การใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อศึกษาผลของรูปแบบของการดำเนินการต่อประสิทธิผลของปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของเอทีลเบนซีนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนที่ทำจากโลหะพัลเลเดียม

นางสาว กอบกาญจน์ สุขสมบูรณ์

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-346-514-6

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I19423342

MATHEMATICAL MODELING FOR INVESTIGATING THE EFFECT OF MODES OF OPERATION ON PERFORMANCE OF DEHYDROGENATION OF ETHYLBENZENE IN THE PALLADIUM MEMBRANE REACTOR

Miss Kobkan Suksomboon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic Year 2000
ISBN 974-346-514-6

Thesis Title	Mathematical Modeling for Investigating the Effect of Modes of Operation on Performance of Dehydrogenation of Ethylbenzene in the Palladium Membrane Reactor
By	Miss Kobkan Suksomboon
Department	Chemical Engineering
Thesis advisor	Assistant Professor Suttichai Assabumrungrat, Ph.D.
Thesis co-advisor	Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.

Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirments for the Master's Degree

.....Dean of Faculty of Engineering

(Professor Somsak Panyakeow, Dr.Eng)

Thesis Committee

.....Chairman

(Associate Professor Ura Pancharoen, D.Eng.Sc)

.....Thesis Advisor

(Assistant Professor Suttichai Assabumrungrat, Ph.D)

.....Thesis Co-advisor

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

.....Member

(Prasert Pavasant, Ph.D.)

กอบกาญจน์ สุขสมบูรณ์ : การใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อศึกษาผลของรูปแบบของการดำเนินการต่อประสิทธิผลของปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของเอทีลเบนซีนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนที่ทำจากโลหะพัลเลเดียม (MATHEMATICAL MODELING FOR INVESTIGATING THE EFFECT OF MODES OF OPERATION ON PERFORMANCE OF DEHYDROGENATION OF ETHYLBENZENE IN THE PALLADIUM MEMBRANE REACTOR.) อ. ที่ปรึกษา : ผ.ศ. ดร. สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ศ. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 96 หน้า. ISBN 974-346-514-6

การศึกษาปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของเอธีลเบนซีนเพื่อผลิตสไตรีนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน ที่ทำด้วยโลหะพัลเลเดียมแบ่งเป็น 3 ส่วนคือ การศึกษาประสิทธิผลของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งและเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน ศึกษาเปรียบเทียบแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ และ การศึกษาบนเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน ในแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ได้ใช้ค่าจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 และ K_2O และค่าการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนผ่านเมมเบรนพัลเลเดียมที่มีความหนา 10 ไมโครเมตร การศึกษาพบว่าการดึงแก๊สไฮโดรเจนออกจากบริเวณที่เกิดปฏิกริยาอย่างต่อเนื่องส่งผลต่อสภาวะสมดุลทางอุณหพลศาสตร์คือทำให้ค่าการเปลี่ยนและค่าการเลือกเกิดของเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนมีค่าสูงกว่าเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง จากการศึกษาพบว่าการใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์โดยใช้สมมติฐานที่กำหนดให้การไหลเป็นแบบปลั๊ก (Plug flow) และอุณหภูมิคงที่ส่งผลให้ค่าประสิทธิผลของเครื่องปฏิกรณ์มีค่าสูงกว่าที่ควรเป็น เครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในด้านเปลือกจะให้ประสิทธิผลที่ดีกว่า การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในด้านท่อเนื่องจากมีการถ่ายเทความร้อนที่มากกว่า การดำเนินการรูปแบบต่างๆในด้านแยกมีบทบาทสำคัญต่อประสิทธิผลของเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน พบว่าการใช้อากาศเป็นแก๊สพาจะมีการส่งความร้อนให้แก่บริเวณที่เกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามประสิทธิผลที่ได้อาจมีค่าต่ำกว่าการดำเนินการแบบสุญญากาศหรือการใช้แก๊สเฉื่อยเป็นแก๊สพา สุดท้ายได้แสดงขนาดของเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนที่เหมาะสม ซึ่งจะได้ค่าประสิทธิผลสูงสุด

