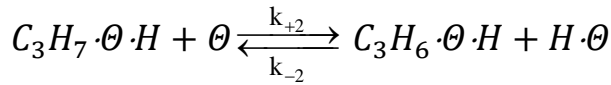
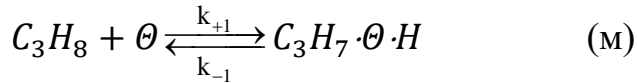
Обозначив

$$\begin{cases} k_{+2} \cdot K_{(1)} \cdot K_{(3)} = k_1 = k_{01} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \\ k_{-2} = k_2 = k_{02} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) \\ K_{(1)} \cdot K_{(3)} = K_3 = K_{03} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r S_3}{R} - \frac{\Delta_r H_3}{RT}\right) \\ K_{(3)}^{-0,5} = K_4 = K_{04} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r S_4}{R} - \frac{\Delta_r H_4}{RT}\right) \end{cases} \quad (120)$$

Получим

$$r_3 = \frac{k_1 \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-1} - k_2 \cdot P_{C_3H_6}}{1 + K_3 \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-1} + K_4 \cdot P_{H_2}^{0,5}} \quad (121)$$

4.2.4. Кинетическая модель №4 (механизм №4)



Составим матрицу стехиометрических коэффициентов:

$$B = \begin{bmatrix} H_2 & C_3H_8 & C_3H_6 & \Theta & C_3H_7\Theta H & H\Theta & C_3H_6\Theta H \\ 0 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 2 & 0 & -2 & 0 \end{bmatrix}$$

Число инвариантов для боденштейновских веществ равно:

$$n_{\text{инв.б.}} = 4 - 3 = 1 \quad (122)$$

Составим матрицу стехиометрических коэффициентов для итоговой химической реакции:

$$B_u = \begin{bmatrix} C_3H_8 & C_3H_6 & H_2 \\ -1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Тогда число инвариантов для небоденштейновских веществ равно:

$$n_{\text{инв.н.б.}} = 3 - 1 = 2 \quad (123)$$

$$r = -\frac{dP_{C_3H_8}}{dt} = \frac{dP_{C_3H_6}}{dt} = \frac{dP_{H_2}}{dt} \quad (124)$$

Пусть ключевое вещество – C_3H_6 , тогда уравнения химических инвариантов для небоденштейновских веществ представимы в виде:

$$P_{H_2} = P_{H_2}^\circ + (P_{C_3H_6} - P_{C_3H_6}^\circ) \quad (125)$$

$$P_{C_3H_8} = P_{C_3H_8}^\circ - (P_{C_3H_6} - P_{C_3H_6}^\circ) \quad (126)$$

Основная система кинетических уравнений представима в виде:

$$\begin{cases} \frac{dP_{\theta}}{dt} = -W_1 - W_2 + 2W_4 \\ \frac{dP_{C_3H_7\theta H}}{dt} = W_1 - W_2 \\ \frac{dP_{H\theta}}{dt} = W_2 + W_3 - 2W_4 \\ \frac{dP_{C_3H_6\theta H}}{dt} = W_2 - W_3 \end{cases} \quad (127)$$

Скорость медленной стадии равна:

$$W_1 = k_{+1} \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{\theta} - k_{-1} \cdot P_{C_3H_7\theta H} \quad (128)$$

$$\begin{cases} K_{(2)} = \frac{P_{C_3H_6\theta H} \cdot P_{H\theta}}{P_{C_3H_7\theta H} \cdot P_{\theta}} \\ K_{(3)} = \frac{P_{C_3H_6} \cdot P_{H\theta}}{P_{C_3H_6\theta H}} \\ K_{(4)} = \frac{P_{H_2} \cdot P_{\theta}^2}{P_{H\theta}^2} \end{cases} \quad (129)$$

Из условия квазиравновесия получим:

$$\begin{cases} P_{H\theta} = K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{\theta} \cdot P_{H_2}^{0,5} \\ P_{C_3H_6\theta H} = K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{\theta} \cdot P_{H_2}^{0,5} \\ P_{C_3H_7\theta H} = K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-1} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{\theta} \cdot P_{H_2} \end{cases} \quad (130)$$

Инвариантное соотношение для боденштейновских веществ:

$$P_{\theta} + P_{C_3H_7\theta H} + P_{H\theta} + P_{C_3H_6\theta H} = 1 \quad (131)$$

Отсюда

$$\begin{cases} P_{\theta} = \frac{1}{1 + K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-1} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}} \\ P_{H\theta} = \frac{K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5}}{1 + K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-1} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}} \\ P_{C_3H_6\theta H} = \frac{K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}^{0,5}}{1 + K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-1} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}} \\ P_{C_3H_7\theta H} = \frac{K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-1} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}}{1 + K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-1} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}} \end{cases} \quad (132)$$

Тогда итоговая кинетическая модель имеет вид:

$$r_4 = \frac{k_{+1} \cdot P_{C_3H_8} - k_{-1} \cdot K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-1} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}}{1 + K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(4)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-1} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}} \quad (133)$$

Обозначив

$$\left\{ \begin{array}{l} k_{+1} = k_1 = k_{01} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \\ k_{-1} \cdot K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-1} \cdot K_{(2)}^{-1} = k_2 = k_{02} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) \\ K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0,5} = K_3 = K_{03} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r S_3}{R} - \frac{\Delta_r H_3}{RT}\right) \\ K_{(4)}^{-0,5} = K_4 = K_{04} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r S_4}{R} - \frac{\Delta_r H_4}{RT}\right) \\ K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-1} \cdot K_{(2)}^{-1} = K_5 = K_{05} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r S_5}{R} - \frac{\Delta_r H_5}{RT}\right) \end{array} \right. \quad (134)$$

Получим

$$r_4 = \frac{k_1 \cdot P_{C_3H_8} - k_2 \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}}{1 + K_3 \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_4 \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_5 \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}} \quad (135)$$

Итак, на основании различных гипотез о механизме протекания реакции дегидрирования пропана построены четыре конкурирующие кинетические модели реакции дегидрирования пропана. В результате для дальнейших расчетов была выбрана модель №2, адекватно отражающая экспериментальные данные. Проведя некоторые преобразования, получили окончательный вид модели:

$$r_2 = \frac{k_1 \cdot \left(P_{C_3H_8} - \frac{P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}}{K_P} \right)}{(1 + K_2 \cdot P_{C_3H_6} + K_3^{0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5})^2} \quad (136)$$

где

$$\left\{ \begin{array}{l} k_1 = k_{01} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \\ K_2 = K_{02} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r H_2}{RT}\right) \\ K_3 = K_{03} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r H_3}{RT}\right) \\ K_P = \exp\left(\frac{\Delta_r S}{R} - \frac{\Delta_r H}{RT}\right) \end{array} \right. \quad (137)$$

со следующими параметрами:

$k_{01}=0,1418 \text{ с}^{-1}$; $E_{a1}=44,7 \text{ кДж/моль}$; $K_{02}=8,106 \text{ бар}^{-1}$; $\Delta_r H_2=94,3 \text{ кДж/моль}$; $K_{03}=1,013 \text{ бар}^{-1}$; $\Delta_r H_3=238,9 \text{ кДж/моль}$; K_P – константа равновесия реакции дегидрирования пропана.

4.3. Расчет теплоемкости веществ, изменения энтальпии, изменения энтропии, изменения энергии Гиббса, констант равновесия реакций в зависимости от температуры

В реакторе протекают:

1. целевая реакция дегидрирования пропана с выделением пропилена и водорода;
2. побочная реакция крекинга пропана с выделением этилена и метана;
3. побочная реакция гидрогенолиза пропана с выделением этана и метана;
4. побочная реакция гидрирования этилена с образованием этана;
5. побочная реакция коксообразования;
6. реакция парового риформинга пропана с выделением монооксида углерода и водорода;
7. реакция парового риформинга пропилена с выделением монооксида углерода и водорода;
8. реакция паровой конверсии монооксида углерода с образованием диоксида углерода и водорода.

Стандартные изменения энтальпии вышеприведенных реакций приведены в таблице 20.

Таблица 20

Стандартные изменения энтальпии реакций

№	Реакция	ΔH^0_{298} , кДж/моль				
		Расчетное значение	[57]	[66]	[67]	[68]
1	$C_3H_8 = C_3H_6 + H_2$	124,3	124	124	124,3	129
2	$C_3H_8 = CH_4 + C_2H_4$	81,3	81	82,7	98,9	79,4
3	$C_3H_8 + H_2 = C_2H_6 + CH_4$	-55,0	–	-53,7	-37,7	-63,4
4	$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$	-136,3	-137	–	-136,6	–
5	$C_3H_8 = 3C + 4H_2$	497,7	–	498,0	–	–
6	$C_3H_8 + 3H_2O = 3CO + 7H_2$	103,9	–	105,0	119,5	–
7	$C_3H_6 + 3H_2O = 3CO + 6H_2$	373,4	–	374,0	–	–
8	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	-41,2	–	-41,2	–	–

В таблицах 21 и 22 приведены справочные коэффициенты для расчета теплоемкостей веществ-участников реакций, а также стандартные изменения энтальпии и энтропии образования веществ-участников реакций.

Справочные коэффициенты для расчета теплоемкостей веществ-участников
реакций согласно [60]

Вещество	A_i	B_i	C_i	D_i
Пропан	-1,009	0,07315	$-3,789 \cdot 10^{-5}$	$7,678 \cdot 10^{-9}$
Пропилен	0,886	0,05602	$-2,771 \cdot 10^{-5}$	$5,266 \cdot 10^{-9}$
H_2	6,483	0,002215	$-3,298 \cdot 10^{-6}$	$1,826 \cdot 10^{-9}$
Метан	4,598	0,01245	$-2,86 \cdot 10^{-6}$	$-2,703 \cdot 10^{-9}$
Этилен	0,909	0,0374	$-1,994 \cdot 10^{-5}$	$-4,192 \cdot 10^{-9}$
Этан	1,292	0,04254	$-1,657 \cdot 10^{-5}$	$2,081 \cdot 10^{-9}$
Вода	7,701	0,0004595	$2,521 \cdot 10^{-6}$	$-0,859 \cdot 10^{-9}$
CO	7,373	0,00307	$6,662 \cdot 10^{-6}$	$-3,037 \cdot 10^{-9}$
CO_2	4,728	0,01754	$-1,338 \cdot 10^{-5}$	$4,097 \cdot 10^{-9}$

Таблица 22

Стандартные изменения энтальпии и энтропии образования веществ-
участников реакций согласно [69]

Вещество	$\Delta_f H_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f S_{298}$, Дж/(моль·К)
Пропан	-103,85	269,91
Пропилен	20,41	266,94
H_2	0	130,52
Метан	-74,85	186,27
Этилен	52,3	219,45
Этан	-84,000	229,055
Вода	-241,814	188,724
CO	-110,530	197,548
CO_2	-393,510	213,674
Углерод	0	5,740

С использованием справочных данных [60] и формулы (4) была получена зависимость молярной теплоемкости веществ-участников реакций от температуры:

$$C_{p, \text{пропан}} = (-4,224 + 0,306 \cdot T - 1,59 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 3,215 \cdot 10^{-8} \cdot T^3) \quad (138)$$

$$C_{p, \text{пропилен}} = (3,709 + 0,234 \cdot T - 1,16 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 2,2 \cdot 10^{-8} \cdot T^3) \quad (139)$$

$$C_{p, H_2} = (27,143 + 0,009 \cdot T - 1,38 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 7,645 \cdot 10^{-9} \cdot T^3) \quad (140)$$

$$C_{p,\text{метан}} = (19,251 + 0,052 \cdot T - 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 1,132 \cdot 10^{-8} \cdot T^3) \quad (141)$$

$$C_{p,\text{этилен}} = (3,806 + 0,157 \cdot T - 8,35 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 1,755 \cdot 10^{-8} \cdot T^3) \quad (142)$$

$$C_{p,\text{этан}} = (5,409 + 0,178 \cdot T - 6,94 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 8,713 \cdot 10^{-9} \cdot T^3) \quad (143)$$

$$C_{p,\text{вода}} = (32,243 + 0,002 \cdot T + 1,06 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 3,596 \cdot 10^{-9} \cdot T^3) \quad (144)$$

$$C_{p,\text{CO}} = (30,869 + 0,013 \cdot T + 2,79 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 1,272 \cdot 10^{-8} \cdot T^3) \quad (145)$$

$$C_{p,\text{CO}_2} = (19,795 + 0,073 \cdot T - 5,60 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 1,715 \cdot 10^{-8} \cdot T^3) \quad (146)$$

С использованием справочных данных [60] и формул (5)-(8) были получены зависимости изменения энтальпии, энтропии, энергии Гиббса и константы равновесия от температуры для реакции №1 (дегидрирования пропана):

$$\Delta H_{r,1} = 116330,45 + 35,08 \cdot T - 0,031 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 9,60 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 6,13 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 \quad (147)$$

$$\Delta S_{r,1} = -54,94 + 35,08 \cdot \ln T - 0,06 \cdot T + 1,44 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 8,18 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 \quad (148)$$

$$\Delta G_{r,1} = 116330,45 + 90,01 \cdot T + 0,03 \cdot T^2 - 4,80 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 2,04 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 - 35,08 \cdot T \cdot \ln T \quad (149)$$

$$K_{p,1} = e^{\frac{-116330,45 - 90,01 \cdot T - 0,03 \cdot T^2 + 4,80 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 2,04 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 + 35,08 \cdot T \cdot \ln T}{8,314 \cdot T}} \quad (150)$$

Для реакции №2 (крекинга пропана):

$$\Delta H_{r,2} = 77064,71 + 27,28 \cdot T - 0,05 \cdot T^2 + 2,90 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 6,48 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 \quad (151)$$

$$\Delta S_{r,2} = 7,19 + 27,28 \cdot \ln T - 0,10 \cdot T + 4,36 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 8,64 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 \quad (152)$$

$$\Delta G_{r,2} = 77064,71 + 21,46 \cdot T + 0,05 \cdot T^2 - 1,50 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + 2,16 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 - 27,28 \cdot T \cdot \ln T \quad (153)$$

$$K_{p,2} = e^{\frac{-77064,71 - 21,46 \cdot T - 0,05 \cdot T^2 + 1,50 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 2,16 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 + 27,28 \cdot T \cdot \ln T}{8,314 \cdot T}} \quad (154)$$

Для реакции №3 (гидрогенолиза пропана):

$$\Delta H_{r,3} = -52451,27 + 1,74 \cdot T - 0,04 \cdot T^2 + 3,04 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 1,06 \cdot 10^{-8} \cdot T^4 \quad (155)$$

$$\Delta S_{r,3} = 26,72 + 1,74 \cdot \ln T - 0,09 \cdot T + 4,56 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 1,40 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 \quad (156)$$

$$\Delta G_{r,3} = -52451,27 - 24,98 \cdot T + 0,04 \cdot T^2 - 1,52 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + 3,53 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 - 1,74 \cdot T \cdot \ln T \quad (157)$$

$$K_{p,3} = e^{\frac{-(-52451,27 - 24,98 \cdot T + 0,04 \cdot T^2 - 1,52 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + 3,53 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 - 1,74 \cdot T \cdot \ln T)}{8,314 \cdot T}} \quad (158)$$

Для реакции №4 (гидрирования этилена):

$$\Delta H_{r,T} = -129515,97 - 25,54 \cdot T + 0,01 \cdot T^2 + 9,31 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 4,66 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 \quad (159)$$

$$\Delta S_{r,T} = 19,53 - 25,54 \cdot \ln T + 0,01 \cdot T + 1,40 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 6,21 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 \quad (160)$$

$$\Delta G_r = -129515,97 - 45,07 \cdot T - 0,01 \cdot T^2 - 4,65 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 1,55 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 + 25,54 \cdot T \cdot \ln T \quad (161)$$

$$K_p = e^{\frac{-(-129515,97 - 45,07 \cdot T - 0,01 \cdot T^2 - 4,65 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 1,55 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 + 25,54 \cdot T \cdot \ln T)}{8,314 \cdot T}} \quad (162)$$

Для реакции №5 (коксообразования):

$$\Delta H_{r,T} = 81279,20 + 112,80 \cdot T - 0,14 \cdot T^2 + 3,45 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 3,90 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 \quad (163)$$

$$\Delta S_{r,T} = -314,81 + 112,80 \cdot \ln T - 0,27 \cdot T + 5,17 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 5,20 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 \quad (164)$$

$$\Delta G_r = 81279,20 + 427,60 \cdot T + 0,13 \cdot T^2 - 1,72 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + 1,31 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 - 112,80 \cdot T \cdot \ln T \quad (165)$$

$$K_p = e^{\frac{-(81279,20+427,60 \cdot T+0,13 \cdot T^2-1,72 \cdot 10^{-5} \cdot T^3+1,31 \cdot 10^{-10} \cdot T^4-112,80 \cdot T \cdot \ln T)}{8,314 \cdot T}} \quad (166)$$

Для реакции №6 (парового риформинга пропана):

$$\Delta H_{r,T} = 449317,14 + 190,11 \cdot T - 0,10 \cdot T^2 + 3,80 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 1,50 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 \quad (167)$$

$$\Delta S_{r,T} = -355,71 + 190,11 \cdot \ln T - 0,21 \cdot T + 5,70 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 2,00 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 \quad (168)$$

$$\Delta G_r = 449317,14 + 545,81 \cdot T + 0,10 \cdot T^2 - 1,90 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + 4,99 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 - 190,11 \cdot T \cdot \ln T \quad (169)$$

$$K_p = e^{\frac{-(449317,14+545,81 \cdot T+0,10 \cdot T^2-1,90 \cdot 10^{-5} \cdot T^3+4,99 \cdot 10^{-10} \cdot T^4-190,11 \cdot T \cdot \ln T)}{8,314 \cdot T}} \quad (170)$$

Для реакции №7 (парового риформинга пропилена):

$$\Delta H_{r,T} = 332986,69 + 155,03 \cdot T - 0,07 \cdot T^2 + 2,84 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 8,83 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 \quad (171)$$

$$\Delta S_{r,T} = -300,77 + 155,03 \cdot \ln T - 0,15 \cdot T + 4,26 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 1,18 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 \quad (172)$$

$$\Delta G_r = 332986,69 + 455,80 \cdot T + 0,07 \cdot T^2 - 1,42 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + 2,95 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 - 155,03 \cdot T \cdot \ln T \quad (173)$$

$$K_p = e^{\frac{-(332986,69+455,80 \cdot T+0,07 \cdot T^2-1,42 \cdot 10^{-5} \cdot T^3+2,95 \cdot 10^{-10} \cdot T^4-155,03 \cdot T \cdot \ln T)}{8,314 \cdot T}} \quad (174)$$

Для реакции №8 (паровой конверсии монооксида углерода):

$$\Delta H_{r,T} = -38488,56 - 16,17 \cdot T + 0,03 \cdot T^2 - 3,61 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + 1,03 \cdot 10^{-8} \cdot T^4 \quad (175)$$

$$\Delta S_{r,T} = 34,27 - 16,17 \cdot \ln T + 0,07 \cdot T - 5,41 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 1,37 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 \quad (176)$$

$$\Delta G_r = -38488,56 - 50,44 \cdot T - 0,04 \cdot T^2 + 1,81 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 3,43 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 + 16,17 \cdot T \cdot \ln T \quad (177)$$

$$K_p = e^{\frac{-(-38488,56-50,44 \cdot T-0,04 \cdot T^2+1,81 \cdot 10^{-5} \cdot T^3-3,43 \cdot 10^{-9} \cdot T^4+16,17 \cdot T \cdot \ln T)}{8,314 \cdot T}} \quad (178)$$

В таблицах 23-33 приведены численные значения теплоемкостей веществ-участников реакций, изменения энтальпии, энтропии, энергии Гиббса, констант равновесия реакций при различных температурах, полученные по вышеприведенным зависимостям, а также представлены некоторые данные из литературы.

