

УДК 66.011+66.081+536.46

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА НА ПРОЦЕССЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ. II. ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНА. ВЕРИФИКАЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

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

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

Проведено математическое моделирование термодинамически сопряженного дегидрирования этана в мембранном реакторе. Показано преимущество процесса дегидрирования этана в мембранном реакторе с дополнительным горением водорода по сравнению с дегидрированием в трубчатом реакторе. Выполнена верификация математической модели данного процесса.

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

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении нескольких десятилетий этилен играет роль одного из ключевых промежуточных соединений в производстве целой гаммы нефтехимической продукции. Основным продуктом, получаемым из этилена, является полиэтилен, на его производство расходуется 61 % этилена. Второе по значимости направление применения этилена — производство этилбензола (полуфабрикат для производства стирола и его полимеров). Из этилена получают также оксид и дихлорид этилена, используемые для производства разнообразных пластиков [1].

Большую часть этилена производят паровым крекингом нефти [2]. Каталитическое дегидрирование легких алканов принято считать перспективным способом селективного получения олефинов [3]. Однако жесткие термодинамические ограничения (реакция сильно эндотермическая) и быстрое закоксуывание катализаторов при повышенных температурах существенно сдерживают практическое внедрение данного подхода [2–4]. Для смещения термодинамического равновесия необходимо удалить из реакционного объема хотя бы один из продуктов реакции, например водород. Благодаря этому можно достичь высоких значений выхода этилена при более низких температурах, что способствует подавлению нежелательного процесса коксообразования. Наиболее

распространенным методом удаления водорода является его стехиометрическое окисление в процессе окислительного дегидрирования этана [5, 6]. Проведение процесса в микроканальных реакторах при малых временах контакта позволяет получить селективность по этилену на уровне 70 ÷ 80 % [7], однако не избавляет полностью от образования продуктов полного и неполного окисления.

Другим подходом к удалению водорода из реакционного объема является проведение процесса в каталитических мембранных реакторах. При этом образующийся водород отводится через водородопроницаемую мембрану, что приводит к сдвигу равновесия реакции в сторону образования этилена [8–10]. Как было показано нами ранее, процесс «сопряженного» дегидрирования, сочетающий в себе эндотермический процесс дегидрирования алкана и экзотермический процесс горения водорода (процессы протекают по разные стороны мембраны в каталитическом мембранном реакторе), позволяет значительно увеличить конверсию алкана за счет роста скорости диффузии водорода через мембрану [11].

Целью данной работы является теоретическое исследование процесса «сопряженного» дегидрирования этана в мембранном реакторе с использованием разработанной математической модели, а также сопоставление расчетных данных с экспериментальными для верификации математической модели.

1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕМБРАННОГО РЕАКТОРА

Схема каталитического мембранного реактора представлена на рис. 1. Подробное математическое описание процесса в реакторе, а также допущения, при которых построена модель, изложены в первой части статьи [11]. В данной статье приводятся лишь уравнения тепло- и массопереноса с граничными условиями (таблица). Модель, помимо распределения тепла и вещества по длине и по радиусу реактора, учитывает изменение объема смеси во внутренней и внешней частях реактора за счет диффузии H_2 через мембрану, а также в результате протекания химической реакции. Следует отметить, что теплофизические характеристики, а также коэффициенты тепло- и массопереноса были рассчитаны с учетом изменения температуры и состава смеси в каждой точке реактора.

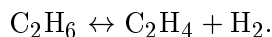
Параметры математической модели приведены в [11]. Поток водорода через мембрану определяется по следующей зависимости:

$$Q_{H_2} = Q_0 \left(\frac{Am}{\delta} \right) \left[\sqrt{P_{H_2}^c} - \sqrt{P_{H_2}^s} \right].$$

2. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА

2.1. Внутренняя часть каталитического мембранного реактора

Во внутренней части трубки рассматривали процесс дегидрирования этана [12]:



Кинетические параметры получены на Pd/Al₂O₃-катализаторе цилиндрической формы с частицами диаметром 3.35 мм и высотой