ภาควิชา	วิศวกรรมเคมี	ลายมือชื่อนิสิต	กอบกาญจน์ สุขสมบูรณ์
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา	
ปีการศึกษา	2543	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	

4170215321 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: MEMBRANE REACTOR / PALLADIUM MEMBRANE / DEHYDROGENATION OF ETHYLBENZENE / MATHEMATICAL MODELLING

KOBKAN SUKSOMBOON: MATHEMATICAL MODELING FOR INVESTIGATING THE EFFECT OF MODES OF OPERATION ON PERFORMANCE OF DEHYDROGENATION OF ETHYLBENZENE IN THE PALLADIUM MEMBRANE REACTOR. THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. SUTTICHAI ASSABUMRUNGRAT, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing., 96 pp., ISBN 974-346-514-6

The dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in palladium membrane reactor was studied. The study was divided into 3 main parts: the performance of fixed-bed reactor and membrane reactor, comparison between different mathematical models and study on the membrane reactor. Mathematical models taking into account the non-isothermal condition and radial heat and mass dispersion were developed to investigate reactor performance at various operating conditions. Kinetic data of Fe_2O_3 and K_2O catalyst and permeation data of gas hydrogen through a palladium membrane with 10 μm thickness were used in the modeling. The study showed that due to the continuous removal of hydrogen from the reaction zone, the conversion and the selectivity of the membrane reactor was superior to the conventional fixed-bed reactor. It was proved that the assumption of isothermal and plug flow condition overestimated the performance of the reactors. The membrane reactor with the catalyst packed in the shell side showed superior performance to the one with the catalyst packed in the tube side due to the superior heat transfer. It was also found that the operating modes in the separation side played an important role in determining the reactor performance. The use of reactive sweep gas supplied additional heat to the reaction zone; however, the resulting performance may be inferior to the other operating modes such as vacuum and inert sweep gas modes. Finally it was found that there was an optimum reactor diameter to obtain the highest performance.

Department Chemical Engineering Student's signature Kobkan Suksomboon

Field of study Chemical Engineering Advisor's signature

Academic year 2000 Co-advisor's signature

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGMENT

The author would like to express her highest gratitude to Assist. Prof. Suttichai Assabumrungrat and Prof. Piyasarn Praserthdam for their inspiration advice, guidance, and supervision throughout this research study. She is also grateful to Prof. Shigeo Goto.

Thank you for the financial support from Thailand Research Fund, TJTTP-OECF. and Graduate school, Chulalongkorn University.

Most of all, the author would like to express her highest gratitude to the member of her family for their inspiration and encouragement during research.

Finally, greatful thanks to membrane group members who have encourage her over the years of her study.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN THAI)..... iv