Таблица 23

Численные значения молярной теплоемкости веществ-участников реакций при $T=0-750^{\circ}\text{C}$

Вещество	C_p , Дж/(моль·К)															
	0°C	50°C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	750°C
C_3H_8	68,25	79,26	89,64	99,40	108,58	117,18	125,25	132,80	139,86	146,45	152,59	158,32	163,65	168,60	173,21	177,49
C_3H_6	59,57	68,13	76,22	83,85	91,05	97,82	104,18	110,15	115,75	120,99	125,89	130,46	134,73	138,71	142,41	145,85
H_2	28,80	28,96	29,08	29,17	29,25	29,31	29,36	29,41	29,46	29,52	29,59	29,68	29,80	29,95	30,14	30,37
CH_4	32,37	34,46	36,45	38,31	40,03	41,62	43,07	44,34	45,46	46,40	47,16	47,73	48,10	48,26	48,21	47,93
C_2H_4	39,99	45,10	49,70	53,79	57,35	60,36	62,82	64,72	66,03	66,75	66,86	66,34	65,20	63,41	60,95	57,82
C_2H_6	49,06	56,01	62,66	69,01	75,07	80,85	86,34	91,57	96,52	101,22	105,67	109,87	113,83	117,56	121,06	124,35
H_2O	33,48	33,85	34,24	34,67	35,14	35,62	36,14	36,67	37,22	37,79	38,38	38,97	39,58	40,18	40,80	41,41
CO	36,20	37,51	38,89	40,34	41,85	43,41	45,01	46,63	48,28	49,94	51,60	53,26	54,89	56,50	58,07	59,60
CO_2	36,02	38,26	40,29	42,14	43,82	45,34	46,71	47,96	49,08	50,09	51,01	51,85	52,63	53,34	54,02	54,66

Таблица 24

Численные значения изменения энтальпии реакций при $T=0-750^{\circ}\text{C}$

Реакция	ΔH_T , кДж/моль															
	0°C	50°C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	750°C
№1	123,78	124,72	125,56	126,29	126,92	127,47	127,92	128,30	128,60	128,83	129,01	129,12	129,19	129,21	129,20	129,15
№2	81,43	81,70	81,84	81,87	81,81	81,66	81,45	81,18	80,86	80,50	80,11	79,70	79,27	78,83	78,38	77,92
№3	-54,60	-55,43	-56,37	-57,39	-58,49	-59,66	-60,89	-62,18	-63,52	-64,91	-66,36	-67,85	-69,40	-71,00	-72,67	-74,41
№4	-135,82	-136,77	-137,62	-138,37	-139,01	-139,52	-139,89	-140,10	-140,14	-139,99	-139,64	-139,06	-138,25	-137,17	-135,82	-134,17
№5	102,75	104,83	106,41	107,51	108,15	108,36	108,17	107,59	106,66	105,40	103,83	101,98	99,88	97,55	95,01	92,29
№6	494,23	501,13	507,68	513,92	519,87	525,56	531,01	536,26	541,32	546,22	550,99	555,65	560,23	564,75	569,24	573,72
№7	370,46	376,40	382,12	387,63	392,95	398,10	403,09	407,96	412,72	417,39	421,98	426,53	431,04	435,54	440,04	444,57
№8	-41,05	-41,27	-41,47	-41,66	-41,85	-42,05	-42,29	-42,56	-42,88	-43,26	-43,70	-44,20	-44,77	-45,40	-46,11	-46,87

Таблица 25

Численные значения изменения энтропии реакций при $T=0-750^{\circ}\text{C}$

Реакция	ΔS_T , Дж/(моль·К)															
	0°C	50°C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	750°C
№1	125,84	129,04	131,45	133,29	134,71	135,80	136,63	137,26	137,72	138,06	138,29	138,44	138,52	138,55	138,53	138,48
№2	136,67	137,56	137,96	138,05	137,91	137,62	137,23	136,78	136,28	135,77	135,25	134,73	134,23	133,74	133,26	132,81
№3	16,30	13,50	10,81	8,24	5,79	3,44	1,19	-0,96	-3,03	-5,03	-6,95	-8,82	-10,65	-12,44	-14,20	-15,94
№4	-119,23	-122,41	-124,88	-126,77	-128,20	-129,23	-129,90	-130,26	-130,32	-130,11	-129,64	-128,92	-127,96	-126,76	-125,34	-123,68
№5	248,31	255,34	259,90	262,67	264,12	264,54	264,19	263,23	261,80	259,99	257,90	255,59	253,11	250,51	247,83	245,11
№6	658,04	681,24	700,11	715,80	729,10	740,54	750,50	759,27	767,08	774,11	780,49	786,33	791,73	796,77	801,50	805,99
№7	532,19	552,20	568,65	582,51	594,39	604,74	613,86	622,01	629,36	636,05	642,19	647,89	653,21	658,22	662,97	667,51
№8	-41,67	-42,43	-42,99	-43,46	-43,88	-44,30	-44,72	-45,18	-45,68	-46,22	-46,80	-47,43	-48,10	-48,81	-49,55	-50,32

Таблица 26

Численные значения изменения энергии Гиббса реакций при $T=0-750^{\circ}\text{C}$

Реакция	ΔG_T , кДж/моль															
	0°C	50°C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	750°C
№1	89,40	83,02	76,51	69,89	63,19	56,42	49,61	42,76	35,89	28,99	22,08	15,16	8,24	1,31	-5,62	-12,54
№2	44,48	37,69	30,87	24,04	17,20	10,38	3,58	-3,20	-9,96	-16,69	-23,40	-30,08	-36,73	-43,37	-49,97	-56,55
№3	-59,05	-59,80	-60,40	-60,88	-61,23	-61,46	-61,58	-61,58	-61,48	-61,28	-60,98	-60,58	-60,10	-59,52	-58,85	-58,10
№4	-103,25	-97,21	-91,02	-84,73	-78,35	-71,92	-65,44	-58,93	-52,42	-45,90	-39,41	-32,94	-26,52	-20,15	-13,85	-7,62
№5	34,92	22,32	9,43	-3,64	-16,82	-30,04	-43,26	-56,44	-69,57	-82,62	-95,57	-108,40	-121,12	-133,71	-146,17	-158,50
№6	314,49	280,99	246,44	211,03	174,90	138,15	100,87	63,12	24,96	-13,58	-52,45	-91,62	-131,07	-170,78	-210,74	-250,93
№7	225,09	197,96	169,93	141,14	111,71	81,73	51,26	20,36	-10,93	-42,57	-74,53	-106,78	-139,31	-172,10	-205,13	-238,39
№8	-29,67	-27,56	-25,43	-23,27	-21,08	-18,88	-16,65	-14,41	-12,13	-9,84	-7,51	-5,16	-2,77	-0,35	2,11	4,61

Таблица 27

Численные значения констант равновесия реакций при $T=0-350^{\circ}\text{C}$

Реакция	K_p , атм							
	0°C	50°C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C
№1	$8,01 \cdot 10^{-18}$	$3,80 \cdot 10^{-14}$	$1,95 \cdot 10^{-11}$	$2,36 \cdot 10^{-9}$	$1,06 \cdot 10^{-7}$	$2,32 \cdot 10^{-6}$	$3,01 \cdot 10^{-5}$	$2,60 \cdot 10^{-4}$
№2	$3,12 \cdot 10^{-9}$	$8,09 \cdot 10^{-7}$	$4,78 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,01	0,10	0,47	1,86
№3	$1,96 \cdot 10^{11}$	$4,63 \cdot 10^9$	$2,86 \cdot 10^8$	$3,28 \cdot 10^7$	$5,75 \cdot 10^6$	$1,37 \cdot 10^6$	$4,09 \cdot 10^5$	$1,45 \cdot 10^5$
№4	$5,57 \cdot 10^{19}$	$5,17 \cdot 10^{15}$	$5,52 \cdot 10^{12}$	$2,88 \cdot 10^{10}$	$4,47 \cdot 10^8$	$1,52 \cdot 10^7$	$9,20 \cdot 10^5$	$8,71 \cdot 10^4$
№5	$2,10 \cdot 10^{-7}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$	0,05	2,82	71,85	997,76	8757,42	$5,39 \cdot 10^4$
№6	$7,21 \cdot 10^{-61}$	$3,80 \cdot 10^{-46}$	$3,18 \cdot 10^{-35}$	$8,90 \cdot 10^{-27}$	$4,91 \cdot 10^{-20}$	$1,61 \cdot 10^{-14}$	$6,41 \cdot 10^{-10}$	$5,12 \cdot 10^{-6}$
№7	$9,01 \cdot 10^{-44}$	$10,00 \cdot 10^{-33}$	$1,63 \cdot 10^{-24}$	$3,77 \cdot 10^{-18}$	$4,65 \cdot 10^{-13}$	$6,91 \cdot 10^{-9}$	$2,13 \cdot 10^{-5}$	0,02
№8	$4,72 \cdot 10^5$	$2,86 \cdot 10^4$	$3,63 \cdot 10^3$	745,04	212,62	76,74	32,94	16,13

Таблица 28

Численные значения констант равновесия реакций при $T=400-750^{\circ}\text{C}$

Реакция	K_p , атм							
	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	750°C
№1	$1,64 \cdot 10^{-3}$	0,01	0,03	0,11	0,32	0,84	2,00	4,37
№2	5,93	16,06	38,09	81,06	157,63	284,31	481,19	771,49
№3	$5,90 \cdot 10^4$	$2,67 \cdot 10^4$	$1,32 \cdot 10^4$	$6,99 \cdot 10^3$	$3,94 \cdot 10^3$	$2,33 \cdot 10^3$	$1,44 \cdot 10^3$	925,34
№4	$1,17 \cdot 10^4$	$2,07 \cdot 10^3$	459,85	123,20	38,61	13,81	5,54	2,45
№5	$2,50 \cdot 10^5$	$9,29 \cdot 10^5$	$2,86 \cdot 10^6$	$7,57 \cdot 10^6$	$1,76 \cdot 10^7$	$3,68 \cdot 10^7$	$7,02 \cdot 10^7$	$1,24 \cdot 10^8$
№6	0,01	9,57	$3,49 \cdot 10^3$	$6,52 \cdot 10^5$	$6,94 \cdot 10^7$	$4,61 \cdot 10^9$	$2,05 \cdot 10^{11}$	$6,47 \cdot 10^{12}$
№7	7,05	1188,30	$1,08 \cdot 10^5$	$5,97 \cdot 10^6$	$2,16 \cdot 10^8$	$5,47 \cdot 10^9$	$1,03 \cdot 10^{11}$	$1,48 \cdot 10^{12}$
№8	8,74	5,14	3,22	2,12	1,46	1,05	0,77	0,58

Таблица 29

Численные значения теплоёмкостей веществ-участников реакций при
 $T=520-580^{\circ}\text{C}$

Вещество	C_p , Дж/(моль·К)				
	520°C	532°C	550°C	568°C	580°C
C_3H_8	154,93	156,30	158,32	160,28	161,56
C_3H_6	127,75	128,85	130,46	132,03	133,06
H_2	29,63	29,65	29,68	29,72	29,75
CH_4	47,42	47,55	47,73	47,89	47,98
C_2H_4	66,73	66,60	66,34	66,01	65,73
C_2H_6	107,38	108,39	109,87	111,32	112,28
H_2O	38,61	38,76	38,97	39,19	39,33
CO	52,27	52,66	53,26	53,85	54,24
CO_2	51,36	51,56	51,85	52,14	52,33

Таблица 30

Численные значения изменения энтальпии реакций при $T=520-580^{\circ}\text{C}$

Реакция	Источник	ΔH_T , кДж/моль				
		520°C	532°C	550°C	568°C	580°C
$C_3H_8=C_3H_6+H_2$	Расчетные значения	129,06	129,09	129,12	129,15	129,17
	Данные из [70]	–	–	–	–	129,5
$C_3H_8=CH_4+C_2H_4$	Расчетные значения	79,95	79,85	79,70	79,54	79,44
	Данные из [70]	–	–	–	–	78,7
$C_3H_8+H_2=C_2H_6+CH_4$	Расчетные значения	-66,95	-67,30	-67,85	-68,40	-68,77
$C_2H_4+H_2=C_2H_6$	Расчетные значения	-139,44	-139,30	-139,06	-138,80	-138,60
$C_3H_8=3C+4H_2$	Расчетные значения	103,12	102,68	101,98	101,25	100,75
$C_3H_8+3H_2O=3CO+7H_2$	Расчетные значения	552,87	553,98	555,65	557,31	558,41
$C_3H_6+3H_2O=3CO+6H_2$	Расчетные значения	423,81	424,90	426,53	428,16	429,24
$CO+H_2O=CO_2+H_2$	Расчетные значения	-43,89	-44,01	-44,20	-44,40	-44,53

Таблица 31

Численные значения изменения энтропии реакций при $T=520-580^{\circ}\text{C}$

Реакция	ΔS_T , Дж/(моль·К)				
	520°C	532°C	550°C	568°C	580°C
$C_3H_8=C_3H_6+H_2$	138,36	138,40	138,44	138,48	138,50
$C_3H_8=CH_4+C_2H_4$	135,04	134,92	134,73	134,55	134,43
$C_3H_8+H_2=C_2H_6+CH_4$	-7,71	-8,16	-8,82	-9,49	-9,92
$C_2H_4+H_2=C_2H_6$	-129,38	-129,20	-128,92	-128,60	-128,37
$C_3H_8=3C+4H_2$	257,00	256,44	255,59	254,71	254,12
$C_3H_8+3H_2O=3CO+7H_2$	782,88	784,28	786,33	788,32	789,62
$C_3H_6+3H_2O=3CO+6H_2$	644,52	645,88	647,89	649,84	651,12
$CO+H_2O=CO_2+H_2$	-47,05	-47,20	-47,43	-47,67	-47,83

Таблица 32

Численные значения изменения энергии Гиббса реакций при $T=520-580^{\circ}\text{C}$

Реакция	ΔG_T , кДж/моль				
	520°C	532°C	550°C	568°C	580°C
$C_3H_8=C_3H_6+H_2$	19,32	17,65	15,16	12,67	11,01
$C_3H_8=CH_4+C_2H_4$	-26,07	-27,68	-30,08	-32,48	-34,08
$C_3H_8+H_2=C_2H_6+CH_4$	-60,83	-60,74	-60,58	-60,42	-60,30
$C_2H_4+H_2=C_2H_6$	-36,82	-35,27	-32,94	-30,63	-29,09
$C_3H_8=3C+4H_2$	-100,72	-103,80	-108,40	-113,00	-116,05
$C_3H_8+3H_2O=3CO+7H_2$	-68,08	-77,48	-91,62	-105,79	-115,26
$C_3H_6+3H_2O=3CO+6H_2$	-87,39	-95,14	-106,78	-118,46	-126,27
$CO+H_2O=CO_2+H_2$	-6,57	-6,01	-5,16	-4,302	-3,73

Численные значения констант равновесия реакций при $T=520-580^{\circ}\text{C}$

Реакция	Источник	K_P , атм.				
		520°C	532°C	550°C	568°C	580°C
$C_3H_8=C_3H_6+H_2$	Расчетные значения	0,05	0,07	0,11	0,16	0,21
	Данные из [61]	0,05	0,07	0,10	0,15	0,20
	Данные из [70]	–	–	–	–	0,20
$C_3H_8=CH_4+C_2H_4$	Расчетные значения	52,14	62,46	81,06	103,97	122,00
	Данные из [70]	–	–	–	–	125,0
$C_3H_8+H_2=C_2H_6+CH_4$	Расчетные значения	$1,01 \cdot 10^4$	$8,72 \cdot 10^3$	$6,99 \cdot 10^3$	$5,65 \cdot 10^3$	$4,92 \cdot 10^3$
$C_2H_4+H_2=C_2H_6$	Расчетные значения	266,00	194,13	123,20	79,79	60,37
$C_3H_8=3C+4H_2$	Расчетные значения	$4,30 \cdot 10^6$	$5,42 \cdot 10^6$	$7,57 \cdot 10^6$	$1,04 \cdot 10^7$	$1,27 \cdot 10^7$
$C_3H_8+3H_2O=3CO+7H_2$	Расчетные значения	$3,05 \cdot 10^4$	$1,06 \cdot 10^5$	$6,52 \cdot 10^5$	$3,71 \cdot 10^6$	$1,14 \cdot 10^7$
$C_3H_6+3H_2O=3CO+6H_2$	Расчетные значения	$5,70 \cdot 10^5$	$1,49 \cdot 10^6$	$5,97 \cdot 10^6$	$2,27 \cdot 10^7$	$5,38 \cdot 10^7$
$CO+H_2O=CO_2+H_2$	Расчетные значения	2,71	2,45	2,12	1,85	1,69

В результате термодинамических расчетов были получены зависимости изменения энтальпии, энтропии, энергии Гиббса и констант равновесия от температуры для реакций, которые согласуются с литературными данными.

4.4. Расчет равновесных составов реакционной смеси

Константы химического равновесия реакций можно записать в виде:

$$K_{P,1} = \frac{p_{C_3H_6} \cdot p_{H_2}}{p_{C_3H_8}} \quad (179)$$

$$K_{P,2} = \frac{p_{C_2H_4} \cdot p_{CH_4}}{p_{C_3H_8}} \quad (180)$$

$$K_{P,3} = \frac{p_{C_2H_6} \cdot p_{CH_4}}{p_{C_3H_8} \cdot p_{H_2}} \quad (181)$$

$$K_{P,4} = \frac{p_{C_2H_6}}{p_{C_2H_4} \cdot p_{H_2}} \quad (182)$$

$$K_{P,5} = \frac{p_{H_2}^4}{p_{C_3H_8}} \quad (183)$$

$$K_{P,6} = \frac{p_{CO}^3 \cdot p_{H_2}^7}{p_{C_3H_8} \cdot p_{H_2O}^3} \quad (184)$$

$$K_{P,7} = \frac{p_{CO}^3 \cdot p_{H_2}^6}{p_{C_3H_6} \cdot p_{H_2O}^3} \quad (185)$$

$$K_{P,8} = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} \quad (186)$$

где p_i – давление компонента на выходе из реактора.

Для реакции №1 (дегидрирования пропана):

$$p_{C_3H_8} = p_{C_3H_8}^0 - \xi_1 \quad (187)$$

$$p_{C_3H_6} = p_{C_3H_6}^0 + \xi_1 \quad (188)$$

$$p_{H_2} = p_{H_2}^0 + \xi_1 \quad (189)$$

где ξ_i – мера завершенности химической реакции, равная

$$\xi_i = p_i - p_i^0 = \Delta p_i \quad (190)$$

Выбрав в качестве ключевого вещества C_3H_8 , получим:

$$\xi_1 = -\Delta p_{C_3H_8} \quad (191)$$

Тогда

$$p_{C_3H_6} = p_{C_3H_6}^0 - \Delta p_{C_3H_8} \quad (192)$$

$$p_{H_2} = p_{H_2}^0 - \Delta p_{C_3H_8} \quad (193)$$

Отсюда константа химического равновесия равна:

$$K_{P,1} = \frac{(p_{C_3H_6}^0 - \Delta p_{C_3H_8})(p_{H_2}^0 - \Delta p_{C_3H_8})}{p_{C_3H_8}} \quad (194)$$

Для реакции №2 (крекинга пропана):

$$p_{C_3H_8} = p_{C_3H_8}^0 - \xi_2 \quad (195)$$

$$p_{C_2H_4} = p_{C_2H_4}^0 + \xi_2 \quad (196)$$

$$p_{CH_4} = p_{CH_4}^0 + \xi_2 \quad (197)$$

Выбрав в качестве ключевого вещества C_3H_8 , получим:

$$\xi_2 = -\Delta p_{C_3H_8} \quad (198)$$

Тогда

$$p_{C_2H_4} = p_{C_2H_4}^0 - \Delta p_{C_3H_8} \quad (199)$$

$$p_{CH_4} = p_{CH_4}^0 - \Delta p_{C_3H_8} \quad (200)$$

Отсюда константа химического равновесия равна:

$$K_{P,2} = \frac{(p_{C_2H_4}^0 - \Delta p_{C_3H_8})(p_{CH_4}^0 - \Delta p_{C_3H_8})}{p_{C_3H_8}} \quad (201)$$

Для реакции №3 (гидрогенолиза пропана):

$$p_{C_3H_8} = p_{C_3H_8}^0 - \xi_3 \quad (202)$$

$$p_{H_2} = p_{H_2}^0 - \xi_3 \quad (203)$$

$$p_{C_2H_6} = p_{C_2H_6}^0 + \xi_3 \quad (204)$$

$$p_{CH_4} = p_{CH_4}^0 + \xi_3 \quad (205)$$

Выбрав в качестве ключевого вещества C_3H_8 , получим:

$$\xi_3 = -\Delta p_{C_3H_8} \quad (206)$$

Тогда

$$p_{H_2} = p_{H_2}^0 + \Delta p_{C_3H_8} \quad (207)$$

$$p_{C_2H_6} = p_{C_2H_6}^0 - \Delta p_{C_3H_8} \quad (208)$$

$$p_{CH_4} = p_{CH_4}^0 - \Delta p_{C_3H_8} \quad (209)$$

Отсюда константа химического равновесия равна:

$$K_{P,3} = \frac{(p_{C_2H_6}^0 - \Delta p_{C_3H_8})(p_{CH_4}^0 - \Delta p_{C_3H_8})}{p_{C_3H_8} \cdot (p_{H_2}^0 + \Delta p_{C_3H_8})} \quad (210)$$

Для реакции №4 (гидрирования этилена):

$$p_{C_2H_4} = p_{C_2H_4}^0 - \xi_4 \quad (211)$$

$$p_{H_2} = p_{H_2}^0 - \xi_4 \quad (212)$$

$$p_{C_2H_6} = p_{C_2H_6}^0 + \xi_4 \quad (213)$$

Выбрав в качестве ключевого вещества C_2H_4 , получим:

$$\xi_4 = -\Delta p_{C_2H_4} \quad (214)$$

Тогда

$$p_{H_2} = p_{H_2}^0 + \Delta p_{C_2H_4} \quad (215)$$

$$p_{C_2H_6} = p_{C_2H_6}^0 - \Delta p_{C_2H_4} \quad (216)$$

Отсюда константа химического равновесия равна:

$$K_{P,4} = \frac{(p_{C_2H_6}^0 - \Delta p_{C_2H_4})}{p_{C_2H_4} \cdot (p_{H_2}^0 + \Delta p_{C_2H_4})} \quad (217)$$

Для реакции №5 (коксообразования):

$$p_{C_3H_8} = p_{C_3H_8}^0 - \xi_5 \quad (218)$$

$$p_{H_2} = p_{H_2}^0 + 4\xi_5 \quad (219)$$

Выбрав в качестве ключевого вещества C_3H_8 , получим:

$$\xi_5 = -\Delta p_{C_3H_8} \quad (220)$$

Тогда

$$p_{H_2} = p_{H_2}^0 - 4\Delta p_{C_3H_8} \quad (221)$$

Отсюда константа химического равновесия равна:

$$K_{P,5} = \frac{(p_{H_2}^0 - 4\Delta p_{C_3H_8})^4}{p_{C_3H_8}} \quad (222)$$

Для реакции №6 (парового риформинга пропана):

$$p_{C_3H_8} = p_{C_3H_8}^0 - \xi_6 \quad (223)$$

$$p_{H_2O} = p_{H_2O}^0 - 3\xi_6 \quad (224)$$

$$p_{CO} = p_{CO}^0 + 3\xi_6 \quad (225)$$

$$p_{H_2} = p_{H_2}^0 + 7\xi_6 \quad (226)$$

Выбрав в качестве ключевого вещества C_3H_8 , получим:

$$\xi_6 = -\Delta p_{C_3H_8} \quad (227)$$

Тогда

$$p_{H_2O} = p_{H_2O}^0 + 3\Delta p_{C_3H_8} \quad (228)$$

$$p_{CO} = p_{CO}^0 + -3\Delta p_{C_3H_8} \quad (229)$$

$$p_{H_2} = p_{H_2}^0 - 7\Delta p_{C_3H_8} \quad (230)$$

Отсюда константа химического равновесия равна:

$$K_{P,6} = \frac{(p_{CO}^0 + -3\Delta p_{C_3H_8})^3 (p_{H_2}^0 - 7\Delta p_{C_3H_8})^7}{p_{C_3H_8} \cdot (p_{H_2O}^0 + 3\Delta p_{C_3H_8})^3} \quad (231)$$

Для реакции №7 (парового риформинга пропилена):

$$p_{C_3H_8} = p_{C_3H_6}^0 - \xi_7 \quad (232)$$

$$p_{H_2O} = p_{H_2O}^0 - 3\xi_7 \quad (233)$$

$$p_{CO} = p_{CO}^0 + 3\xi_7 \quad (234)$$

$$p_{H_2} = p_{H_2}^0 + 6\xi_7 \quad (235)$$

Выбрав в качестве ключевого вещества C_3H_6 , получим:

$$\xi_7 = -\Delta p_{C_3H_6} \quad (236)$$

Тогда

$$p_{H_2O} = p_{H_2O}^0 + 3\Delta p_{C_3H_6} \quad (237)$$

$$p_{CO} = p_{CO}^0 - 3\Delta p_{C_3H_6} \quad (238)$$

$$p_{H_2} = p_{H_2}^0 - 6\Delta p_{C_3H_6} \quad (239)$$

Отсюда константа химического равновесия равна:

$$K_{P,7} = \frac{(p_{CO}^0 - 3\Delta p_{C_3H_6})^3 (p_{H_2}^0 - 6\Delta p_{C_3H_6})^6}{p_{C_3H_6} \cdot (p_{H_2O}^0 + 3\Delta p_{C_3H_6})^3} \quad (240)$$

Для реакции №8 (паровой конверсии монооксида углерода):

$$p_{CO} = p_{CO}^0 - \xi_8 \quad (241)$$

$$p_{H_2O} = p_{H_2O}^0 - \xi_8 \quad (242)$$

$$p_{CO_2} = p_{CO_2}^0 + \xi_8 \quad (243)$$

$$p_{H_2} = p_{H_2}^0 + \xi_8 \quad (244)$$

Выбрав в качестве ключевого вещества CO , получим:

$$\xi_8 = -\Delta p_{CO} \quad (245)$$

Тогда

$$p_{H_2O} = p_{H_2O}^0 + \Delta p_{CO} \quad (246)$$

$$p_{CO_2} = p_{CO_2}^0 - \Delta p_{CO} \quad (247)$$

$$p_{H_2} = p_{H_2}^0 - \Delta p_{CO} \quad (248)$$

Отсюда константа химического равновесия равна:

$$K_{P,8} = \frac{(p_{CO_2}^0 - \Delta p_{CO})(p_{H_2}^0 - \Delta p_{CO})}{p_{CO} \cdot (p_{H_2O}^0 + \Delta p_{CO})} \quad (249)$$

Нелинейные алгебраические уравнения были решены в пакете программ Maple. Результаты расчета равновесных составов смеси для целевой реакции дегидрирования пропана представлены в таблицах 34-37.

