

ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ ПРОПАНА В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ С ПРОМЫШЛЕННЫМ НИКЕЛЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

© 2021 г. Л. П. Диденко^{1,*}, В. Н. Бабак¹, Л. А. Семенцова¹, П. Е. Чижов¹, Т. В. Дорофеева¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 13 июля 2020 г.

После доработки 12 августа 2020 г.

Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

При исследовании конверсии пропана в мембранном реакторе с промышленным Ni-катализатором марки НИАП–03-01 при температурах 673, 723, 773 и 823 К, объемных скоростях сырья 1800 и 3600 ч⁻¹, соотношениях пар/пропан = 5 и 7 показано, что отвод H₂ через мембрану приводит к увеличению конверсии сырья в H₂ и CO₂, образующихся по реакции водяного газа. Глубина превращения по указанной реакции возрастает с увеличением скорости отвода H₂ через мембрану путем вакуумирования пермеата. В температурном интервале 773–823 К конверсия сырья составляет 100%, а из реакционной смеси отводится около 90% H₂ высокой чистоты. Уменьшение времени контакта сырья с катализатором приводит к снижению конверсии сырья в целевые продукты и увеличению скорости образования углеродных отложений. Закономерности паровой конверсии пропана в мембранном реакторе сходны с установленными ранее на том же катализаторе и в тех же условиях для *n*-бутана.

Ключевые слова: паровая конверсия, пропан, мембранный реактор, Pd–Ru-фольга, водород высокой чистоты

DOI: 10.31857/S0028242121010111

Водород – наиболее перспективный, доступный и экологически чистый энергоноситель, получаемый из природного сырья. Он обеспечивает в 2–3 раза больше энергии на единицу массы, чем бензин и другие виды топлива (биодизельное, метанол, этанол, природный и сжиженный нефтяной газ) [1], однако его широкое применение в качестве топлива сдерживает высокая стоимость получения в больших количествах, сложность хранения на борту транспортного средства и т.д. Важная область применения водорода – топливные элементы, в которых химическая энергия водорода преобразуется в электрическую при окислении кислородом воздуха. В настоящее время топливные элементы применяются в различных областях, поэтому потребность в водороде возрастает. Особенно велика потребность в водороде высокой чистоты (99.999 об.%), который необходим, например, для низкотемпературных топливных элементов с полимерными протоно-обменными мембранами.

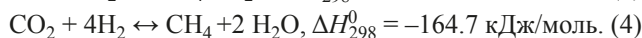
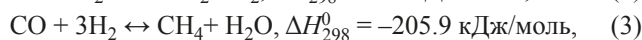
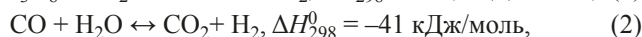
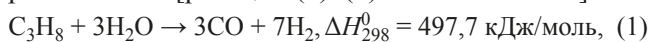
В настоящее время основным методом получения H₂ является паровая конверсия природного газа, содержащего преимущественно метан. Этот метод наиболее экономичен вследствие доступности и низкой цены сырья. Кроме метана в качестве

сырья паровой конверсии могут быть использованы метанол, этанол, а также сжиженные нефтяные газы (СНГ), содержащие в основном пропан и *n*-бутан. Хотя по содержанию водорода метан превосходит пропан и *n*-бутан, в последних, являющихся жидкостями при комнатной температуре и умеренном давлении (менее 1.5 МПа), содержание водорода выше, что следует из соответствующих показателей (кг H₂/м³ углеводорода) для CH₄ (1.19 МПа, 152.65 К), C₃H₈ (0.86 МПа, 293.15 К) и C₄H₁₀ (0.21 МПа, 293.15 К) составляющих 88.66, 91.53 и 100.4 [2]. В то же время по сравнению с более тяжелым углеводородным сырьем, таким, как нефтя или дизельное топливо, СНГ являются более чистым сырьем и содержат более высокий весовой процент водорода, а в сжиженном виде легко хранятся и транспортируются. В целом, СНГ является перспективным сырьем для получения H₂ и исследование паровой конверсии этого сырья имеет важное значение.

