

УДК 66.081.6

ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ ЭТАНА И ЕГО СМЕСЕЙ С МЕТАНОМ В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ С ФОЛЬГОЙ ИЗ Pd–Ru СПЛАВА

© 2023 г. Л. П. Диденко^{а, *}, В. Н. Бабак^а, Л. А. Семенцова^а, Т. В. Дорофеева^а,
П. Е. Чижов^а, С. В. Горбунов^б

^аИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

^бИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

*e-mail: ludi@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 12.08.2022 г.

После доработки 13.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Исследованы закономерности паровой конверсии этана и метан-этановых смесей, содержащих 5, 10 и 15% этана, в реакторе с мембраной в виде фольги толщиной 30 мкм из сплава Pd–6% Ru и никелевым катализатором марки НИАП-03-01. Реакцию изучали при следующих условиях: температуры 773 и 823 К, объемные скорости сырья 1800 и 3600 ч⁻¹, соотношения пар/сырье 3 и 5. Паровую конверсию этана исследовали в температурном интервале 773–853 К. Сравнительные эксперименты в традиционном реакторе показали, что в мембранном реакторе увеличивается превращение сырья по реакции паровой конверсии с образованием H₂ и CO₂ и снижается его гидрокрекинг. Вакуумирование пермеата приводит к возрастанию выхода H₂ и CO₂. При снижении соотношения пар/сырье от 5 до 3 увеличивается гидрокрекинг сырья и скорость образования углеродных отложений. Оптимальными условиями паровой конверсии метан-этановых смесей являются T = 773 К (этана – температурный интервал 773–853 К), 1800 ч⁻¹ и пар/сырье 5. Установленные закономерности сходны с полученными ранее для других видов сырья (смесей метана с пропаном, пропана, н-бутана, смеси, моделирующей средний состав попутного нефтяного газа) в данном мембранном реакторе.

Ключевые слова: метан-этановая смесь, этан, паровая конверсия, мембранный реактор

DOI: 10.31857/S2218117223020037, EDN: HYVKWL

1. ВВЕДЕНИЕ

Водородная энергетика является перспективной и быстро развивающейся отраслью энергетики, основанной на использовании экологически чистого энергоносителя – водорода [1]. В связи с этим потребность в водороде постоянно возрастает. Важным практическим применением водорода является использование в топливных элементах. Для низкотемпературных топливных элементов с полимерными протонообменными мембранами, где концентрация СО не должна превышать 10 ppm, требуется водород высокой чистоты (99.999 об. %). В настоящее время около 48% H₂ получается паровой конверсией природного газа [2]. Паровую конверсию метана проводят при температурах более 973 К, поскольку выход продуктов ограничен термодинамическим равновесием. Природный газ, помимо метана, содержит 3–7 об. % C₂₊ углеводородов. При высоких температурах из C₂₊ углеводородов с высокой

скоростью образуются углеродные отложения (УО), дезактивирующие катализатор. Чтобы этого избежать, C₂₊ алканы необходимо удалять из природного газа. С этой целью в промышленном процессе паровой конверсии природного газа проводят стадию предриформинга при температурах 673–773 К, в которой в результате паровой конверсии гомологов метана на никелевых катализаторах образуется смесь метана, водорода и оксидов углерода. Необходимость использования стадии предриформинга приводит к увеличению капиталозатрат процесса.

Мембранная технология, в которой объединены реакционный процесс и отвод H₂ через мембрану, не требует использования стадии предриформинга. Отвод водорода из реакционной смеси через мембрану приводит к смещению равновесия протекающих в смеси реакций, в результате чего можно достичь высокой конверсии сырья при более низких температурах. В мембранном

процессе не требуются дополнительные стадии доокисления СО по реакции водяного газа и очистки получаемого H_2 , что позволяет снизить капиталоемкость и энергозатраты паровой конверсии. Идея каталитического мембранного процесса сформулирована академиком В.М. Грязновым и реализована в последующих работах [3–6]. В обзорах [7, 8] представлен накопленный в настоящее время большой экспериментальный и теоретический материал, касающийся свойств водород-селективных мембран из палладиевых сплавов, конструкций мембранных реакторов и их использования для получения водорода из углеводородного сырья. Эффективное использование мембранного реактора для получения H_2 из природного газа, содержащего, помимо CH_4 , около 10% C_2H_6 , 5% C_3H_8 и 2% C_4H_{10} , паровой конверсией при относительно невысоких температурах (673–823 К) описано в [9, 10]. Показано, что в мембранном реакторе с композиционной Pd–Au мембраной и Ni катализатором в оптимальных условиях конверсия сырья составляет 80%, степень извлечения H_2 более 80% и не наблюдается образования УО. В работе [11] предложен мембранный риформер паровой конверсии сетевого природного газа, содержащего 88.5% CH_4 , 4.6% C_2H_6 , 5.4% C_3H_8 и 1.5% C_4H_{10} . Производительность риформера составляет $40 \text{ nm}^3/\text{ч } H_2$ (99.99%) и он стабильно работает в течение 3000 ч. В мембранном реакторе с композитной палладиевой мембраной на подложке из пористой нержавеющей стали и промышленным катализатором Ru/ Al_2O_3 конверсия метана при 823 К и трансмембранном давлении 912 кПа составила 82%, а производительность по водороду при объемной скорости сырья 2000 ч^{-1} составила $0.18 \text{ nm}^3/\text{ч}$ [12]. Хотя природный газ содержит преимущественно метан, его состав может меняться в зависимости от месторождения. Кроме того, существует такое сырье, как попутные газы нефтяных и газонефтяных месторождений с более высоким содержанием C_{2+} алканов. Это ценное сырье используется недостаточно эффективно и частично сжигается в факелах, что наносит ущерб окружающей среде. Ранее мы показали, что в мембранном реакторе с Pd–Ru мембраной и промышленным никелевым катализатором возможно получать водород паровой конверсией смеси, моделирующей усредненный состав попутных нефтяных газов [13]. Поскольку скорость образования УО возрастает с увеличением количества атомов углерода в алкане, контролировать протекание этой побочной реакции проще, используя в качестве сырья углеводородные смеси более узкого состава, например, метан–этановые. На большинстве газоперерабатывающих заводов с целью более рациональ-

ного использования сырья попутный нефтяной газ разделяют на газовый бензин, пропан–бутан и сухой газ. Сухой газ представляет собой смесь метана с этаном. Его используют как в качестве топлива, так и для получения ацетилена, водорода и т.д. В данной работе исследована паровая конверсия метан–этановых смесей в мембранном реакторе с целью получения водорода высокой чистоты. Кроме того, в качестве сырья исследован 100%-ный этан. Это ценное химическое сырье, наряду с пропаном и бутаном, извлекается из попутного и нефтяных газов. В настоящее время его используют преимущественно для получения этилена, являющегося одним из самых востребованных органических соединений. Основной областью использования этилена является производство полиэтиленов высокого и низкого давления и других полимерных материалов. Производство указанных материалов имеет высокий экономический эффект, поскольку стоимость конечного товара, например, полиэтиленовых труб, в десятки раз выше, чем этана. В литературе представлено большое количество исследований, имеющих целью разработку новых катализаторов и улучшение показателей реакции. Большое количество работ посвящено изучению окислительного дегидрирования этана, которое термодинамически более предпочтительно и протекает при более низких температурах. Вместе с тем, этан может быть использован и как сырье для паровой конверсии с получением водорода. Из одного моля этана можно получить 7 молей H_2 , в то время как из метана только 4 моля. Паровая конверсия этана исследована мало. В основном описаны различные катализаторы паровой конверсии смесей, содержащих, наряду с этаном, метан и более высокие гомологи. Поскольку при паровой конверсии таких смесей наблюдается высокая скорость образования УО, большое внимание исследователей уделено поиску устойчивых к дезактивации катализаторов. В работе [14] исследовано влияние присутствующих в природном газе C_2 , C_3 алканов на образование УО в реакции паровой конверсии на Ni- и Rh-катализаторах, нанесенных на смешанный оксид церия–циркония, легированный лантаном. Оба катализатора показали высокую устойчивость к образованию УО, особенно катализатор Rh/La/ CeO_2 – ZrO_2 . Авторы [15] показали, что CeO_2 может быть использован и в качестве катализатора. Исследование паровой конверсии этана при температурах 1073–1171 К показало, что введение в цериевый катализатор 0.15% Gd увеличивает его активность в основной реакции и снижает образование УО. Несмотря на наличие более активных и устойчивых к образованию УО катализаторов, в промышленном процессе используется нанесенный Ni катализатор, поскольку он доступен и имеет низ-