Равновесный состав продуктового потока на выходе из реактора
для реакции №1 (дегидрирования пропана) при $P=1$ атм.

T , $^{\circ}\text{C}$	K_P	Парциальные давления реагентов при равновесии, атм.			Конверсия, %	Содержание реагентов в продуктовом потоке, об.%		
		$p_{\text{C}_3\text{H}_8}$	$p_{\text{C}_3\text{H}_6}$	p_{H_2}		C_3H_8	C_3H_6	H_2
350	$2,60 \cdot 10^{-4}$	0,98	0,02	0,02	1,61	96,82	1,59	1,59
400	$1,64 \cdot 10^{-3}$	0,96	0,04	0,04	4,01	92,30	3,85	3,85
450	0,01	0,91	0,09	0,09	8,66	84,06	7,97	7,97
500	0,03	0,83	0,17	0,17	16,56	71,58	14,21	14,21
520	0,05	0,79	0,21	0,21	20,60	65,84	17,08	17,08
532	0,07	0,77	0,23	0,23	23,41	62,07	18,96	18,96
550	0,11	0,72	0,28	0,28	28,02	56,24	21,88	21,88
568	0,16	0,67	0,33	0,33	33,07	50,28	24,86	24,86
580	0,21	0,63	0,37	0,37	36,64	46,40	26,80	26,80
600	0,32	0,57	0,43	0,43	43,22	39,64	30,18	30,18
650	0,84	0,41	0,59	0,59	59,30	25,55	37,22	37,22
700	2,00	0,26	0,74	0,74	73,62	15,20	42,40	42,40
750	4,37	0,16	0,84	0,84	84,20	8,58	45,71	45,71

Равновесный состав продуктового потока на выходе из реактора
для реакции №1 (дегидрирования пропана) при $P=5$ атм.

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	K_P	Парциальные давления реагентов при равновесии, атм.			Конверсия, %	Содержание реагентов в продуктовом потоке, об.%		
		$p_{C_3H_8}$	$p_{C_3H_6}$	p_{H_2}		C_3H_8	C_3H_6	H_2
350	$2,60 \cdot 10^{-4}$	4,96	0,04	0,04	0,73	98,56	0,72	0,72
400	$1,64 \cdot 10^{-3}$	4,91	0,09	0,09	1,81	96,44	1,78	1,78
450	0,01	4,80	0,20	0,20	3,97	92,36	3,82	3,82
500	0,03	4,61	0,39	0,39	7,79	85,55	7,23	7,23
520	0,05	4,50	0,50	0,50	9,92	81,96	9,02	9,02
532	0,07	4,43	0,57	0,57	11,38	79,56	10,22	10,22
550	0,11	4,31	0,69	0,69	13,86	75,66	12,17	12,17
568	0,16	4,17	0,83	0,83	16,68	71,40	14,30	14,30
580	0,21	4,06	0,94	0,94	18,76	68,40	15,80	15,80
600	0,32	3,87	1,13	1,13	22,57	63,17	18,42	18,42
650	0,84	3,31	1,69	1,69	33,82	49,46	25,27	25,27
700	2,00	2,67	2,34	2,34	46,77	36,27	31,87	31,87
750	4,37	2,00	2,99	2,99	59,96	25,03	37,48	37,48

Таблица 36

Равновесный состав продуктового потока на выходе из реактора
для реакции №1 (дегидрирования пропана) при $P=0,05$ атм.

$T, ^\circ\text{C}$	K_P	Парциальные давления реагентов при равновесии, атм.			Конверсия, %	Содержание реагентов в продуктовом потоке, об.%		
		$p_{\text{C}_3\text{H}_8}$	$p_{\text{C}_3\text{H}_6}$	p_{H_2}		C_3H_8	C_3H_6	H_2
350	$2,60 \cdot 10^{-4}$	$4,65 \cdot 10^{-2}$	$3,51 \cdot 10^{-3}$	$3,51 \cdot 10^{-3}$	7,01	86,89	6,56	6,56
400	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$4,17 \cdot 10^{-2}$	$8,34 \cdot 10^{-3}$	$8,34 \cdot 10^{-3}$	16,68	71,40	14,30	14,30
450	0,01	0,03	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$1,66 \cdot 10^{-2}$	33,13	50,23	24,89	24,89
500	0,03	0,02	$2,73 \cdot 10^{-2}$	$2,73 \cdot 10^{-2}$	54,63	29,34	35,33	35,33
520	0,05	$1,84 \cdot 10^{-2}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$	63,30	22,48	38,76	38,76
532	0,07	$1,59 \cdot 10^{-2}$	$3,41 \cdot 10^{-2}$	$3,41 \cdot 10^{-2}$	68,19	18,91	40,54	40,54
550	0,11	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$3,74 \cdot 10^{-2}$	$3,74 \cdot 10^{-2}$	74,87	14,37	42,81	42,81
568	0,16	$9,72 \cdot 10^{-3}$	$4,03 \cdot 10^{-2}$	$4,03 \cdot 10^{-2}$	80,57	10,76	44,62	44,62
580	0,21	$8,10 \cdot 10^{-3}$	$4,19 \cdot 10^{-2}$	$4,19 \cdot 10^{-2}$	83,80	8,82	45,59	45,59
600	0,32	$5,91 \cdot 10^{-3}$	$4,41 \cdot 10^{-2}$	$4,41 \cdot 10^{-2}$	88,18	6,28	46,86	46,86
650	0,84	$2,60 \cdot 10^{-3}$	$4,74 \cdot 10^{-2}$	$4,74 \cdot 10^{-2}$	94,80	2,67	48,67	48,67
700	2,00	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$4,88 \cdot 10^{-2}$	$4,88 \cdot 10^{-2}$	97,68	1,18	49,41	49,41
750	4,37	$5,45 \cdot 10^{-4}$	$4,95 \cdot 10^{-2}$	$4,95 \cdot 10^{-2}$	98,91	0,55	49,73	49,73

Таблица 37

Равновесный состав продуктового потока на выходе из реактора
для реакции №1 (дегидрирования пропана) при $P=0,01$ атм.

$T, ^\circ\text{C}$	K_P	Парциальные давления реагентов при равновесии, атм.			Конверсия, %	Содержание реагентов в продуктовом потоке, об.%		
		$p_{\text{C}_3\text{H}_8}$	$p_{\text{C}_3\text{H}_6}$	p_{H_2}		C_3H_8	C_3H_6	H_2
350	$2,60 \cdot 10^{-4}$	$8,50 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	14,99	73,92	13,04	13,04
400	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$6,66 \cdot 10^{-3}$	$3,34 \cdot 10^{-3}$	$3,34 \cdot 10^{-3}$	33,36	49,96	25,02	25,02
450	0,01	$4,16 \cdot 10^{-3}$	$5,84 \cdot 10^{-3}$	$5,84 \cdot 10^{-3}$	58,41	26,25	36,88	36,88
500	0,03	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$8,04 \cdot 10^{-3}$	$8,04 \cdot 10^{-3}$	80,36	10,89	44,56	44,56
520	0,05	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$8,63 \cdot 10^{-3}$	$8,63 \cdot 10^{-3}$	86,34	7,33	46,34	46,34
532	0,07	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$8,91 \cdot 10^{-3}$	$8,91 \cdot 10^{-3}$	89,13	5,75	47,13	47,13
550	0,11	$7,65 \cdot 10^{-4}$	$9,24 \cdot 10^{-3}$	$9,24 \cdot 10^{-3}$	92,35	3,98	48,01	48,01
568	0,16	$5,36 \cdot 10^{-4}$	$9,46 \cdot 10^{-3}$	$9,46 \cdot 10^{-3}$	94,64	2,76	48,62	48,62
580	0,21	$4,23 \cdot 10^{-4}$	$9,58 \cdot 10^{-3}$	$9,58 \cdot 10^{-3}$	95,77	2,16	48,92	48,92
600	0,32	$2,87 \cdot 10^{-4}$	$9,71 \cdot 10^{-3}$	$9,71 \cdot 10^{-3}$	97,13	1,46	49,27	49,27
650	0,84	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$9,89 \cdot 10^{-3}$	$9,89 \cdot 10^{-3}$	98,87	0,57	49,72	49,72
700	2,00	$4,82 \cdot 10^{-5}$	$9,95 \cdot 10^{-3}$	$9,95 \cdot 10^{-3}$	99,52	0,24	49,88	49,88
750	4,37	$2,22 \cdot 10^{-5}$	$9,98 \cdot 10^{-3}$	$9,98 \cdot 10^{-3}$	99,79	0,11	49,94	49,94

Теперь обратимся к работе [71] и рассмотрим, как влияет на процесс дегидрирования пропана введение водорода в систему. Полученные результаты представлены в таблицах 38-42.

Видно, что при введении водорода в систему меняется конверсия пропана, а также выход целевого продукта (пропилена). Эти изменения хорошо прослеживаются на графиках, приведенных ниже.

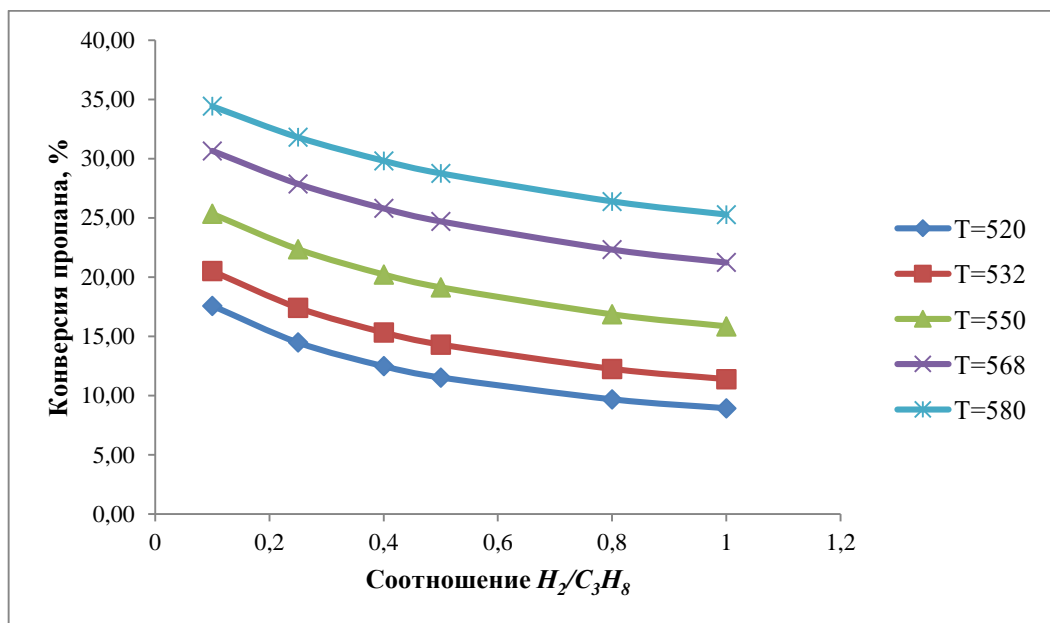


Рисунок 13. Равновесная зависимость конверсии пропана от соотношения H_2/C_3H_8 .

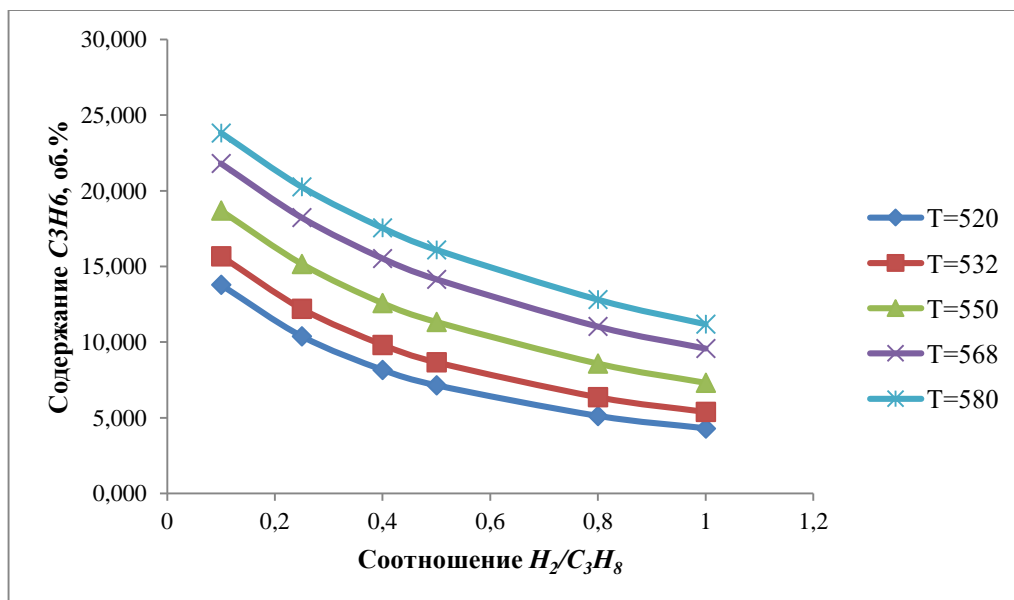


Рисунок 14. Равновесная зависимость содержания C_3H_6 от соотношения H_2/C_3H_8 .

Таблица 38

Равновесный состав продуктового потока на выходе из реактора при $T=520^{\circ}\text{C}$ и мольных отношениях водород/пропан от 0 до 1

$T, ^{\circ}\text{C}$	K_P	Общее давление, атм.	Мольное отношение $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$	Парциальные давления реагентов на входе в реактор, атм.		Парциальные давления реагентов на выходе из реактора, атм.			Конверсия, %	Содержание реагентов в продуктовом потоке, об.%		
				$p_{\text{H}_2}^0$	$p_{\text{C}_3\text{H}_8}^0$	$p_{\text{C}_3\text{H}_8}$	$p_{\text{C}_3\text{H}_6}$	p_{H_2}		C_3H_8	C_3H_6	H_2
520	0,053	1	0	0	1	0,794	0,206	0,206	20,60	65,838	17,081	17,081
520	0,053	1	0,1	0,091	0,909	0,749	0,16	0,251	17,57	64,579	13,789	21,632
520	0,053	1	0,25	0,20	0,80	0,684	0,116	0,316	14,47	61,297	10,392	28,310
520	0,053	1	0,4	0,286	0,714	0,625	0,089	0,375	12,48	57,398	8,171	34,430
520	0,053	1	0,5	0,333	0,667	0,590	0,077	0,410	11,53	54,774	7,151	38,075
520	0,053	1	0,8	0,444	0,556	0,502	0,054	0,498	9,69	47,615	5,125	47,260
520	0,053	1	1	0,50	0,50	0,455	0,045	0,545	8,94	43,558	4,305	52,137

Таблица 39

Равновесный состав продуктового потока на выходе из реактора при $T=532^{\circ}\text{C}$ и мольных отношениях водород/пропан от 0 до 1

$T, ^{\circ}\text{C}$	K_P	Общее давление, атм.	Мольное отношение $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$	Парциальные давления реагентов на входе в реактор, атм.		Парциальные давления реагентов на выходе из реактора, атм.			Конверсия, %	Содержание реагентов в продуктовом потоке, об.%		
				$p_{\text{H}_2}^0$	$p_{\text{C}_3\text{H}_8}^0$	$p_{\text{C}_3\text{H}_8}$	$p_{\text{C}_3\text{H}_6}$	p_{H_2}		C_3H_8	C_3H_6	H_2
532	0,072	1	0	0	1	0,766	0,234	0,234	23,41	62,072	18,964	18,964
532	0,072	1	0,1	0,091	0,909	0,723	0,186	0,277	20,51	60,950	15,687	23,363
532	0,072	1	0,25	0,20	0,80	0,661	0,139	0,339	17,41	58,022	12,207	29,771
532	0,072	1	0,4	0,286	0,714	0,605	0,109	0,395	15,33	54,545	9,830	35,624
532	0,072	1	0,5	0,333	0,667	0,571	0,095	0,429	14,30	52,160	8,673	39,167
532	0,072	1	0,8	0,444	0,556	0,487	0,068	0,513	12,25	45,625	6,364	48,011
532	0,072	1	1	0,50	0,50	0,443	0,057	0,557	11,38	41,915	5,392	52,692

Таблица 40

Равновесный состав продуктового потока на выходе из реактора при $T=550^{\circ}\text{C}$ и мольных отношениях водород/пропан от 0 до 1

$T, ^{\circ}\text{C}$	K_p	Общее давление, атм.	Мольное отношение $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$	Парциальные давления реагентов на входе в реактор, атм.		Парциальные давления реагентов на выходе из реактора, атм.			Конверсия, %	Содержание реагентов в продуктовом потоке, об.%		
				$p_{\text{H}_2}^0$	$p_{\text{C}_3\text{H}_8}^0$	$p_{\text{C}_3\text{H}_8}$	$p_{\text{C}_3\text{H}_6}$	p_{H_2}		C_3H_8	C_3H_6	H_2
550	0,109	1	0	0	1	0,720	0,280	0,280	28,02	56,243	21,879	21,879
550	0,109	1	0,1	0,091	0,909	0,679	0,230	0,321	25,34	55,192	18,704	26,104
550	0,109	1	0,25	0,20	0,80	0,621	0,179	0,379	22,36	52,678	15,180	32,142
550	0,109	1	0,4	0,286	0,714	0,570	0,144	0,430	20,23	49,817	12,590	37,594
550	0,109	1	0,5	0,333	0,667	0,539	0,128	0,461	19,14	47,788	11,347	40,866
550	0,109	1	0,8	0,444	0,556	0,462	0,094	0,538	16,86	42,226	8,593	49,181
550	0,109	1	1	0,50	0,50	0,421	0,079	0,579	15,85	39,004	7,323	53,673

Таблица 41

Равновесный состав продуктового потока на выходе из реактора при $T=568^{\circ}\text{C}$ и мольных отношениях водород/пропан от 0 до 1

$T, ^{\circ}\text{C}$	K_p	Общее давление, атм.	Мольное отношение $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$	Парциальные давления реагентов на входе в реактор, атм.		Парциальные давления реагентов на выходе из реактора, атм.			Конверсия, %	Содержание реагентов в продуктовом потоке, об.%		
				$p_{\text{H}_2}^0$	$p_{\text{C}_3\text{H}_8}^0$	$p_{\text{C}_3\text{H}_8}$	$p_{\text{C}_3\text{H}_6}$	p_{H_2}		C_3H_8	C_3H_6	H_2
568	0,163	1	0	0	1	0,669	0,331	0,331	33,07	50,276	24,862	24,862
568	0,163	1	0,1	0,091	0,909	0,630	0,279	0,37	30,65	49,274	21,807	28,919
568	0,163	1	0,25	0,20	0,80	0,577	0,223	0,423	27,86	47,183	18,232	34,585
568	0,163	1	0,4	0,286	0,714	0,530	0,184	0,47	25,79	44,766	15,540	39,694
568	0,163	1	0,5	0,333	0,667	0,502	0,165	0,498	24,70	43,090	14,163	42,747
568	0,163	1	0,8	0,444	0,556	0,432	0,124	0,568	22,32	38,409	11,036	50,554
568	0,163	1	1	0,50	0,50	0,394	0,106	0,606	21,23	35,616	9,585	54,799

Таблица 42

Равновесный состав продуктового потока на выходе из реактора при $T=580^{\circ}\text{C}$ и мольных отношениях водород/пропан от 0 до 1

$T, ^{\circ}\text{C}$	K_p	Общее давление, атм.	Мольное отношение $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$	Парциальные давления реагентов на входе в реактор, атм.		Парциальные давления реагентов на выходе из реактора, атм.			Конверсия, %	Содержание реагентов в продуктовом потоке, об.%		
				$p_{\text{H}_2}^0$	$p_{\text{C}_3\text{H}_8}^0$	$p_{\text{C}_3\text{H}_8}$	$p_{\text{C}_3\text{H}_6}$	p_{H_2}		C_3H_8	C_3H_6	H_2
580	0,212	1	0	0	1	0,634	0,366	0,366	36,64	46,399	26,800	26,800
580	0,212	1	0,1	0,091	0,909	0,596	0,313	0,404	34,41	45,403	23,834	30,763
580	0,212	1	0,25	0,20	0,80	0,546	0,254	0,454	31,80	43,524	20,261	36,215
580	0,212	1	0,4	0,286	0,714	0,501	0,213	0,499	29,81	41,319	17,555	41,126
580	0,212	1	0,5	0,333	0,667	0,475	0,192	0,525	28,75	39,850	16,107	44,043
580	0,212	1	0,8	0,444	0,556	0,409	0,147	0,591	26,38	35,657	12,816	51,527
580	0,212	1	1	0,50	0,50	0,374	0,126	0,626	25,27	33,194	11,194	55,613

Переведя полученные значения давлений компонентов в объемные проценты, можно построить равновесную зависимость конверсии пропана от температуры, а также равновесные зависимости содержания целевого продукта (пропилена) от температуры для T в диапазоне 520-580°C.