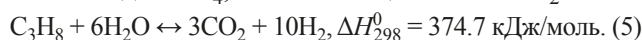
Для более глубокого понимания этого процесса необходимо изучить паровую конверсию отдельных компонентов СНГ – пропана и *n*-бутана. Результаты выполненного нами исследования паровой конверсии *n*-бутана представлены в [3]. В

данной работе в тех же условиях исследована паровая конверсия пропана.

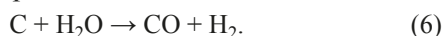
В основе процесса лежит реакция паровой конверсии пропана [реакция (1)], сопровождаемая реакциями водяного газа и метанирования, выход продуктов которых ограничен термодинамическим равновесием [реакции (2)–(4) соответственно]:



Суммирование уравнений (1) и (2) приводит к общему уравнению (5), согласно которому из 1 моля C_3H_8 максимально можно получить 10 молей H_2 , что значительно выше соответствующего значения для CH_4 , составляющего 4 моля H_2 :



Основная проблема получения H_2 паровой конверсией пропана – образование углеродных отложений (УО), дезактивирующих катализатор. Для снижения выхода УО используют двух–трехкратный избыток пара, способствующий переходу УО в газовую фазу по реакции:



В настоящее время в реакции используют преимущественно катализаторы на основе Ni, что обусловлено их доступностью и низкой ценой. Однако, они недостаточно устойчивы к дезактивации УО даже при большом избытке пара относительно алкана [4, 5]. В литературе представлены результаты большого числа исследований, направленных на создание устойчивых катализаторов. Показано, что высокую активность и устойчивость имеют Pt-, Rh- и Ru-катализаторы, нанесенные на оксидные носители [6, 7]. Однако они дороги, поэтому более экономично использовать их в качестве допирующих добавок к никелевым катализаторам [8, 9]. Промотирование катализатора оксидами K [10] или Mg [11] приводит к снижению выхода УО вследствие их частичного перехода в газовую фазу, однако при этом снижается и активность катализатора. При промотировании лантанидами (La, Ce и Yb) каталитическая активность и стабильность катализатора увеличиваются вследствие сохранения высокой дисперсности Ni-центров [12]. В работах [13, 14] предложено в качестве носителя для Ni-катализатора использовать оксид циркония, стабилизированный иттрием (YSZ). В кристаллической решетке указанного носителя кислород более подвижен, чем в традиционном носителе Al_2O_3 , что препятствует накоплению на поверхности УО. Введение в Ni/YSZ в качестве промотора Rh приводит к дополнительному увеличению подвижности кислорода решетки носителя, что повышает стабильность катализатора [15]. Повышение устойчивости

Ni/ Al_2O_3 при введении в качестве допирующей добавки CeO_2 установлено в [16].

Помимо использования подходящего катализатора для снижения выхода УО предложен и другой подход, заключающийся в проведении паровой конверсии СНГ в две стадии: на первой стадии, называемой предриформингом, при температурах 673–773 К и соотношениях пар/алкан < 1 компоненты СНГ превращаются в смесь метана, водорода и оксидов углерода на второй стадии полученная смесь конвертируется в оксиды углерода и водород по реакции паровой конверсии при $T = 973 \text{ К}$ и соотношениях пар/алкан = 2–4 [17, 18]. Следует отметить, что аналогичный подход предложен для конверсии пропан-метановых [19, 20] и модельных факельных газовых смесей, содержащих C_2H_6 – C_5H_{12} в избытке метана [21].