кую цену. Поэтому важное значение имеют исследования, направленные на улучшение свойств никелевых катализаторов. В работе [16] показано, что высокую каталитическую активность и устойчивость к образованию УО обеспечивает высокая дисперсность Ni на носителе. Для сохранения дисперсности, то есть предотвращения спекания Ni на носителе, в катализатор необходимо вводить небольшие количества Pt, Pd или Ru.

В мембранном реакторе паровая конверсия этана практически не исследована. Можно сослаться на работу [17], где на основании теоретического описания реакции с использованием палладиевых мембран различной водородоселективности и проницаемости в температурном интервале 923–1023 К представлены модель, экономический анализ процесса и проектные рекомендации для его промышленной реализации.

Целью данной работы является исследование закономерностей протекания паровой конверсии этана и метан-этановых смесей в мембранном реакторе с получением водорода высокой чистоты.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Мембранный реактор

Фольга толщиной 30 мкм из сплава Pd–6% Ru, которую использовали в качестве водородселективной мембраны, предоставлена сотрудниками лаборатории 12 Института металлургии и материаловедения РАН (ИМЕТ РАН, МОСКВА) [18]. Заготовки под фольгу получали плавкой в электродуговой печи в инертной атмосфере. Фольгу заданной толщины получали холодным прокатом с промежуточными вакуумными отжигами. Мембрана из фольги имела форму диска диаметром 56 мм (эффективная площадь поверхности 15.2 см²). Для поддержания механической прочности ее помещали между сетками тонкого плетения из нержавеющей стали. Мембранный реактор включал отделения подвода сырья (ретентат) и отвода H₂ (пермеат), между которыми помещали мембрану [20]. На рис. 1 представлены конструкция реактора и схема экспериментальной установки [19].

В отделении ретентата поддерживали атмосферное давление. Для отвода H₂ из реакционной смеси через мембрану в отделении пермеата снижали парциальное давление H₂. Для этого противотоком сырью подавали отводящий газ (N₂) со скоростью 150 см³/мин. Кроме отводящего газа, для отвода H₂ применяли вакуумирование отделения пермеата с использованием безмасляного диафрагменного (мембранного) вакуумного насоса MZ 2C NT (Германия).

Конверсию сырья (α, %), селективность образования продуктов паровой конверсии этана

(S_{прод}, %) и отвод H₂ через мембрану (φ, %) рассчитывали по формулам [20]:

$$\alpha = \frac{V^{\text{вх}} X_{\text{CH}_4}^{\text{вх}} - V^{\text{рет}} X_{\text{CH}_4}^{\text{рет}}}{V^{\text{вх}} X_{\text{CH}_4}^{\text{вх}}} \times 100\%, \quad (1)$$

$$S_{\text{прод}} = \frac{V^{\text{рет}} X_{\text{прод}}}{2(V^{\text{вх}} X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{вх}} - V^{\text{рет}} X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{рет}})} \times 100\%, \quad (2)$$

$$\phi = \frac{V^{\text{перм}} X_{\text{H}_2}^{\text{перм}}}{V^{\text{перм}} X_{\text{H}_2}^{\text{перм}} + V^{\text{рет}} X_{\text{H}_2}^{\text{рет}}} \times 100\%, \quad (3)$$

где V^{вх} – расход газового потока на входе в реактор, см³/мин;

X_{CH₄(C₂H₆)}^{вх} – объемная концентрация CH₄ (или C₂H₆) в газовом потоке на входе в реактор, об. %;

X_{CH₄(C₂H₆)}^{рет} – объемная концентрация CH₄ (или C₂H₆) в продуктах реакции на выходе из отделения ретентата, об. %;

V^{перм} – скорость газового потока на выходе из отделения пермеата, см³/мин;

X_{H₂}^{перм} – объемная концентрация H₂ в пермеате, об. %;

V^{рет} – скорость газового потока на выходе из отделения ретентата, см³/мин;

X_{H₂}^{рет} – объемная концентрация H₂ в ретентате, об. %.

Скорость образования углеродных отложений из этана рассчитывали из материального баланса по углероду. Количество поступающего в реактор углерода (ммоль/мин γ_{кат}) рассчитывали на основании скорости подачи сырья в реактор и содержания в нем этана:

$$C^{\text{вх}} = \frac{2V^{\text{вх}} X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{вх}}}{22.4 \times 100}. \quad (4)$$

Для расчета количества образующегося углерода (ммоль/мин γ_{кат}) использовали скорость газового потока, выходящего из отделения ретентата и содержание в нем углеродсодержащих компонентов.

$$C^{\text{рет}} = \frac{V^{\text{рет}} (X_{\text{CO}}^{\text{рет}} + X_{\text{CO}_2}^{\text{рет}} + X_{\text{CH}_4}^{\text{рет}} + 2X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{рет}})}{22.4 \times 100}. \quad (5)$$

Количество УО (ммоль/мин γ_{кат}) представляет собой разность между количеством поступающего и образующегося углерода:

$$\text{УО} = C^{\text{вх}} - C^{\text{рет}}. \quad (6)$$

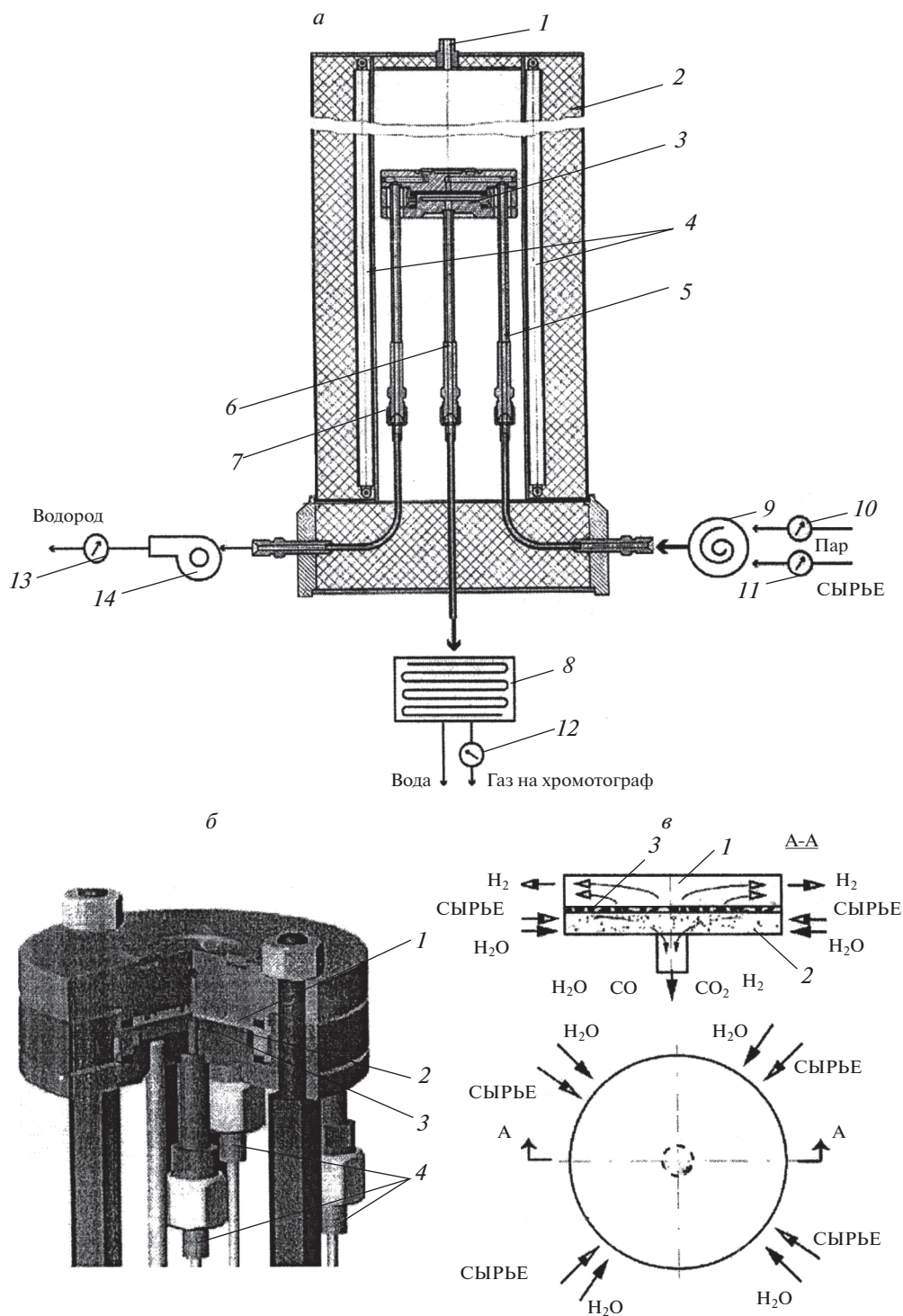


Рис. 1. Экспериментальная установка. (а) Вертикальное сечение: 1 – отверстие для трубки с термопарой, 2 – внешняя стенка, 3 – мембранный модуль, 4 – электронагреватель, (5–7) – стальные трубки для подачи сырья и выхода продуктов из отделений ретентата и пермеата, 8 – холодильник, 9 – смеситель, (10–13) – ротаметры, 14 – вакуумный насос. (б) Мембранный модуль: 1 – отделение пермеата, 2 – мембрана, 3 – отделение ретентата, 4 – трубки для подачи сырья и выхода продуктов реакции. (в) Схема реакционной ячейки: 1 – вакуумируемое отделение пермеата, 2 – отделение ретентата с катализатором, 3 – мембрана.

2.2. Исследование паровой конверсии [13]

В качестве сырья использовали как этан (99.95%), так и смеси метана (99.95%), содержащие 5, 10 и 15 об. % C_2H_6 . В отделение ретентата помещали 2 см^3 (3.35 г) промышленного никелевого катализатора паровой конверсии природного газа марки НИАП–03–01 (производитель ООО “НИАП-КАТАЛИЗАТОР”, г. Новомосковск), содержащего 11.2 мас. % Ni в пересчете на NiO. Сырье смешивали с водяным паром в требуемом соотношении и подавали с заданной скоростью на катализатор через отверстия, расположенные по периферии отделения ретентата, образующиеся продукты отводили через центральное отверстие и пропускали через холодильник для конденсирования непрореагировавшей воды. Объемную скорость “сухих” газов, выходящих из реактора, измеряли, используя пенный расходомер, и подавали в хроматограф. Состав продуктов анализировали в режиме реального времени с использованием хроматографа “Кристалл-5000” с ПИД и детектором по теплопроводности. Содержание H_2 в продуктах реакции определяли на колонке с молекулярными ситами 13X ($2\text{ мм} \times 2\text{ м}$, 50°C , газ-носитель – аргон). Углеводородный состав продуктов определяли на колонке HP-Al/KCl ($0.5\text{ мм} \times 30\text{ м}$, 80°C , газ-носитель – гелий). Содержание CO и CO_2 определяли на колонке с активированным углем ($2\text{ мм} \times 2\text{ м}$, 100°C , газ-носитель-гелий). Для расчета содержания продуктов использовали метод абсолютной калибровки.

Расходы газовых потоков контролировали регуляторами расхода газа РРГ-12 (“Элтотприбор”, г. Зеленоград). Нагрев реактора осуществляли электрической печью. Для контроля за температурой в реакторе и в печи использовали хромель-алюмелевые термопары.

Катализатор обрабатывали непосредственно в реакторе смесью (60% H_2 –40% Ar) – пар в течение 60 мин при температуре эксперимента (предварительные эксперименты показали, что изменение температуры предварительной обработки катализатора в интервале 773–973 К не влияет на его активность). Время реакции 90 мин.

Холостые эксперименты показали, что при выбранных условиях в отсутствие катализатора в мембранном реакторе паровая конверсия не протекает.

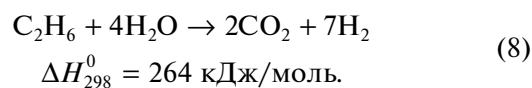
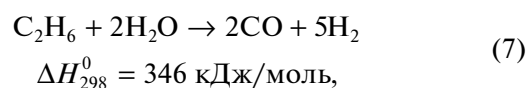
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Паровую конверсию этана исследовали при температурах 773–853 К (метан-этановые смеси – при 773 и 823 К), объемных скоростях сырья 1800 и 3600 ч^{-1} и соотношении пар/сырье 5. Объемная скорость 1800 ч^{-1} соответствует подаче в реактор этана (или метан-этановой смеси) со скоростью

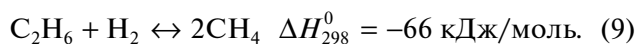
$10\text{ см}^3/\text{мин}$ и пара со скоростью $50\text{ см}^3/\text{мин}$. При объемной скорости 3600 ч^{-1} соответствующие скорости составляют 20 и $100\text{ см}^3/\text{мин}$. Выполненные ранее исследования показали, что при выбранных условиях наблюдается высокое превращение сырья по реакции паровой конверсии и низкая скорость образования УО, т.е. эти условия являются оптимальными для изучения в данном мембранном реакторе [13, 20]. Продуктами реакции являются H_2 , CO_2 , CO (менее 5%) и CH_4 . Согласно расчету материального баланса по углероду, реакция также сопровождается образованием УО.

