

УДК 66.094.3.097,66.081.6

ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА И ЕГО СМЕСЕЙ С ПРОПАНОМ В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ С ПРОМЫШЛЕННЫМ НИКЕЛЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ И ФОЛЬГОЙ ИЗ СПЛАВА Pd–Ru

© 2019 г. Л. П. Диденко^{1, *}, Л. А. Семенцова¹, П. Е. Чижов¹, Т. В. Дорофеева¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 11.08.2018 г.

После доработки 01.10.2018 г.

Принята к публикации 10.12.2018 г.

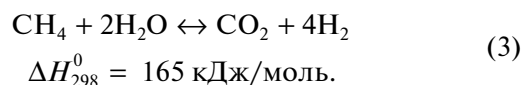
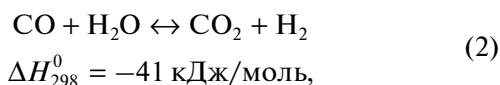
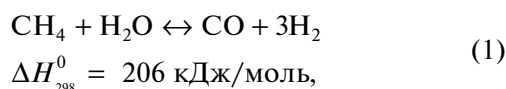
Изучена паровая конверсия метана и его смесей, содержащих 5 и 10% пропана, в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором марки НИАП-03-01 и мембраной в виде фольги толщиной 30 мкм из Pd–Ru-сплава. При $T = 823$ К и объемной скорости сырья 1800 ч^{-1} происходит практически полная конверсия метана, селективность образования CO_2 составляет более 50%, а из реакционной смеси отводится около 80% H_2 . Высокая конверсия CH_4 в мембранном реакторе в мягких условиях позволяет проводить паровой риформинг его смесей с C_{2+} -алканами в едином процессе, что показано на примере модельных смесей, содержащих C_3H_8 . При выбранных условиях ($T = 773, 823$ К; объемная скорость сырья $1800, 3600 \text{ ч}^{-1}$, соотношение пар/метан 3 и 5, давление атмосферное) наблюдается практически полная конверсия C_3H_8 . Основной “нежелательной” реакцией является метанирование, приводящее к снижению показателя конверсии CH_4 . В исследуемой системе CH_4 образуется при увеличении объемной скорости сырья. При соотношении пар/сырье = 3 метанирование происходит в результате гидрокрекинга C_3H_8 , а с увеличением указанного соотношения до 5 – при гидрировании CO_2 . Оптимальными условиями паровой конверсии смесей метана, содержащих до 10% C_3H_8 , являются $T = 823$ К, соотношение пар/сырье = 5 и объемная скорость сырья 1800 ч^{-1} . В этих условиях при вакуумировании пермеата наблюдается полная конверсия сырья, селективность образования CO_2 составляет 50%, а из реакционной смеси отводится более 70% H_2 .

Ключевые слова: паровая конверсия, смеси метана с пропаном, мембранный реактор.

DOI: 10.1134/S0028242119030055

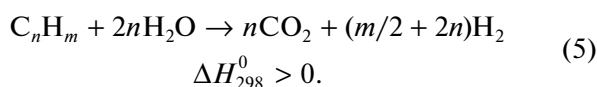
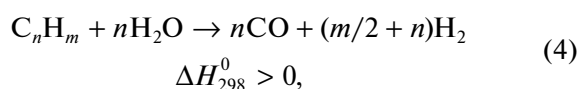
ВВЕДЕНИЕ

Водород является наиболее перспективным экологически чистым энергоносителем, получаемым из природного сырья. В связи с быстрым развитием водородной энергетики спрос на это сырье возрастает. Особенно велика потребность в водороде высокой чистоты, который необходим, например, для низкотемпературных топливных элементов с полимерными протонообменными мембранами, где концентрация CO не должна превышать 10 ppm [1]. Основным промышленным методом получения H_2 является паровая конверсия метана на никелевых катализаторах, при которой одновременно происходят следующие реакции:

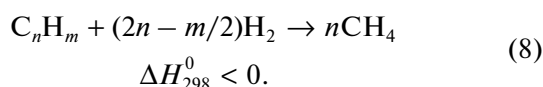
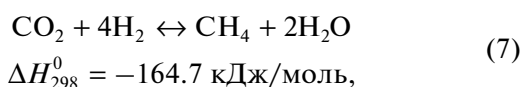
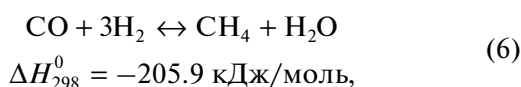


Типичный промышленный процесс получения H_2 включает высокотемпературную стадию паровой конверсии сырья (1), за которой следуют две стадии паровой конверсии CO по реакции водяного газа (2), протекающие при более низкой температуре и последующая стадия очистки H_2 , которую в большинстве случаев осуществляют методом адсорбции при переменном давлении. Выход продуктов реакции ограничен термодинамическим равновесием и, вследствие высокой эндотермичности реакций (1) и (3), для достижения высокой конверсии метана требуются температуры выше 973 К. Например, конверсия метана более 80% может быть получена при температурах

выше 1123 К. В качестве сырья в паровой конверсии используют природный газ, содержащий, помимо метана, 3–7 об. % C_{2+} -углеводородов. Конкретный состав природного газа зависит от месторождения. Например, природный газ Уренгойского месторождения в России имеет следующий состав, %: метана – 87, этана – 6.2, пропана – 3.4, бутана – 1.98, пентана – 0.76, диоксида углерода – 0.12, азота – 1.1 [2]. Кроме природного газа, в качестве углеводородного сырья могут быть использованы попутные нефтяные газы (ПНГ), содержащие в среднем, %: 50–70 CH_4 , 5–10 C_2H_6 , 5–15 C_{3+} , 1–10 N_2 , 1–10 CO_2 . Однако это ценное сырье используется крайне неэффективно. В России сжигается в факелах около 15.7 миллиардов m^3 /год ПНГ, что составляет около 24% от общего количества и наносит существенный вред окружающей среде [3]. Паровая конверсия смеси метана с C_{2+} -углеводородами в едином процессе невозможна, так как при высоких температурах из гомологов метана с высокой скоростью образуются углеродные отложения, дезактивирующие катализатор. Скорость этой реакции возрастает с температурой и увеличением количества атомов углерода в C_{2+} -углеводороде. В связи с этим необходимо удалять C_{2+} -углеводороды из сырья. В промышленном процессе с этой целью используют стадию предриформинга, в которой происходит паровая конверсия гомологов метана на никелевых катализаторах при температурах 673–773 К с образованием смеси метана, водорода и оксидов углерода [4, 5]. Для предотвращения образования углеродных отложений предриформинг проводят при соотношении пар/метан 2.5–4. Процесс включает необратимые реакции парового риформинга гомологов метана (C_nH_m , $n \geq 2$):