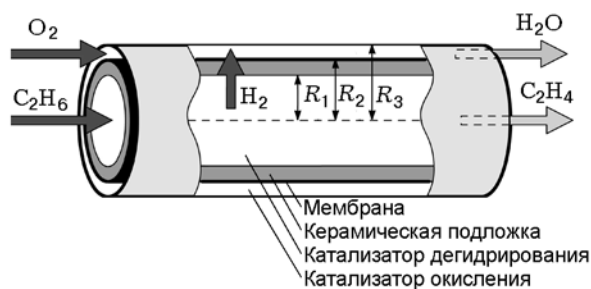


Рис. 1. Схема каталитического мембранного реактора

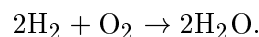
3.63 мм. Масса загружаемого в реактор катализатора 2.55 г. Скорость реакции дегидрирования этана определяли по выражению

$$r_A = 4.39 \exp \left(-\frac{75.580}{RT} \right) \left[\frac{P_{C_2H_6} - P_{C_2H_4} P_{H_2}}{K_{eq}} \right] \quad [\text{моль}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{с})],$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — температура, K_{eq} — константа равновесия. При моделировании не учитывали реакцию образования кокса.

2.2. Внешняя часть каталитического мембранного реактора

Во внешней части трубки рассматривали процесс горения водорода:



Для расчетов использовали кинетическую модель, приведенную в работе [13].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В расчетах приняты следующие значения входных параметров модели:

$$l = 0.15 \text{ м}; \quad d = 0.012 \text{ м}; \quad r_1^t = 0.39 \cdot 10^{-2} \text{ м};$$

$$\delta_c = 0.11 \cdot 10^{-2} \text{ м}; \quad \delta = 6 \cdot 10^{-6} \text{ м};$$

$$T_{in}^t = T_{in}^s = 100 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$P^t = 1.28 \text{ атм}, \quad P^s = 0.98 \text{ атм};$$

$$C_{O_2, in}^s = 0.05 \text{ молярной доли},$$

$$C_{N_2, in}^s = 0.95 \text{ молярной доли}.$$

В данной работе основное внимание было уделено анализу вклада реакции горения отводимого водорода в процесс дегидрирования этана в мембранном реакторе. Помимо этого, по разработанной модели исследовалось влияние на конверсию этана таких параметров, как температура наружной стенки реактора, расход газовой смеси (подаваемой во внешнюю и внутреннюю части реактора) и входная концентрация этана в реакционной смеси. В качестве газа-разбавителя был использован азот.