Снижения температуры реакции и уменьшения, вследствие этого, выхода УО можно достичь, используя мембранную технологию, объединяющую реакционный процесс и отвод H_2 . Отвод H_2 приводит к смещению равновесия термодинамически ограниченных реакций и достижению высокой конверсии сырья при более низких температурах. При этом не требуется стадия доокисления СО по реакции водяного газа [реакция (2)], а использование водородселективной мембраны позволяет исключить стадию очистки получаемого H_2 . В целом, мембранная технология позволяет снизить капитал- и энергоемкость паровой конверсии. Впервые концепция каталитического мембранного процесса сформулирована и реализована в работах академика В.М. Грязнова и сотрудников [22–24], что положило начало большому числу исследований в этой области [25–31].

Результаты нашего более раннего исследования паровой конверсии *n*-бутана в мембранном реакторе при температурах 673–823 К, объемных скоростях сырья 1800 и 3600 ч^{-1} и соотношениях пар/бутан = 3, 5 и 7 показали, что отвод H_2 из реакционной смеси приводит к значительному увеличению конверсии бутана в целевые продукты и снижению выхода УО [3]. В оптимальных условиях (823 К, 1800 ч^{-1} , соотношение пар/бутан 5, вакуумирование пермеата) наблюдается полная конверсия сырья, а из реакционной смеси отводится 95% водорода высокой чистоты.

В данной работе в тех же условиях исследована паровая конверсия пропана. Цель работы – изучение влияния условий реакции на конверсию сырья, состав продуктов и скорость образования углеродных отложений в мембранном реакторе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание мембранного реактора. В качестве водородселективной мембраны использова-

ли фольгу толщиной 30 мкм из сплава Pd–6% Ru, предоставленную сотрудниками Института металлургии и материаловедения РАН (ИМЕТ РАН, Москва) [32]. 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. Конструкция реактора подробно описана в [3]. В отделении ретентата 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. Кроме того, для отвода H₂ применяли еще один способ – вакуумирование отделения пермеата. Для этого использовали безмасляный диафрагменный (мембранный) вакуумный насос MZ 2CNT (Германия). При вакуумировании давление H₂ в пермеате снижается до 3 мм рт. ст., что приводит к увеличению скорости отвода H₂ через мембрану.

Паровая конверсия пропана сопровождается образованием УО, которые могут оказывать негативное влияние на поток H₂ через мембрану. Поэтому скорость потока H₂ периодически контролировали. С этой целью в отделении ретентата мембранного реактора создавали избыточное давление (127, 145 и 177 кПа), а в отделении пермеата поддерживали атмосферное давление и измеряли скорость потока H₂ на выходе из отделения пермеата, используя пенный расходомер. Измерения выполняли при T = 823 К и результаты сравнивали с полученными в тех же условиях до начала экспериментальных исследований.

Изучение паровой конверсии пропана. Реакцию изучали при температурах 673, 723, 773 и 823 К при объемных скоростях смесей пропана с паром 1800 и 3600 ч⁻¹ и соотношениях пар/пропан = 5 и 7. В отделение ретентата помещали 2 см³ (3.35 г) промышленного никелевого катализатора паровой конверсии природного газа марки НИАП-03-01 (производитель ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», г. Новомосковск), содержащего 11.2 масс.% Ni в пересчете на NiO. Пропан (о.ч.) смешивали с водяным паром в требуемом соотношении и подавали с заданной скоростью на катализатор через отверстия, расположенные по периферии отделения ретентата, а образующиеся продукты отводили через центральное отверстие и пропускали через

холодильник для конденсирования непрореагировавшей воды. Объемную скорость «сухих» газов, содержащих непрореагировавший C₃H₈, H₂, CO, CO₂, и CH₄ 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-А1/КС1 (0.5 мм × 30 м, 80°C, газ-носитель – гелий), содержание CO и CO₂ – 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 («Элтотприбор», г. Зеленоград). Нагрев реактора осуществляли электрической печью. Для контроля за температурой в реакторе и печи использовали хромель-алюмелевые термодпары.