Эти реакции сопровождаются реакцией водяного газа и обратимыми экзотермическими реакциями метанирования:



Реакция предриформинга может быть использована для получения H_2 и такую возможность ак-

тивно исследуют [6–9]. Показано, что температура и соотношение пар/углеводород сходным образом влияют на конверсию этана, пропана и бутана на родиевом катализаторе и селективность образования продуктов [9]. Конверсия смеси, содержащей 86.7% CH_4 , 8.1% C_2H_6 , 2.0% C_3H_8 и 0.4% C_4H_{10} , происходит в 2-х температурных областях: ниже 673–723 К этан, пропан и бутан почти полностью превращаются в смесь H_2 и оксидов углерода, а конверсия CH_4 происходит при дальнейшем увеличении температуры [9]. В принципе, для проведения паровой конверсии смеси метана и его ближайших гомологов в едином процессе необходимо снизить температуру превращения метана. С этой целью можно использовать мембранную технологию, объединяющую реакционный процесс и отвод H_2 через мембрану. В результате этого смещается равновесие термодинамически ограниченной реакции паровой конверсии метана, что позволяет достигать высокой конверсии при более низких температурах. Помимо снижения температуры реакции, одновременная конверсия CH_4 и его ближайших гомологов в мембранном реакторе позволяет исключить такие стадии традиционного процесса паровой конверсии природного газа, как предриформинг, доокисление CO по реакции водяного газа и тонкая очистка H_2 от CO . В целом, это значительно упрощает технологическую схему и снижает энергозатраты. Эта актуальная проблема является предметом исследования в данной работе.

Представленные в литературе данные показывают, что в мембранном реакторе возможно достичь высокой конверсии метана при температурах 723–873 К [10–12]. Наиболее часто в реакции используют Ni-катализатор, что обусловлено его высокой активностью, доступностью и низкой ценой. Кроме Ni, в реакции также активны Ru, Rh, Ir, Pt. В качестве водородселективного мембранного материала наиболее перспективны палладиевые сплавы, что обусловлено уникальными свойствами палладия – каталитической поверхностью, на которой молекулы H_2 диссоциируют на атомы, диффундирующие с высокой скоростью в металлической решетке, а также способностью палладия поглощать большой объем водорода, превышающий в 600 раз его собственный объем. Для получения водорода высокой чистоты наиболее подходят плотные палладиевые мембраны (фольги), обладающие 100% водородоселективностью. Они уступают композиционным палладиевым мембранам по водородопроницаемости из-за более высокой толщины, но имеют такие существенные преимущества, как простота изготовления, легкость соединения с конструктивными элементами мембранного модуля и регенерации. Увеличение производительности палладиевой фольги может быть достигнуто в

результате использования сплавов Pd с некоторыми легирующими добавками, повышающими H₂-проницаемость, например, 93%Pd–7%Y, 60%Pd–40%Cu, 94%Pd–6%Ru, 93.5%Pd–6%In–0.5%Ru [13, 14]. Получение тонкой (до 7 мкм) конденсированной фольги из таких сплавов с использованием метода магнетронного распыления позволит достичь дальнейшего увеличения водородопроницаемости [15–17].

Принципиальная возможность паровой конверсии смесей CH₄ с C₂₊-гомологами в мембранном реакторе показана в работе [18]. Авторы представили мембранный риформер для получения водорода высокой чистоты паровой конверсией природного газа при температурах 768–813 К. В работе использовали природный газ постоянного состава, содержащий 88.5% CH₄, 4.6% C₂H₆, 5.4% C₃H₈ и 1.5% C₄H₁₀ и не исследовали влияние изменения состава сырья на показатели мембранного процесса. Вместе с тем, содержание C₂₊ в сырье может изменяться в зависимости от месторождения, что может влиять на конверсию сырья и селективность образования продуктов паровой конверсии в мембранном реакторе.

В данной работе в качестве модельных выбраны смеси метана, содержащие 5 и 10% C₃H₈. Исследована паровая конверсия смесей при варьировании температуры, объемной скорости сырья и соотношения пар/метан.

Цель работы – оптимизировать условия мембранного процесса для получения максимальной конверсии в реакции паровой конверсии смесей метана с пропаном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мембранный реактор. Фольга толщиной 30 мкм из сплава Pd–6%Ru предоставлена сотрудниками лаборатории № 12 Института металлургии и материаловедения РАН (ИМЕТ РАН, МОСКВА). 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 (ретантат) и отвода H₂ (пермеат), между которыми помещали мембрану. Конструкция реактора подробно описана в [19]. В отделении ретантата поддерживали атмосферное давление. Движущую силу для отвода H₂ из реакционной смеси через мембрану создавали, снижая парциальное давление H₂ в отделении пермеата. С этой целью в отделение пермеата противотоком сырью

с заданной скоростью (150 см³/мин) подавали отводящий газ – азот. В некоторых экспериментах для отвода H₂ из отделения пермеата использовали вакуумирование.

Изучение паровой конверсии углеводородного сырья. В качестве сырья использовали как 100%-ный CH₄, так и его смеси, содержащие 5 и 10 об. % C₃H₈. В отделение ретантата помещали 2 см³ (3.35 г) промышленного никелевого катализатора паровой конверсии природного газа марки НИАП-03-01 (производитель ООО “НИАП-КАТАЛИЗАТОР”, г. Новомосковск). Сырье смешивали с водяным паром в требуемом соотношении и подавали с заданной скоростью на катализатор через отверстия, расположенные по периферии отделения ретантата, а образующиеся продукты отводили через центральное отверстие и пропускали через холодильник для конденсирования непрореагировавшей воды. Объемную скорость “сухих” газов, содержащих непрореагировавший CH₄, H₂, CO, CO₂, на выходе 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 H₂ в продуктах реакции определяли на колонке с молекулярными ситами 13X (2 мм × 2 м, 50°C, газ-носитель – аргон). Углеводородный состав продуктов определяли на колонке НР-Al/KCl (0.5 мм × 30 м, 80°C, газ-носитель – гелий). Содержание CO и CO₂ определяли на колонке с активированным углем (2 мм × 2 м, 100°C, газ-носитель – гелий). Для расчета содержания продуктов использовали метод абсолютной калибровки.