Как уже отмечалось ранее, реакция дегидрирования этана является эндотермической,

Уравнения математической модели

Уравнения массопереноса	Граничные условия
<p>Трубка — внутренняя часть: $0 < r_1 < R_1$</p> $\frac{\partial(u_i^t C_i^t)}{\partial t} = \varepsilon^t \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1 D_{e_i}^t \frac{\partial C_i^t}{\partial r_1} \right) +$ $+ \rho_{cat}^t (1 - \varepsilon^t) \sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j \quad \forall i$ <p>Керамическая подложка: $R_1 < r_2 < R_2$</p> $\frac{\varepsilon^c}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} \left(r_2 D_{e_i}^c \frac{\partial C_i^c}{\partial r_2} \right) = 0 \quad \forall i$ <p>Трубка — внешняя часть:</p> $\frac{\partial(u_i^s C_{H_2}^s)}{\partial t} = \frac{Q_{H_2}^s P_w}{S_{сеч}} + \rho_{cat}^s (1 - \varepsilon^s) \gamma_i w^s, \quad Q_{H_2}^s = \frac{Q_{H_2}}{A_m},$ $\frac{\partial(u_i^s C_i^s)}{\partial t} = \rho_{cat}^s (1 - \varepsilon^s) \gamma_i w^s, \quad \text{где } i = O_2, H_2O$	<p>$l = 0: C_i^t = C_{in}^t; r_1 = 0: \frac{\partial C_i^t}{\partial r_1} = 0$</p> <p>$r_1 = R_1: C_i^t = C_i^c \quad \forall i$</p> $D_{e_i}^t \varepsilon^t \frac{\partial C_i^t}{\partial r_1} \Big _{r_1=R_1} = D_{e_i}^c \varepsilon^c \frac{\partial C_i^c}{\partial r_2} \Big _{r_2=R_1} \quad \forall i$ <p>$r_2 = R_1$: используется граничное условие $r_1 = R_1$</p> $r_2 = R_2: \frac{\partial C_i^c}{\partial r_2} \Big _{r_2=R_2} = 0 \quad \forall i, i \neq H_2$ $D_{e_{H_2}}^c \varepsilon^c \frac{\partial C_{H_2}^c}{\partial r_2} \Big _{r_2=R_2} = \left(\frac{Q_0}{\delta} \right) \left[\sqrt{P_{H_2}^c} - \sqrt{P_{H_2}^s} \right],$ <p style="text-align: center;">$i = H_2$</p> <p>$l = 0: C_{H_2}^s = C_{H_2O}^s = 0, C_{O_2}^s = C_{O_2, in}^s$</p>
Уравнения теплопереноса	Граничные условия
<p>Трубка — внутренняя часть: $0 < r_1 < R_1$</p> $\rho_g^t c_p u_i^t \frac{\partial T^t}{\partial t} = \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(\lambda_{eff}^t r_1 \frac{\partial T^t}{\partial r_1} \right) +$ $+ \rho_{cat}^t (1 - \varepsilon^t) \sum_{j=1}^{N_R} \gamma_{ij} w_j (-\Delta H_j)$ <p>Керамическая подложка: $R_1 < r_2 < R_2$</p> $\frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} \left(\lambda^c r_2 \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \right) = 0$ <p>Трубка — внешняя часть:</p> $\rho_g^s c_p u_i^s \frac{\partial T^s}{\partial t} = S_1 \alpha_1 (T^c - T^s) + S_2 \alpha_2 (T^w - T^s) +$ $+ \rho_{cat}^s (1 - \varepsilon^s) \gamma_i w^s (-\Delta H)$	<p>$l = 0: T^t = T_{in}^t; r_1 = 0: \frac{\partial T^t}{\partial r_1} = 0;$</p> $r_1 = R_1: T^t = T^c, \lambda_{eff}^t \frac{\partial T^t}{\partial r_1} \Big _{r_1=R_1} = \lambda^c \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \Big _{r_2=R_1}$ <p>$r_2 = R_1$: используется граничное условие $r_1 = R_1$</p> $r_2 = R_2: \lambda^c \frac{\partial T^c}{\partial r_2} \Big _{r_2=R_2} = \alpha_1 (T^s - T^c)$ <p>$l = 0: T^s = T_{in}^s$</p>
Используемые обозначения	
<p>$u_i^{t,s}$ — аксиальная скорость во внутренней и внешней частях трубки, м/с</p> <p>$C_i^{t,c,s}$ — концентрация i-го компонента во внутренней части трубки, в керамической подложке и во внешней части трубки, кмоль/м³</p> <p>l — длина реактора, м</p>	

Продолжение таблицы

Используемые обозначения
d — диаметр реактора, м
d_k — диаметр катализатора, м
$\varepsilon^t, \varepsilon^s, \varepsilon^c$ — порозность слоя катализатора во внутренней и внешней частях трубки, керамической подложки
r_1 — радиальная координата в слое катализатора, м
r_2 — радиальная координата в керамической подложке, м
$D_{e_i}^{t,c}$ — эффективный коэффициент радиальной диффузии i -го компонента в трубке, в керамической подложке, $\text{м}^2/\text{с}$
$\rho_{cat}^{t,s}$ — плотность катализатора во внутренней и внешней частях трубки, $\text{кг}/\text{м}^3$
$\rho_g^{t,s}$ — плотность газа, $\text{кг}/\text{м}^3$
γ_{ij} — стехиометрический коэффициент i -го компонента в j -й реакции
w_j — скорость реакции, $\text{кмоль}/(\text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{с})$
$w^s = \eta R_{ox.H_2}$ — скорость реакции окисления водорода, $\text{кмоль}/(\text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{с})$
N_R — число реакций во внутренней части трубки
P_w — периметр стенки, м
Q_{H_2} — скорость проницаемости H_2 через мембрану, $\text{кмоль}/\text{с}$
Q_0 — константа проницаемости, $\text{кмоль}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{атм}^{1/2})$, [12]
A_m — площадь мембраны, м^2
$P_{H_2}^t, P_{H_2}^c$ и $P_{H_2}^s$ — парциальное давление H_2 во внутренней части трубки, в керамической подложке и во внешней части трубки, атм
δ — толщина мембраны, м
δ_c — толщина керамической подложки, м
c_p — удельная теплоемкость, $\text{кДж}/(\text{г} \cdot \text{К})$
T^t, T^s, T^c, T^w — температура во внутренней и внешней частях трубки, керамической подложки, наружной стенки реактора, К
λ^c — теплопроводность материала керамической подложки, $\text{Дж}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$
λ_{eff}^t — эффективная радиальная теплопроводность, $\text{Дж}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$
α_1 — коэффициент теплообмена между мембраной и зернистым слоем во внешней части реактора, $\text{кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К})$
α_2 — коэффициент теплообмена между наружной стенкой аппарата и зернистым слоем во внешней части реактора, $\text{кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К})$
S_1, S_2 — удельная поверхность, м^{-1}
$S_{сеч}$ — удельная поверхность сечения
G — расход газовой смеси, $\text{см}^3/\text{мин}$
η — степень использования зерна катализатора в реакции окисления
Индексы
t — внутренняя часть мембранного реактора
s — внешняя часть мембранного реактора
c — керамическая подложка
w — стенка реактора
м. д. — молярная доля