Влияние отвода H₂ через мембрану на конверсию пропана и состав продуктов устанавливали на основании сравнения с экспериментами без отвода H₂ («немембранный» процесс), в которых вместо мембраны использовали газонепроницаемую перегородку из нержавеющей стали. Конверсию пропана (α, %), и отвод H₂ через мембрану (φ, %) рассчитывали по формулам:

$$\alpha = \frac{V^{\text{вх}} X_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{вх}} - V^{\text{вых}} X_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{вых}}}{V^{\text{вх}} X_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{вх}}} \times 100, \quad (7)$$

$$\phi = \frac{V^{\text{перм}} X_{\text{H}_2}^{\text{перм}}}{V^{\text{перм}} X_{\text{H}_2}^{\text{перм}} + V^{\text{рет}} X_{\text{H}_2}^{\text{рет}}} \times 100, \quad (8)$$

где V^{вх} – объемная скорость газового потока на входе в реактор, см³/мин; X_{C₃H₈}^{вх} – объемная концентрация C₃H₈ в газовом потоке на входе в реактор, %; X_{C₃H₈}^{вых} – объемная концентрация пропана в продуктах реакции на выходе из реактора, %; V^{вых} – объемная скорость продуктов на выходе из реактора, см³/мин; V^{перм} – объемная скорость газового потока на выходе из отделения пермеата, см³/мин; X_{H₂}^{перм} – объемная концентрация H₂ в пермеате, %; V^{рет} – объемная скорость газового потока на выходе из отделения ретентата, см³/мин; X_{H₂}^{рет} – объемная концентрация H₂ в ретентате, %.

Катализатор, используемый в виде зерен фракции 0.2–0.4 мм, предварительно обрабатывали непосредственно в реакторе смесью 60% H₂–40% Ag–пар в течение 60 мин при температуре эксперимента (предварительные эксперименты пока-

Таблица 1. Зависимость основных показателей конверсии пропана от соотношения пар/пропан. Для отвода H_2 через мембрану использовали отводящий газ. Время реакции 60 мин

Пар/ C_3H_8	T, K	Содержание продукта, об. %				Конверсия, %	Отвод H_2 , %	УО, ммоль/мин/г кат-ра
		CH_4	CO	CO_2	H_2			
1800 $ч^{-1}$								
3	723/823	44.5/10.6	1.1/5.9	26.6/31.2	27.5/52.5	98.4/100	77.4/79.4	0.07/0.14
5		21.2/6.0	0.8/4.8	32.0/38.5	45.9/50.8	99.8/100	77.8/89.5	0.07/0.07
7		26.1/2.7	0.7/4.2	34.5/38.2	38.5/55.0	97.6/100	64.3/77.9	0.02/0.04
3600 $ч^{-1}$								
5	723/823	31.7/15.2	0.7/5.4	23.8/29.0	34.5/50.0	83.6/99.5	73.0/78.0	0.13/0.19
7		34.2/10.6	1.4/4.5	27.0/29.3	37.5/56.8	99.8/100	73.3/63.6	0.09/0.10

зали, что изменение температуры предварительной обработки катализатора в интервале 773–973 К не влияет на его активность).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате паровой конверсии пропана образуются H_2 , CO_2 , CO и CH_4 . Расчет материального баланса по углероду показывает, что помимо указанных газообразных продуктов, реакция сопровождается образованием УО.

Влияние соотношения пар/пропан на показатели реакции. В реакции паровой конверсии углеводородного сырья обычно используют более высокое соотношение пар/алкан, чем требуется по стехиометрии. Это необходимо как для увеличения конверсии сырья, так и для снижения образования УО. Однако, с практической точки зрения большой избыток водяного пара нежелателен, так как увеличивает капитал- и энергоёмкость процесса. Кроме того, в мембранном процессе водяной пар может негативно влиять на скорость отвода H_2 из реакционной смеси, поскольку его адсорбция на поверхности палладиевой мембраны приводит к уменьшению количества доступных для диссоциации H_2 поверхностных центров. Поэтому должен существовать оптимум по соотношению пар/алкан. В данной работе влияние соотношения пар/пропан исследовано при температурах 723 и 823 К, объемных скоростях сырья 1800 и 3600 $ч^{-1}$; полученные результаты представлены в табл. 1.