3.1. Исследование паровой конверсии этана

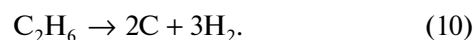
Паровая конверсия этана происходит по реакциям:



Кроме того, возможно протекание гидрокрекинга этана:



Высокие температуры реакции благоприятны для протекания крекинга этана:



При выбранных условиях конверсия этана в мембранном реакторе близка к 100%. Для сравнения проведены эксперименты в традиционном реакторе (без отвода H_2), в которых вместо мембраны устанавливали газонепроницаемую перегородку из нержавеющей стали. На рис. 2а, 2б показаны селективности образования CO_2 и CH_4 в мембранном и традиционном процессах. Селективность образования CO не представлена, она составляет 1–3%. Поскольку целевой продукт H_2 получается наряду с CO_2 по реакции (8), по изменению содержания CO_2 в реакционной смеси можно судить об образовании H_2 . Из представленных на рис. 2а, 2б зависимостей видно, что при всех условиях селективность образования CO_2 в мембранном реакторе выше, чем в традиционном. При вакуумировании пермеата она возрастает и приближается к 100%. В то же время побочная реакция гидрокрекинга этана с образованием CH_4 в мембранном реакторе ниже, чем в традиционном. Это может быть обусловлено более низким содержанием H_2 в мембранном реакторе вследствие его извлечения из реакционной смеси. Как показано на рис. 2а, селективность образования CH_4 в мембранном реакторе при

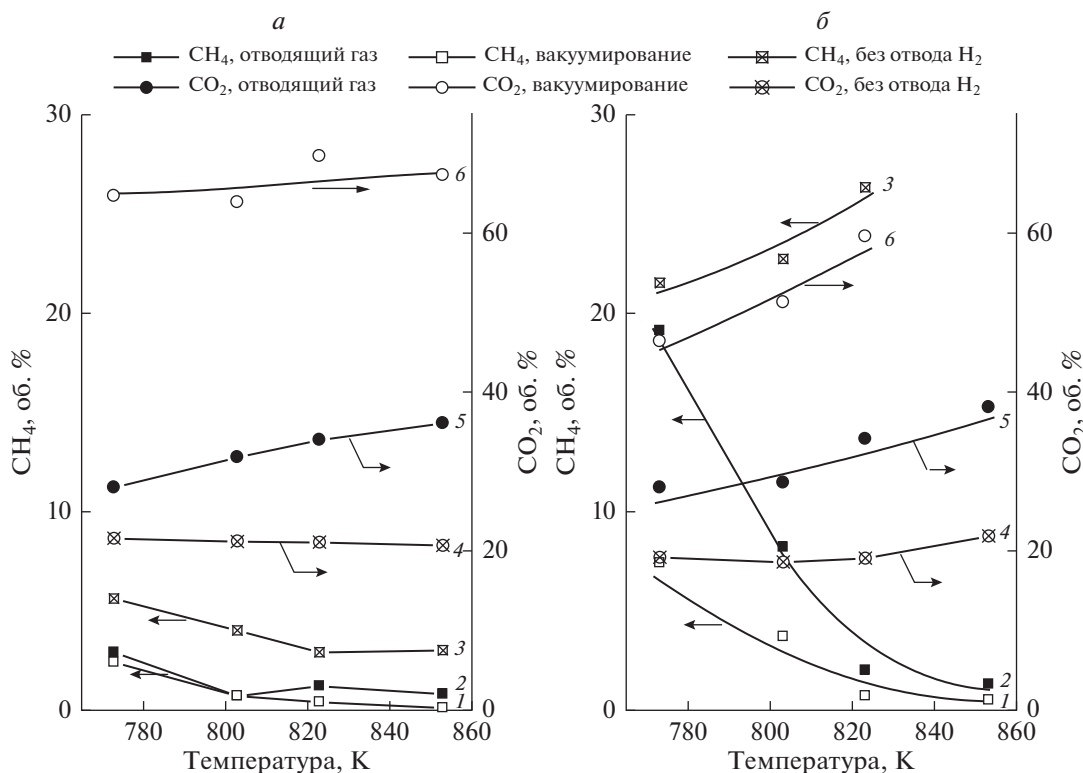


Рис. 2. Изменение селективности образования CH_4 и CO_2 при паровой конверсии этана в мембранном и традиционном реакторах. Объемная скорость сырья (ч^{-1}): 1800 (а) и 3600 (б). H_2 отводили как с использованием отводящего газа, так и вакуумированием пермеата.

1800 ч^{-1} составляет 6% и снижается с температурой до 2%. При этих условиях в традиционном реакторе селективность образования CH_4 составляет 9–11%, т.е. гидрокрекинг этана выше, чем в мембранном реакторе. При объемной скорости 3600 ч^{-1} в мембранном реакторе в начале исследуемого температурного интервала наблюдается высокая селективность образования CH_4 , составляющая около 35%, при вакуумировании пермеата она снижается до 12% (рис. 2б). Аналогичную закономерность мы установили ранее при исследовании паровой конверсии другого углеводородного сырья в данном мембранном реакторе [13, 20]. Предположено, что при указанных условиях CH_4 образуется не по реакции гидрокрекинга, а в результате смещения равновесия эндотермической реакции 11 влево, т.е. в сторону CH_4 и H_2O , происходящего при уменьшении времени контакта сырья с катализатором и снижении температуры. При вакуумировании пермеата увеличивается конверсия CO по реакции водяного газа, что приводит к смещению равновесия реакции 11 вправо, в результате чего содержание CH_4 в реакционной смеси снижается. В то же время в традиционном реакторе при указанных условиях селективность образования CH_4 составляет 37–

40%, что указывает на высокое превращение этана в побочной реакции гидрокрекинга (рис. 2б). В целом, полученные результаты показывают, что проведение паровой конверсии этана в мембранном реакторе имеет существенные преимущества по сравнению с традиционным реактором, поскольку приводит к увеличению превращения этана по реакции паровой конверсии и снижению его гидрокрекинга. При вакуумировании пермеата наблюдается почти 100%-ное превращение этана в CO_2 и, следовательно, в целевой продукт H_2 .

Помимо гидрокрекинга в исследуемой системе протекает побочная реакция крекинга этана с образованием УО и H_2 (реакция (10)). При объемной скорости 1800 ч^{-1} ее скорость невелика и во всем исследуемом температурном интервале составляет 0.01–0.02 ммоль/мин $\tau_{\text{кат}}$ (рис. 3а). При объемной скорости 3600 ч^{-1} скорость образования УО возрастает, к ее увеличению также приводит возрастание температуры (рис. 3а).

На рис. 3а для сравнения показаны зависимости, соответствующие скорости образования УО при паровой конверсии пропана в тех же условиях. Пропан может быть использован в качестве сырья в исследуемой реакции и поэтому представляет сравнить скорости образования УО из