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

Конверсию метана (α, %) , селективность образования продуктов (S, %) и отвод H₂ через мембрану (φ, %) рассчитывали по формулам:

$$\alpha = \frac{V^{вх} X_{CH_4}^{вх} - V^{вых} X_{CH_4}^{вых}}{V^{вх} X_{CH_4}^{вх}} \times 100\%,$$

$$S_{\text{прод}} = \frac{X_{\text{прод}}^{\text{вых}}}{X_{H_2}^{\text{вых}} + X_{CO}^{\text{вых}} + X_{CO_2}^{\text{вых}} + X_{CH_4}^{\text{вых}}} \times 100\%,$$

$$\phi = \frac{V^{\text{перм}} X_{H_2}^{\text{перм}}}{V^{\text{перм}} X_{H_2}^{\text{перм}} + V^{\text{рет}} X_{H_2}^{\text{рет}}} \times 100\%,$$

где V^{вх} – расход газового потока на входе в реактор, см³/мин; X^{вх}_{CH₄} – объемная концентрация

CH_4 в газовом потоке на входе в реактор, %; $X_{\text{CH}_4}^{\text{вых}}$ — объемная концентрация метана в продуктах реакции на выходе из реактора, %; $V_{\text{прод}}^{\text{вых}}$ — объемная скорость продуктов на выходе из реактора, $\text{см}^3/\text{мин}$; $X_{\text{вых}}$ — объемная концентрация продукта в выходящей из реактора смеси, %.

Катализатор, используемый в виде зерен фракции 0.2–0.4 мм, предварительно 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).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты с 100%-ным метаном

Первоначально эксперименты выполняли в отсутствие C_3H_8 . Их цель — установить условия реакции, позволяющие максимально снизить температуру, сохранив высокие показатели конверсии метана в мембранном реакторе. Влияние отвода H_2 через мембрану на конверсию метана и селективность образования продуктов устанавливали на основании сравнения с экспериментами без отвода H_2 (“немембранная” реакция), в которых вместо мембраны устанавливали газонепроницаемую перегородку из нержавеющей стали. В большинстве представленных в литературе исследований используют повышенное давление в отделении ретантата мембранного реактора. Несмотря на неблагоприятное влияние на положение термодинамического равновесия исследуемой реакции, повышение давления позволяет увеличить скорость потока H_2 через мембрану, что, в целом, положительно влияет на конверсию сырья. Однако, атмосферное давление более предпочтительно, если рассматривать применение паровой конверсии углеводородного сырья в мелкомасштабных установках с топливными элементами для получения электроэнергии, где проблематично применение компрессорных установок высокого давления [20]. С учетом этого в данной работе реакцию исследовали при атмосферном давлении.

Влияние температуры. Влияние температуры на конверсию метана и селективность образования CO при объемной скорости сырья 3600 ч^{-1} и соотношении пар/метан = 3, показано на рис. 1а. Можно видеть, что с увеличением температуры конверсия CH_4 и селективность образования CO возрастают (кривые 1, 4) и превышают соответствующие показатели “немембранной” реакции, представленные кривыми 2, 5. Эти зависимости отражают благоприятное влияние температуры как на эндотермическую реакцию (1), так и на

скорость потока H_2 через мембрану. По сравнению с экспериментами без отвода H_2 конверсия метана при 973 К увеличивается на 15.5%. При уменьшении температуры возрастание конверсии относительно “немембранной” величины становится меньше, а при 773 К его нет вовсе. Это может быть обусловлено снижением отвода H_2 через мембрану при уменьшении температуры. Например, он составляет 64–68% при 923–973 К и 57% при 773 К (рис. 1б, кривая 1). Причиной более низкого отвода H_2 может быть уменьшение его парциального давления в реакционной смеси при уменьшении температуры. Увеличить отвод H_2 можно, откачивая его из отделения пермеата с использованием вакуумного насоса, что позволяет снизить давление H_2 в пермеате до 3 мм рт.ст. Можно видеть, что при вакуумировании отвод H_2 возрастает до 79–80% в интервале 923–973 К, а при 773 К составляет 70% (рис. 1б, кривая 2). Вследствие увеличения отвода H_2 конверсия метана в температурном интервале 923–973 К возрастает до 100%, а при 773 К — до 38% (рис. 1а, кривая 3).

Эти результаты отражают особенность протекания мембранного процесса, в котором условием максимального увеличения конверсии в мембранном реакторе является близость скоростей образования H_2 и его отвода через мембрану, что экспериментально показано во многих работах, например, [21–24]. По-видимому, в исследуемой системе при использовании отводящего газа указанный баланс скоростей не достигается, что в наибольшей мере проявляется при 773 К, где увеличения конверсии метана относительно “немембранного” значения вообще не наблюдается (рис. 1а, кривые 1, 2). В экспериментах с вакуумированием пермеата скорость отвода H_2 из реакционной смеси возрастает, что приводит к увеличению конверсии метана во всем температурном интервале. Селективность образования CO выше “немембранного” значения и с увеличением температуры это различие увеличивается (рис. 1а, кривые 4, 5), что объясняется снижением его расхода по экзотермической реакции (2) водяного газа. При вакуумировании пермеата селективность CO_2 увеличивается, а CO значительно снижается (рис. 1а, кривая 6) вследствие его расхода по реакции водяного газа.