Результаты в табл. 1, показывают, что соотношение пар/пропан влияет, прежде всего, на скорость образования УО. При соотношении пар/пропан = 3 и объемной скорости сырья 1800 $ч^{-1}$ наиболее высокая скорость образования УО, равная 0.14 ммоль/мин·г·кат, наблюдается при $T = 823 K$, а при снижении температуры до 723 К она снижается до 0.07 ммоль/мин·г·кат. При увеличении избытка пара до 7 скорость образования УО снижается и составляет 0.04 и 0.02 ммоль/мин·г·кат при температурах 823 и 723 К, соответственно. При более высокой объемной скорости сырья 3600 $ч^{-1}$, скорость образования УО возрастает; уве-

личение избытка пара также приводит к снижению образования УО, хотя оно выше, чем при 1800 $ч^{-1}$. Например, при соотношении пар/пропан = 7 скорость образования УО при $T = 723 K$ в 4.5 раза, а при $T = 823 K$ в 2.5 раза выше, чем при том же соотношении и объемной скорости сырья 1800 $ч^{-1}$.

На отвод H_2 увеличение избытка пара не оказывает сильного влияния, небольшое снижение наблюдается при соотношении 7. При объемной скорости 1800 $ч^{-1}$ снижение отвода H_2 до 64% происходит при $T = 723 K$, а при 3600 $ч^{-1}$ – при $T = 823 K$. В составе реакционной смеси соотношение пар/пропан влияет, в основном, на содержание CH_4 . Наиболее высокое содержание CH_4 наблюдается при соотношении 3 – при $T = 723 K$ в реакционной смеси содержится 44.5%, а при 823 К – 10.6% CH_4 . С увеличением избытка пара содержание CH_4 снижается.

В целом, данные табл. 1 показывают, что для снижения скорости образования УО и сохранения при этом высокого отвода H_2 оптимальное соотношение пар/пропан при объемной скорости сырья 1800 $ч^{-1}$ равно 5. При увеличении объемной скорости сырья до 3600 $ч^{-1}$ для снижения скорости образования УО требуется более высокий избыток пара.

Влияние температуры и объемной скорости сырья на конверсию пропана, состав реакционной смеси и скорость образования углеродных отложений. При соотношении пар/пропан = 5 изменение конверсии пропана в температурном интервале 673–823 К при объемных скоростях сырья 1800 и 3600 $ч^{-1}$ показано на рис. 1. Для отвода H_2 из реакционной смеси использовали отводящий газ (N_2) и вакуумирование пермеата (кривые 1, 2 соответственно). Для сравнения на рис. 1 представлены кривые 3, соответствующие экспериментам без отвода H_2 («немембранный» процесс). Кроме того, на том же рисунке показан отвод H_2 из реакционной смеси (кривые 4, 5).

Можно видеть, что при объемной скорости 1800 $ч^{-1}$ в температурном интервале 700–823 К конверсия сырья в мембранном реакторе близка к

100% (рис. 1а). С увеличением объемной скорости до 3600 ч^{-1} конверсия возрастает с температурой и достигает близкого к 100% значения при температурах 773–823 К (рис. 1б).

Увеличение скорости отвода H_2 через мембрану путем вакуумирования пермеата практически не влияет на конверсию, как при объемной скорости 1800 ч^{-1} , так и при 3600 ч^{-1} . Некоторое снижение конверсии при вакуумировании наблюдается при $T = 673 \text{ К}$. Отвод H_2 при использовании отводящего газа составляет 75–80%, а при вакуумировании возрастает и в конце температурного интервала приближается к 90% (кривые 4, 5). В «немембранном» процессе более низкий показатель конверсии наблюдается только при $T = 673 \text{ К}$, а при остальных условиях он практически не отличается от полученного в мембранном реакторе (рис. 1а, б, кривые 3).