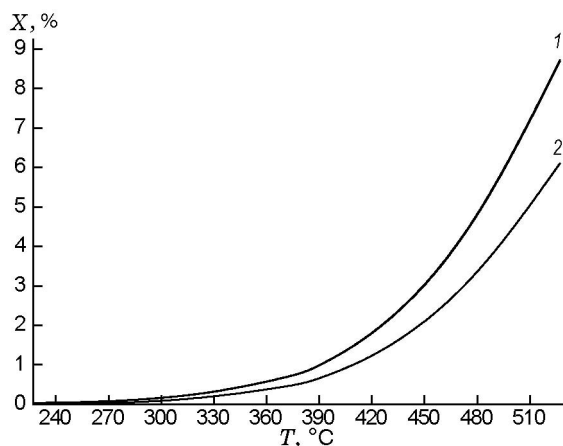


Рис. 2. Температурные зависимости конверсии этана: равновесная (кривая 1) и рассчитанная для трубчатого реактора при малых значениях константы скорости реакции k (кривая 2) ($C_{C_2H_6, in}^t = 100\%$)

и высокие значения конверсии этана могут быть достигнуты лишь при высоких температурах (рис. 2). Термодинамические проблемы могут быть усугублены кинетическими факторами. Так, при использовании катализаторов, для которых константа скорости реакции не превышает значения $k = 2.39 \cdot 10^{-8}$ моль/(г_{кат} · с · атм) при температуре 477 °С, этан превращается на 70 % от термодинамически возможного уровня (кривая 2). Однако в случае активного катализатора Pd/Al₂O₃ [12] расчетные значения конверсии этана в трубчатом реакторе совпадают с равновесными (кривая 1) и кинетика перестает лимитировать процесс. В дальнейших расчетах использовали кинетические параметры, полученные для этого катализатора.

Для оценки вклада реакции горения водорода, отводимого из реакционной зоны через мембрану, сопоставим результаты расчетов для трубчатого реактора (в отсутствие диффузии водорода через мембрану), мембранного реактора с потоком инертного газа во внешней части и мембранного реактора с потоком кислорода во внешней части (концентрация кислорода в азоте 5 %). На рис. 3 представлены профили конверсии этана по длине реактора для перечисленных случаев. Как видно из рисунка, переход от трубчатого реактора (кривая 4) к мембранному (кривая 3) позволяет увеличить конверсию этана в 2.4 раза при температуре 477 °С. При замене инертного газа во внешней части реактора кислородом (кри-

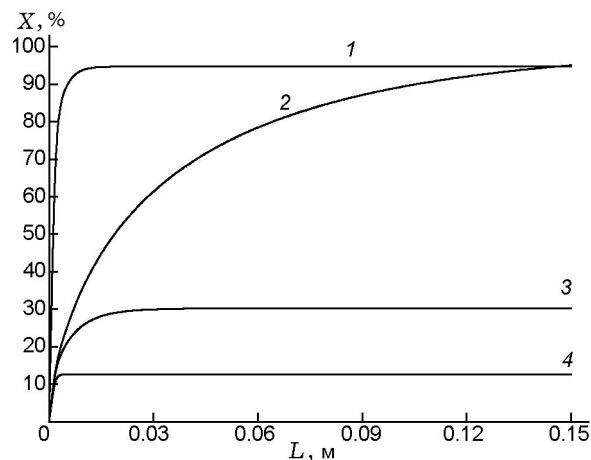


Рис. 3. Конверсия этана по длине реактора:

1 — мембранный реактор, водород удаляется из внешней части потоком инертного газа, $T^w = 677\text{ °C}$; 2 — мембранный реактор с дополнительным горением водорода, $T^w = 477\text{ °C}$; 3 — мембранный реактор, водород удаляется из внешней части потоком инертного газа, $T^w = 477\text{ °C}$; 4 — трубчатый реактор без отвода водорода, $T^w = 477\text{ °C}$; $C_{C_2H_6, in}^t = 10\%$, $G^t = 6\text{ см}^3/\text{мин}$, $G^s = 30\text{ см}^3/\text{мин}$

вая 2) горение отводимого водорода приводит к снижению парциального давления водорода во внешней части реактора и к увеличению скорости диффузии водорода через мембрану. В результате конверсия этана увеличивается в 7.6 раза по сравнению с конверсией в трубчатом реакторе и в 3.1 раза по сравнению с конверсией в мембранном реакторе с инертным газом. Водород удаляется из реакционного объема более эффективно, что обеспечивает существенное смещение равновесия в сторону образования этилена. Степень превращения этана при этих условиях достигает 95 %. Сопоставимые значения конверсии этана могут быть получены в мембранном реакторе без подачи кислорода во внешнюю часть, но при более высокой температуре процесса — 677 °С (кривая 1). Следует отметить, что при температуре выше 550 ÷ 600 °С процессы образования кокса из этана и этилена интенсифицируются и селективность по целевому продукту значительно падает. Таким образом, снижение температуры процесса до 477 °С при сохранении уровня конверсии этана за счет реакции горения водорода позволяет предотвратить образование кокса, повысить селективность до 100 % и, соответственно, увеличить выход этилена.

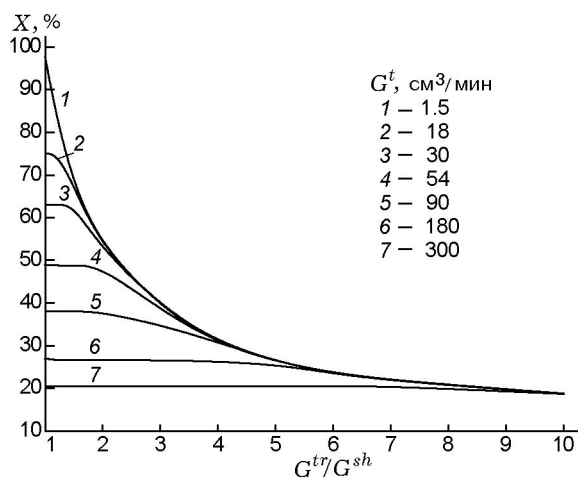


Рис. 4. Конверсия этана (на выходе из реактора) в зависимости от соотношения расходов газовой смеси ($T^w = 477^\circ\text{C}$, $C_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{in}} = 10\%$)

Был выполнен анализ влияния соотношения расходов газов, подаваемых во внутреннюю и внешнюю части реактора, на эффективность процесса дегидрирования при различных расходах газовой смеси во внутренней части реактора. Расчет проводился для температуры 477°C при наличии кислорода в газовой смеси, подаваемой во внешнюю часть мембранного реактора. Полученные значения конверсии этана на выходе из реактора при постоянном расходе во внутренней части трубки представлены на рис. 4. Видно, что для всех расходов газовой смеси, подаваемой во внутреннюю часть реактора, уменьшение потока во внешней части (что соответствует увеличению соотношения потоков) приводит к резкому снижению конверсии этана.