Влияние объемной скорости сырья. Влияние объемной скорости метано-паровой смеси на конверсию метана и селективность образования CO и CO_2 при 823 К и соотношении пар/метан = 3 показано на рис. 2а. Можно видеть, что конверсия метана увеличивается при снижении объемной скорости сырья от 8.0% при 9600 ч^{-1} до 78% при 1800 ч^{-1} (кривая 1). Это обусловлено возрастанием как времени контакта сырья с катализато-

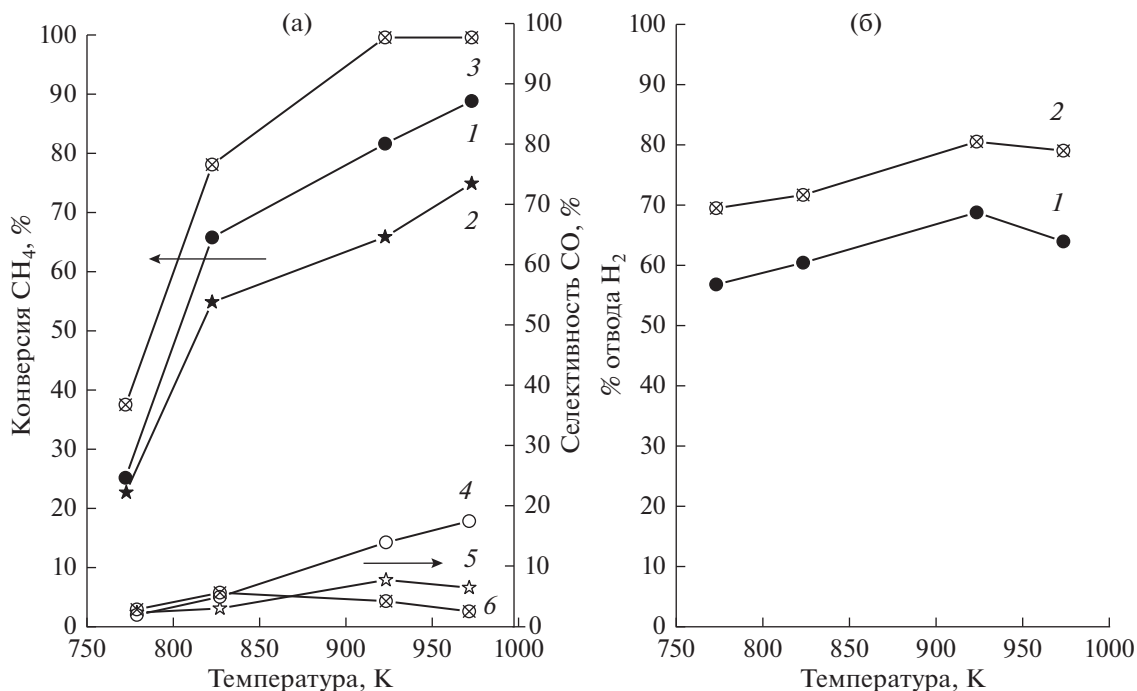


Рис. 1. (а) Зависимость конверсии метана (кривые 1, 2, 3) и селективности образования СО (кривые 4, 5, 6) от температуры. Объемная скорость сырья 3600 ч⁻¹; пар/метан = 3. 1, 4 – с отводом Н₂ (расход отводящего газа 150 см³/мин); 2, 5 – без отвода Н₂, 3, 6 – вместо отводящего газа использовали вакуумирование пермеата. (б) Влияние температуры на отвод Н₂ через мембрану. Для отвода Н₂ использовали: 1 – отводящий газ; 2 – вакуумирование пермеата.

ром, так и отвода Н₂ от 40% при 9600 ч⁻¹ до 70% при 1800 ч⁻¹.

Селективность образования СО₂ возрастает от 7% при 9600 ч⁻¹ до 34% при 1800 ч⁻¹ (кривая 2). При этом селективность СО изменяется незначительно – в интервале 7.1–6.2% (кривая 3). При увеличении отвода Н₂ путем вакуумирования пермеата селективность СО₂ увеличивается до 50% при 1800 ч⁻¹, а конверсия метана до 100% (показано стрелками на кривых 1 и 2). СО₂ образуется в результате расходования СО, селективность которого снижается (показано стрелкой на кривой 3). Эти данные показывают, что на селективность образования СО₂ по реакции 2 водяного газа значительно влияет возрастание скорости отвода Н₂ через мембрану. Даже при увеличении температуры до 973 К, что неблагоприятно для экзотермической реакции 2, при низких объемных скоростях сырья, составляющих 1800 и 3600 ч⁻¹, вакуумирование пермеата приводит к снижению селективности СО вследствие его расходования на образование СО₂ (рис. 3).

Влияние соотношения пар/метан. Реакцию паровой конверсии метана обычно проводят при соотношении пар/метан, превышающем стехиометрическое. Во-первых, это необходимо для увеличения конверсии СН₄ и, во-вторых, для предотвращения образования углеродных отло-

жений. Возможность использования более низкой температуры в мембранном реакторе позволяет в значительной мере снизить выход углеродных отложений, вследствие чего можно применять более низкое соотношение пар/метан. Однако, для увеличения селективности образования СО₂ требуется более высокое соотношение. Поэтому существует оптимум, составляющий 2.0–4.0, который обычно используют в мембранном процессе. Влияние соотношения пар/метан на конверсию метана и селективность образования оксидов углерода в мембранном реакторе при T = 823 К и объемной скорости метано-паровой смеси 3600 ч⁻¹ показано на рис. 26. Можно видеть, что с увеличением соотношения от 2 до 5 конверсия метана увеличивается от 45 до 80% (кривая 1), селективность образования СО незначительно снижается от 5.0 до 4.7% (кривая 3), а СО₂ возрастает от 20 до 40% (кривая 2). Несмотря на то, что при увеличении избытка пара происходит разбавление реакционной смеси и парциальное давление Н₂ снижается, увеличивающаяся конверсия метана компенсирует негативное влияние разбавления и поэтому в целом, отвод Н₂ возрастает от 45% при соотношении 2–3 до 50% при соотношении 4–5.