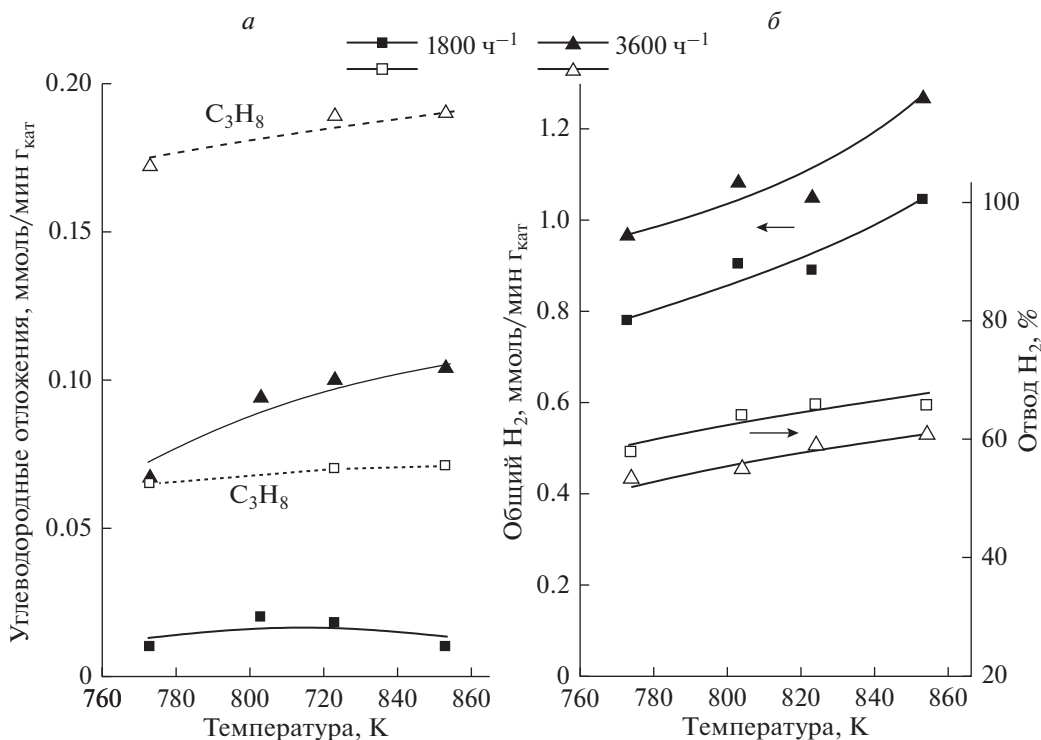


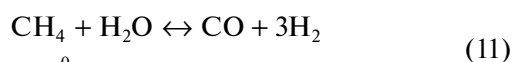
Рис. 3. Изменение скорости образования УО** (а), Н₂ общ* (б) и отвода Н₂ (б) с температурой и объемной скоростью сырья. Соотношение пар/этан 5. Для отвода Н₂ использовали отводящий газ. * Общий Н₂ представлен в виде общей скорости потока Н₂, выходящего из отделений ретентата и пермеата. ** Скорость образования углеродных отложений рассчитана из материального баланса по углероду.

этана и пропана. Можно видеть, что из пропана образуется значительно больше УО, чем из этана.

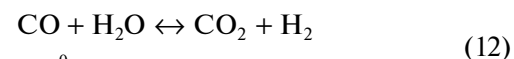
Целевой продукт реакции Н₂ содержится в газовых потоках, выходящих из отделений ретентата и пермеата мембранного реактора. Его общее количество (Н₂ общ) представлено в виде общей скорости потоков на рис. 4б. Видно, что Н₂ общ возрастает как с температурой, так и с увеличением объемной скорости сырья. Поскольку указанные условия благоприятны для протекания крекинга этана (рис. 4а), увеличение Н₂ общ может происходить за счет образующегося при крекинге Н₂. С точки зрения стабилизации каталитической системы реакцию необходимо проводить при условиях минимального образования УО. Такими условиями являются температурный интервал 773–853 К, объемная скорость 1800 ч⁻¹ и соотношение пар/сырье 5. Помимо низкого образования УО, при указанных условиях наблюдается высокая селективность образования СО₂ (следовательно, и Н₂) и низкое превращение этана в реакции гидрокрекинга (рис. 2а). Кроме того, при объемной скорости 1800 ч⁻¹ через мембрану отводится больше Н₂, чем при 3600 ч⁻¹ (рис. 3б). Отвод Н₂ через мембрану при 1800 ч⁻¹ и использовании отводящего газа составляет более 60%, а при вакуумировании пермеата он возрастает до 80%.

3.2. Паровая конверсия смесей метана, содержащих 5, 10 и 15% этана

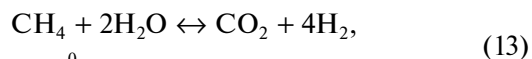
Паровая конверсия метана происходит по реакциям:



$$\Delta H_{298}^0 = 206 \text{ кДж/моль},$$



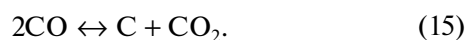
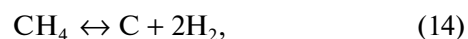
$$\Delta H_{298}^0 = -41 \text{ кДж/моль},$$



$$\Delta H_{298}^0 = 164.7 \text{ кДж/моль}.$$

Присутствующий в смеси С₂Н₆ превращается по представленным выше реакциям (7)–(10). Гидрокрекинг этана (реакция (9)) является “нежелательной” реакцией, так как приводит к увеличению содержания метана в реакционной смеси, что снижает показатель его конверсии.

Кроме того, в исследуемой системе возможно образование УО по реакциям:



Из этана также может образовываться УО по представленной выше реакции (10).

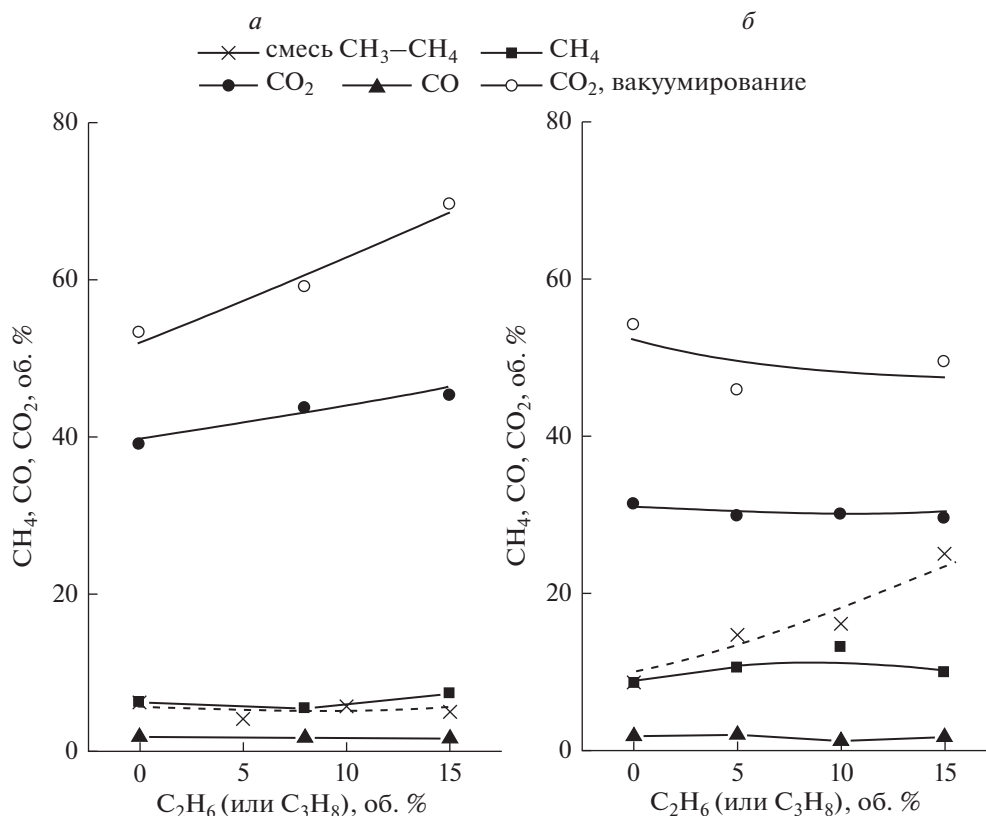
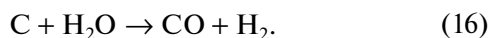


Рис. 4. Изменение содержания CO, CH₄ и CO₂ в реакционной смеси при различном содержании C₂H₆ в метане. $T = 773$ К; пар/сырье 5. Объемная скорость сырья (ч⁻¹): 1800 (а) и 3600 (б). Пустые значки соответствуют экспериментам с вакуумированием пермеата.