Увеличение расхода газовой смеси во внутренней части реактора (соответственно уменьшение времени контакта реакционного потока с катализатором) также приводит к снижению конверсии этана. Наибольшая степень превращения этана (98 %) может быть получена при скорости реакционного потока $G^t = 1.5 \text{ см}^3/\text{мин}$ и аналогичной скорости потока кислорода во внешней части. Увеличение скорости реакционного потока до $G^t = 300 \text{ см}^3/\text{мин}$ приводит к падению конверсии этана до 21 %, причем дальнейшее увеличение соотношения потоков практически не влияет на характеристики процесса. Данный факт указывает на то, что при этих условиях процесс не зависит от эффективности отвода водо-

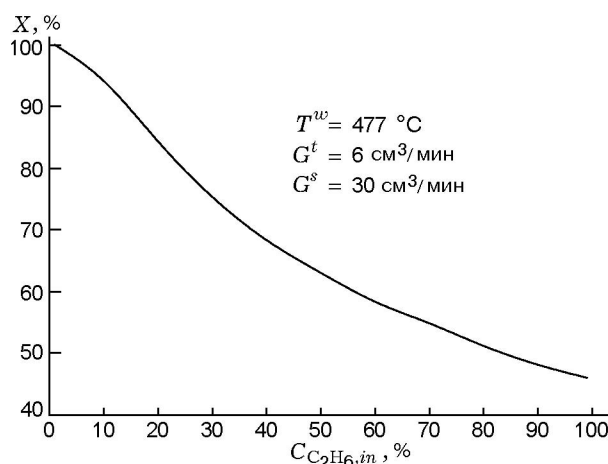


Рис. 5. Конверсия этана (на выходе из реактора) в зависимости от начальной концентрации этана в исходной газовой смеси

рода через мембрану, а лимитируется исключительно скоростью реакции дегидрирования этана.

Еще одним важным параметром, влияющим на конверсию этана, является его начальная концентрация в реакционном потоке. На рис. 5 приведена зависимость конверсии этана (на выходе из реактора) от содержания этана в исходной газовой смеси. Из рисунка видно, что максимальные значения конверсии этана могут быть получены лишь в тех случаях, когда его входная концентрация не превышает 10 %. Уменьшение степени разбавления этана в реакционном потоке затрудняет протекание реакции дегидрирования, идущей, как известно, с увеличением числа молей. Так, если при содержании этана порядка 1 % удастся достичь 100%-й конверсии, то при использовании концентрированного реакционного потока (90 ÷ 100 %) конверсия алкана не превышает 50 %.

Для более наглядного представления полученных результатов профиль равновесной конверсии этана в зависимости от температуры сопоставлен с расчетными данными для мембранного реактора при варьировании параметров процесса (рис. 6). Видно, что отвод водорода через мембрану при дегидрировании 100%-го этана приводит к значительному смещению равновесия и позволяет увеличить конверсию этана более чем в два раза. Подача кислорода во внешнюю часть реактора дополнительно повышает конверсию этана в 2–4 раза (в 6–9 раз по отношению к равновесным значе-

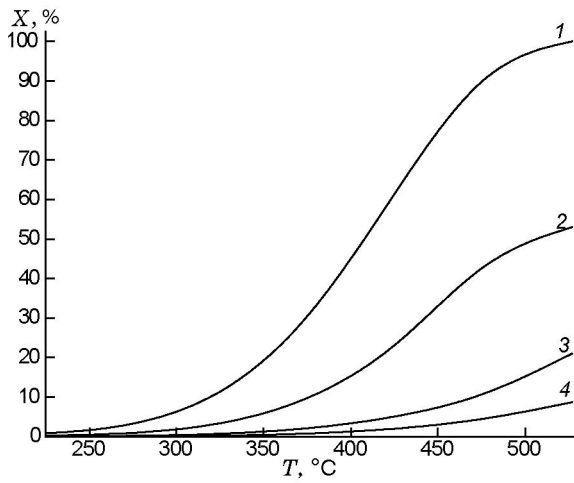


Рис. 6. Конверсия этана в зависимости от температуры:

1, 2 — мембранный реактор с дополнительным горением водорода, 1 — $C_{C_2H_6, in}^t = 10\%$, 2 — $C_{C_2H_6, in}^t = 100\%$; 3 — мембранный реактор с удалением водорода из внешней части потоком инертного газа, $C_{C_2H_6, in}^t = 100\%$; 4 — равновесная конверсия: $C_{C_2H_6, in}^t = 100\%$, $G^t = 6\text{ см}^3/\text{мин}$, $G^s = 30\text{ см}^3/\text{мин}$

нием), а при разбавлении этана инертным газом до 10 % — еще в четыре раза. Так, при 477 °С равновесная конверсия этана составляет 4.24 %, в то время как в мембранном реакторе с разбавлением реакционной среды и дополнительным горением водорода конверсия превышает 90 %.

4. ВЕРИФИКАЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Для проверки адекватности разработанной математической модели была проведена ее верификация. Расчетные значения конверсии этана в зависимости от времени контакта были сопоставлены с экспериментальными данными из работы [12]. Для этого расчет был проведен при параметрах процесса, соответствующих условиям эксперимента. Следует отметить, что эти условия отличаются от тех, что использовались в § 3. Отметим также, что в эксперименте водород из внешней части реактора удалялся потоком инертного газа. Теоретические и экспериментальные данные представлены на рис. 7. Из их сопоставления видно, что математическая модель достаточно хорошо описывает экспериментальные точки, а среднеквадратичное отклонение не превышает 15 %.

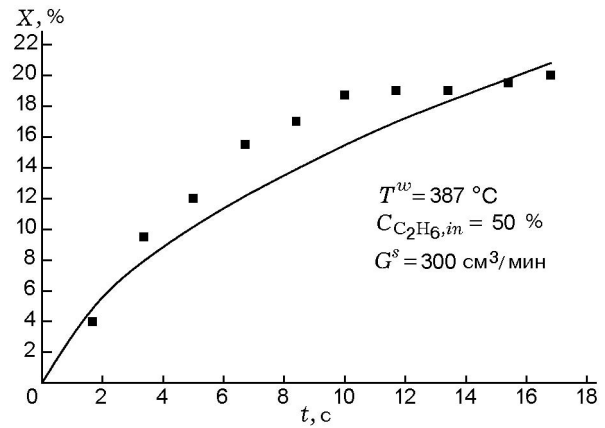


Рис. 7. Конверсия этана (на выходе из реактора) в зависимости от времени контакта

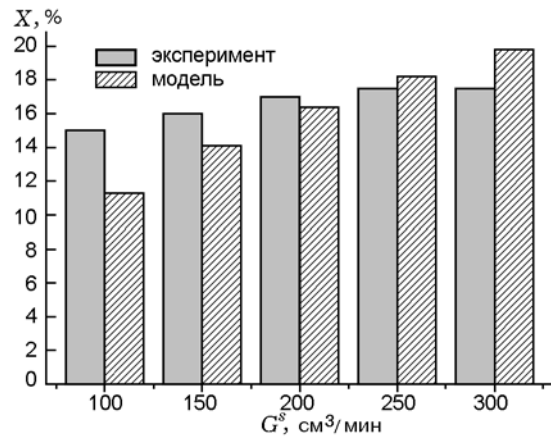


Рис. 8. Конверсия этана (на выходе из реактора) в зависимости от расхода газовой смеси во внешней части мембранного реактора ($T^w = 387\text{ °C}$, $C_{C_2H_6, in}^t = 50\%$, $G^t = 6\text{ см}^3/\text{мин}$)

На рис. 8 представлены результаты моделирования и эксперимента при различных расходах газовой смеси, подаваемой во внешнюю часть реактора [14]. Для всего исследованного интервала расходов модель достаточно точно описывает экспериментальные точки. Наилучшая сходимость результатов получена при расходе $200 \div 250\text{ см}^3/\text{мин}$. Следует также отметить, что при расчете конверсии в реальном эксперименте необходимо учитывать разбавление реакционной среды за счет увеличения числа молей, что особенно актуально при недостаточно эффективном отводе водорода через мембрану. К сожалению, точную оценку степени разбавления в эксперименте провести достаточно сложно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье с использованием разработанной ранее математической модели мембранного реактора проведен анализ влияния дополнительного горения водорода во внешней части мембранного реактора на эффективность каталитического дегидрирования этана в мембранном реакторе, а также оптимизированы параметры реализуемого процесса, такие как температура наружной стенки реактора, расходы газовых смесей и входная концентрация этана в исходной газовой смеси. Было показано, что термодинамическое сопряжение этих процессов позволяет существенно сместить равновесие в сторону образования продуктов реакции, за счет чего дегидрирование этана может быть реализовано при более низкой температуре. Это положительно сказывается на селективности процесса, в том числе за счет подавления процесса коксообразования. Дополнительно выход этилена может быть увеличен, если вместо концентрированного реакционного потока использовать разбавленные газовые смеси с концентрацией этана не более 10 %. Дегидрирование этана в мембранном реакторе при оптимальных условиях позволяет достичь степени превращения алкана $X = 90$ % при температуре 477 °С (концентрация этана 10 %, $G^t = 6$ см³/мин, $G^s = 30$ см³/мин), вместо равновесного значения 4.2 %.