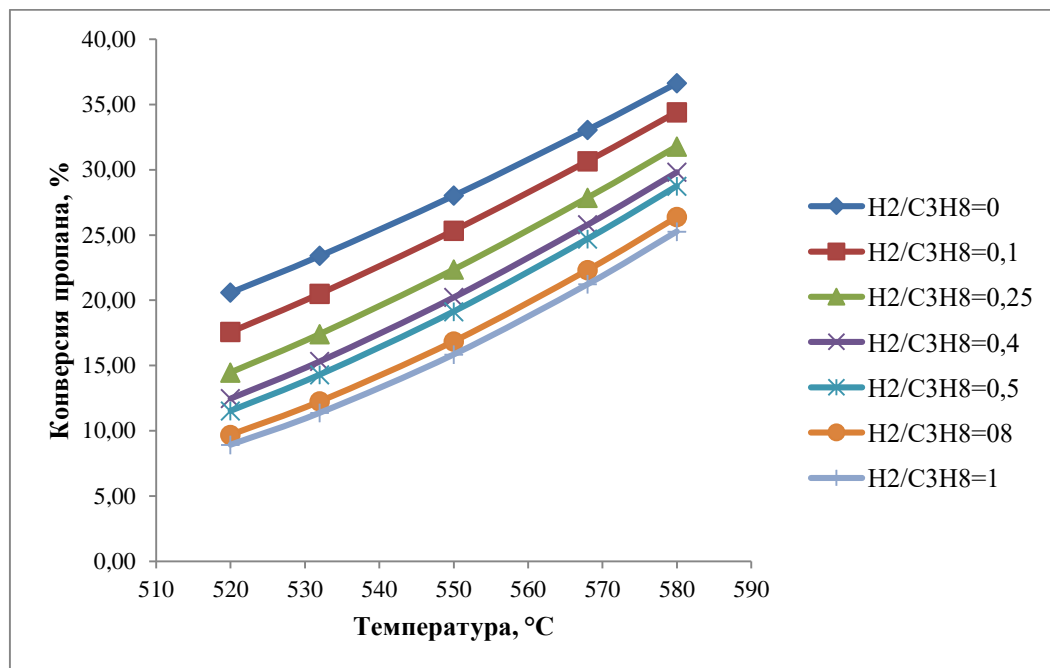


Рисунок 15. Равновесная зависимость конверсии пропана от температуры.

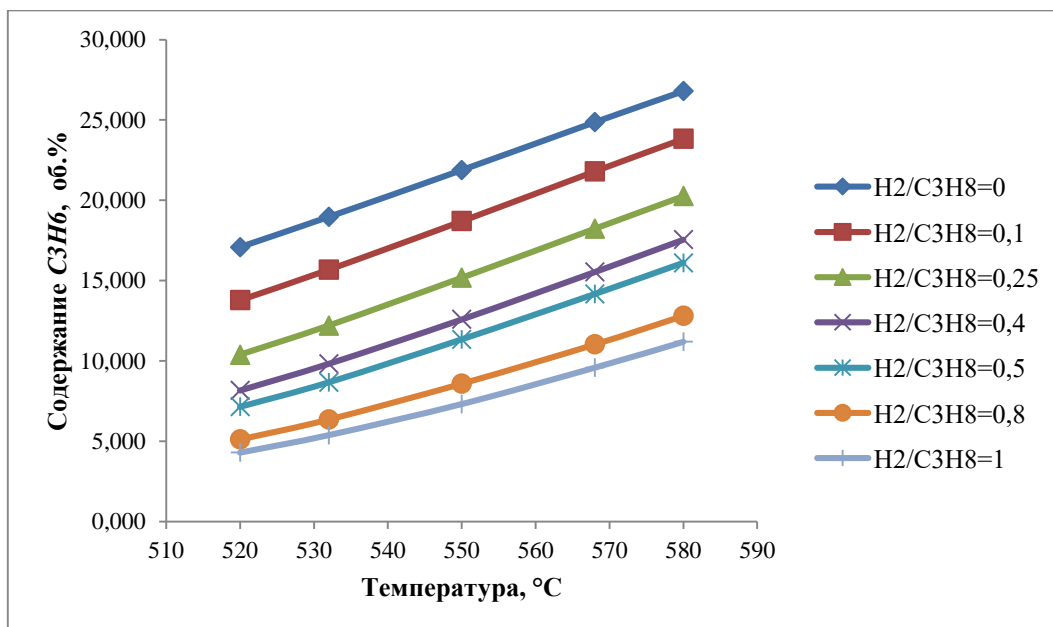


Рисунок 16. Равновесная зависимость содержания C_3H_6 от температуры.

Рассчитанные равновесные составы будут использованы в дальнейшем для анализа полученных экспериментальных данных.

4.5. Расчет эффективных коэффициентов диффузии веществ в многокомпонентной газовой смеси

Рассчитаем характеристическую длину σ_{AB} , характеристическую энергию ε_{AB} , безразмерную температуру T^* и интеграл столкновений для диффузии Ω_D по формулам (34)-(37) на примере $C_3H_8-C_3H_6$ при 520°C .

$$\sigma_{C_3H_8-C_3H_6} = \frac{\sigma_{C_3H_8} + \sigma_{C_3H_6}}{2} = \frac{5,118 + 4,678}{2} = 4,90 \text{ \AA} \quad (250)$$

$$\frac{\varepsilon_{C_3H_8-C_3H_6}}{k} = \left(\frac{\varepsilon_{C_3H_8} \cdot \varepsilon_{C_3H_6}}{k^2} \right)^{0,5} = (237,1 \cdot 298,9)^{0,5} = 266,21 \text{ К} \quad (251)$$

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{C_3H_8-C_3H_6}} = \frac{793,15}{266,21} = 2,98 \quad (252)$$

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{2,98^{0,1561}} + \frac{0,193}{\exp(0,47635 \cdot 2,98)} + \frac{1,03567}{\exp(1,52996 \cdot 2,98)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 \cdot 2,98)} = 0,95 \quad (253)$$

Табличные данные для веществ-участников реакций, необходимые для расчетов, представлены в таблице 43 [60].

Таблица 43

Значения σ_A , ε_A/k , M_A для веществ-участников реакций

Вещество	σ_A , \AA	ε_A/k , К	M_A , г/моль
C_3H_8	5,118	237,1	44
C_3H_6	4,678	298,9	42
H_2	2,827	59,7	2
CH_4	3,758	148,6	16
C_2H_4	4,163	224,7	28
C_2H_6	4,443	215,7	30
H_2O	2,641	809,1	18
CO	3,690	91,7	28
CO_2	3,941	195,2	44

Рассчитаем бинарный коэффициент диффузии D_{AB} по формуле (33) на примере $C_3H_8-C_3H_6$ при температуре 520°C и давлении 1 атм.

$$D_{C_3H_8-C_3H_6} = 1,858 \cdot 10^{-3} \cdot (793,15)^{\frac{3}{2}} \frac{\left[\frac{(44+42)}{44 \cdot 42} \right]^{\frac{1}{2}}}{1 \cdot 4,90^2 \cdot 0,95} = 0,39 \text{ см}^2/\text{с} \quad (254)$$

В таблицах 44-46 представлены значения σ_{AB} , ε_{AB}/k , T^* , Ω_D и D_{AB} при $T=520-580^\circ\text{C}$.

Таблица 44

Значения σ_{AB} , ε_{AB}/k , T^* , Ω_D и D_{AB} веществ-участников реакций при $T=520$ и 532°C

$T, ^\circ\text{C}$	Вещества	$\sigma_{AB}, \text{Å}$	$\varepsilon_{AB}/k, \text{K}$	T^*	Ω_D	$D_{AB}, \text{cm}^2/\text{c}$	$T, ^\circ\text{C}$	Вещества	$\sigma_{AB}, \text{Å}$	$\varepsilon_{AB}/k, \text{K}$	T^*	Ω_D	$D_{AB}, \text{cm}^2/\text{c}$
520	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_3\text{H}_6$	4,90	266,21	2,98	0,95	0,39	532	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_3\text{H}_6$	4,90	266,21	3,02	0,95	0,40
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$	3,97	118,97	6,67	0,80	2,39		$\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$	3,97	118,97	6,77	0,79	2,45
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{-H}_2$	3,75	133,58	5,94	0,81	2,62		$\text{C}_3\text{H}_6\text{-H}_2$	3,75	133,58	6,03	0,81	2,69
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_2\text{H}_4$	4,64	230,82	3,44	0,92	0,51		$\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_2\text{H}_4$	4,64	230,82	3,49	0,91	0,52
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-CH}_4$	4,44	187,70	4,23	0,87	0,70		$\text{C}_3\text{H}_8\text{-CH}_4$	4,44	187,70	4,29	0,87	0,72
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{-CH}_4$	3,96	182,73	4,34	0,87	0,95		$\text{C}_2\text{H}_4\text{-CH}_4$	3,96	182,73	4,41	0,87	0,98
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{-H}_2$	3,50	115,82	6,85	0,79	3,14		$\text{C}_2\text{H}_4\text{-H}_2$	3,50	115,82	6,95	0,79	3,22
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_6$	4,30	220,15	3,60	0,91	0,65		$\text{C}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_6$	4,30	220,15	3,66	0,90	0,67
	$\text{C}_2\text{H}_6\text{-H}_2$	3,64	113,48	6,99	0,79	2,91		$\text{C}_2\text{H}_6\text{-H}_2$	3,64	113,48	7,10	0,79	2,98
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_2\text{H}_6$	4,78	226,15	3,51	0,91	0,47		$\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_2\text{H}_6$	4,78	226,15	3,56	0,91	0,48
	$\text{CH}_4\text{-H}_2$	3,29	94,19	8,42	0,76	3,76		$\text{CH}_4\text{-H}_2$	3,29	94,19	8,55	0,76	3,86
	$\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6$	4,10	179,03	4,43	0,87	0,88		$\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6$	4,10	179,03	4,50	0,86	0,91
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O}$	3,88	437,99	1,81	1,11	0,69		$\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O}$	3,88	437,99	1,84	1,11	0,71
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}$	4,40	147,45	5,38	0,83	0,62		$\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}$	4,40	147,45	5,46	0,83	0,64
	$\text{CO-H}_2\text{O}$	3,17	272,39	2,91	0,96	1,31		$\text{CO-H}_2\text{O}$	3,17	272,39	2,96	0,95	1,34
	$\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$	2,73	219,78	3,61	0,91	4,57		$\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$	2,73	219,78	3,66	0,90	4,69
	CO-H_2	3,26	73,99	10,72	0,73	3,90		CO-H_2	3,26	73,99	10,88	0,73	4,00
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}$	3,66	491,77	1,61	1,17	0,75		$\text{C}_3\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}$	3,66	491,77	1,64	1,16	0,77
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{-CO}$	4,18	165,56	4,79	0,85	0,68		$\text{C}_3\text{H}_6\text{-CO}$	4,18	165,56	4,86	0,85	0,70
	CO-CO_2	3,82	133,79	5,93	0,82	0,85		CO-CO_2	3,82	133,79	6,02	0,81	0,87
$\text{H}_2\text{O-CO}_2$	3,29	397,41	2,00	1,08	1,00	$\text{H}_2\text{O-CO}_2$	3,29	397,41	2,03	1,07	1,02		
$\text{H}_2\text{-CO}_2$	3,38	107,95	7,35	0,78	3,35	$\text{H}_2\text{-CO}_2$	3,38	107,95	7,46	0,78	3,43		

Таблица 45

Значения σ_{AB} , ε_{AB}/k , T^* , Ω_D и D_{AB} веществ-участников реакций при $T=550$ и 568°C

T , $^\circ\text{C}$	Вещества	σ_{AB} , Å	ε_{AB}/k , К	T^*	Ω_D	D_{AB} , cm^2/c	T , $^\circ\text{C}$	Вещества	σ_{AB} , Å	ε_{AB}/k , К	T^*	Ω_D	D_{AB} , cm^2/c
550	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_3\text{H}_6$	4,90	266,21	3,09	0,94	0,42	568	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_3\text{H}_6$	4,90	266,21	3,16	0,94	0,43
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$	3,97	118,97	6,92	0,79	2,54		$\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$	3,97	118,97	7,07	0,79	2,64
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{-H}_2$	3,75	133,58	6,16	0,81	2,79		$\text{C}_3\text{H}_6\text{-H}_2$	3,75	133,58	6,30	0,81	2,89
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_2\text{H}_4$	4,64	230,82	3,57	0,91	0,54		$\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_2\text{H}_4$	4,64	230,82	3,64	0,90	0,56
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-CH}_4$	4,44	187,70	4,39	0,87	0,75		$\text{C}_3\text{H}_8\text{-CH}_4$	4,44	187,70	4,48	0,86	0,78
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{-CH}_4$	3,96	182,73	4,50	0,86	1,02		$\text{C}_2\text{H}_4\text{-CH}_4$	3,96	182,73	4,60	0,86	1,06
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{-H}_2$	3,50	115,82	7,11	0,79	3,34		$\text{C}_2\text{H}_4\text{-H}_2$	3,50	115,82	7,26	0,78	3,46
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_6$	4,30	220,15	3,74	0,90	0,69		$\text{C}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_6$	4,30	220,15	3,82	0,89	0,72
	$\text{C}_2\text{H}_6\text{-H}_2$	3,64	113,48	7,25	0,78	3,09		$\text{C}_2\text{H}_6\text{-H}_2$	3,64	113,48	7,41	0,78	3,21
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_2\text{H}_6$	4,78	226,15	3,64	0,91	0,50		$\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_2\text{H}_6$	4,78	226,15	3,72	0,90	0,52
	$\text{CH}_4\text{-H}_2$	3,29	94,19	8,74	0,76	4,00		$\text{CH}_4\text{-H}_2$	3,29	94,19	8,93	0,76	4,15
	$\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6$	4,10	179,03	4,60	0,86	0,94		$\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6$	4,10	179,03	4,70	0,85	0,98
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O}$	3,88	437,99	1,88	1,10	0,74		$\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O}$	3,88	437,99	1,92	1,09	0,77
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}$	4,40	147,45	5,58	0,82	0,66		$\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}$	4,40	147,45	5,71	0,82	0,69
	$\text{CO-H}_2\text{O}$	3,17	272,39	3,02	0,95	1,40		$\text{CO-H}_2\text{O}$	3,17	272,39	3,09	0,94	1,45
	$\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$	2,73	219,78	3,75	0,90	4,87		$\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$	2,73	219,78	3,83	0,89	5,06
	CO-H_2	3,26	73,99	11,13	0,73	4,15		CO-H_2	3,26	73,99	11,37	0,73	4,30
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}$	3,66	491,77	1,67	1,15	0,80		$\text{C}_3\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}$	3,66	491,77	1,71	1,14	0,84
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{-CO}$	4,18	165,56	4,97	0,84	0,72		$\text{C}_3\text{H}_6\text{-CO}$	4,18	165,56	5,08	0,84	0,75
	CO-CO_2	3,82	133,79	6,15	0,81	0,90		CO-CO_2	3,82	133,79	6,29	0,81	0,93
$\text{H}_2\text{O-CO}_2$	3,29	397,41	2,07	1,06	1,07	$\text{H}_2\text{O-CO}_2$	3,29	397,41	2,12	1,06	1,11		
$\text{H}_2\text{-CO}_2$	3,38	107,95	7,63	0,78	3,56	$\text{H}_2\text{-CO}_2$	3,38	107,95	7,79	0,77	3,70		

Значения σ_{AB} , ε_{AB}/k , T^* , Ω_D и D_{AB} веществ-участников реакций при $T=580^\circ\text{C}$

$T, ^\circ\text{C}$	Вещества	$\sigma_{AB}, \text{Å}$	$\varepsilon_{AB}/k, \text{K}$	T^*	Ω_D	$D_{AB}, \text{cm}^2/\text{c}$
580	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_3\text{H}_6$	4,90	266,21	3,20	0,93	0,45
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$	3,97	118,97	7,17	0,79	2,70
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{-H}_2$	3,75	133,58	6,39	0,80	2,96
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_2\text{H}_4$	4,64	230,82	3,70	0,90	0,58
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-CH}_4$	4,44	187,70	4,55	0,86	0,80
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{-CH}_4$	3,96	182,73	4,67	0,86	1,08
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{-H}_2$	3,50	115,82	7,37	0,78	3,55
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_6$	4,30	220,15	3,88	0,89	0,74
	$\text{C}_2\text{H}_6\text{-H}_2$	3,64	113,48	7,52	0,78	3,28
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_2\text{H}_6$	4,78	226,15	3,77	0,90	0,54
	$\text{CH}_4\text{-H}_2$	3,29	94,19	9,06	0,75	4,25
	$\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6$	4,10	179,03	4,77	0,85	1,00
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O}$	3,88	437,99	1,95	1,09	0,79
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}$	4,40	147,45	5,79	0,82	0,71
	$\text{CO-H}_2\text{O}$	3,17	272,39	3,13	0,94	1,49
	$\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$	2,73	219,78	3,88	0,89	5,18
	CO-H_2	3,26	73,99	11,53	0,73	4,40
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}$	3,66	491,77	1,74	1,13	0,86
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{-CO}$	4,18	165,56	5,15	0,84	0,77
	CO-CO_2	3,82	133,79	6,38	0,80	0,96
$\text{H}_2\text{O-CO}_2$	3,29	397,41	2,15	1,05	1,14	
$\text{H}_2\text{-CO}_2$	3,38	107,95	7,90	0,77	3,79	

Рассчитаем коэффициент Кнудсеновской диффузии D_{Kn} для всех веществ-участников реакций дегидрирования пропана и крекинга пропана по формуле (42), приняв радиус пор, равным 7,1 нм на примере C_3H_8 при 520°C [56].

$$D_{Kn} = \frac{2}{3} \cdot 7,1 \cdot 10^{-9} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 793,15}{3,14 \cdot 0,044}} = 0,02924 \text{ cm}^2/\text{c} \quad (255)$$

В таблице 47 представлены значения коэффициента Кнудсеновской диффузии D_{Kn} для всех веществ-участников реакций при $T=520\text{-}580^\circ\text{C}$.

Значения D_{Kn} для веществ-участников реакций

T, °C	Вещество	D_{Kn} , см ² /с	T, °C	Вещество	D_{Kn} , см ² /с
520	C_3H_8	0,02924	532	C_3H_8	0,02946
	C_3H_6	0,02992		C_3H_6	0,03015
	H_2	0,13712		H_2	0,13816
	CH_4	0,03665		CH_4	0,03692
	C_2H_4	0,04848		C_2H_4	0,04885
	C_2H_6	0,03541		C_2H_6	0,03567
	H_2O	0,04571		H_2O	0,04605
	CO	0,03665		CO	0,03692
	CO_2	0,02924		CO_2	0,02946
550	C_3H_8	0,02978	568	C_3H_8	0,03011
	C_3H_6	0,03048		C_3H_6	0,03082
	H_2	0,13969		H_2	0,14121
	CH_4	0,03733		CH_4	0,0377
	C_2H_4	0,04939		C_2H_4	0,04993
	C_2H_6	0,03607		C_2H_6	0,03646
	H_2O	0,04656		H_2O	0,04707
	CO	0,03733		CO	0,0377
	CO_2	0,02978		CO_2	0,03011
580	C_3H_8	0,03032	580	C_2H_6	0,03672
	C_3H_6	0,03103		H_2O	0,04741
	H_2	0,1422		CO	0,03801
	CH_4	0,03801		CO_2	0,03032
	C_2H_4	0,05028			

Для определения коэффициентов молекулярной диффузии D_m для всех веществ-участников дегидрирования пропана для конкретного состава смеси при $T=550^\circ\text{C}$ используем экспериментальные данные. В качестве примера возьмем значения для C_3H_8 для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Zn-0,5%Pt/MFI в точке №1, время 0,25 ч.

Пересчитаем состав смеси из массовых долей в мольные по соотношению:

$$x_{C_3H_8} = \frac{\bar{x}_{C_3H_8}/M_{C_3H_8}}{\sum_{i=1}^3 \frac{\bar{x}_i}{M_i}} = \frac{0,7039/44}{\frac{0,7039}{44} + \frac{0,2830}{42}} = 0,7036 \text{ кмоль/кмоль смеси} \quad (256)$$

где \bar{x}_i – массовая доля компонента смеси, кг/кг смеси; x_i – мольная доля компонента смеси, кмоль/кмоль смеси; M_i – молекулярная масса компонента смеси, кг/кмоль.

Тогда:

$$D_{m,C_3H_8} = \frac{1-0,7036}{\frac{0,7036}{0,42} + \frac{0,7036}{2,54} + \frac{0,7036}{2,79} + \frac{0,2964}{0,42} + \frac{0,2964}{2,54} + \frac{0,2964}{2,79}} = 0,09437 \text{ см}^2/\text{с} \quad (257)$$

Эффективные коэффициенты диффузии D_{ef} для всех веществ-участников реакций найдем по формуле (43), приняв коэффициент пористости, равным 0,5 на примере C_3H_8 при 550°C [56].

$$D_{ef} = 0,5^2 \cdot \left(\frac{1}{0,09437} + \frac{1}{0,02978} \right)^{-1} = 0,00566 \text{ см}^2/\text{с} \quad (258)$$

Значения коэффициентов молекулярной диффузии D_m и эффективных коэффициентов диффузии D_{ef} веществ-участников реакций для остальных составов смеси при $T=550^\circ\text{C}$ представлены в таблицах 48-57.

Данные значения необходимы для дальнейшего моделирования процесса в зерне катализатора и расчета факторов эффективности работы зерна катализатора для всех реагентов и итоговых реакций по маршрутам.