В результате накопления УО катализатор может дезактивироваться. Для снижения этого процесса используют соотношение пар/сырье, превышающее стехиометрическое.

В этом случае избыток пара переводит углеродные отложения в газообразные продукты по реакции:



На рис. 4а, 4б показан состав реакционной смеси при 1800 и 3600 ч⁻¹ и двух способах отвода H₂ через мембрану – с использованием отводящего газа и путем вакуумирования пермеата. Можно видеть, что при 1800 ч⁻¹ содержание CO₂ выше, чем при 3600 ч⁻¹, что может быть обусловлено более высоким временем контакта сырья с катализатором. При вакуумировании пермеата содержание CO₂ увеличивается. Содержание CO в реакционной смеси мало и не превышает 0.5%. При объемной скорости 1800 ч⁻¹ увеличение содержания C₂H₆ приводит к возрастанию CO₂ в реакционной смеси, а содержание CH₄ при этом не изменяется. Эти данные показывают, что в результате паровой конверсии присутствующего в

смеси этана образуется дополнительное количество CO₂ (следовательно, и H₂), а его гидрокрекинг не происходит. При 3600 ч⁻¹ увеличение содержания этана в сырье не приводит к возрастанию содержания CO₂ в продуктах. При этом содержание CH₄ сохраняется постоянным, но возрастает по абсолютной величине. Отсюда следует, что при объемной скорости 3600 ч⁻¹ по-прежнему гидрокрекинг содержащегося в смеси этана не происходит, содержание CH₄ соответствует количеству непрореагировавшего сырья, а его увеличение обусловлено снижением превращения из-за уменьшения времени контакта. Тот результат, что при возрастании содержания этана в сырье содержание CO₂ не увеличивается показывает, что этан превращается не по реакции паровой конверсии. Его превращение может происходить в результате крекинга с образованием УО и H₂. Это находится в согласии с результатами, представленными в разделе 3.1, где показано, что при объемной скорости до 3600 ч⁻¹ скорость образования УО из этана возрастает. Поскольку зависимости для CH₄ на рис. 4а, 4б соответствуют количеству непрореагировавшего метана, воз-

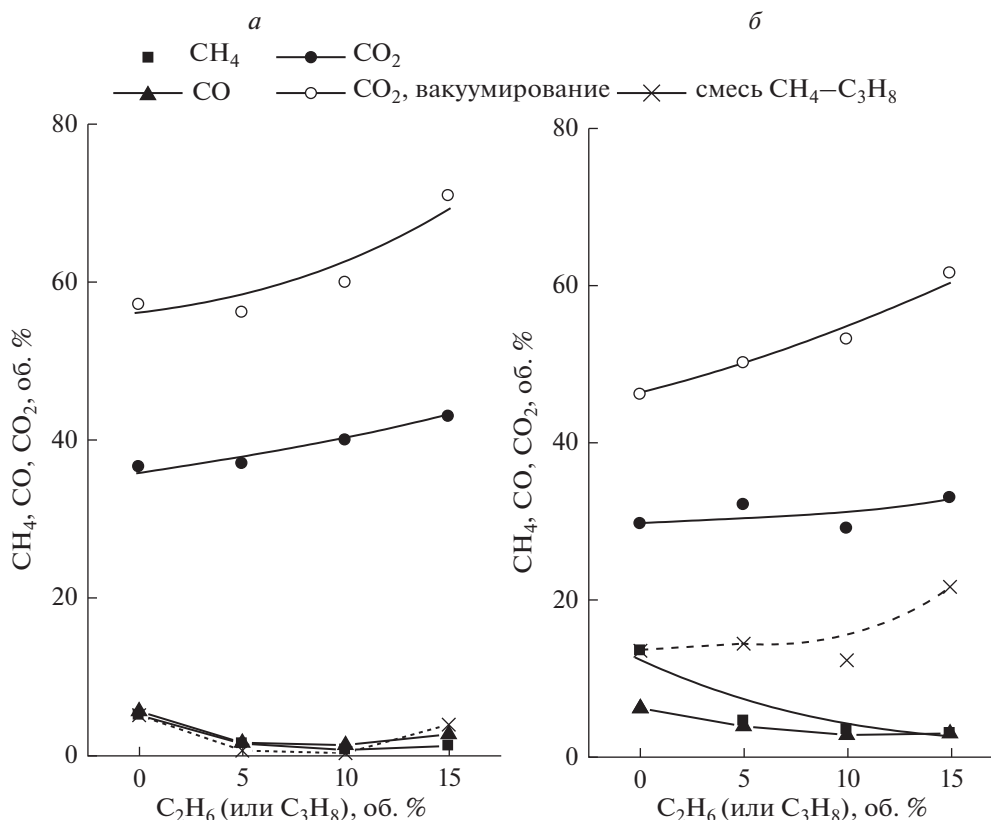


Рис. 5. Изменение содержания CO, CH₄ и CO₂ в реакционной смеси при различном содержании C₂H₆ в метане. $T = 823$ К; пар/сырье 5. Объемная скорость сырья (ч⁻¹): 1800 (а) и 3600 (б). Пустые значки соответствуют экспериментам с вакуумированием пермеата.

можно рассчитать его конверсию по уравнению (1). При 1800 ч⁻¹ она составляет 88% для 100%-ного CH₄ и 76% для смеси, содержащей 15% C₂H₆. При 3600 ч⁻¹ конверсия снижается до соответствующих значений 80 и 68%. Этан в продуктах отсутствует, то есть превращается полностью.

Для сравнения на рис. 4а, 4б показано содержание CH₄ в продуктах паровой конверсии смеси метана с пропаном. Пропан, наряду с этаном, содержится в природном и попутном нефтяном газе, которые могут являться сырьем для паровой конверсии с получением водорода. Поэтому представляет интерес исследовать его влияние на протекание побочных реакций гидрокрекинга и образования УО. Можно видеть, что при 1800 ч⁻¹ содержание CH₄ не изменяется при увеличении содержания пропана в смеси и практически не отличается от метан-этановой смеси. То есть, при указанных условиях гидрокрекинг пропана не происходит. При 3600 ч⁻¹ содержание CH₄ возрастает с увеличением содержания C₃H₈, что указывает на протекание гидрокрекинга. Таким образом, в отличие от метан-этановой смеси, паро-

вая конверсия смеси метана с пропаном при объемной скорости 3600 ч⁻¹ сопровождается протеканием нежелательной реакции гидрокрекинга пропана.

При температуре 823 К с увеличением содержания этана в смеси содержание CO₂ изменяется незначительно (рис. 5а, 5б). При вакуумировании пермеата оно возрастает, что указывает на увеличение превращения сырья по реакции паровой конверсии. Этан в продуктах отсутствует, т.е. превращается полностью. На содержание CH₄ увеличение содержания C₂H₆ практически не влияет. Таким образом, гидрокрекинг содержащегося в смеси этана при 823 К не происходит, а содержание метана в реакционной смеси соответствует его непрореагировавшему количеству. Это позволяет рассчитать конверсию CH₄ по уравнению (1), которая при объемной скорости 1800 ч⁻¹ составляет 92% для 100%-ного CH₄ и 96% для смеси, содержащей 15% C₂H₆. При объемной скорости 3600 ч⁻¹ конверсия CH₄ снижается до соответствующих значений 73 и 89%.