Сопоставление расчета с экспериментом показало, что математическая модель адекватно описывает экспериментальные данные, а среднеквадратичное отклонение составляет 13.5 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мировой рынок этилена в деталях** // Хим. журн. — 2008. — № 6. — С. 42.
2. **Rovik A. K., Klitgaard S. K., Dahl S., Christensen C. H., Chorkendorff I.** Effect of alloying on carbon formation during ethane dehydrogenation // *Appl. Catal. A: G.* — 2009. — N 358. — P. 269–278.
3. **Virnovskaia A., Jørgensen S., Hafizovic J., Prytz Ø., Kleimenov E., Havecker M., Bluhm H., Knop-Gericke A., Schlögl R., Olsbye U.** In situ XPS investigation of Pt(Sn)/Mg(Al)O catalysts during ethane dehydrogenation experiments // *Surf. Sci.* — 2007. — N 601. — P. 30–43.
4. **Galvita V., Siddiqi G., Sun P., Bell A. T.** Ethane dehydrogenation on Pt/Mg(Al)O and PtSn/Mg(Al)O catalysts // *J. Catal.* — 2010. — N 271. — P. 209–219.
5. **Weng W., Davies M., Whiting G., Solsona B., Kiely C. J., Carley A. F., Taylor S. H.** Niobium phosphates as new highly selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2011. — N 13. — P. 17395–17404.
6. **Solsona B., Concepcion P., Hernandez S., Demicol B., Lopez Nieto J. M.** Oxidative dehydrogenation of ethane over NiO—CeO₂ mixed oxides catalysts // *Catal. Today.* — 2012. — N 180. — P. 51–58.
7. **Vincent R. S., Lindstedt R. P., Malik N. A., Reid I. A. B., Messenger B. E.** The chemistry of ethane dehydrogenation over a supported platinum catalyst // *J. Catal.* — 2008. — V. 260. — P. 37–64.
8. **Gobina E., Hou K., Hughes R.** Equilibrium-shift in alkane dehydrogenation using a high-temperature catalytic membrane reactor // *Catal. Today.* — 1995. — N 25. — P. 365–370.
9. **Wang L., Murata K., Inaba M.** Production of pure hydrogen and more valuable hydrocarbons from ethane on a novel highly active catalyst system with a Pd-based membrane reactor // *Catal. Today.* — 2003. — N 82. — P. 99–104.
10. **Abashar M. E. E., Al-Rabiah A. A.** Production of ethylene and cyclohexane in a catalytic membrane reactor // *Chem. Eng. Proc.* — 2005. — N 44. — P. 1188–1196.
11. **Шелепова Е. В., Ведягин А. А., Носков А. С.** Влияние каталитического горения водорода на процессы дегидрирования в мембранном реакторе. I. Математическая модель процесса // *Физика горения и взрыва.* — 2011. — Т. 47, № 5. — С. 3–12.
12. **Gobina E., Hou K., Hughes R.** Ethane dehydrogenation in a catalytic membrane reactor coupled with a reactive sweep gas // *Chem. Eng. Sci.* — 1995. — V. 50, N 14. — P. 2311–2319.
13. **Tavazzi I., Beretta A., Groppi G., Forzatti P.** Development of a molecular kinetic scheme for methane partial oxidation over a Rh/ α -Al₂O₃ catalyst // *J. Catal.* — 2006. — N 241. — P. 1–13.
14. **Gobina E., Hughes R.** Ethane dehydrogenation using a high-temperature catalytic membrane reactor // *J. Membr. Sci.* — 1994. — N 90. — P. 11–19.

Поступила в редакцию 9/VI 2012 г.