Таблица 48

Значения D_m и D_{ef} для веществ-участников реакций дегидрирования пропана и крекинга пропана для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 0,5%Pt/MFI

Время, ч	Реакция дегидрирования пропана			Реакция крекинга пропана		
	Вещество	$D_m, \text{см}^2/\text{с}$	$D_{ef}, \text{см}^2/\text{с}$	Вещество	$D_m, \text{см}^2/\text{с}$	$D_{ef}, \text{см}^2/\text{с}$
0,25	C_3H_8	0,00028	$6,82 \cdot 10^{-5}$	C_3H_8	0,05633	0,00487
	C_3H_6	0,31813	0,00695	CH_4	0,21162	0,00793
	H_2	279,53	0,03491	C_2H_4	0,21260	0,01002
1	C_3H_8	0,00010	$2,54 \cdot 10^{-5}$	C_3H_8	0,08189	0,00546
	C_3H_6	0,31830	0,00696	CH_4	0,19927	0,00786
	H_2	754,39	0,03492	C_2H_4	0,19939	0,00990

Таблица 49

Значения D_m и D_{ef} для веществ-участников реакций дегидрирования пропана и крекинга пропана для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Cu-0,5%Pt/MFI

Время, ч	Реакция дегидрирования пропана			Реакция крекинга пропана		
	Вещество	$D_m, \text{см}^2/\text{с}$	$D_{ef}, \text{см}^2/\text{с}$	Вещество	$D_m, \text{см}^2/\text{с}$	$D_{ef}, \text{см}^2/\text{с}$
0,25	C_3H_8	0,08285	0,00548	C_3H_8	0,00558	0,00117
	C_3H_6	0,23556	0,00675	CH_4	0,23580	0,00806
	H_2	0,92816	0,03036	C_2H_4	0,23917	0,01023
1	C_3H_8	0,04818	0,00460	C_3H_8	0,00262	0,00060
	C_3H_6	0,27023	0,00685	CH_4	0,23858	0,00807
	H_2	1,59612	0,03211	C_2H_4	0,23935	0,01024
2	C_3H_8	0,02780	0,00360	C_3H_8	0,00228	0,00053
	C_3H_6	0,29061	0,00690	CH_4	0,23898	0,00807
	H_2	2,76627	0,03324	C_2H_4	0,23929	0,01024
3	C_3H_8	0,02043	0,00303	C_3H_8	0,00223	0,00052
	C_3H_6	0,29798	0,0069	CH_4	0,23908	0,00807
	H_2	3,76475	0,03367	C_2H_4	0,23923	0,01023

Таблица 50

Значения D_m и D_{ef} для веществ-участников реакций дегидрирования пропана и крекинга пропана для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Zn-0,5%Pt/MFI

Время, ч	Реакция дегидрирования пропана			Реакция крекинга пропана		
	Вещество	D_m , см ² /с	D_{ef} , см ² /с	Вещество	D_m , см ² /с	D_{ef} , см ² /с
0,25	C_3H_8	0,09437	0,00566	C_3H_8	0,00263	0,00060
	C_3H_6	0,22404	0,00671	CH_4	0,23823	0,00807
	H_2	0,81491	0,02981	C_2H_4	0,23969	0,01024
1	C_3H_8	0,08942	0,00559	C_3H_8	0,00253	0,00058
	C_3H_6	0,22899	0,00673	CH_4	0,23837	0,00807
	H_2	0,85998	0,03004	C_2H_4	0,23965	0,01024
2	C_3H_8	0,08383	0,00549	C_3H_8	0,00238	0,00055
	C_3H_6	0,23458	0,00674	CH_4	0,23850	0,00807
	H_2	0,91736	0,03031	C_2H_4	0,23967	0,01024
3	C_3H_8	0,07960	0,00542	C_3H_8	0,00239	0,00055
	C_3H_6	0,23881	0,00676	CH_4	0,23853	0,00807
	H_2	0,96606	0,03051	C_2H_4	0,23963	0,01024
4	C_3H_8	0,07630	0,00536	C_3H_8	0,00240	0,00056
	C_3H_6	0,24210	0,00677	CH_4	0,23856	0,00807
	H_2	1,00780	0,03067	C_2H_4	0,23959	0,01024
6	C_3H_8	0,07209	0,00527	C_3H_8	0,00241	0,00056
	C_3H_6	0,24632	0,00678	CH_4	0,23859	0,00807
	H_2	1,06668	0,03088	C_2H_4	0,23955	0,01024

Таблица 51

Значения D_m и D_{ef} для веществ-участников реакций дегидрирования пропана и крекинга пропана для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI

Время, ч	Реакция дегидрирования пропана			Реакция крекинга пропана		
	Вещество	D_m , см ² /с	D_{ef} , см ² /с	Вещество	D_m , см ² /с	D_{ef} , см ² /с
0,75	C_3H_8	0,10142	0,00576	C_3H_8	0,00382	0,00085
	C_3H_6	0,21699	0,00668	CH_4	0,23701	0,00806
	H_2	0,75824	0,02949	C_2H_4	0,23972	0,01024
2	C_3H_8	0,10184	0,00576	C_3H_8	0,00324	0,00073
	C_3H_6	0,21657	0,00668	CH_4	0,23758	0,00807
	H_2	0,75510	0,02947	C_2H_4	0,23972	0,01024
3	C_3H_8	0,10159	0,00576	C_3H_8	0,00314	0,00071
	C_3H_6	0,21682	0,00668	CH_4	0,23769	0,00807
	H_2	0,75695	0,02948	C_2H_4	0,23973	0,01024
4	C_3H_8	0,10147	0,00576	C_3H_8	0,00303	0,00069
	C_3H_6	0,21694	0,00668	CH_4	0,23779	0,00807
	H_2	0,75784	0,02949	C_2H_4	0,23973	0,01024
6	C_3H_8	0,10107	0,00575	C_3H_8	0,00284	0,00065
	C_3H_6	0,21734	0,00668	CH_4	0,23798	0,00807
	H_2	0,76085	0,02951	C_2H_4	0,23973	0,01024
7	C_3H_8	0,10079	0,00575	C_3H_8	0,00283	0,00065
	C_3H_6	0,21762	0,00669	CH_4	0,23799	0,00807
	H_2	0,76294	0,02952	C_2H_4	0,23973	0,01024

Таблица 52

Значения D_m и D_{ef} для веществ-участников реакций дегидрирования пропана и крекинга пропана для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 1%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI

Время, ч	Реакция дегидрирования пропана			Реакция крекинга пропана		
	Вещество	D_m , см ² /с	D_{ef} , см ² /с	Вещество	D_m , см ² /с	D_{ef} , см ² /с
0,33	C_3H_8	0,10295	0,00578	C_3H_8	0,00425	0,00093
	C_3H_6	0,21546	0,00668	CH_4	0,23652	0,00806
	H_2	0,74697	0,02942	C_2H_4	0,23978	0,01024
1,17	C_3H_8	0,10379	0,00579	C_3H_8	0,00343	0,00077
	C_3H_6	0,21462	0,00667	CH_4	0,23728	0,00807
	H_2	0,74090	0,02938	C_2H_4	0,23983	0,01024
2	C_3H_8	0,10348	0,00578	C_3H_8	0,00323	0,00073
	C_3H_6	0,21492	0,00667	CH_4	0,23748	0,00807
	H_2	0,74309	0,02940	C_2H_4	0,23983	0,01024
3	C_3H_8	0,10276	0,00577	C_3H_8	0,00303	0,00069
	C_3H_6	0,21565	0,00668	CH_4	0,23768	0,00807
	H_2	0,74834	0,02943	C_2H_4	0,23983	0,01024
4	C_3H_8	0,10202	0,00576	C_3H_8	0,00292	0,00067
	C_3H_6	0,21639	0,00668	CH_4	0,23779	0,00807
	H_2	0,75375	0,02946	C_2H_4	0,23984	0,01024
6	C_3H_8	0,10058	0,00575	C_3H_8	0,00286	0,00065
	C_3H_6	0,21783	0,00669	CH_4	0,23790	0,00807
	H_2	0,76458	0,02953	C_2H_4	0,23979	0,01024
8	C_3H_8	0,09909	0,00573	C_3H_8	0,00284	0,00065
	C_3H_6	0,21932	0,00669	CH_4	0,23792	0,00807
	H_2	0,77607	0,02960	C_2H_4	0,23979	0,01024

Таблица 53

Значения D_m и D_{ef} для веществ-участников реакций гидрогенолиза пропана и гидрирования этилена для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 0,5%Pt/MFI

Время, ч	Реакция гидрогенолиза пропана			Реакция гидрирования этилена		
	Вещество	D_m , см ² /с	D_{ef} , см ² /с	Вещество	D_m , см ² /с	D_{ef} , см ² /с
0,25	C_3H_8	0,02661	0,00351	C_2H_4	0,03098	0,00423
	C_2H_6	0,18519	0,00755	C_2H_6	0,45294	0,00835
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,16188	0,00946			
1	C_3H_8	0,04001	0,00427	C_2H_4	0,02422	0,00367
	C_2H_6	0,18484	0,00755	C_2H_6	0,45970	0,00836
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,14882	0,00927			

Таблица 54

Значения D_m и D_{ef} для веществ-участников реакций гидрогенолиза пропана и гидрирования этилена для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Cu-0,5%Pt/MFI

Время, ч	Реакция гидрогенолиза пропана			Реакция гидрирования этилена		
	Вещество	$D_m, \text{см}^2/\text{с}$	$D_{ef}, \text{см}^2/\text{с}$	Вещество	$D_m, \text{см}^2/\text{с}$	$D_{ef}, \text{см}^2/\text{с}$
0,25	C_3H_8	0,00618	0,00128	C_2H_4	0,36936	0,00848
	C_2H_6	0,18410	0,00754	C_2H_6	0,11456	0,00686
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18339	0,00973			
1	C_3H_8	0,00193	0,00045	C_2H_4	0,22155	0,00799
	C_2H_6	0,18623	0,00755	C_2H_6	0,26236	0,00793
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18552	0,00975			
2	C_3H_8	0,00125	0,00030	C_2H_4	0,11483	0,00704
	C_2H_6	0,18659	0,00756	C_2H_6	0,36909	0,00821
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18583	0,00976			
3	C_3H_8	0,00111	0,00027	C_2H_4	0,08576	0,00650
	C_2H_6	0,18666	0,00756	C_2H_6	0,39816	0,00827
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18590	0,00976			

Таблица 55

Значения D_m и D_{ef} для веществ-участников реакций гидрогенолиза пропана и гидрирования этилена для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Zn-0,5%Pt/MFI

Время, ч	Реакция гидрогенолиза пропана			Реакция гидрирования этилена		
	Вещество	D_m , см ² /с	D_{ef} , см ² /с	Вещество	D_m , см ² /с	D_{ef} , см ² /с
0,25	C_3H_8	0,00281	0,00064	C_2H_4	0,35366	0,00844
	C_2H_6	0,18561	0,00755	C_2H_6	0,13026	0,00706
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18525	0,00975			
1	C_3H_8	0,00253	0,00058	C_2H_4	0,33164	0,00839
	C_2H_6	0,18579	0,00755	C_2H_6	0,15228	0,00729
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18536	0,00975			
2	C_3H_8	0,00233	0,00054	C_2H_4	0,32380	0,00837
	C_2H_6	0,18588	0,00755	C_2H_6	0,16012	0,00736
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18546	0,00975			
3	C_3H_8	0,00225	0,00052	C_2H_4	0,31077	0,00833
	C_2H_6	0,18593	0,00755	C_2H_6	0,17314	0,00746
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18548	0,00975			
4	C_3H_8	0,00219	0,00051	C_2H_4	0,29780	0,00829
	C_2H_6	0,18598	0,00755	C_2H_6	0,18612	0,00755
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18550	0,00975			
6	C_3H_8	0,00208	0,00049	C_2H_4	0,27964	0,00823
	C_2H_6	0,18606	0,00755	C_2H_6	0,204280	0,00766
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18552	0,00975			

Таблица 56

Значения D_m и D_{ef} для веществ-участников реакций гидрогенолиза пропана и гидрирования этилена для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI

Время, ч	Реакция гидрогенолиза пропана			Реакция гидрирования этилена		
	Вещество	D_m , см ² /с	D_{ef} , см ² /с	Вещество	D_m , см ² /с	D_{ef} , см ² /с
0,75	C_3H_8	0,00480	0,00103	C_2H_4	0,40846	0,00855
	C_2H_6	0,18455	0,00754	C_2H_6	0,07546	0,00610
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18432	0,00974			
2	C_3H_8	0,00393	0,00087	C_2H_4	0,39408	0,00853
	C_2H_6	0,18498	0,00755	C_2H_6	0,08984	0,00643
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18476	0,00974			
3	C_3H_8	0,00370	0,00082	C_2H_4	0,38739	0,00851
	C_2H_6	0,18514	0,00755	C_2H_6	0,09653	0,00656
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18484	0,00974			
4	C_3H_8	0,00354	0,00079	C_2H_4	0,38366	0,00851
	C_2H_6	0,18522	0,00755	C_2H_6	0,10026	0,00663
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18491	0,00975			
6	C_3H_8	0,00327	0,00074	C_2H_4	0,37748	0,00850
	C_2H_6	0,18534	0,00755	C_2H_6	0,10643	0,00674
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18506	0,00975			
7	C_3H_8	0,00322	0,00073	C_2H_4	0,37525	0,00849
	C_2H_6	0,18538	0,00755	C_2H_6	0,10866	0,00677
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18507	0,00975			

Таблица 57

Значения D_m и D_{ef} для веществ-участников реакций гидрогенолиза пропана и гидрирования этилена для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 1%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI

Время, ч	Реакция гидрогенолиза пропана			Реакция гидрирования этилена		
	Вещество	D_m , см ² /с	D_{ef} , см ² /с	Вещество	D_m , см ² /с	D_{ef} , см ² /с
0,33	C_3H_8	0,00564	0,00119	C_2H_4	0,42533	0,00858
	C_2H_6	0,18407	0,00754	C_2H_6	0,05859	0,00558
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18395	0,00973			
1,17	C_3H_8	0,00444	0,00097	C_2H_4	0,41763	0,00857
	C_2H_6	0,18469	0,00754	C_2H_6	0,06629	0,00584
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18453	0,00974			
2	C_3H_8	0,00405	0,00089	C_2H_4	0,41060	0,00856
	C_2H_6	0,18493	0,00755	C_2H_6	0,07332	0,00604
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18468	0,00974			
3	C_3H_8	0,00378	0,00084	C_2H_4	0,40649	0,00855
	C_2H_6	0,18506	0,00755	C_2H_6	0,07743	0,00615
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18484	0,00974			
4	C_3H_8	0,00361	0,00081	C_2H_4	0,40349	0,00854
	C_2H_6	0,18514	0,00755	C_2H_6	0,08043	0,00623
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18491	0,00975			
6	C_3H_8	0,00344	0,00077	C_2H_4	0,39177	0,00852
	C_2H_6	0,18523	0,00755	C_2H_6	0,09214	0,00648
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18500	0,00975			
8	C_3H_8	0,00334	0,00075	C_2H_4	0,38799	0,00851
	C_2H_6	0,18532	0,00755	C_2H_6	0,09593	0,00655
	H_2	0,18683	0,01998	H_2	0,48392	0,02710
	CH_4	0,18501	0,00975			

4.6. Моделирование процесса дегидрирования пропана в каталитическом реакторе

4.6.1. Построение уравнений реакторных инвариантов

Для реакции дегидрирования пропана имеем [63]:

$$r = -\frac{dp_{C_3H_8}}{dt} = \frac{dp_{C_3H_6}}{dt} = \frac{dp_{H_2}}{dt} \quad (259)$$

Выбрав в качестве ключевого вещества C_3H_8 , получим следующие уравнения химических инвариантов:

$$p_{H_2} = p_{H_2}^{\circ} + (p_{C_3H_8} - p_{C_3H_8}^{\circ}) \quad (260)$$

$$p_{C_3H_6} = p_{C_3H_6}^{\circ} - (p_{C_3H_8} - p_{C_3H_8}^{\circ}) \quad (261)$$

4.6.2. Результаты моделирования процесса дегидрирования пропана в каталитическом реакторе

При помощи пакета Maple была разработана программа моделирования процесса неокислительного дегидрирования пропана в каталитическом реакторе для установления области высокоселективного проведения процесса. Для тестирования разработанной программы моделирования процесса дегидрирования пропана в каталитическом реакторе использовали условия проведения реакции: $T=600^{\circ}C$, $P=1$ бар, молярное соотношение $C_3H_8:H_2=0,2$, скорость подачи реагентов 850 моль/с. Насыпная плотность катализатора Pt-Sn-K/Al₂O₃ 1000 кг/м³. Длина каталитического слоя 5 м, диаметр реактора 0,3 м.

Для тестирования программы рассмотрена кинетическая модель [59]:

$$r = \frac{k_1 \cdot \left(p_{C_3H_8} - \frac{p_{C_3H_6} \cdot p_{H_2}}{K_P} \right)}{1 + \frac{p_{C_3H_6}}{K}} \quad (262)$$

со следующими параметрами:

$$k_{01} = 0,5242 \text{ с}^{-1}; E_{a1} = 34,57 \text{ кДж/моль}; \Delta_r H = -85,817 \text{ кДж/моль}; K_0 = 3,46 \text{ бар}^{-1}.$$

На рисунках 17-20 представлены профили мольных потоков и мольных долей реагирующих веществ реакции дегидрирования пропана, температуры реакционной смеси и конверсии пропана по длине реактора.

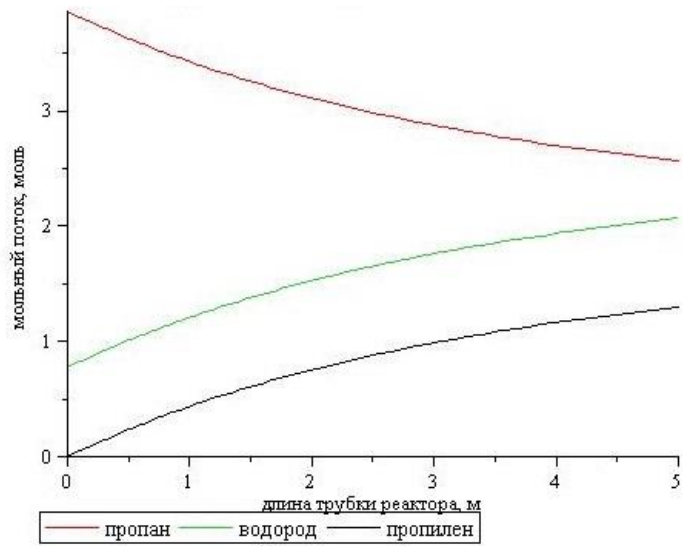


Рисунок 17. Профили мольных потоков реагирующих веществ по длине реактора.

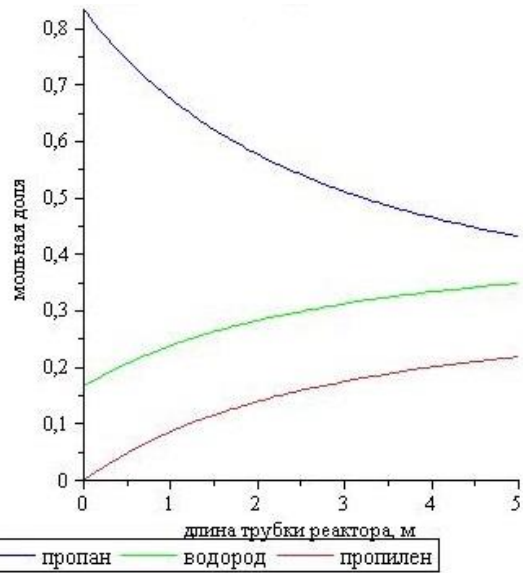


Рисунок 18. Профили мольных долей реагирующих веществ по длине реактора.

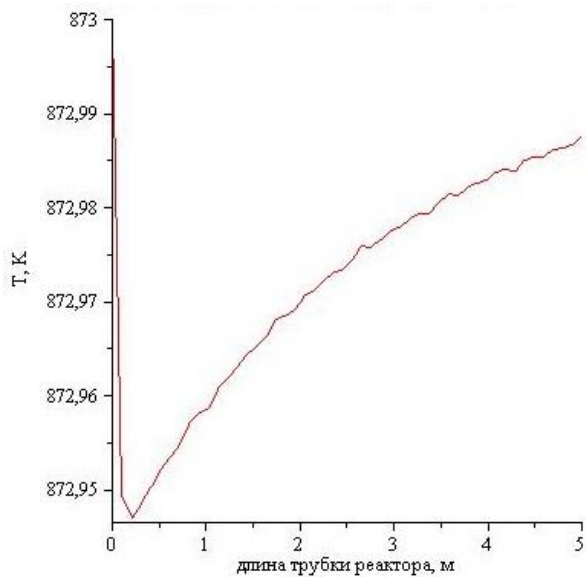


Рисунок 19. Профиль температуры реакционной смеси по длине реактора.

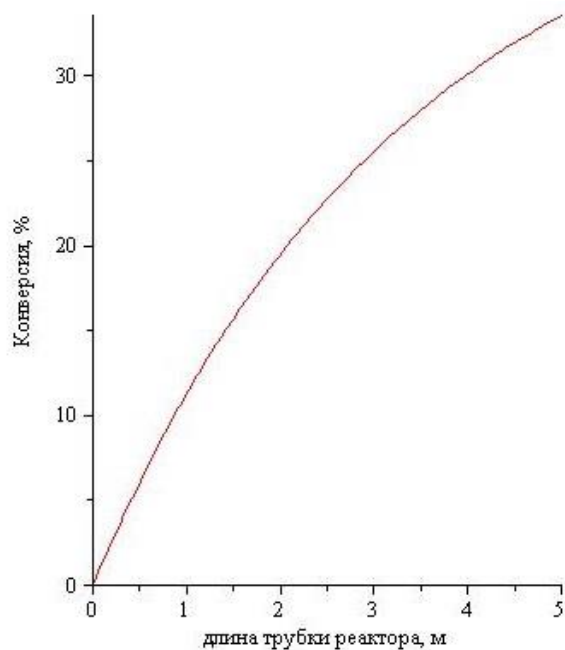


Рисунок 20. Профиль конверсии пропана по длине реактора.

Из приведенных графиков видно, что для катализатора, представленного в работе [59] конверсия пропана превышает 30% при заданных условиях.

После тестирования программы и проверки достоверности результатов моделирования с использованием тестовой кинетической модели проводилось моделирование процесса в каталитическом реакторе на основе разработанной кинетической модели №2 для катализатора Cu-Zn-Pt/ZSM-5

Моделирование процесса неокислительного дегидрирования пропана в каталитическом реакторе позволило установить области высокоселективного проведения процесса (табл.58).