Таблица 1. Влияние соотношения пар/сырье на показатели паровой конверсии метановой смеси, содержащей 15% этана. Н₂ отводили с использованием отводящего газа

Объемная скорость сырья, ч ⁻¹	T, К	Углеродсодержащие продукты в смеси, об. %			*Н ₂ общ, ММОЛЬ/МИН Г _{кат}	**УО, ММОЛЬ/МИН Г _{кат}
		СН ₄	СО	СО ₂		
Пар/сырье 3						
1800	773/823	7.3/1.5	1.7/2.1	35.9/32.2	0.86/0.95	0.04/0.09
3600		30.5/5.4	3.2/3.9	28.6/28.0	0.96/1.14	0.06/0.12
Пар/сырье 5						
1800	773/823	7.3/1.3	2.3/3.1	45.1/43.8	0.59/0.62	0.02/0.04
3600		9.8/3.7	2.1/3.0	29.4/31.4	0.88/0.97	0.04/0.05

* Н₂ общ представлен в виде общей скорости потока Н₂, выходящего из отделений ретентата и пермеата мембранного реактора.
 ** УО – скорость образования углеродных отложений (получена из расчета материального баланса по углероду).

По-прежнему паровая конверсия смеси метана с пропаном при объемной скорости 3600 ч⁻¹ приводит к увеличению содержания СН₄, что указывает на протекание гидрокрекинга пропана. Например, при паровой конверсии метановой смеси, содержащей 15% пропана, в реакционной смеси содержится более 20% СН₄ (рис. 5б).

Соотношение пар/алкан, используемое обычно при паровой конверсии углеводородного сырья превышает стехиометрическое, что требуется как для увеличения конверсии сырья, так и для снижения образования УО. С практической точки зрения необходим оптимум по соотношению пар/сырье, поскольку большой избыток водяного пара увеличивает капитало- и энергоемкость процесса. Кроме того, водяной пар негативно влияет на скорость отвода Н₂ из реакционной смеси из-за его адсорбции на поверхности палладиевой мембраны. Представленные выше экспериментальные результаты получены при соотношении пар/сырье 5. Интересно исследовать влияние на реакцию более низкого соотношения, например, (3). Соответствующие данные для паровой конверсии метановой смеси, содержащей 15% этана, приведены в табл. 1. Там же для сравнения представлены данные для соотношения пар/сырье 5.

Можно видеть, что при пар/сырье 3, температуре 773 К и объемной скорости сырья 3600 ч⁻¹ в реакционной смеси содержится более 30% СН₄. Высокое содержание СН₄ при указанных условиях наблюдается также при паровой конверсии

другого углеводородного сырья (пропана, бутана, углеводородной смеси, моделирующей составпутного нефтяного газа) в данном мембранном реакторе [13, 20]. Оно обусловлено не протеканием гидрокрекинга, а уменьшением конверсии СО по реакции водяного газа (реакция (12)) и смешением, вследствие этого, равновесия эндотермической реакции (11) влево. Аналогичным образом, к увеличению содержания СН₄ приводит снижение температуры и возрастание объемной скорости до 3600 ч⁻¹ при паровой конверсии этана (рис. 2б). Но основным эффектом от снижения избытка пара является увеличение скорости образования УО в результате крекинга сырья. Как видно из табл. 1, при соотношении пар/сырье 3 наблюдается более высокая скорость образования УО, чем при соотношении (5). Там же показано, что к увеличению образования УО приводит возрастание температуры и объемной скорости сырья. Образующийся при этом водород вносит вклад в скорость образования Н₂ общ. Это демонстрирует рис. 6а, 6б, где показана скорость образования Н₂ общ из метанэтановых смесей при 1800 и 3600 ч⁻¹ и соотношениях пар/сырье 3 и 5. Можно видеть, что Н₂ общ увеличивается как при снижении избытка пара, так и при возрастании объемной скорости сырья. Поскольку при указанных условиях увеличивается крекинг сырья с образованием УО и Н₂, увеличение Н₂ общ обусловлено дополнительным образованием Н₂ при крекинге сырья. Поэтому, с точки зрения стабилизации каталитической системы паровую конверсию метан-этановых смесей сле-

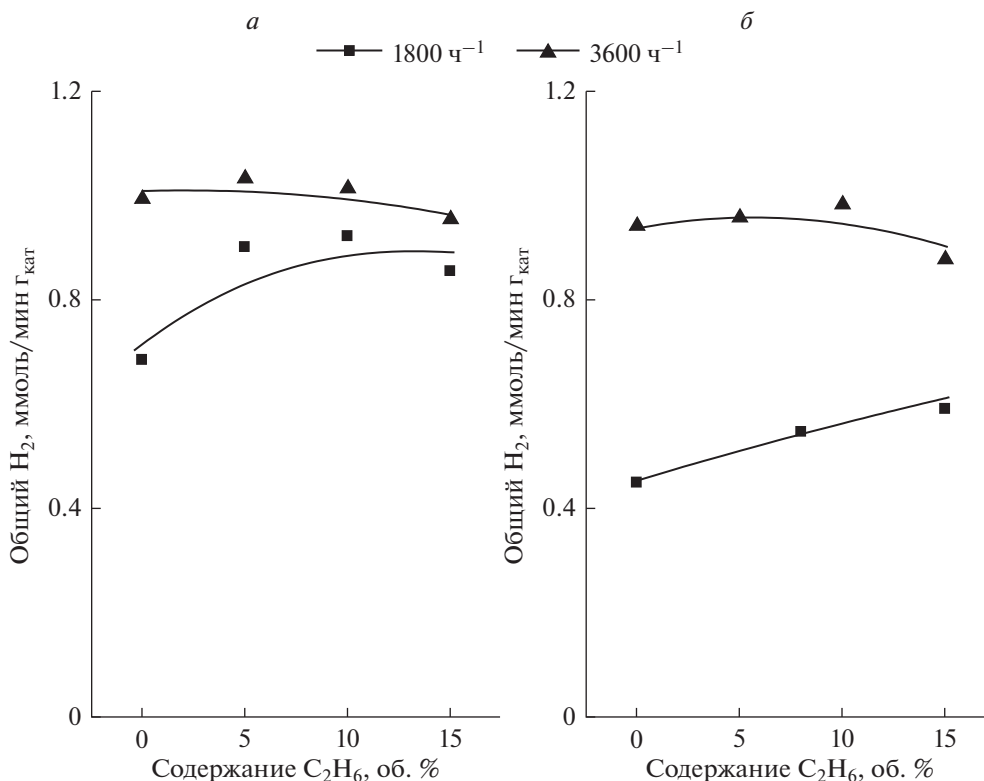


Рис. 6. Общая скорость потока H₂, выходящего из отделений ретената и пермеата мембранного реактора. T = 773 К; соотношение пар/сырье 3 (а) и 5 (б).

дует выполнять при условиях минимального образования УО: T = 773 К, 1800 ч⁻¹ и пар/сырье 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована паровая конверсия этана и метан-этановых смесей, содержащих 5, 10 и 15% этана в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором при атмосферном давлении, температурах 773 и 823 К, объемных скоростях сырья 1800 и 3600 ч⁻¹ и соотношениях пар/сырье 3 и 5 (паровую конверсию этана исследовали в температурном интервале 773–853 К). В качестве мембраны использовали фольгу толщиной 30 мкм из Pd–Ru сплава. Сравнительные эксперименты в мембранном и традиционном реакторах показывают преимущество мембранного процесса – в результате отвода H₂ из реакционной смеси увеличивается превращение сырья по реакции паровой конверсии и снижается протекание побочной реакции гидрокрекинга этана. Увеличение скорости отвода H₂ через мембрану вакуумированием пермеата приводит к значительному увеличению селективности образования CO₂, а,

следовательно, и целевого продукта H₂. Конверсия сырья в углеродные отложения возрастает при увеличении объемной скорости сырья, температуры и снижении соотношения пар/сырье.