В целом, представленные результаты показывают, что в исследуемой каталитической системе в мягких условиях (атмосферное давление и 823 К) в мембранном реакторе можно достичь 80%-ной

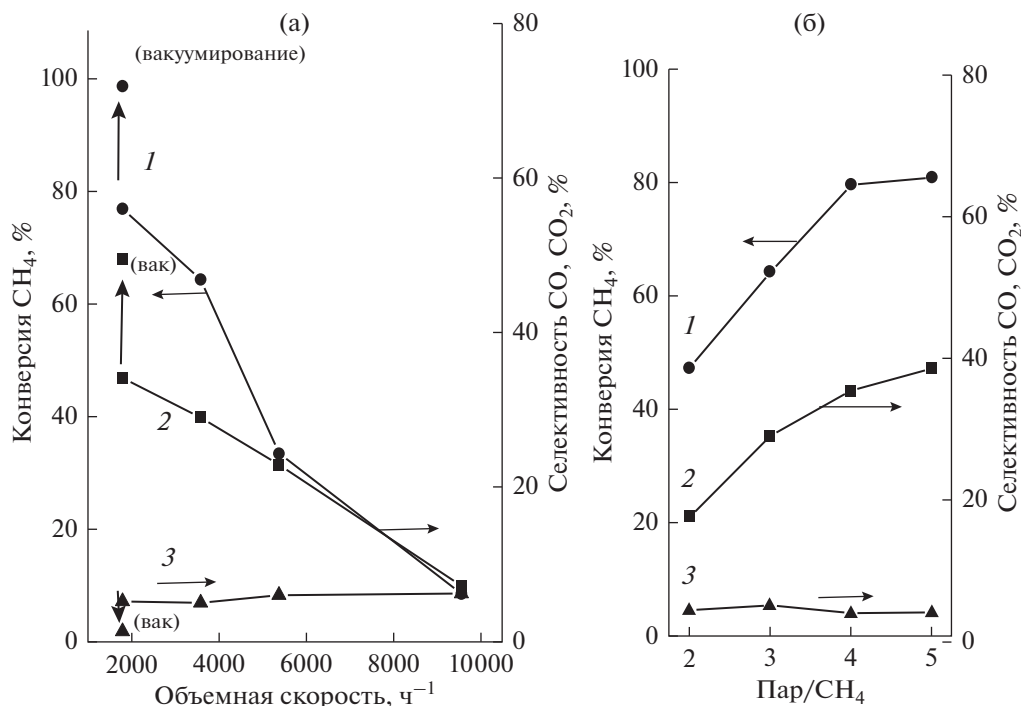


Рис. 2. Зависимость конверсии метана (1), селективности образования CO₂ (2) и CO (3) от объемной скорости сырья при соотношении пар/метан 3 (а) и от соотношения пар/метан при объемной скорости 3600 ч⁻¹ (б). T = 823 К.

конверсии метана при расходах метано-паровой смеси 1800–3600 ч⁻¹. Увеличение скорости потока H₂ через мембрану при вакуумировании пермеата приводит к практически полной конверсии CH₄ и селективности образования CO₂ около 50%. С учетом этого, исследование смесей метана с пропаном выполнено при температурах 773 и 823 К, объемных скоростях сырья 1800 и 3600 ч⁻¹ и соотношениях пар/сырье 3 и 5.

Эксперименты со смесями метана и пропана

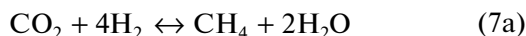
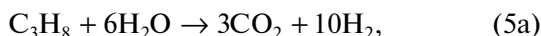
Паровая конверсия C₂₊-алканов, а также их смесей с метаном исследована преимущественно в “немембранных” реакциях. Основное влияние на конверсию алкана и селективность образования продуктов оказывают температура и соотношение пар/сырье. При низком соотношении (0.39–0.58) в температурном интервале 423–598 К, наряду с реакцией паровой конверсии алкана, происходят представленные выше реакции (6) и (7), приводящие к образованию CH₄ [25]. При конверсии смеси, содержащей 17 об. % C₃H₈, 34 об. % CH₄ и 49 об. % H₂O, на никелевом катализаторе НИАП-18 в температурном интервале 523–723 К происходят как паровая конверсия пропана, так и гидрокрекинг по реакции (8), приводящий к увеличению содержания CH₄, причем, селективность образования CH₄ возрастает с уменьшением температуры [26]. Полная конверсия C₂₊-алканов при взаимодействии с паром на-

блюдается в температурном интервале 723–773 К, то есть реакция практически необратима. Однако, одновременно с паровой конверсией происходят реакции гидрирования оксидов углерода с образованием CH₄, которые ограничены термодинамическим равновесием, что препятствует достижению высокой конверсии C₂₊-алкана. Поэтому, целесообразно проводить эти реакции в мембранном реакторе, где отвод H₂ через мембрану позволяет снизить вклад этих реакций и, таким образом, увеличить конверсию алкана и выход H₂. Это подтверждено в работе [28], где представлены результаты изучения паровой конверсии пропана в мембранном реакторе с кипящим слоем никельсодержащего промышленного катализатора RR-212 (производитель Haldor Topsoe) и мембраной в виде фольги из Pd₇₇Ag₂₃-сплава при температурах 723–823 К и показано значительное увеличение конверсии пропана по сравнению с “немембранной” реакцией. Реакцию исследовали при низком расходе сырья, составляющем 0.595 мл/мин, и температуре 798 К. В этих условиях выход H₂ составил 9.26 молей, что близко к теоретически возможному максимуму, равному 10 молей на моль пропана. Однако в ходе исследований H₂-селективность мембраны снижалась из-за появления дефектов. В данной работе паровую конверсию смесей метана с пропаном в мембранном реакторе изучали при значительно более высоких объемных скоростях сырья, составляю-

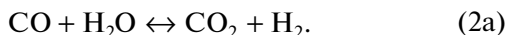
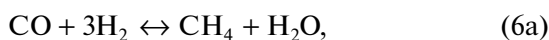
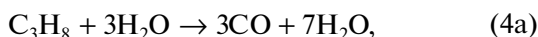
ших 1800 ч⁻¹ и 3600 ч⁻¹, и температурах 773 и 823 К, выбранных в результате описанных выше результатов экспериментов с 100%-ным CH₄. В табл. 1 и 2 представлены результаты исследования смесей, содержащих 5 и 10% C₃H₈, при соотношениях пар/сырье 3 и 5 соответственно. Для отвода H₂ из реакционной смеси через мембрану использовали как отводящий газ, так и вакуумирование пермеата. Можно видеть, что при всех условиях наблюдается практически полная конверсия C₃H₈.

