АКАНОВА Галина Николаевна

МЕМБРАННО-ДИФФУЗИОННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ВОДОРОДА ИЗ ГАЗОВ ПИРОЛИЗА

ДИССЕРТАЦИЯ,

представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук

Специальность 02.00.13
"Химия нефти и нефтехимический синтез"

Научные руководители:

Доктор химических наук
С.Ш. Бык

Доктор химических наук
А.Е. Чалых

Москва - 1984 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

ВВЕДЕНИЕ 4

Глава I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 9

I.I. Методы получения водорода в нефтехимической

промышленности . 9

1.2\* Мембранно-диффузионные методы газоразделения и

основные требования, предъявляемые к мембранам II

1,3. Механизм проникания газов через непористые по­лимерные мембраны и основные эксплуатационные характеристики процесса мембранного газоразде­

ления 14

1. Теоретические основы, определяющие эксплуата­ционные характеристики мембран 20
2. Теория диффузии . . . . 29

1.6 . Мембраны из ПВТМС 33

1. Другие непористые полимерные мембраны, селек­тивные по отношению к водороду 39
2. Преимущества плоскорамных диффузионных аппара­

тов, по сравнению с аппаратами, оснащенными полыми волокнами 43

Глава П. АППАРАТУРА, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

П.І. Диффузионный аппарат для изучения процесса концентрирования водорода в. метано-водородных смесях 48

П.2. Технические условия на асимметричную мембрану

из ПВТМС марки ПА-150 50

П.З. Методика анализа газов пиролиза и метано-водо­родной фракции 53

П.4. Объекты экспериментальных исследований ... 60

П.5. Определение ошибок результатов непосредствен­ных измерений 63

Глава Ш. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН ИЗ ПВТМС

Ш.І. Определение проницаемости мембраны по индиви­дуальным газам

Ш.2. Влияние кратности потоков и перепада парциаль­

ных давлений водорода на его концентрацию в "пенетранте” 71

Ш.З. Исследование влияния температуры на проницае­мость асимметричных мембран из ПВТМС .... 78

Стр

Ш.4. Определение растворимости мембраны из ПВТМС в различных углеводородах и предельно допус­тимых парциальных давлений углеводородов Cg,

С3, С4 в рабочих смесях 84

Краткие выводы 92

Глава ІУ. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ

МЕТАНО-ВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ ДИФФУЗИОННЫМИ АППА­РАТАМИ, ОСНАЩЕННЫМИ АСИММЕТРИЧНЫМИ МЕМБРАНАМИ ИЗ ПВТМС 94

ІУ.І. Концентрирование водорода из промышленных метано-водородных фракций газов пиролиза бензина 94

ІУ.2. Концентрирование водорода в промышленной ме­тано-водородной фракции газов пиролиза этана и характеристика технологической схемы цеха газоразделения 102

ІУ.З. Испытания пилотной и опытно-промышленной мем­бранных установок, предназначенных для кон­центрирования водорода в метано-водородной фракции газов пиролиза этана на ПО "Оргсинтез" г, Казань U5

Краткие выводы 128

Глава У. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ДИФФУЗИОННОМУ ВЫДЕЛЕНИЮ ВЫСО­КОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО ВОДОРОДА АСИММЕТРИЧНЫМИ МЕМБРАНАМИ ИЗ ПВТМС 131

ВЫВОДЫ 134

ЛИТЕРАТУРА 136

ПРИЛОЖЕНИЕ 148

выводы

1. В широком диапазоне температур (от 63°С до -27°С) и давлений (до 5,0 МПа) исследованы газопроницаемость и селектив­ность асимметричных мембран из поливинилтриметилсилана по отно­шению к индивидуальным газам Hg, СН^, CgH^, CgHg и бинарным модельным смесям.
2. Впервые изучены проницаемость и селективность асиммет­ричной мембраны из поливинилтриметилсилана в области отрицатель-

j

ных температур.

1. Экспериментально показано, что для асимметричной мемб­раны из поливинилтриметилсилана наблюдается низкотемпературный переход при Т=25°С, связанный с изменением тепловой подвижности

фрагментов молекул в активном слое асимметричной мембраны, либо

\ '

с остаточным присутствием в нем растворителя.

1. Получена эмпирическая зависимость ЩК углеводородов (С2» С2, С^), находящихся в рабочих смесях для асимметричной мембра­ны из поливинилтриметилсилана от числа атомов углерода в их цепи.
2. Показано, что асимметричная мембрана из поливинилтриме­тилсилана в течение длительных (9 месяцев) непрерывных промыш­ленных испытаний пилотной установки в процессе получения техни­ческого водорода из метано-водородной фракции газов пиролиза этана сохранила свои эксплуатационные свойства (производитель­ность и селективность) на первоначальном уровне.
3. Показана хорошая воспроизводимость результатов по кон­центрированию водорода при переходе от лабораторной установки производительностью 0,3 нм3/час технического водорода к опытно­промышленной производительностью 3000 нм3/час технического водо­рода. Определены следующие оптимальные технологические условия

режима концентрирования водорода из метано-водородных фракций: кратность потоков 4:1, перепад давлений 3,0 МПа, температура . 20°С.

7\* Установлено, что с помощью мембранно-диффузионного мето­да целесообразно получать технический водород с концентрацией 92-95% об. в одну ступень, используя фракции, содержащие в своем составе не менее 70% об. водорода.

* Впервые установлено, что парциальные давления углеводо­родов С2 и Сд в метано-водородной фракции газов пиролиза должны быть не более: этан - 0,5 МПа, этилен - 0,6 МПа, пропан - 0,2 МПа, пропилен - 0,2 МПа, н-бутана - ОД МПа для сохранения ста­бильных эксплуатационных характеристик асимметричной мембраны из поливинилтриметилсилана. Эти данные позволили обоснованно предъявить требования к метано-водородной фракции газов пироли­за этана с целью получения технического водорода с использовани­ем асимметричной мембраны из поливинилтриметилсилана.
* Показана принципиальная возможность мембранно-диффузион­ного метода получения высококонцентрированного (98,4 - 98,7% об.) водорода из технического (95,7% об.) водорода с использованием асимметричных мембран из поливинилтриметилсилана.
* На основании технико-экономического расчета показаны значительные преимущества мембранно-диффузионного метода получе­ния водорода по сравнению с методом низкотемпературной ректифи­кации. Реальный годовой экономический эффект от внедрения этого метода получения водорода в производстве товарного этилена пиро­лизом этана составил 190000 руб.

Впервые в СССР освоена промышленная мембранно-диффузи­онная установка концентрирования водорода из газов пиролиза этана с использованием асимметричных мембран