Результаты исследования показывают, что этан, как в смеси с метаном, так и в индивидуальном виде может быть использован как сырье для паровой конверсии. По сравнению с другими C₂₊алканами при выбранных условиях из этана образуется меньше углеродных отложений и CH₄. Оптимальными условиями паровой конверсии этана в данном мембранном реакторе являются температурный интервал 773–853 К, объемная скорость сырья 1800 ч⁻¹ и соотношение пар/сырье 5. Для паровой конверсии метан-этановых смесей оптимальной является температура 773 К. При указанных условиях наблюдается близкая к 100% конверсия этана, а в метан-этановых смесях полное превращение этана и высокие показатели конверсии CH₄. При этом наблюдается низкая конверсия сырья в углеродные отложения и незначительно превращение по реакции гидрокрекинга. При вакуумировании пермеата из реакционной смеси извлекается более 80% образу-

щегося водорода. Увеличение как температуры, так и объемной скорости сырья приводит к более высокому выходу целевого продукта. Однако при этом часть водорода получается в результате крекинга сырья с образованием углеродных отложений, которые могут дезактивировать катализатор. Установленные закономерности сходны с полученными ранее для другого углеводородного сырья (смесей метана с пропаном, пропана, н-бутана, модельной смеси с усредненным составом попутного нефтяного газа). Таким образом, в данном реакторе возможно получать водород высокой чистоты из различных видов углеводородного сырья.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук, тема ИПХФ РАН 0089-2019-0018 (номер государственной регистрации АААА-А19-119022690098-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Диденко Людмила Павловна, к. х. н., <https://orcid.org/0000-0001-8870-1829>.

Бабак Владислав Николаевич, д. ф.-м. н., <https://orcid.org/0000-0003-4126-4574>.

Семенцова Лариса Анатольевна, <https://orcid.org/0000-0002-5477-5149>.

Чижов Петр Евгеньевич, <https://orcid.org/0000-0003-1967-0787>.

Дорофеева Татьяна Викторовна, <https://orcid.org/0000-0003-4554-0919>.

Горбунов Семен Викторович, <https://orcid.org/0000-0002-1785-7057>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 627. (Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B. // Russian Chemical Reviews. 2021. V. 90. № 6. P. 627).
2. Dincer I., Acar C. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 11094.
3. Грязнов В.М. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. С. 794.
4. Gryaznov V.M. // Platinum Met. Rev. 1986. V. 30. P. 68.
5. Грязнов В.М., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Скакунова Е.В. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1988. № 4. С. 750. (Gryaznov V.M., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Skakunova E.V. // Russ.Chem. Bull., International Edition. 1988. V. 37. P. 637).
6. Gryaznov V.M. // Sep. Purif. Rev. 2000. V. 29. P. 171.
7. Habib M.A., Harale A., Paglieri S., Alrashed F.S., Alsayoud A., Rao M.V., Nemitallah M.A., Hossain S., Hus-sien M., Ali A., Haque M.A., Abuelyamen A., Shakeel M.R., Mokheimer E.M.A., Ben-Mansour R. // Energy Fuels. 2021. V. 35. № 7. P. 5558.
8. Jokar S.M., Farokhnia A., Tavakolian M., Pejman M., Parvasi P., Javanmardi J., Zare F., Clara Gonçalves M., Basile A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. <https://doi.org/10.1016/>
9. Anzelmo B., Wilcox J., Liguori S. // J. Membr. Sci. 2018. V. 565. P. 25.
10. Anzelmo B., Wilcox J., Liguori S. // J. Membr. Sci. 2018. V. 568. P. 113–120.
11. Shirasaki Y., Tsuneki T., Ota Y., Yasuda I., Tachibana S., Nakajima H., Kobayashi K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. P. 4482.
12. Kim C.-H., Han J.-Y., Kim S., Lee B., Lim H., Lee K.-Y., Ryi S.-K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 15. P. 7684.
13. Диденко Л.П., Бабак В.Н., Семенцова Л.А., Дорофеева Т.В., Чижов П.Е., Горбунов С.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 5. С. 336. (Didenko L.P., Babak V.N., Sementsova L.A., Dorofeeva T.V., Chizhov P.E., and Gorbunov S.V. // Membranes and Membrane Technologies. 2021. V. 3. № 5. P. 302).
14. Angeli S.D., Pilitsis F.G., Lemonidou A.A. // Catalysis Today. 2015. V. 242. P. 119.
15. Veranitisagul C., Koonsaeng N., Laosiripojana N., Lao-buthee A. // J. Ind. Eng. Chem. 2012. V. 18. P. 898.
16. Li S., Gong J. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 7245.
17. Jeong S., Kim S., Lee B., Ryi S.-K., Lim H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 7693.
18. Бурханов Г.С., Рошан Н.Р., Горбунов С.В., Касьянов В.С., Кутербекоев К.А., Бекмырза К.Ж., Мерзединова Г.Т. // Металлы. 2021. № 2. С. 71.
19. Бабак В.Н., Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Квурт Ю.П. // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т.56. № 3. С. 282. (Babak V.N., Didenko L.P., Sementsova L.A., Kvurt J.P. // Theoretical foundations of chemical engineering. 2022. V. 56. № 3. P. 279).
20. Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Бабак В.Н., Чижов П.Е., Дорофеева Т.В., Квурт Ю.П. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 2. С. 99. (Didenko L.P., Babak V.N., Sementsova L.A., Chizhov P.E., Dorofeeva T.V., Kvurt J.P. // Membranes and Membrane Technologies. 2020. V. 2. № 2. P. 85.)

Steam Conversion of Ethane and Methane–Ethane Mixtures in Membrane Reactor with a Foil from Pd–Ru Alloy

L. P. Didenko^{1, *}, V. N. Babak¹, L. A. Sementsova¹, T. V. Dorofeeva¹,
P. E. Chizhov¹, and S. V. Gorbunov²

¹*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

²*Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia*

**e-mail: ludi@icp.ac.ru*

The features of steam conversion of ethane and methane-ethane mixtures containing 5, 10 and 15% ethane in a membrane reactor with a 30 μm thick Pd–Ru foil at temperatures of 1800 and 3600 h^{-1} and steam/feed ratios of 3 and 5 have been investigated. Comparative experiments with “non-membrane” reaction have shown that in the membrane reactor the feedstock conversion to form H_2 and CO_2 increases and ethane hydrocracking decreases. Increasing the rate of H_2 recovery through the membrane by permeate evacuation leads to an increase in the yield of H_2 and CO_2 . With a decrease in the steam/feed ratio from 5 to 3, the ethane hydrocracking and the rate of carbon deposits formation increases. Optimal conditions for steam conversion of ethane and methane-ethane mixtures are $T = 773 \text{ K}$, feed space velocity of 1800 h^{-1} and steam/feed ratio of 5. The established regularities are similar to those obtained earlier for other types of raw materials (mixtures of methane with propane, propane, *n*-butane, a mixture simulating the average composition of associated petroleum gas) in this membrane reactor.