Оптимальные условия проведения процесса неокислительного дегидрирования пропана в пропилен (нанокатализатор 0,5%Pt-1%Cu-1%Zn/MFI): $T=550^{\circ}\text{C}$, $P=1$ атм., $WHSV=3$ ч⁻¹. Оптимальный радиус гранулы катализатора составляет 3 мм.

Таблица 58

Результаты моделирования процесса дегидрирования пропана в каталитическом реакторе (время в потоке 2 ч).

<i>T</i> , °C	H_2/C_3H_8 моль	<i>WHSV</i> , ч ⁻¹	Выход пропилена, экс. масс. %	Конверсия, %		Селективность, %
				Эксперимент	Расчет	
520	0,25	3	13,62	13,90		97,99
532	0,1	1,8	19,51	20,11	21,08	97,04
532	0,4	1,8	15,24	15,75	14,67	96,77
532	0,1	4,2	18,71	19,22	18,19	97,35
532	0,4	4,2	13,76	14,1	13,89	97,57
550	0	3	28,44	29,46	29,11	96,52
550	0,5	3	18,57	19,27	18,78	96,39
550	0,25	5	20,43	21,05	21,01	97,08
550	0,25	1	22,57	23,77	23,69	94,92
568	0,1	1,8	29,44	30,92	31,09	95,21
568	0,4	1,8	26,36	27,86	26,60	94,6
568	0,1	4,2	27,57	28,62	27,89	96,32
568	0,4	4,2	24	24,87	24,14	96,49
580	0,25	3	30,18	33,09	32,56	91,22

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы пять образцов нанокатализаторов на основе модифицированных цеолитов типа MFI (силикатный модуль $Si/Al=80$) с различным содержанием вводимых металлов (Pt – 0,5 масс.%, Cu – 0-2 масс.%, Zn – 0-1 масс.%). Для модифицирования цеолитов типа MFI использовался метод пропитки.
2. Полученные экспериментальные данные и последующий их анализ с применением регрессионных моделей подтвердили высокую эффективность разработанных нанокатализаторов. Установлено, что модифицированный нанокатализатор 0,5%Pt-1%Cu-1%Zn/MFI показал максимальную активность (конверсия пропана 31%) при селективности по пропилену 97% в выбранной области экспериментирования.
3. Проведены термодинамические расчеты, получена зависимость констант равновесия реакций, протекающих в реакционной системе, от температуры. Рассчитаны равновесные составы реакционной смеси.
4. На основании литературных источников выбраны четыре гипотезы о механизме протекания реакции неокислительного дегидрирования пропана и построены соответствующие им конкурирующие кинетические модели реакции.
5. Рассчитаны молекулярные коэффициенты диффузии реагентов, коэффициенты диффузии Кнудсена и на их основе определены эффективные коэффициенты диффузии реагентов.
6. Для установления оптимальных геометрических размеров гранул катализатора была рассмотрена квазигомогенная модель зерна катализатора дегидрирования пропана.
7. Моделирование процесса неокислительного дегидрирования пропана в каталитическом реакторе позволило установить области высокоселективного проведения процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Богданец Е.Н. Технологии получения пропилена: сегодня и завтра // Катализ в промышленности. – 2015. – №15. – С. 6-19.
2. Волкова А.В. Рынок базовых продуктов нефтехимии: олефины и ароматические углеводороды. – М.: Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики, 2019. – 70 с.
3. Pei-Pei L., Wan-Zhong L., Ke X., Luan L., Ya-Jun G. The promotion effects of Ni on the properties of Cr/Al catalysts for propane dehydrogenation reaction // Applied Catalysis A: General. – 2016. – V. 522. – P. 172-179.
4. Tae H.K., Min Y.G., Ji H.S., Won C.C., In K.S. Deactivation behavior of $\text{CrO}_y/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts in the dehydrogenation of propane to propylene by lattice oxygen // Catalysis Communications. – 2017. – V. 97. – P. 37-41.
5. Патент РФ 2005/2256499 C1 Катализатор, способ его приготовления, процесс дегидрирования углеводородов с использованием этого катализатора.
6. Jiacheng L., Jianmei L., Zhen Z., Xiaoqiang F., Qinglong L. Size effect of TS-1 supports on the catalytic performance of PtSn/TS-1 catalysts for propane dehydrogenation // Journal of Catalysis. – 2017. – V. 352. – P. 361-370.
7. Kuznetsova N.I., Popova G.Y., Kuznetsova L.I., Zaikovskii V.I., Han S. Improving the performance of Pt- $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ catalysts in the selective dehydrogenation of propane with O_2 and H_2 // Catalysis Today. – 2015. – V. 245. – P. 179-185.
8. Jie L., Changcheng L., Aizeng M., Junfeng R., Ling Q. Effects of Al_2O_3 phase and Cl component on dehydrogenation of propane // Applied Surface Science. – 2016. – V. 368. – P. 233-240.
9. Kaylor N., Davis R.J. Propane dehydrogenation over supported Pt-Sn nanoparticles // Journal of Catalysis. – 2018. – V. 367. – P. 181-193.
10. Ascoop I., Galvita V.V., Alexopoulos K., Reyniers M.F., Marin G.B. The role of CO_2 in the dehydrogenation of propane over $\text{WO}_x\text{-VO}_x/\text{SiO}_2$ // Journal of Catalysis. – 2016. – V. 335. – P. 1-10.

11. Jinshu T., Jinhan L., Mingliang X., Shaolong W., Yong W. Hexagonal boron nitride catalyst in a fixed-bed reactor for exothermic propane oxidation dehydrogenation // *Chemical Engineering Science*. – 2018. – V. 186. –P. 142-151.
12. Kharlamova T., Sushchenko E., Izaak T., Vodyankina O. Phase composition, structural peculiarities and catalytic properties of supported MgO-V₂O₅/Al₂O₃ catalysts for oxidative dehydrogenation of propane: Insight into formation of surface Mg-V-O phase // *Catalysis Today*. – 2016. – V. 278, №1. – P. 174-184.
13. Hualan Z., Jingjing G., Bolian X., Shengcai D., Yining F. PtSnNa/SUZ-4: An efficient catalyst for propane dehydrogenation // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2017. – V. 38, №3. – P. 529-536.
14. Mitran G., Ahmed R., Iro E., Hajimirzaee S., Marcu I.C. Propane oxidative dehydrogenation over VO_x/SBA-15 catalysts // *Catalysis Today*. – 2018. – V. 306. – P. 260-267.
15. Haoren W., Hui W., Xiuyi L., Chunyi L. Nature of active tin species and promoting effect of nickle in silica supported tin oxide for dehydrogenation of propane // *Applied Surface Science*. – 2017. – V. 407. – P. 456-462.
16. Węgrzyniak A., Jarczewski S., Wach A., Hędrzak E., Michorczyk P. Catalytic behaviour of chromium oxide supported on CMK-3 carbon replica in the dehydrogenation propane to propene // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – V. 508. – P. 1-9.
17. Shenghong Z., Haichao L. Oxidative dehydrogenation of propane over Mg-V-O oxides supported on MgO-coated silica: Structural evolution and catalytic consequence // *Applied Catalysis A: General*. – 2019. – V. 573. – P. 41-48.
18. Jie L., Jiaquan L., Junfeng R., Changcheng L., Huidong Z. Defect-driven unique stability of Pt/carbon nanotubes for propane dehydrogenation // *Applied Surface Science*. – 2019. – V. 464. – P.146-152.
19. Yanan S., Yimin W., Lei T., Honghong S., Chunyi L. Effect of pre-reduction on the performance of Fe₂O₃/Al₂O₃ catalysts in dehydrogenation of propane // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. –2015. – V. 397. – P. 120-126.

20. Yi-min W., Shuo L., Chun-Yi L. Influence of Li loading on the catalytic performance of Li/MgO in the oxidative dehydrogenation of propane to olefins // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2016. – V. 44, №11. – P. 1334-1340.
21. Rui Y., Xuanyu Z., Liangfeng L., Yang P., Weixin H. NbO_x/CeO₂-rods catalysts for oxidative dehydrogenation of propane: Nb-CeO₂ interaction and reaction mechanism // *Journal of Catalysis*. – 2017. – V. 348. – P. 189-199.
22. Xiuyi L., Pengzhao W., Haoren W., Chunyi L. Effects of the state of Co species in Co/Al₂O₃ catalysts on the catalytic performance of propane dehydrogenation // *Applied Surface Science*. – 2018. – V. 441. – P. 688-693.
23. Testova N.V., Shalygin A.S., Kaichev V.V., Glazneva T.S., Parmon V.N. Oxidative dehydrogenation of propane by molecular chlorine // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – V. 505. – P. 441-446.
24. Ki H.K., Tae H.K., Won C.C., Yong-Ki P., In K.S. Dehydrogenation of propane to propylene over CrO_y-CeO₂-K₂O/γ-Al₂O₃ catalysts: Effect of cerium content // *Catalysis Communications*. – 2015. – V. 72. – P. 68-72.
25. Atanga M.A., Rezaei F., Jawad A., Fitch M., Rownaghi A.A. Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – V. 220. – P. 429-445.
26. Seung-Won C., Wun-Gwi K., Jung-Seob S., Moore J.S., Jones C.W. Propane dehydrogenation catalyzed by gallosilicate MFI zeolites with perturbed acidity // *Journal of Catalysis*. – 2017. – V. 345. – P. 113-123.
27. Bing L., Zhenxin X., Wei C., Shizhong L., Fangli J. Ordered mesoporous Sn-SBA-15 as support for Pt catalyst with enhanced performance in propane dehydrogenation // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2017. – V. 38, №4. – P. 726-735.
28. Zai-Fang H., Xu-Liang X., Jian-Min W., Wan-Zhong L., Ya-Jun G. Preparation and catalytic properties of mesoporous nV-MCM-41 for propane oxidative dehydrogenation in the presence of CO₂ // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2018. – V. 39, №6. – P. 1099-1109.

29. Oliveira J., Volanti D.P., Bueno J., Ferreira A.P. Effect of CO₂ in the oxidative dehydrogenation reaction of propane over Cr/ZrO₂ catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – V. 558. – P. 55-66.
30. Yu-Ling S., Ting W., Zhi-Jun S., Yi-An Z., Xing-Gui Z. Hierarchical MgAl₂O₄ supported Pt-Sn as a highly thermostable catalyst for propane dehydrogenation // *Catalysis Communications*. – 2016. – V. 84. – P. 85-88.
31. Liu-Liu L., Ke X., Wan-Zhong L., Li-Ling S., Ya-Jun G. The comparison and optimization of zirconia, alumina, and zirconia-alumina supported PtSnIn trimetallic catalysts for propane dehydrogenation reaction // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2017. – V. 51. – P. 271-280.
32. Li-Ling S., Ke X., Wan-Zhong L., Lian-Feng C., Ya-Jun G. The effects of calcination temperature of support on PtIn/Mg(Al)O catalysts for propane dehydrogenation reaction // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. 324. – P. 336-346.
33. Tan S., Gil L.B., Subramanian N., Sholl D.S., Pendergast J.G. Catalytic propane dehydrogenation over In₂O₃-Ga₂O₃ mixed oxides // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – V. 498. – P. 167-175.
34. Liu-Liu L., Wan-Zhong L., Xi Y., Ke X., Ya-Jun G. Yttrium-modified alumina as support for trimetallic PtSnIn catalysts with improved catalytic performance in propane dehydrogenation // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – V. 146. – P. 48-55.
35. Farin B., Devillers M., Gaigneaux E.M. Nanostructured hybrid materials as precursors of mesoporous NiMo-based catalysts for the propane oxidative dehydrogenation // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2017. – V. 242. – P. 200-207.
36. Alvarez M.G., Urda A., Rives V., Carrazan S., Marcu I.C. Propane oxidative dehydrogenation over V-containing mixed oxides derived from decavanadate-exchanged ZnAl-layered double hydroxides prepared by a sol-gel method // *Comptes Rendus Chimie*. – 2018. – V. 21, №3-4. – P. 210-220.

37. Ping H., Wan-Zhong L., Xi Y., Xing-Fan C., Ya-Jun G. Vanadium-doped porous silica materials with high catalytic activity and stability for propane dehydrogenation reaction // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – V. 553. – P. 65-73.
38. Zhong-Pan H., Chong C., Jin-Tao R., Zhong-Yong Y. Direct dehydrogenation of propane to propylene on surface-oxidized multiwall carbon nanotubes // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – V. 559. – P. 85-93.
39. Zhong-Pan H., Hui Z., Chong C., Zhong-Yong Y. Castanea mollissima shell-derived porous carbons as metal-free catalysts for highly efficient dehydrogenation of propane to propylene // *Catalysis Today*. – 2018. – V. 316. – P. 214-222.
40. Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Вахмистров В.Е., Домбровский А.А. Кинетическая модель реакции неокислительного дегидрирования пропана на цеолитах типа ZSM-5 // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2018. – Т. 32, №1. – С. 18-19.
41. Пономарев А.Б., Писаренко Е.В., Шостаковский М.В., Караулов Р.А. Исследование процесса дегидрирования пропана на модифицированных Pt-содержащих цеолитах типа MFI // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2018. – Т. 32, №1. – С. 7-8.
42. Haibo Z., Anjum D.H., Qingxiao W., Abou-Hamad E., Jean-Marie B. Sn surface-enriched Pt-Sn bimetallic nanoparticles as a selective and stable catalyst for propane dehydrogenation // *Journal of Catalysis*. – 2014. – V. 320. – P. 52-62.
43. Liu-Liu L., Wan-Zhong L., Xue L., Chang-Long H., Ya-Jun G. Improved catalytic stability of PtSnIn/xCa-Al catalysts for propane dehydrogenation to propylene // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – V. 257. – P. 209-217.
44. Shijian Z., Yuming Z., Junjun S., Yiwei Z. et al. Synthesis of Ce-doped mesoporous γ -alumina with enhanced catalytic performance for propane dehydrogenation // *Journal of Materials Science*. – 2015. – V. 50. – P. 3984-3993.
45. Razavian M., Fatemi S. Synthesis and application of ZSM-5/SAPO-34 and SAPO-34/ZSM-5 composite systems for propylene yield enhancement in propane

- dehydrogenation process // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – V. 201. – P. 176-189.
46. Razavian M., Fatemi S., Komasi M. Seed-assisted OSDA-free synthesis of ZSM-5 zeolite and its application in dehydrogenation of propane // *Materials Research Bulletin*. – 2015. – V. 65. – P. 253-259.
47. Komasi M., Fatemi S., Razavian M. Hierarchical SAPO-34 catalytic support for superior selectivity toward propylene in propane dehydrogenation process // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2015. – V. 32. – P. 1289-1296.
48. Xiaoqiang F., Jianmei L., Zhen Z., Yuechang W., Jian L. et al. Dehydrogenation of propane over PtSn/SBA-15 catalysts: effect of the amount of metal loading and state // *RSC Advances*. – 2015. – V. 493, №36. – P. 28305-28315.
49. Yiwei Z., Yuming Z., Shaobo Z., Shijian Z., Xiaoli S. et al. Catalytic structure and reaction performance of PtSnK/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation: influence of impregnation strategy // *Journal of Materials Science*. – 2015. – V. 50. – P. 6457-6468.
50. Lei S., Gao-Ming D., Wen-Cui L., Shu M., Qing-Nan W. et al. Al₂O₃ Nanosheets Rich in Pentacoordinate Al³⁺ Ions Stabilize Pt-Sn Clusters for Propane Dehydrogenation // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – V. 197, №54. – P. 13994-13998.
51. Zangeneh F.T., Taeb A., Gholivand K., Sahebdehfar S. The effect of mixed HCl-KCl competitive adsorbate on Pt adsorption and catalytic properties of Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts in propane dehydrogenation // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 357, №1. – P. 172-178.
52. Xiaoqiang F., Jianmei L., Zhen Z., Yuechang W., Jian L. et al. Dehydrogenation of propane over PtSnAl/SBA-15 catalysts: Al addition effect and coke formation analysis // *Catalysis Science & Technology*. – 2015. – V. 143, №1. – P. 339-350.
53. Mi-Hyun L., Bhari M.N., Prakash N., Ngoc T.T., Kwan Y.L. et al. Effect of potassium addition on bimetallic PtSn/ θ -Al₂O₃ catalyst for dehydrogenation of propane to propylene // *Research on Chemical Intermediates*. – 2016. – V. 42. – P.123-140.

54. Ga H.K., Kwang-Deog J., Won-Il K., Byung-Hwan U., Chae-Ho S. et al. Effect of oxychlorination treatment on the regeneration of Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst for propane dehydrogenation // *Research on Chemical Intermediates*. – 2016. – V. 42. – P. 351-365.
55. Yuling S., Zhijun S., Yian Z., De C., Xinggui Z. Effect of steam addition on the structure and activity of Pt-Sn catalysts in propane dehydrogenation // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – V. 278. – P. 240-248.
56. Sheintuch M., Liron O., Ricca A., Palma V. Propane dehydrogenation kinetics on supported Pt catalyst // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – V. 516. – P. 17-29.
57. Rui H., Xin L., Zhijun S., Guanghua Y., Xinggui Z. Process simulation and optimization of propane dehydrogenation combined with selective hydrogen combustion // *Chemical Engineering and Processing*. – 2019. – V. 143. – P. 107-159.
58. Lobera M.P., Téllez C., Herguido J., Menéndez M. Transient kinetic modelling of propane dehydrogenation over a Pt-Sn-K/Al₂O₃ catalyst // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – V. 349, №1-2. – P. 156-164.
59. Jowkary H., Farsi M., Rahimpour M.R. Supporting the propane dehydrogenation reactors by hydrogen permselective membrane modules to produce ultra-pure hydrogen and increasing propane conversion: Process modeling and optimization // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – V. 45, №12. – P. 7364-7373.
60. Рид Р. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. Пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
61. Qing L., Zhijun S., Xinggui Z., De C. Kinetics of propane dehydrogenation over Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – V. 398, №1–2. – P. 18-26.
62. Пантелеев А.В. Методы оптимизации в примерах и задачах: Учеб. пособие / А.В. Пантелеев, Т.А. Летова. – 2-е изд., исправл. – М.: Высш. шк., 2005. – 544 с.

63. Писаренко Е.В. Гетерогенный катализ и каталитические процессы. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. – 104 с.
64. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии: Учеб. Пособие для химико-технологических вузов. – М.: Высш. школа, 1978. – 319 с.
65. Писаренко Е.В. Кинетика и макрокинетика химических процессов. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. – 132 с.
66. Ricca A., Montella F., Iaquaniello G., Palo E., Palma V. Membrane assisted propane dehydrogenation: Experimental investigation and mathematical modelling of catalytic reactions // *Catalysis Today*. – 2019. – V. 331. – P. 43-52.
67. Sai C., Xin C., Guodong S., Tingting Z. et al. Propane dehydrogenation: catalyst development, new chemistry, and emerging technologies // *Chemical Society Reviews*. – 2021. – V. 50. – P. 3315-3354.
68. Sahebdehfar S., Ravanchi M.T., Zangeneh F.T., Mehrazma S., Rajabi S. Kinetic study of propane dehydrogenation and side reactions over Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst // *Chemical engineering research and design*. – 2012. – V. 90. – P. 1090-1097.
69. Глушко В.П. Термические свойства индивидуальных веществ: Справочное пособие / В.П. Глушко, Л.В. Гурвич. – 3-е изд., перераб. и расш. – М.: Наука, 1978. – Т. 1-2. – 329 с.
70. Скудин В.В., Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г., Стрельцов С.Г. Кинетика дегидрирования пропана в пропилен на молибден-керамическом мембранном катализаторе // *Технологии нефти и газа*. – 2009. – Т. 60, № 1. – С. 23-28.
71. Караулов Р.А. Планирование эксперимента при изучении кинетики реакции дегидрирования пропана в пропилен на нанокатализаторах на основе модифицированных цеолитов // выпускная квалификационная работа. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Текст доклада

2 слайд

К основным способам производства пропилена относятся пиролиз бензина и каталитический крекинг нефти. В связи с ростом спроса на пропилен традиционные технологии его производства больше не могут удовлетворять растущие потребности промышленности. Поэтому разработка альтернативных технологий получения пропилена имеет важное практическое значение. В последние годы активно развивается каталитическое дегидрирование пропана. На слайде представлены известные промышленные технологии дегидрирования легких алканов и используемые промышленные катализаторы.

3 слайд

В качестве эффективных катализаторов рассматриваются цеолиты, содержащие платину, олово, хром и ряд других металлов. Также приобретают все большее значение углеродные материалы, которые не содержат металлов или их оксидов.

4 слайд

Целью данной работы являлись анализ и моделирование процесса получения пропилена на высокоэффективных нанокатализаторах на основе модифицированных цеолитов типа MFI для установления оптимальных условий проведения реакции дегидрирования пропана и оптимальных размеров гранул катализатора.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи: провести термодинамические расчеты; на основе полученных экспериментальных данных построить регрессионные и кинетические модели реакции дегидрирования пропана; выбрать кинетическую модель, адекватно отражающую экспериментальные данные; исследовать процесс в зерне катализатора для определения оптимальных размеров гранул катализатора, определить область высокоселективного проведения процесса на разработанных нанокатализаторах.

5 слайд

В ходе работы методом влажной пропитки были синтезированы 5 образцов нанокатализаторов на основе модифицированных цеолитов типа MFI с различным содержанием вводимых металлов (Pt, Zn, Cu). Методика приготовления катализаторов представлена на слайде.

6 слайд

Каталитический эксперимент проводили в трубчатом реакторе 9, при проведении эксперимента варьировали температурой, мольным отношением пропан/водород и расходом сырья. Реактор прогревали азотом 1, катализатор восстанавливали водородом 3, скорость подачи реагентов задавали в формирователе газовых потоков 4. Подключали генератор водорода 7, компрессор 6, хроматограф 5 и линию обогрева 11 с температурой 140°C. Методом газовой хроматографии определяли продуктовый состав на выходе из реактора.

7 слайд

На слайде представлены результаты газохроматографического анализа (для катализатора №5 при $T=550^{\circ}\text{C}$, $P=1$ атм., скорости подачи пропана 38 мл/мин). Выход пропилена составил 30%, селективность по пропилену 97%, при конверсии пропана 31%.