Как показано выше, в общем виде для алканов C_nH_m, их взаимодействие с паром может происходить по реакциям (4)–(8). На примере изучения “немембранной” реакции паровой конверсии смеси метана, содержащей 17% C₃H₈ и 49% H₂O, в температурном интервале 523–753 К показано, что, в зависимости от температуры, C₃H₈ превращается по следующим реакциям [26]:

при температурах менее 623 К:



при температуре выше 623 К преимущественно происходит паровая конверсия C₃H₈ с образованием СО и последующие превращения СО по реакциям с H₂ и H₂O:



Можно видеть, что схема превращения пропана, наряду с реакциями паровой конверсии (4a), (5a), включает реакции метанирования (6a), (7a), (8a). Образование метана нежелательно, поскольку снижает показатель конверсии. С учетом этого, при анализе данных табл. 1 и 2 основное внимание уделено определению условий, при которых могут происходить эти нежелательные реакции. Влияние C₃H₈ устанавливали, сравнивая данные для смесей и 100%-ного CH₄ при одинаковых условиях. Представленные в табл. 1 данные показывают, что при соотношении пар/сырье 3 увеличение содержания CH₄ в продуктах реакции наблюдается только при T = 823 К и объемной скорости сырья 3600 ч⁻¹ и это приводит к снижению конверсии метана от 64.4% для 100%-ного CH₄ до 56.8% для его смеси, содержащей 10% C₃H₈. Увеличение скорости отвода H₂ из продуктов реакции путем вакуумирования пермеата не оказывает заметного влияния на конверсию метана, также при этом мало изменяются селективности образования СО и СО₂. Эти данные позволяют предположить, что к образованию

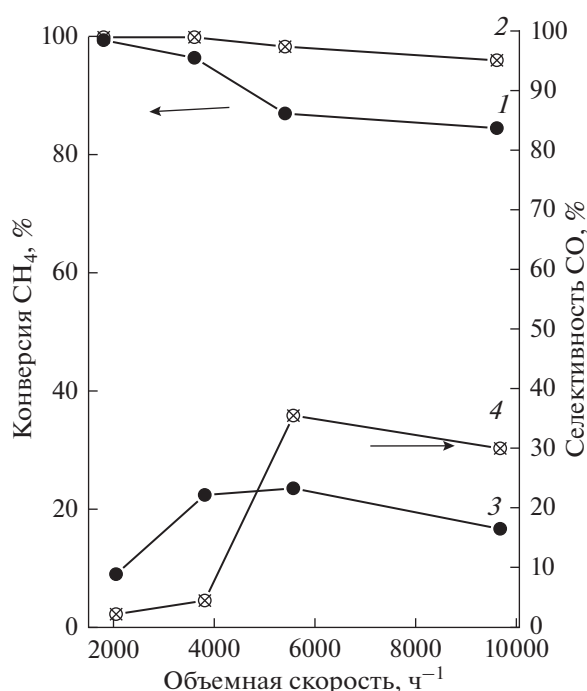


Рис. 3. Влияние объемной скорости сырья на конверсию метана (1, 2) и селективность образования СО (3, 4); T = 973 К, пар/метан = 3. 1, 3 — эксперимент с отводящим газом; 2, 4 — эксперимент с вакуумированием пермеата.

CH₄ приводит необратимая реакция (8a). По-видимому, в результате снижения времени контакта сырья с катализатором при увеличении объемной скорости сырья превращение C₃H₈ происходит не только по реакции паровой конверсии, но по реакции гидрокрекинга. С уменьшением объемной скорости до 1800 ч⁻¹ гидрокрекинг C₃H₈ не наблюдается и метан и пропан превращаются по реакциям паровой конверсии и водяного газа, на что указывают близкие составы продуктов и величины конверсии. Результаты аналогичных исследований при соотношении пар/сырье = 5, представленные в табл. 2, показывают, что, как при 773 К, так и при 823 К, более высокое содержание CH₄ в продуктах наблюдается также при более высокой объемной скорости сырья, составляющей 3600 ч⁻¹. В результате этого конверсия CH₄ из смесей с C₃H₈ ниже, чем в отсутствие C₃H₈, и составляет 46.9% при T = 773 К и 62.9% при 823 К.

При вакуумировании пермеата эти показатели значительно возрастают, при этом также увеличивается селективность образования СО₂. Влияние увеличения скорости отвода H₂, наблюдающееся при вакуумировании пермеата, на конверсию метана указывает на обратимый характер реакции, по которой он может образовываться. Этой реакцией может быть обратимая

Таблица 1. Показатели паровой конверсии метана и его смесей с пропаном при соотношении пар/сырье 3

Смесь	Содержание в ретангате, % (в расчете на сухой остаток)				Конверсия, %				Селективность, %				Отвод H ₂ , %		
	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄		C ₃ H ₈		CO		CO ₂				
					отв. газ	вакууми- рование	отв. газ	вакууми- рование	отв. газ	вакууми- рование	отв. газ	вакууми- рование			
T = 773 К, объемная скорость сырья 3600 ч ⁻¹															
100% CH ₄	38.0	2.2	24.5	37.6	27.4	37.6	–	2.1	5.1	24.0	30.0	57.8	68.1		
+ 5% C ₃ H ₈	40.9	2.6	22.3	35.0	30.9	65.7	99.8	2.5	1.9	21.5	34.6	61.0	68.1		
+ 10% C ₃ H ₈	39.1	4.0	20.4	36.0	34.8	68.2	100	4.0	2.5	21.3	32.5	65.2	61.7		
T = 773 К, объемная скорость 1800 ч ⁻¹															
100% CH ₄	18.2	3.2	30.7	50.3	43.6	80.8	–	2.8	1.0	28.7	43.2	59.4	78.9		
+ 5% C ₃ H ₈	14.2	2.6	32.1	51.5	58.4	74.8	99.9	2.4	3.0	30.0	47.0	54.6	76.8		
+ 10% C ₃ H ₈	18.4	2.5	34.2	44.6	63.2	91.4	99.8	2.5	1.1	34.3	51.4	69.3	77.6		
T = 823 К, объемная скорость 3600 ч ⁻¹															
100% CH ₄	16.4	6.9	26.3	51.8	64.4	78.4	–	6.2	11.0	23.6	44.0	51.9	73.6		
+ 5% C ₃ H ₈	20.0	7.9	25.6	47.8	60.7	92.4	99.3	7.5	2.7	22.7	40.2	65.9	77.3		
+ 10% C ₃ H ₈	26.0	8.4	22.0	44.8	56.8	60.8	99.9	8.0	9.9	20.8	26.3	62.8	73.7		
T = 823 К, объемная скорость 1800 ч ⁻¹															
100% CH ₄	6.9	5.5	35.0	52.8	77.2	98.8	–	5.3	1.4	34.3	49.8	54.4	76.9		
+ 5% C ₃ H ₈	5.7	4.8	36.4	53.1	84.0	97.5	100	4.7	2.8	35.8	57.9	62.1	75.1		
+ 10% C ₃ H ₈	7.5	5.3	34.9	52.0	80.2	–	100	5.4	–	36.2	–	64.1	–		