В отличие от конверсии, содержание продуктов, прежде всего CO_2 и CH_4 , зависит от способа отвода H_2 . На рис. 2а, б показано изменение содержания CO_2 с температурой в экспериментах с использованием отводящего газа, при вакуумировании пермеата и в «немембранном» процессе (кривые 1, 2 и 3 соответственно). Можно видеть, что в мембранном реакторе содержание CO_2 выше, чем в «немембранном» процессе, и при увеличении скорости отвода H_2 путем вакуумирования пермеата возрастает до ~60% при $T = 823 \text{ К}$ и объемной скорости 1800 ч^{-1} . При увеличении объемной скорости до 3600 ч^{-1} содержание CO_2 уменьшается, что может быть обусловлено снижением времени контакта сырья с катализатором. В тех же условиях содержание CO значительно ниже, чем CO_2 , увеличивается с температурой и в конце температурного интервала составляет около 5% при объемной скорости 1800 ч^{-1} и около 8% при 3600 ч^{-1} (рис. 2а, б, кривые 4). Вакуумирование пермеата приводит к небольшому снижению содержания CO (кривые 5). В «немембранном» процессе содержание CO практически не отличается от полученного в мембранном реакторе (кривые 6).

Изменение содержания CH_4 представлено на рис. 3, а и б. В мембранном реакторе при объемной скорости 1800 ч^{-1} содержание CH_4 плавно снижается с температурой, а при 3600 ч^{-1} температурные зависимости проходят через максимум (кривые 1). При вакуумировании пермеата содержание CH_4 уменьшается (кривые 2). В «немембранном» процессе содержание CH_4 возрастает в интервале 723–773 К, а при дальнейшем увеличении температуры снижается (кривые 3), причем при объемной скорости 3600 ч^{-1} содержание CH_4 выше, чем при 1800 ч^{-1} , что, вероятно, обусловлено уменьшением времени контакта пропана с катализатором.

Расчет материального баланса по углероду показывает, что реакция сопровождается образо-

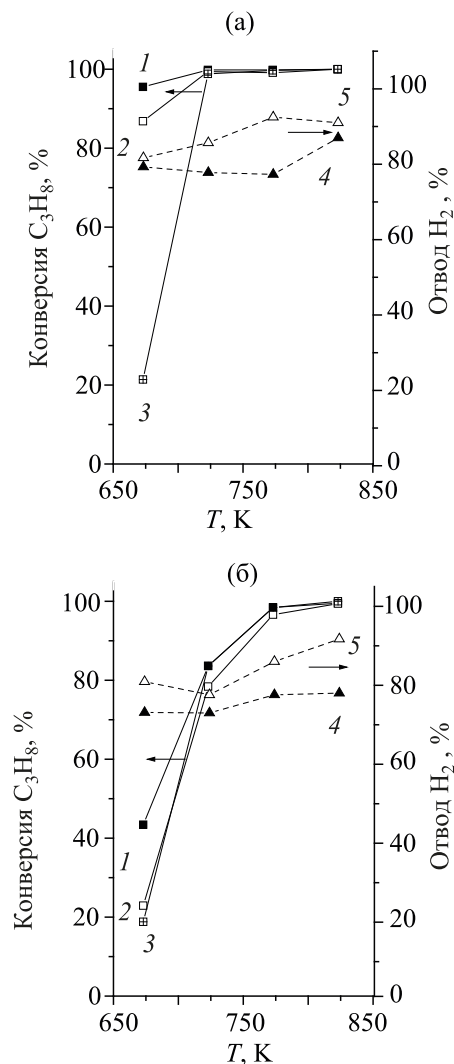


Рис. 1. Зависимость конверсии пропана (кривые 1, 2, 3) и отвода H_2 из реакционной смеси (кривые 4, 5) от температуры при объемных скоростях сырья 1800 (а) и 3600 ч^{-1} (б). Кривые 1, 4 соответствуют экспериментам с использованием отводящего газа; 2, 5 – вакуумирование пермеата; 3 – без отвода H_2 .