8-9 слайд

Катализатор на основе Pt не проявил активности в реакции дегидрирования пропана. Катализатор на основе Pt и Cu дезактивировался уже через 3 часа после начала реакции. Катализатор на основе Pt и Zn дал неплохие результаты как по конверсии пропана, так и по селективности по пропилену. Катализаторы на основе Pt, Zn, Cu показали максимальную активность: конверсия пропана составила 31%, а селективность по пропилену 96 и 97%.

Установлено, что выход пропилена существенно падает для первых трех модифицированных цеолитсодержащих катализаторов; а вот катализаторы 4 и 5 дают достаточно высокий выход целевого продукта на протяжении длительного времени (до 8 часов).

10-11 слайд

Проведен регрессионный анализ для установления зависимости активности и селективности работы катализаторов от условий проведения процесса. На слайде представлены уравнения регрессии для расчета конверсии пропана и селективности по пропилену для катализатора №4 и катализатора №5. Рассогласование между экспериментальными данными и значениями, найденными по регрессионной модели, не превышает 2,5%, т.е. предложенная модель отражает экспериментальные данные.

12 слайд

Проведен термодинамический катализ процесса дегидрирования пропана. Получены зависимости изменения энтальпии, энтропии, энергии Гиббса и констант равновесия для реакций, протекающих в реакторе, от температуры. Рассмотрены: целевая реакция дегидрирования пропана, побочные реакции крекинга и гидрогенолиза пропана, гидрирования этилена, коксообразования. Также проанализировано влияние пара на протекание реакции дегидрирования пропана. При добавлении пара протекают реакции парового риформинга пропана и пропилена, паровой конверсии монооксида углерода. На слайде приведены численные значения изменения энтальпии и констант равновесия реакций при различных температурах.

13 слайд

Рассчитаны равновесные составы для всех реакций. Расчеты проводились для температур 400-650 $^{\circ}\text{C}$, давлений от 0.01 до 5 атм., соотношений H_2/C_3H_8 от 0 до 1. Установлено, что изменение температуры, давления и соотношения H_2/C_3H_8 существенно влияет на выход пропилена и конверсию пропана.

14 слайд

Графики иллюстрируют, что повышение температуры и уменьшение доли водорода в исходной смеси способствуют увеличению выхода пропилена. Равновесные зависимости для конверсии пропана выглядят аналогично.

15 слайд

Рассмотрены различные механизмы реакции дегидрирования пропана. 1-й, 2-й и 4-й механизмы включают в себя 4 элементарные стадии, а 3-й механизм 3 элементарные стадии. Также механизмы отличаются медленной стадией протекания реакции: 1 – реакция на поверхности катализатора, 2 и 4 – адсорбция пропана, 3 – десорбция пропилена.

16 слайд

Для приведенных механизмов химической реакции дегидрирования пропана построены с использованием метода Боденштейна конкурирующие кинетические модели. Для дальнейших расчетов была выбрана модель №2, адекватно отражающая экспериментальные данные. На слайде подробно представлен ее вывод.

17 слайд

На слайде приведены конкурирующие кинетические модели для остальных механизмов, а также указаны параметры к модели №2, необходимые для дальнейших расчетов, их оценка проводилась по методу наименьших квадратов.

18 слайд

Определены бинарные коэффициенты диффузии реагентов и коэффициенты диффузии Кнудсена при давлении 1 атм. в интервале температур 520-580°C.

19 слайд

На их основе рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии реагентов. Данные значения необходимы для дальнейшего моделирования процесса в зерне катализатора и расчета факторов эффективности.

20 слайд

Для установления оптимальных геометрических размеров гранул катализатора была выбрана квазигомогенная модель зерна катализатора дегидрирования пропана. На слайде представлены модель, начальные и граничные условия Дирихле. Для решения квазигомогенной модели зерна катализатора использован метод прогонки. Установлено, что оптимальный радиус гранулы катализатора составляет 3 мм.

21 слайд

При помощи пакета Maple была разработана программа моделирования процесса неокислительного дегидрирования пропана в каталитическом реакторе для установления области высокоселективного проведения процесса. Математическая модель реактора представлена на слайде.

22 слайд

Установлено, что оптимальными условиями проведения процесса неокислительного дегидрирования пропана в пропилен (нанокатализатор 0,5%Pt-1%Cu-1%Zn-MFI) являются $T=550^{\circ}\text{C}$, $P=1$ атм., $WHSV=3$ ч⁻¹.

23 слайд

По представленной работе можно сделать выводы, приведенные на слайде:

Синтезированы пять образцов нанокатализаторов на основе модифицированных цеолитов типа MFI (силикатный модуль Si/Al=80) с различным содержанием вводимых металлов (Pt – 0,5 масс.%, Cu – 0-2 масс.%, Zn – 0-1 масс.%). Для модифицирования цеолитов типа MFI использовался метод пропитки.

Полученные экспериментальные данные и последующий их анализ с применением регрессионных моделей подтвердили высокую эффективность разработанных нанокатализаторов. Установлено, что модифицированный нанокатализатор 0,5%Pt-1%Cu-1%Zn/MFI показал максимальную активность (конверсия пропана 31%) при селективности по пропилену 97% в выбранной области экспериментирования.

Проведены термодинамические расчеты, получена зависимость констант равновесия реакций, протекающих в реакционной системе, от температуры. Рассчитаны равновесные составы реакционной смеси.

На основании литературных источников выбраны четыре гипотезы о механизме протекания реакции неокислительного дегидрирования пропана и построены соответствующие им конкурирующие кинетические модели реакции.

Рассчитаны молекулярные коэффициенты диффузии реагентов, коэффициенты диффузии Кнудсена и на их основе определены эффективные коэффициенты диффузии реагентов.

Для установления оптимальных геометрических размеров гранул катализатора была рассмотрена квазигомогенная модель зерна катализатора дегидрирования пропана.

Моделирование процесса неокислительного дегидрирования пропана в каталитическом реакторе позволило установить области высокоселективного проведения процесса.

Иллюстративный материал к докладу



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени
Д.И.Менделеева»
Факультет цифровых технологий и химического инжиниринга
Кафедра кибернетики химико-технологических процессов



Выпускная квалификационная работа на тему «Анализ и моделирование процесса получения пропилена на нанокатализаторах на основе модифицированных цеолитов типа MFI»

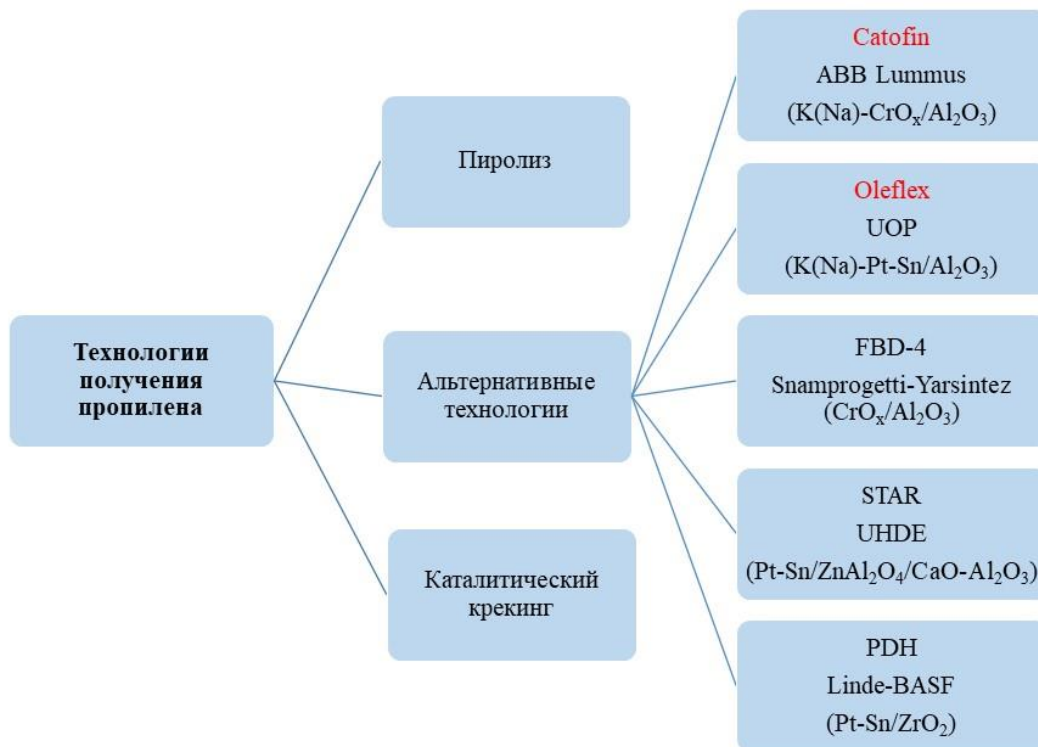
Обучающийся: Шевченко А.А.

Руководители работы:

д.т.н., профессор Писаренко Е.В., к.х.н, с.н.с. Пономарев А.Б.

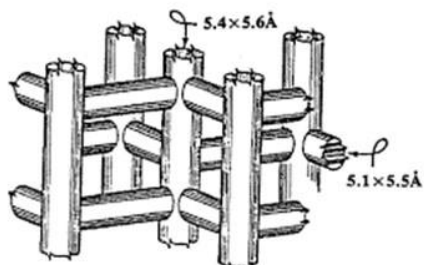
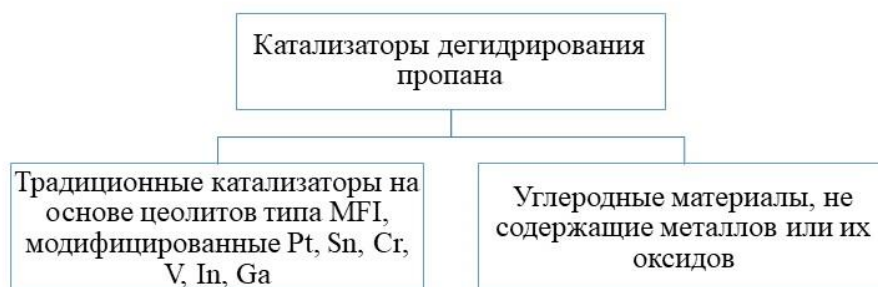
2021 год

Технологии получения пропилена

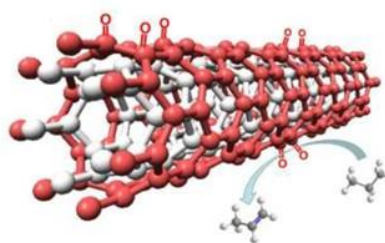


2

Катализаторы дегидрирования пропана



Цеолиты типа MFI (ZSM-5)



Углеродные нанотрубки

3

Цель и задачи ВКР

Цель:

- Анализ и моделирование процесса получения пропилена на высокоэффективных нанокатализаторах на основе модифицированных цеолитов типа MFI для установления оптимальных условий проведения реакции дегидрирования пропана, оптимальных размеров гранул катализатора.

Задачи:

- Провести термодинамические расчеты;
- На основе полученных экспериментальных данных построить регрессионные и кинетические модели реакции дегидрирования пропана;
- Выбрать кинетическую модель, адекватно отражающую экспериментальные данные;
- Исследовать процесс в зерне катализатора для определения оптимальных размеров гранул катализатора;
- Определить область высокоселективного проведения процесса на разработанных нанокатализаторах.

4

Методика приготовления модифицированных цеолитсодержащих катализаторов типа MFI

2%Cu-0,5%Pt/MFI

Реагент	Масса, г
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,3
HCl (1M)	0,29
P-p H_2PtCl_6	2,4
Дистиллированная вода	2,51
$\text{NH}_4\text{-ZSM-5 (Si/Al=80)}$	4

2%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI

Реагент	Масса, г
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,15
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,18
HCl (1M)	0,29
P-p H_2PtCl_6	2,4
Дистиллированная вода	2,51
$\text{NH}_4\text{-ZSM-5 (Si/Al=80)}$	4

2%Zn-0,5%Pt/MFI

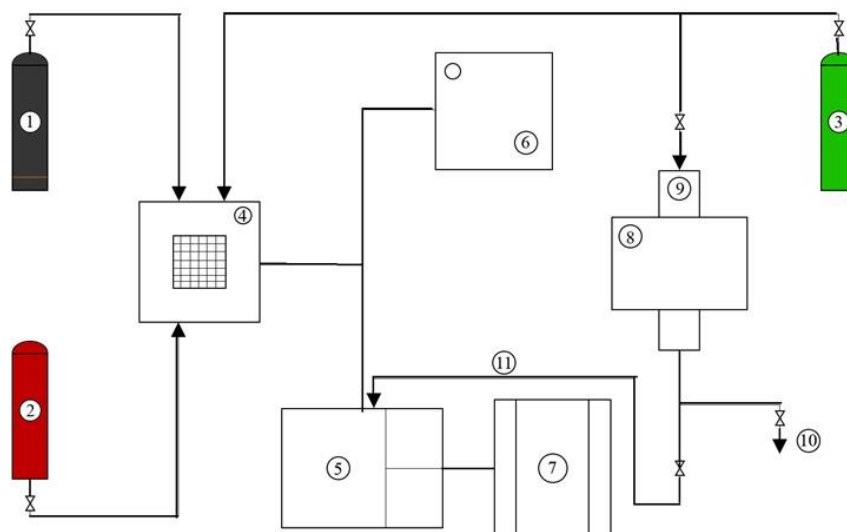
Реагент	Масса, г
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,37
HCl (1M)	0,29
P-p H_2PtCl_6	2,4
Дистиллированная вода	2,51
$\text{NH}_4\text{-ZSM-5 (Si/Al=80)}$	4

1%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI

Реагент	Масса, г
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,3
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,18
HCl (1M)	0,35
P-p H_2PtCl_6	2,4
Дистиллированная вода	2,45
$\text{NH}_4\text{-ZSM-5 (Si/Al=80)}$	4

5

Схема каталитической установки



1 – баллон с азотом; 2 – баллон с пропаном; 3 – баллон с водородом; 4 – формирователь газовых потоков; 5 – хроматограф; 6 – компрессор; 7 – генератор водорода; 8 – печь; 9 – реактор; 10 – выход газа; 11 – линия обогрева.

6

Результаты эксперимента

Основные показатели работы катализатора **1%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI** при $T=550^{\circ}\text{C}$, $P=1$ атм., скорости подачи пропана 38 мл/мин

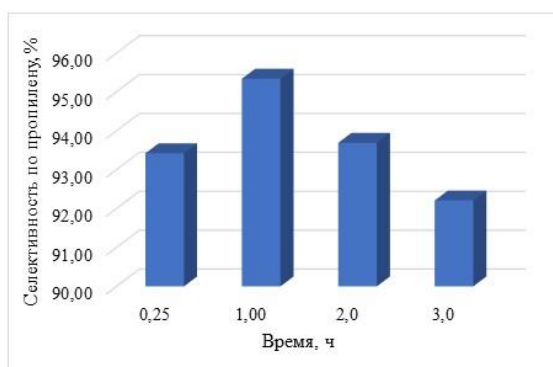
время, ч	Концентрация продуктов реакции, масс.%						
	Метан	Этан	Этилен	Пропилен	Пропан	C ₄	C ₅
0,33	0,39	0,70	0,09	30,74	67,40	0,06	0,02
1,17	0,31	0,54	0,08	31,16	67,50	0,04	0,02
2,0	0,29	0,48	0,08	31,12	67,71	0,03	0,02
3,0	0,27	0,45	0,08	30,93	68,00	0,03	0,01
4,0	0,26	0,43	0,08	30,72	68,26	0,03	0,01
6,0	0,25	0,41	0,09	30,30	68,75	0,03	0,01
8,0	0,25	0,39	0,09	29,86	69,24	0,03	0,01

время, ч	Концентрация продуктов реакции, масс.%					Конверсия пропана, %	Селективность по пропилену, %
	Бензол	C ₆	Толуол	Ксилол	Ароматика C ₉ +		
0,33	0,33	0,17	0,01	0,01	0,09	32,61	94,29
1,17	0,16	0,13	0,01	0,01	0,04	32,50	95,89
2,0	0,11	0,12	0,00	0,00	0,03	32,29	96,38
3,0	0,09	0,11	0,00	0,00	0,03	32,00	96,63
4,0	0,07	0,10	0,00	0,01	0,03	31,74	96,78
6,0	0,06	0,09	0,00	0,01	0,02	31,26	96,94
8,0	0,05	0,07	0,00	0,00	0,02	30,76	97,06

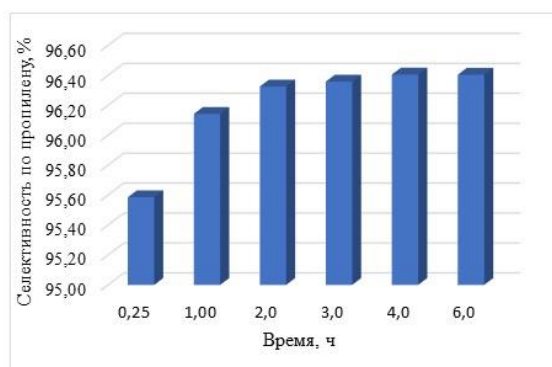
Экспериментальная часть работы проводилась в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН под руководством к.х.н., с.н.с. Пономарева А.Б.

7

Результаты эксперимента



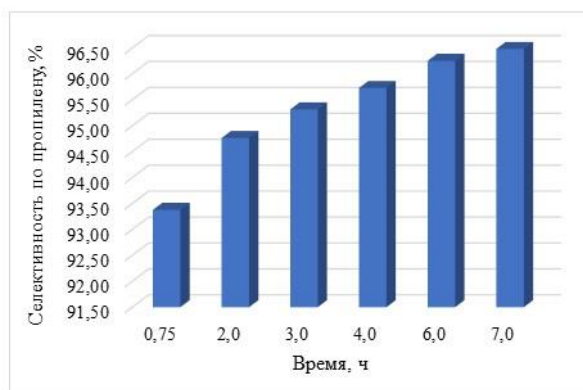
Зависимость селективности по пропилену от времени проведения реакции для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа **2%Cu-0,5%Pt/MFI**



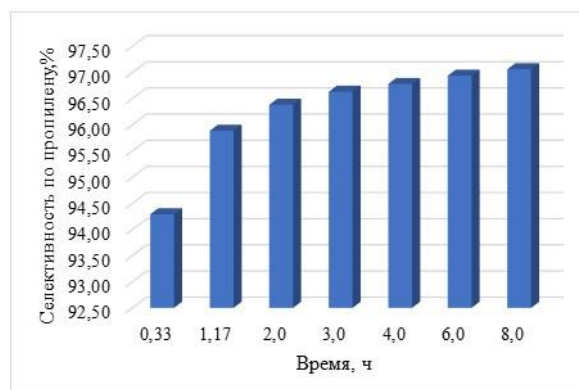
Зависимость селективности по пропилену от времени проведения реакции для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа **2%Zn-0,5%Pt/MFI**

8

Результаты эксперимента



Зависимость селективности по пропилену от времени проведения реакции для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа **2%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI**



Зависимость селективности по пропилену от времени проведения реакции для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа **1%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI**

9

Регрессионная модель для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 2%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI

$$Conv = 32,48 - 0,2x_1 + 0,01x_1^2$$

T, °C	Время, ч	Конверсия пропана (экс.), %	Расчет по регрессионному уравнению	Абсолютная ошибка	Относительная ошибка, %
550	0,75	32,33	32,34	0,01	0,03
	2,0	32,14	32,12	0,02	0,06
	3,0	31,94	31,97	0,03	0,09
	4,0	31,81	31,84	0,03	0,09
	6,0	31,56	31,64	0,08	0,25
	7,0	31,42	31,57	0,15	0,48

$$Selec = 92,26 + 1,72y_1 - 0,28y_1^2 + 0,02y_1^3$$

T, °C	Время, ч	Селективность по пропилену (экс.), %	Расчет по регрессионному уравнению	Абсолютная ошибка	Относительная ошибка, %
550	0,75	93,38	93,40	0,02	0,02
	2,0	94,76	94,74	0,02	0,02
	3,0	95,32	95,44	0,12	0,13
	4,0	95,73	95,94	0,21	0,22
	6,0	96,25	96,82	0,57	0,59
	7,0	96,48	97,44	0,96	0,99

10

Регрессионная модель для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 1%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI

$$Conv = 32,69 - 0,17x_1 - 0,02x_1^2 + 0,002x_1^3$$

T, °C	Время, ч	Конверсия пропана (экс.), %	Расчет по регрессионному уравнению	Абсолютная ошибка	Относительная ошибка, %
550	0,33	32,61	32,63	0,02	0,06
	1,17	32,50	32,47	0,03	0,09
	2,0	32,29	32,29	0,00	0,00
	3,0	32,00	32,05	0,05	0,16
	4,0	31,74	31,82	0,08	0,25
	6,0	31,26	31,38	0,12	0,38
	8,0	30,76	31,07	0,69	2,24

$$Selec = 93,87 + 1,89y_1 - 0,38y_1^2 + 0,02y_1^3$$

T, °C	Время, ч	Селективность по пропилену (экс.), %	Расчет по регрессионному уравнению	Абсолютная ошибка	Относительная ошибка, %
550	0,33	94,29	94,32	0,03	0,03
	1,17	95,89	95,40	0,49	0,51
	2,0	96,38	96,29	0,09	0,09
	3,0	96,63	96,66	0,03	0,03
	4,0	96,78	96,63	0,15	0,15
	6,0	96,94	95,85	1,09	1,12
	8,0	97,06	94,91	2,15	2,22

11

Зависимость изменения энтальпии и констант равновесия реакций, протекающих в реакторе, от температуры

Реакция	ΔH_T , кДж/моль			K_p , атм.		
	520°C	550°C	580°C	520°C	550°C	580°C
$C_3H_8=C_3H_6+H_2$	129,06	129,12	129,17	0,05	0,11	0,21
$C_3H_8=CH_4+C_2H_4$	79,95	79,70	79,44	52,14	81,06	122,00
$C_3H_8+H_2=C_2H_6+CH_4$	-66,95	-67,85	-68,77	$1,01 \cdot 10^4$	$6,99 \cdot 10^3$	$4,92 \cdot 10^3$
$C_2H_4+H_2=C_2H_6$	-139,44	-139,06	-138,60	266,00	123,20	60,37
$C_3H_8=3C+4H_2$	103,12	101,98	100,75	$4,30 \cdot 10^6$	$7,57 \cdot 10^6$	$1,27 \cdot 10^7$
$C_3H_8+3H_2O=3CO+7H_2$	552,87	555,65	558,41	$3,05 \cdot 10^4$	$6,52 \cdot 10^5$	$1,14 \cdot 10^7$
$C_3H_6+3H_2O=3CO+6H_2$	423,81	426,53	429,24	$5,70 \cdot 10^5$	$5,97 \cdot 10^6$	$5,38 \cdot 10^7$
$CO+H_2O=CO_2+H_2$	-43,89	-44,20	-44,53	2,71	2,12	1,69

В реакторе протекают:

- ✓ целевая реакция дегидрирования пропана;
- ✓ побочная реакция крекинга пропана;
- ✓ побочная реакция гидронолиза пропана;
- ✓ побочная реакция гидрирования этилена;
- ✓ побочная реакция коксообразования;
- ✓ реакция парового риформинга пропана;
- ✓ реакция парового риформинга пропилена;
- ✓ реакция паровой конверсии монооксида углерода.