Таблица 2. Показатели паровой конверсии метана и его смесей с пропаном при соотношении пар/сырье 5

Смесь	Содержание в ретангате, % (в расчете на сухой остаток)				Конверсия, %				Селективность, %				Отвод H ₂ , %	
	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄		C ₃ H ₈		CO		CO ₂			
					отв. газ	вакууми- рование	отв. газ	отв. газ	вакууми- рование	отв. газ	вакууми- рование			
T = 773 К, объемная скорость сырья 3600 ч ⁻¹														
100% CH ₄	12.0	1.3	26.5	58.8	60.5	—	—	1.4	—	—	29	—	42.3	
+ 5% C ₃ H ₈	14.7	2.5	26.0	55.9	59.7	75.1	99.7	2.4	2.4	—	28.1	39.8	63.7	68.4
+ 10% C ₃ H ₈	16.1	2.4	27.7	54.9	46.9	71.9	98.7	2.2	2.2	—	26.1	50.2	50.3	68.8
T = 773 К, объемная скорость 1800 ч ⁻¹														
100% CH ₄	4.4	1.6	36.0	57.1	93.5	95.8	—	1.8	2.7	—	40.0	53.6	78.9	82.5
+ 5% C ₃ H ₈	4.1	1.3	33.3	61.5	91.5	86.0	99.8	1.3	0.8	—	33.3	53.0	69.1	69.8
+ 10% C ₃ H ₈	5.7	1.7	39.5	53.0	84.4	97.6	100	1.8	1.2	—	36.0	57.0	63.3	79.9
T = 823 К, объемная скорость 3600 ч ⁻¹														
100% CH ₄	5.6	3.8	29.0	60.6	82.7	96.6	—	4.0	1.4	—	28.0	43.1	59.3	68.4
+ 5% C ₃ H ₈	6.7	2.4	26.5	62.9	93.2	—	100	2.7	—	—	30.1	—	41.0	—
+ 10% C ₃ H ₈	12.3	8.5	28.2	53.9	62.9	91.2	99.6	8.1	5.9	—	26.9	53.1	54.5	75.8
T = 823 К, объемная скорость 1800 ч ⁻¹														
100% CH ₄	5.1	5.6	36.6	54.2	92.4	97.0	—	5.4	6.3	—	35.4	50.1	81.2	80.7
+ 5% C ₃ H ₈	0.6	1.8	35.0	63.2	99.1	98.5	99.9	1.9	0.6	—	35.7	53.1	64.1	76.6
+ 10% C ₃ H ₈	0.3	1.5	32.3	66.2	99.2	99.6	99.9	1.4	1.7	—	31.0	50.2	58.2	70.3

реакция (7а) гидрирования CO_2 . В пользу этого предположения свидетельствует возрастание селективности CO_2 при увеличении конверсии метана. При объемной скорости 1800 ч^{-1} состав продуктов и конверсия метана и его смесей с C_3H_8 близки, то есть образования CH_4 не происходит. Практически полная конверсия CH_4 из смеси, содержащей 10% C_3H_8 , получена при вакуумировании пермеата при 823 К и объемной скорости 1800 ч^{-1} . В этих условиях селективность образования CO_2 составляет 53%, а из смеси отводится более 70% H_2 .

Стабильность катализатора и мембраны

Каталитические реакции конверсии алканов осложнены образованием углеродных отложений. В мембранном реакторе их выход, как правило, возрастает, что обусловлено уменьшением стабилизирующего действия H_2 при снижении его содержания в реакционной смеси. Углеродные отложения могут накапливаться в слое катализатора, в результате чего снижается его активность. Кроме того, в результате образования углеродных отложений на поверхности мембраны может снижаться ее водородопроницаемость и появляться дефекты, приводящие к снижению H_2 -селективности. Стабильность исследуемой каталитической системы в мембранном реакторе изучали с использованием в качестве сырья смеси метана, содержащей 5% C_3H_8 , при $T = 823 \text{ К}$, объемной скорости 3600 ч^{-1} и соотношении пар/сырьё = 3. Для отвода H_2 использовали отводящий газ. Установлено, что в течение 50 ч конверсия метана изменялась в пределах 60–62%, селективность образования CO и CO_2 составляла 7.0–8.5% и 21–23% соответственно, что указывает на устойчивость катализатора к дезактивации углеродными отложениями. Отвод H_2 через мембрану изменяется в пределах 65–67%, то есть водородопроницаемость мембраны постоянна. Согласно хроматографическому анализу, в пермеате содержится только H_2 , что свидетельствует об отсутствии дефектов в мембране. Что касается ресурса мембраны, то она сохраняла водородопроницаемость и бездефектность в течение всех экспериментов, результаты которых представлены в данной работе, что составляет около 350 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована реакция паровой конверсии метана и его смесей, содержащих 5 и 10% C_3H_8 , на промышленном никелевом катализаторе марки НИАП-03-01, соотношениях пар/сырьё 3 и 5, объемных скоростях 1800 и 3600 ч^{-1} . Результаты экспериментов с 100%-ным CH_4 показали, что проведение реакции в мембранном реакторе позволяет достичь высокой конверсии сырья в мяг-