ванием УО, которое значительно возрастает при увеличении объемной скорости сырья от 1800 до 3600 ч^{-1} (рис. 4). Влияние отвода H_2 из реакционной смеси незначительно в начале исследуемого температурного интервала, но с увеличением температуры скорость образования УО в мембранном реакторе ниже, причем, вакуумирование пермеата приводит к ее дальнейшему снижению (кривые 1, 2). Погрешность расчетной величины скорости образования УО не выходила за пределы ± 5 отн. %.

Следует отметить, что аналогичное возрастание скорости образования УО при увеличении объемной скорости сырья установлено нами и при исследовании паровой конверсии n -бутана в мембранном реакторе при тех же условиях [3].

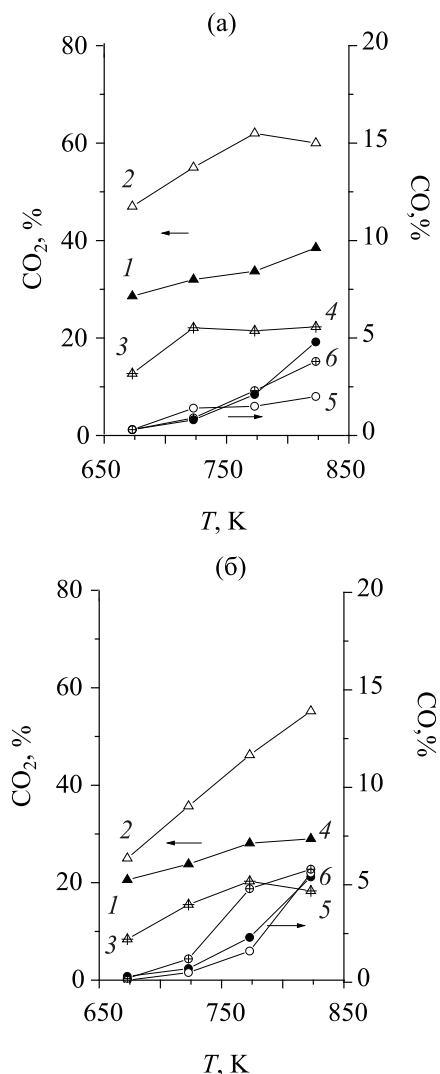


Рис. 2. Зависимость содержания CO₂ (кривые 1, 2, 3) и CO (кривые 4, 5, 6) в продуктах реакции от температуры при объемных скоростях подачи сырья 1800 ч⁻¹ (а) и 3600 ч⁻¹ (б) с применением: отводящего газа (кривые 1, 4), вакуумирования (кривые 2, 5) и без отвода H₂ (кривые 3, 6).

Для объяснения этого экспериментального факта необходимо дополнительное детальное исследование. На основании имеющихся в настоящее время данных можно предположить, что при увеличении объемной скорости до 3600 ч⁻¹ этот факт обусловлен переходом реакции из диффузионной области протекания реакции в кинетическую. В пользу данного предположения свидетельствует слабое влияние температуры на скорость образования УО при 1800 ч⁻¹, что характерно для диффузионного контроля реакции. Кроме того, справедливость предположения подтверждает математическое описание влияния объемной скорости сырья и кинетической константы прямой реакции между метаном (*n*-бу-