12

Расчет равновесных составов реакционной смеси

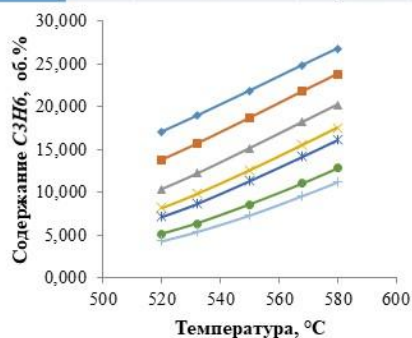
P, атм.	T, °C	Парциальные давления реагентов при равновесии, атм.			Конверсия, %	Содержание реагентов в продуктовом потоке, об.%		
		C_3H_8	C_3H_6	H_2		C_3H_8	C_3H_6	H_2
1	400	0,96	0,04	0,04	4,01	92,30	3,85	3,85
	450	0,91	0,09	0,09	8,66	84,06	7,97	7,97
	500	0,83	0,17	0,17	16,56	71,58	14,21	14,21
	550	0,72	0,28	0,28	28,02	56,24	21,88	21,88
	600	0,57	0,43	0,43	43,22	39,64	30,18	30,18
	650	0,41	0,59	0,59	59,30	25,55	37,22	37,22

P, атм.	T, °C	Парциальные давления реагентов при равновесии, атм.			Конверсия, %	Содержание реагентов в продуктовом потоке, об.%		
		C_3H_8	C_3H_6	H_2		C_3H_8	C_3H_6	H_2
0,01	400	$6,66 \cdot 10^{-3}$	$3,34 \cdot 10^{-3}$	$3,34 \cdot 10^{-3}$	33,36	49,96	25,02	25,02
	450	$4,16 \cdot 10^{-3}$	$5,84 \cdot 10^{-3}$	$5,84 \cdot 10^{-3}$	58,41	26,25	36,88	36,88
	500	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$8,04 \cdot 10^{-3}$	$8,04 \cdot 10^{-3}$	80,36	10,89	44,56	44,56
	550	$7,65 \cdot 10^{-4}$	$9,24 \cdot 10^{-3}$	$9,24 \cdot 10^{-3}$	92,35	3,98	48,01	48,01
	600	$2,87 \cdot 10^{-4}$	$9,71 \cdot 10^{-3}$	$9,71 \cdot 10^{-3}$	97,13	1,46	49,27	49,27
	650	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$9,89 \cdot 10^{-3}$	$9,89 \cdot 10^{-3}$	98,87	0,57	49,72	49,72

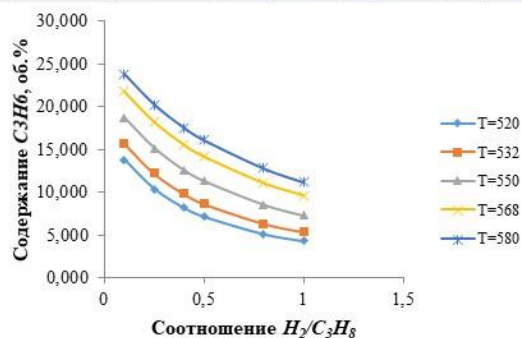
13

Расчет равновесных составов реакционной смеси

P, атм.	T, °C	Мольное отношение H_2/C_3H_8	Парциальные давления реагентов при равновесии, атм.			Конверсия, %	Содержание реагентов в продуктовом потоке, об. %		
			C_3H_8	C_3H_6	H_2		C_3H_8	C_3H_6	H_2
1	550	0	0,720	0,280	0,280	28,02	56,243	21,879	21,879
		0,1	0,679	0,230	0,321	25,34	55,192	18,704	26,104
		0,25	0,621	0,179	0,379	22,36	52,678	15,180	32,142
		0,4	0,570	0,144	0,430	20,23	49,817	12,590	37,594
		0,5	0,539	0,128	0,461	19,14	47,788	11,347	40,866
		0,8	0,462	0,094	0,538	16,86	42,226	8,593	49,181
		1	0,421	0,079	0,579	15,85	39,004	7,323	53,673



Равновесная зависимость содержания C_3H_6 от температуры

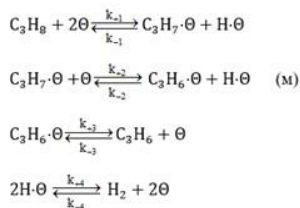


Равновесная зависимость содержания C_3H_6 от соотношения H_2/C_3H_8

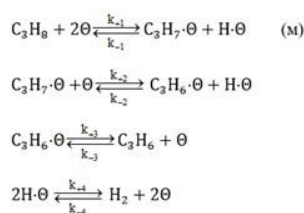
14

Механизмы реакции дегидрирования пропана

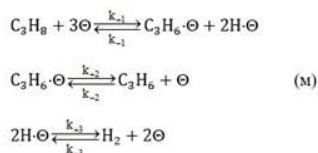
Механизм №1



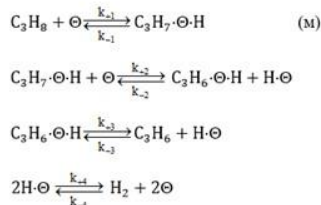
Механизм №2



Механизм №3



Механизм №4



15

Вывод кинетической модели для механизма №2

Основная система кинетических уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dC_{C_2H_6}}{dt} = -2W_1 - W_2 + W_3 + 2W_4 \\ \frac{dC_{C_3H_7\theta}}{dt} = W_1 - W_2 \\ \frac{dC_{H_2\theta}}{dt} = W_1 + W_2 - 2W_4 \\ \frac{dC_{C_3H_6\theta}}{dt} = W_2 - W_3 \end{cases}$$

Скорость медленной стадии:

$$W_1 = k_{+1} \cdot C_{C_2H_6} \cdot C_{C_2H_6}^2 - k_{-1} \cdot C_{C_3H_7\theta} \cdot C_{H_2\theta}$$

Из условия квазиравновесия получим:

$$\begin{cases} C_{H_2\theta} = K_{(4)}^{-0.5} \cdot C_{C_2H_6} \cdot C_{H_2}^{0.5} \\ C_{C_3H_6\theta} = K_{(3)}^{-1} \cdot C_{C_3H_6} \cdot C_{C_2H_6} \\ C_{C_3H_7\theta} = K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0.5} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot C_{C_3H_6} \cdot C_{C_2H_6} \cdot C_{H_2}^{0.5} \end{cases}$$

Уравнения химических инвариантов:

$$\begin{aligned} C_{H_2} &= C_{H_2}^0 + (C_{C_2H_6} - C_{C_2H_6}^0) \\ C_{C_3H_6} &= C_{C_3H_6}^0 - (C_{C_2H_6} - C_{C_2H_6}^0) \end{aligned}$$

$$\begin{cases} C_{C_2H_6} = \frac{1}{1 + K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0.5} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot C_{C_3H_6} \cdot C_{H_2}^{0.5} + K_{(4)}^{-0.5} \cdot C_{H_2}^{0.5} + K_{(3)}^{-1} \cdot C_{C_3H_6}} \\ C_{H_2\theta} = \frac{K_{(4)}^{-0.5} \cdot C_{H_2}^{0.5}}{1 + K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0.5} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot C_{C_3H_6} \cdot C_{H_2}^{0.5} + K_{(4)}^{-0.5} \cdot C_{H_2}^{0.5} + K_{(3)}^{-1} \cdot C_{C_3H_6}} \\ C_{C_3H_6\theta} = \frac{K_{(3)}^{-1} \cdot C_{C_3H_6}}{1 + K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0.5} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot C_{C_3H_6} \cdot C_{H_2}^{0.5} + K_{(4)}^{-0.5} \cdot C_{H_2}^{0.5} + K_{(3)}^{-1} \cdot C_{C_3H_6}} \\ C_{C_3H_7\theta} = \frac{K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0.5} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot C_{C_3H_6} \cdot C_{H_2}^{0.5}}{1 + K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0.5} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot C_{C_3H_6} \cdot C_{H_2}^{0.5} + K_{(4)}^{-0.5} \cdot C_{H_2}^{0.5} + K_{(3)}^{-1} \cdot C_{C_3H_6}} \end{cases}$$

Итоговая кинетическая модель имеет вид:

$$r_2 = \frac{k_{+1} \cdot P_{C_2H_6} - k_{-1} \cdot K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-1} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot P_{C_2H_6} \cdot P_{H_2}}{(1 + K_{(3)}^{-1} \cdot K_{(4)}^{-0.5} \cdot K_{(2)}^{-1} \cdot P_{C_2H_6} \cdot P_{H_2}^{0.5} + K_{(4)}^{-0.5} \cdot P_{H_2}^{0.5} + K_{(3)}^{-1} \cdot P_{C_2H_6})^2}$$

Преобразовав, получим:

$$r_2 = \frac{k_1 \cdot \left(P_{C_2H_6} - \frac{P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}}{K_P} \right)}{(1 + K_2 \cdot P_{C_3H_6} + K_3^{0.5} \cdot P_{H_2}^{0.5})^2}$$

16

Конкурирующие кинетические модели реакции дегидрирования пропана

- Кинетическая модель №1

$$r_1 = \frac{k_1 \cdot P_{C_2H_6} \cdot P_{H_2}^{0.5} - k_2 \cdot P_{H_2}^{0.5} \cdot P_{C_2H_6}}{(1 + K_3 \cdot P_{C_2H_6} \cdot P_{H_2}^{-0.5} + K_4 \cdot P_{H_2}^{0.5} + K_5 \cdot P_{C_2H_6})^2}$$

- Кинетическая модель №2

$$r_2 = \frac{k_1 \cdot \left(P_{C_2H_6} - \frac{P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}}{K_P} \right)}{(1 + K_2 \cdot P_{C_3H_6} + K_3^{0.5} \cdot P_{H_2}^{0.5})^2}$$

- Кинетическая модель №3

$$r_3 = \frac{k_1 \cdot P_{C_2H_6} \cdot P_{H_2}^{-1} - k_2 \cdot P_{C_2H_6}}{1 + K_3 \cdot P_{C_2H_6} \cdot P_{H_2}^{-1} + K_4 \cdot P_{H_2}^{0.5}}$$

- Кинетическая модель №4

$$r_4 = \frac{k_1 \cdot P_{C_2H_6} - k_2 \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}}{1 + K_3 \cdot P_{C_2H_6} \cdot P_{H_2}^{0.5} + K_4 \cdot P_{H_2}^{0.5} + K_5 \cdot P_{C_2H_6} \cdot P_{H_2}}$$

Параметры для модели №2

- $k_{01} = 0,1418 \text{ с}^{-1}$;
- $E_{a1} = 44,7 \text{ кДж/моль}$;
- $K_{02} = 8,106 \text{ бар}^{-1}$;
- $\Delta_r H_2 = 94,3 \text{ кДж/моль}$;
- $K_{03} = 1,013 \text{ бар}^{-1}$;
- $\Delta_r H_3 = 238,9 \text{ кДж/моль}$;
- $T_x = 838 \text{ К}$

$$k_1 = k_{01} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a1}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_x}\right)\right)$$

$$K_i = K_{0i} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r H_i}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_x}\right)\right)$$

17

Расчет бинарных коэффициентов диффузии реагентов и коэффициентов диффузии Кнудсена

Значения бинарных коэффициентов диффузии реагентов и коэффициентов диффузии Кнудсена при $T=550^{\circ}\text{C}$, $P=1$ атм.

Вещества	D_{AB} , см ² /с	Вещества	D_{AB} , см ² /с	Вещества	D_{AB} , см ² /с
$C_3H_8-C_3H_6$	0,42	$CH_4-C_2H_6$	0,94	$C_2H_4-H_2$	3,34
$C_3H_8-H_2$	2,54	$C_3H_8-H_2O$	0,71	$C_2H_4-C_2H_6$	0,69
$C_3H_6-H_2$	2,79	C_3H_8-CO	0,64	$C_2H_6-H_2$	3,09
$C_3H_8-C_2H_4$	0,54	$CO-H_2O$	1,34	$C_3H_8-C_2H_6$	0,50
$C_3H_8-CH_4$	0,75	H_2-H_2O	4,69	CH_4-H_2	4,00
$C_2H_4-CH_4$	1,02	$CO-H_2$	4,00	H_2-CO_2	3,43
C_3H_6-CO	0,70	$C_3H_6-H_2O$	0,77	$CO-CO_2$	0,87
H_2O-CO_2	1,02	–	–	–	–

Вещества	D_{Kn} , см ² /с	Вещества	D_{Kn} , см ² /с	Вещества	D_{Kn} , см ² /с
C_3H_8	0,02978	C_2H_4	0,04939	H_2O	0,04656
C_3H_6	0,03048	CH_4	0,03733	CO	0,03733
H_2	0,13969	C_2H_6	0,03607	CO_2	0,02978

18

Расчет эффективных коэффициентов диффузии веществ в многокомпонентной газовой смеси

Значения D_{ef} для веществ-участников реакций дегидрирования пропана для модифицированного цеолитсодержащего катализатора типа 1%Cu-1%Zn-0,5%Pt/MFI

Время, ч	Вещество	D_{ef} , см ² /с	Время, ч	Вещество	D_{ef} , см ² /с
0,33	C_3H_8	0,003252	1,17	C_3H_8	0,003256
	C_3H_6	0,003559		C_3H_6	0,003558
	H_2	0,015968		H_2	0,015957
2	C_3H_8	0,003254	3	C_3H_8	0,003252
	C_3H_6	0,003558		C_3H_6	0,003559
	H_2	0,015961		H_2	0,015971
4	C_3H_8	0,003249	6	C_3H_8	0,003243
	C_3H_6	0,003560		C_3H_6	0,003561
	H_2	0,015981		H_2	0,015999
8	C_3H_8	0,003236	–	–	–
	C_3H_6	0,003563		–	–
	H_2	0,016020		–	–

19

Квазигомогенная модель зерна катализатора дегидрирования пропана

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial p_{C_3H_8}}{\partial t} = D_{\text{эф.,}C_3H_8} \left(\frac{\partial^2 p_{C_3H_8}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial p_{C_3H_8}}{\partial r} \right) - \frac{k_1 \cdot \left(p_{C_3H_8} - \frac{p_{C_3H_6} \cdot p_{H_2}}{K_T} \right)}{(1 + K_2 \cdot p_{C_3H_6} + K_3^{0.5} \cdot p_{H_2}^{0.5})^2} \\ p_{C_3H_6}(r) = \frac{D_{\text{эф.,}C_3H_8}}{D_{\text{эф.,}C_3H_6}} \cdot (p_{C_3H_8,S} - p_{C_3H_8}(r)) + p_{C_3H_6,S} \\ p_{H_2}(r) = \frac{D_{\text{эф.,}C_3H_8}}{D_{\text{эф.,}H_2}} \cdot (p_{C_3H_8,S} - p_{C_3H_8}(r)) + p_{H_2,S} \\ T(r) = \frac{\Delta H_T}{\lambda_{\text{эф.}}} \cdot D_{\text{эф.,}C_3H_8} \cdot (p_{C_3H_8}(r) - p_{C_3H_8,S}) + T_S \end{array} \right.$$

Начальные условия:

$$t = 0; p_{C_3H_8}(0, r) = p_{C_3H_8}(r); p_{C_3H_6}(0, r) = p_{C_3H_6}(r); p_{H_2}(0, r) = p_{H_2}(r); T(0, r) = T(r)$$

Граничные условия по Дирихле:

$$\checkmark \quad t > 0; r = 0; \frac{\partial p_{C_3H_8}}{\partial r} = 0; \frac{\partial p_{C_3H_6}}{\partial r} = 0; \frac{\partial p_{H_2}}{\partial r} = 0; \frac{\partial T}{\partial r} = 0;$$

$$\checkmark \quad t > 0; r = R; p_{C_3H_8}(t, R) = p_{C_3H_8,S}; p_{C_3H_6}(t, R) = p_{C_3H_6,S}; p_{H_2}(t, R) = p_{H_2,S}; T(t, R) = T_S$$

20

Математическая модель реактора

$$\sum_{i=1}^N F_i \cdot c_{p,i} \cdot \frac{dT}{dl} = \left(\sum_{u=1}^p (-\Delta H_u(T) \cdot r_u(\vec{F}, T)) \cdot \rho_H - K_T \cdot (T - T_x) \cdot \frac{4}{d} \right) \cdot S$$

$$\frac{d\vec{F}}{dl} = \vec{R}^B(\vec{F}, T) \cdot \rho_H \cdot S$$

Начальные условия:

$$l=0; F_i(0)=F_{i,0}; T(0)=T_0; i=1, \dots, N.$$

\vec{F} – вектор мольных потоков компонентов; l – текущая длина каталитического реактора, м; \vec{R}^B – вектор скоростей изменения концентрации i -го компонента, моль/(кг·с); T, T_0 – температура в реакторе и на входе в реактор, К; ρ_H – насыпная плотность катализатора, кг/м³; S – площадь поперечного сечения каталитического реактора, м²; N – число компонентов; $F_i, F_{i,0}$ – мольный поток i -го компонента в реакторе и на входе в реактор, соответственно, моль/с; $c_{p,i}$ – молярная теплоемкость i -го компонента, Дж/(моль·К); p – общее число маршрутов; $\Delta H_u(T)$ – тепловой эффект реакции, соответствующий u -тому маршруту, Дж/моль; r_u – скорость реакции по u -тому маршруту, моль/(кг·с); K_T – коэффициент теплопередачи от потока реакционной смеси к охлаждающей среде, Вт/(м²·К); T_x – температура хладагента, К; d – диаметр трубки каталитического реактора, м.

21

Результаты моделирования процесса дегидрирования пропана в каталитическом реакторе при $t=2$ ч

$T, ^\circ\text{C}$	$\text{H}_2:\text{C}_3\text{H}_8,$ моль	$WHSV,$ ч^{-1}	Выход пропилена, экс. масс. %	Конверсия, %		Селективность, %
				Эксперимент	Расчет	
520	0,25	3	13,62	13,90	14,15	97,99
532	0,1	1,8	19,51	20,11	21,08	97,04
532	0,4	1,8	15,24	15,75	14,67	96,77
532	0,1	4,2	18,71	19,22	18,19	97,35
532	0,4	4,2	13,76	14,1	13,89	97,57
550	0	3	28,44	29,46	29,11	96,52
550	0,5	3	18,57	19,27	18,78	96,39
550	0,25	5	20,43	21,05	21,01	97,08
550	0,25	1	22,57	23,77	23,69	94,92
568	0,1	1,8	29,44	30,92	31,09	95,21
568	0,4	1,8	26,36	27,86	26,60	94,6
568	0,1	4,2	27,57	28,62	27,89	96,32
568	0,4	4,2	24	24,87	24,14	96,49
580	0,25	3	30,18	33,09	32,56	91,22

22

Достижения и публикации

Достижения:

- I место в I Конференции обучающихся факультета цифровых технологий и химического инжиниринга (ЦиТХИи) – 5 июня 2020 г.
- 1-е место в Конкурсе учебных достижений «Отличники учебы ЦиТХИи» среди обучающихся магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга РХТУ им. Д.И. Менделеева – 31 августа 2020 г.
- 3 место в 7 Конкурсе разработчиков информационно-программного обеспечения среди обучающихся РХТУ им. Д.И. Менделеева – 18 декабря 2020 г.
- Участник инженерного кейс-чемпионата от АО «Газпромнефть-МНПЗ» – 16 апреля 2021 г.
- II место в II Конференции обучающихся факультета цифровых технологий и химического инжиниринга (ЦиТХИи) – 3 июня 2021 г.

Публикации:

- Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Шостаковский М.В., Шевченко А.А. Процесс получения пропилена на высокоэффективных нанокатализаторах на основе модифицированных цеолитов типа MFI // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34, №3. – С. 89-92.
- Готовится к выходу в печать в «Успехи в химии и химической технологии»: Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Шостаковский М.В., Шевченко А.А. Моделирование процесса дегидрирования пропана в пропилен в зерне модифицированного цеолитсодержащего катализатора.

23

Выводы

- ✓ Синтезированы пять образцов нанокатализаторов на основе модифицированных цеолитов типа MFI (силикатный модуль Si/Al=80) с различным содержанием вводимых металлов (Pt – 0,5 масс.%, Cu – 0-2 масс.%, Zn – 0-1 масс.%). Для модифицирования цеолитов типа MFI использовался метод пропитки.
- ✓ Полученные экспериментальные данные и последующий их анализ с применением регрессионных моделей подтвердили высокую эффективность разработанных нанокатализаторов. Установлено, что модифицированный нанокатализатор 0,5%Pt-1%Cu-1%Zn/MFI показал максимальную активность (конверсия пропана 31%) при селективности по пропилену 97% в выбранной области экспериментирования.
- ✓ Проведены термодинамические расчеты, получена зависимость констант равновесия реакций, протекающих в реакционной системе, от температуры. Рассчитаны равновесные составы реакционной смеси.
- ✓ На основании литературных источников выбраны четыре гипотезы о механизме протекания реакции неокислительного дегидрирования пропана и построены соответствующие им конкурирующие кинетические модели реакции.
- ✓ Рассчитаны молекулярные коэффициенты диффузии реагентов, коэффициенты диффузии Кнудсена и на их основе определены эффективные коэффициенты диффузии реагентов.
- ✓ Для установления и оптимальных геометрических размеров гранул катализатора была рассмотрена квазигомогенная модель зерна катализатора дегидрирования пропана.
- ✓ Моделирование процесса неокислительного дегидрирования пропана в каталитическом реакторе позволило установить области высокоселективного проведения процесса.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

24