ких условиях. При атмосферном давлении, $T = 823 \text{ К}$, объемной скорости сырья 1800 ч^{-1} и соотношениях пар/метан 3–5 конверсия метана составляет 80–90%. При увеличении скорости отвода H_2 из реакционной смеси вакуумированием пермеата наблюдается практически полная конверсия CH_4 , селективность образования CO_2 составляет более 50%, а из реакционной среды отводится около 80% H_2 . Этот результат показывает, что в мембранном реакторе возможно конвертировать смеси метана с ближайшими гомологами, что продемонстрировано на примере модельных смесей, содержащих 5 и 10% C_3H_8 . Паровая конверсия смесей изучена при атмосферном давлении, температурах 773 и 823 К, объемных скоростях сырья 1800 и 3600 ч^{-1} и соотношениях пар/сырьё 3 и 5. В этих условиях наблюдается полная конверсия пропана. Одновременно с паровой конверсией C_3H_8 могут происходить реакции метанирования. Их протекание нежелательно, поскольку приводит к снижению показателя конверсии. Установлено, что при выбранных условиях образование CH_4 наблюдается при более высокой объемной скорости сырья, составляющей 3600 ч^{-1} . При соотношении пар/сырьё, равном 3, образование CH_4 наблюдается при 823 К. Предположено, что в этих условиях CH_4 образуется в результате необратимой реакции гидрокрекинга C_3H_8 . С увеличением указанного соотношения до 5 метан образуется как при 773, так и при 823 К, в результате протекания обратимой реакции гидрирования CO_2 . С увеличением скорости отвода H_2 путем вакуумирования пермеата вклад этой реакции снижается, что приводит к увеличению конверсии. В целом, представленные результаты показывают, что в мембранном реакторе возможно выполнять паровую конверсию смесей CH_4 , содержащих до 10% C_3H_8 . Исследование паровой конверсии смеси метана, содержащей 5% C_3H_8 , в течение 50 часов при 823 К, соотношении пар/сырьё 3 и объемной скорости сырья 3600 ч^{-1} показало, что каталитическая система не дезактивируется, а мембрана сохраняет H_2 проницаемость и бездефектность. Полученные результаты показывают, что наиболее благоприятными условиями паровой конверсии смесей метана, содержащих до 10% C_3H_8 , являются температура 823 К, соотношение пар/сырьё = 5 и объемная скорость сырья 1800 ч^{-1} . В этих условиях при вакуумировании пермеата наблюдается полная конверсия сырья, селективность образования CO_2 составляет 50%, а из реакционной смеси отводится около 70% H_2 .

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг., шифр темы 0089-2014-0032.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peighambardoust S.J., Rowshanzamir S., Amijadi M. // J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 9349.
2. Скрылев С.А. // Энергетическая стратегия. https://www.syl.ru/article/228523/new_himicheskiy-sostav-prirodnogo-gaza2012. №2. С. 15.
3. Kozodoev I.V., Kuzin N.A., Amosov Yu.I., Kirillov V.A., Kireenkov V.V. // Industry Ecol. North. 2011. V. 11. P. 40.
4. Фалькович Г.С., Ростанин Н.Н., Виленскей Л.М., Немира К.Б., Нефедов Б.К., Топчий В.А. // Катализ в промышленности. 2003. № 3. С. 10.
5. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. С. 26.
6. Aasberg-Petersen K., Dybkjaer I., Ovesen C.V., Schjodt N.C., Sehested J., Thomsen S.G. // J. Natural Gas Sci. Eng. 2011. V. 3. P. 423.
7. Yoon S., Bae J. // Catalysis Today. 2010. V. 156. P. 49.
8. Wang Xu., Zou X., Wang Xi., Lu X., Ding W. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. P. 4908.
9. Schadel B.T., Duisberg M., Deutschmann O. // Catalysis Today. 2009. V. 142. P. 42.
10. Chen Y., Wang Y., Xu H., Xiong G. // Applied Catalysis B: Environmental. 2008. V. 80. P. 283.
11. Saric M., Delft Y.C., Sumbharaju R., Meyer D.F., Groot A. // Catalysis Today. 2012. V. 193. № 1. P. 74.
12. Matsumura J.Y., Tong J. // Top. Catal. 2008. V. 51. № 1–4. P. 283.
13. Burkhanov G., Gorina N., Kolchugina N., Roshan N. // Platinum Metals Rev. 2011. V. 55. № 1. P. 3.
14. Didenko L., Savchenko V., Sementsova L., Bikov L. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 307.
15. Иевлев В.М., Солнцев К.А., Донцов А.И., Максименко А.А., С.В. Канькин С.В. // Журн. технической физики. 2016. Т. 86. № 3. С. 149.
16. Иевлев В.М., Максименко А.А., Ситников А.И., Солнцев К.А., Чернявский А.С., Донцов А.И. // Материаловедение. 2016. № 2. С. 37.
17. Иевлев В.М., Бурханов Г.С., Максименко А.А., Белоногов Е.К., Донцов А.И., Рошан Н.Р. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15. № 2. С. 121.
18. Shirasaki Y., Tsuneki T., Ota Y., Yasuda I., Tachibana S., Nakajima H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. P. 4482.
19. Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Чижов П.Е., Бабак В.Н., Савченко В.И. // Изв. Академии наук. Серия хим. 2016. № 8. С. 1997 [Russian Chem. Bulletin, Intern. Ed. 2016. V. 65. № 8. P. 1997].
20. Campanari S., Macchi E., Manzolini G. // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. P. 1361.
21. Ciavarella P., Casanave D., Moueddeb H., Miachon S., Fiaty K., Dalmon J.-A. // Catalysis Today. 2001. V. 67. P. 177.
22. L.van Dyk, Miachon S., Lorenzen L., Torres M., Fiaty K., Dalmon J.-A. // Catalysis Today. 2003. V. 82. № 1–4. P. 167.
23. Miachon S., Dalmon J.-A. // Topics in Catalysis. 2004. V. 29. P. 59.
24. Диденко Л.П., Савченко В.И., Семенцова Л.А., Чижов П.Е. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 1. С. 1 [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 5. P. 459].
25. Zyryanova M.V., Snytnikov P.V., Shigarov A.B., Belyaev V.D., Kirillov, Sobyenin V.A. // Fuel. 2014. V. 135. P. 76.
26. Зырянова М.М., Бадмаев С.Д., Беляев В.Д., Амосов Ю.И., Снытников П.В., Кириллов В.А., Собынин В.А. // Катализ в промышленности. 2013. № 3. С. 22.
27. Schadel B.T., Duisberg M., Deutschmann O. // Catalysis Today. 2009. V. 142. P. 42.
28. Rarib M.A., Grace J.R., Lim C.J., Elnashaie S.S.E.H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 6276.