ABSTRACT (IN ENGLISH)..... v

ACKNOWLEDGMENT vi

LIST OF TABLES..... x

LIST OF FIGURES..... xi

NOMENCLATURE..... xiii

CHAPTERS

I INTRODUCTION..... 1

II LITERATURE REVIEWS..... 4

2.1 Types of membrane..... 4

2.2 Membrane reactor..... 7

2.2.1 Selectivity enhancement..... 8

2.2.2 Yield enhancement..... 10

2.3 Application of membrane reactors on dehydrogenation reactions 11

2.4 Mathematical mode development..... 14

III THEORY..... 17

3.1 Dehydrogenation of ethylbenzene..... 17

3.1.1 Nature of ethylbenzene dehydrogenation..... 17

3.1.2 Catalyst compositions..... 18

3.1.3 The role of steam..... 18

3.1.4 Dehydrogenation of ethylbenzene and oxidation of hydrogen 19

3.2 Inorganic membranes..... 20

3.2.1 Dense membranes..... 20

3.2.2 Porous membranes..... 20

3.2.3 Composite membranes..... 21

3.3 Transport mechanisms through dense membranes..... 21

3.3.1 Solution-diffusion model..... 21

PAGE

3.3.2 Hydrogen transport through palladium membrane..... 24

3.4 Applications of inorganic membrane reactors..... 26

3.4.1 Yield enhancement for equilibrium-limited reactions... 27

3.4.2 Selectivity enhancement..... 28

IV MATHEMATICAL MODELS..... 29

4.1 Plug flow model..... 31

4.1.1 Conventional fixed-bed reactor..... 32

4.1.2 Membrane reactor..... 33

4.2 Radial diffusion model..... 35

4.1.1 Conventional fixed-bed reactor..... 35

4.1.2 Membrane reactor..... 36

V RESULTS AND DISCUSSION..... 39

5.1 Performance of fixed-bed and membrane reactors..... 42

5.1.1 Performance of fixed-bed reactor..... 42

5.1.2 Performance of membrane reactor..... 46

5.2 Comparison between different mathematical models..... 48

5.3 Membrane reactor study..... 52

5.3.1 Comparison between catalyst bed packed in the tube side and in the shell side..... 52

5.3.2 Effect of operating mode in separation side..... 54

5.3.3 Influence of diameter of reaction side..... 58

VI CONCLUSION AND RECOMMENDATION..... 61

REFERENCES..... 63

APPENDICES

APPENDIX A THE KINETIC PARAMETERS OF RATE CONSTANTS 69

APPENDIX B CHARACTERISTICS OF THE COMPOSITE PALLADIUM MEMBRANE..... 72

APPENDIX C CONVENTIONAL FIXED-BED REACTOR MODELING 74

APPENDIX D MEMBRANE REACTOR MODELING..... 79

PAGE

APPENDIX D PHYSICAL PROPERTIES DATA..... 88
VITA..... 96

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
5.1	Simulation parameters.....	39
5.2	Standard operating condition.....	40
5.3	Catalytic reaction model of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene	40
5.4	Membrane properties.....	41
5.5	Effect of sweep gas.....	55
A-1	Properties of commercial catalyst.....	69
A-2	Kinetic parameters.....	71
B-1	Characteristic of composite palladium membrane reactor.....	72
E-1	Viscosity of gas.....	88
E-2	Diffusion coefficient.....	89
E-3	Thermal conductivity.....	91
E-4	The property data of gases.....	93
E-5	Enthalpy of formation.....	94
E-6	Thermal conductivity.....	95

LIST OF FIRURES

FIGURE		PAGE
1.1	Membrane reactor concept for dehydrogenation reaction.....	2
3.1	Simplified reaction scheme of ethylbenzene dehydrogenation.....	17
3.2	Process chemistry for the ethylbenzene dehydrogenation and hydrogen oxidation.....	19
3.3	Pressure-driven premeation of one-component solution through a membrane according to solution-diffusion transport model.....	23
3.4	Transport mechanism of hydrogen through palladium.....	24
3.5	Application of inorganic.....	26
4.1	Schematic of conventional fixed-bed reactor and the location of catalyst in tube or shell side of membrane reactor.....	30
4.2	Conventional packed-bed reactor.....	32
4.3	Membrane reactor.....	33
5.1	Simplified reaction scheme of ethylbenzene dehydrogenation.....	41
5.2	Effect of W_{cat}/F_{EB0} on performance of fixed-bed reactor.....	42
5.3	Effect of steam/ethylbenzene ratio on performance of fixed-bed reactor.....	43
5.4	Effect of pressure on performance of fixed-bed reactor.....	44
5.5	Effect of temperature on performance of fixed-bed reactor.....	45
5.6	Performance of fixed-bed reactor and membrane reactor	46
5.7	Selectivity of side reactions of fixed-bed reactor and membrane reactor.....	47
5.8	Partial pressure profile along the fixed-bed and membrane reactor...	47
5.9	Effect of heat and radial dispersion on fixed-bed reactor.....	49
5.10	Effect of heat and radial dispersion on membrane reactor.....	50
5.11	Comparison between packing catalyst bed in tube or shell side.....	52
5.12	Temperature radial profile the reaction length.....	53

FIGURE PAGE

5.13 Temperature radial profile the reaction length at various operating mode in separation side..... 56

5.14 Influence of diameter of reaction volume..... 58

5.15 Temperature profile along the reactor length with various diameter of the reaction..... 58

5.16 Profile of differences of temperature and partail pressure of hydrogen between the reactor wall and the membrane surface..... 59

C-1 Schematic diagram of mass balance of plug flow model in conventional fixed-bed reactor..... 74

C-2 Schematic diagram of mass balance of radial diffusion model in conventional fixed-bed reactor..... 76

D-1 Schematic diagram of mass balance of plug flow model in. membrane reactor..... 79

D-2 Schematic diagram of mass balance of radial diffusion model in membrane reactor..... 81

Nomenclature

A_c	cross section area of catalyst bed	[m^2]
A_{ik}	frequency factor of reaction i	[-]
a, c	constant	
C_0	concentration of dissolved hydrogen in palladium	[mol/m^3]
$c_{p,i}$	heat capacity	[J/molK]
D_H	diffusivity of hydrogen	[m^2/s]
D_{er}	effective radial diffusion	[m^2/s]
D_{ij}	diffusion coefficient of binary mixture	[m^2/s]
E_{ik}	activation energy of reaction i	[J/mol]
ΔH_f	enthalpy of formation	[J/mol]
H_m	enthalpy of hydrogen through the membrane	[J/mol]
$\Delta H_{R,i}$	heat of reaction , No. i	[J/mol]
IP	isothermal and plug flow model	
K_{EB}	equilibrium constant for the ethylbenzene	
k_i	reaction rate constant, i = 1,2,…,6	[mol/m^3sPa]
L	dimensionless length	[-]
l_0	entire length of palladium membrane	[m]
$\overline{M_i}$	dimensionless molar flow rate of species, i	[-]
M_i	molar flow rate of species , i	[mol/s]
M_T	total molar flow rate	[mol/s]
NIP	non-isothermal and plug flow model	
NIR	non-isothermal and radial dispersion model	
p_i	partial pressure of species, i	[Pa]
P_T	total pressure	[Pa]
Q_H	permeation rate	[mol/sm]
R	dimensionless radius	[-]
R_{gas}	gas constant	[m^3.Pa/mole.K]
r_1, r_2, r_3	radius of reactor	[m]

R_i	rate of reaction	[mol/kg_{cat}s]
T	temperature	[K]
T_0	initial temperature	[K]
T_{ss}	temperature at wall of stainless steel	[K]
$\overline{T}$	dimensionless temperature	[-]
$\overline{T}_{SS}$	dimensionless temperature at wall temperature	[-]
U_{ss}	overall heat transfer coefficient of stainless steel tube	[W/m^2K]
U_m	overall heat transfer coefficient of membrane	[W/m^2K]
V	bed volume	[m^3]
W_{cat}	weight of catalyst	[kg]
F_{EB0}	feed molar flow rate of Ethylbenzene	[mol/s]
x_i	mole fraction	[-]
z	length of palladium membrane	[m]

Greek letter

μ_i	viscosity of species, i	[kg/ms]
$\mu_{i,m}$	viscosity of species, i, in mixture	[kg/ms]
α_H	permeability coefficient	[mol/msPa$^{0.5}$]
λ_{er}	effective radial heat dispersion coefficient	[W/mK]
Θ_i	dimensionless molar flow rate	[-]
ε	porosity of catalyst bed	[-]
ρ_c	density of catalyst bed	[kg_{cat}/m^3]

Subscript

i	species i
m	mixture
rxn	reaction side
sep	separation side
0	initial condition

Superscript

S	shell side
T	tube side