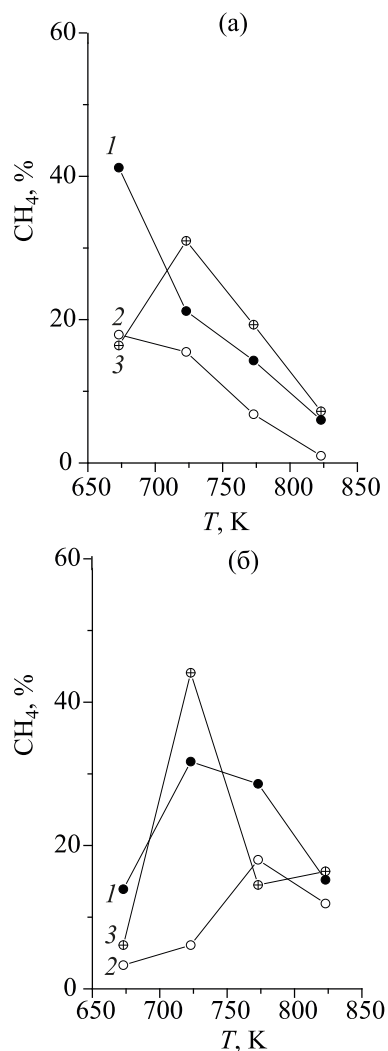


Рис. 3. Зависимость содержания CH₄ в продуктах реакции от температуры при объемных скоростях сырья 1800 (а) и 3600 ч⁻¹ (б): 1 – с отводящим газом, 2 – при вакуумировании пермеата; 3 – без отвода H₂.

таном) и водяным паром на размер области протекания реакции [3].

Надо также сказать, что углеродные отложения накапливаются не только в катализаторе, но и на поверхности опорной сетки, обращенной в отделение ретентата. В зависимости от условий реакции за 2 ч на сетке накапливается 2–5 мг УО. Поскольку сетка имеет крупные ячейки, накопление УО не препятствует потоку H₂. После каждого эксперимента сетку отжидали в муфельной печи при 873 К в течение 4-х ч. В тех же условиях на поверхности Pd–Ru-фольги углеродные отложения не накапливаются, поэтому образец использовали многократно. Периодический контроль показал,

что снижения скорости потока H_2 через мембрану при многократном использовании не происходит.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования показывают, что при отводе H_2 из реакционной смеси в продуктах реакции возрастает содержание CO_2 . Образование CO_2 , наряду с целевым продуктом H_2 , происходит по реакции водяного газа [реакция (2)]. Реакция водяного газа слабо экзотермична, а выход продуктов ограничен термодинамическим равновесием. С увеличением температуры константа равновесия снижается в соответствии с выражением: $K = \exp [(4577.8/T) - 4/33]$ [33]. Однако отвод H_2 через мембрану приводит к смещению равновесия в сторону образования продуктов, и в исследуемом температурном интервале содержание CO_2 увеличивается. Выход продуктов в значительной мере зависит от скорости отвода H_2 через мембрану, что отражает особенность мембранного процесса, описанную в работах [34, 35]. На примере реакций дегидрирования легких алканов показано, что максимальное увеличение конверсии алкана в результате отвода H_2 через мембрану («мембранный эффект») происходит при близких скоростях образования H_2 и его отвода через мембрану. В противном случае либо скорость образования H_2 , либо его отвод являются лимитирующими стадиями мембранного процесса в целом. В исследуемой системе значительное возрастание содержания CO_2 при вакуумировании пермеата может указывать на высокую скорость образования H_2 по реакции водяного газа, в результате чего достигается необходимый для «мембранного эффекта» баланс скоростей образования и отвода H_2 . С увеличением объемной скорости сырья от 1800 до 3600 $ч^{-1}$ и снижением, вследствие этого, времени контакта сырья с катализатором, превращение CO по реакции 2 снижается и возрастает его расходование по реакции метанирования [реакция (3)].

Результаты работы показывают, что существует обратная взаимозависимость между содержанием CO_2 и CH_4 . Условия, способствующие образованию CO_2 по реакции водяного газа (отвод H_2 из реакционной смеси, вакуумирование пермеата, увеличение температуры), приводят к снижению превращения CO по реакции метанирования, что наиболее выражено при объемной скорости сырья 1800 $ч^{-1}$. С увеличением объемной скорости вдвое снижается конверсия сырья в целевые продукты и возрастает скорость образования $УО$. При этом изменяется характер влияния температуры на содержание CH_4 в мембранном реакторе. Образование CH_4 по реакции метанирования [реакция (3)] можно представить в виде стадий:

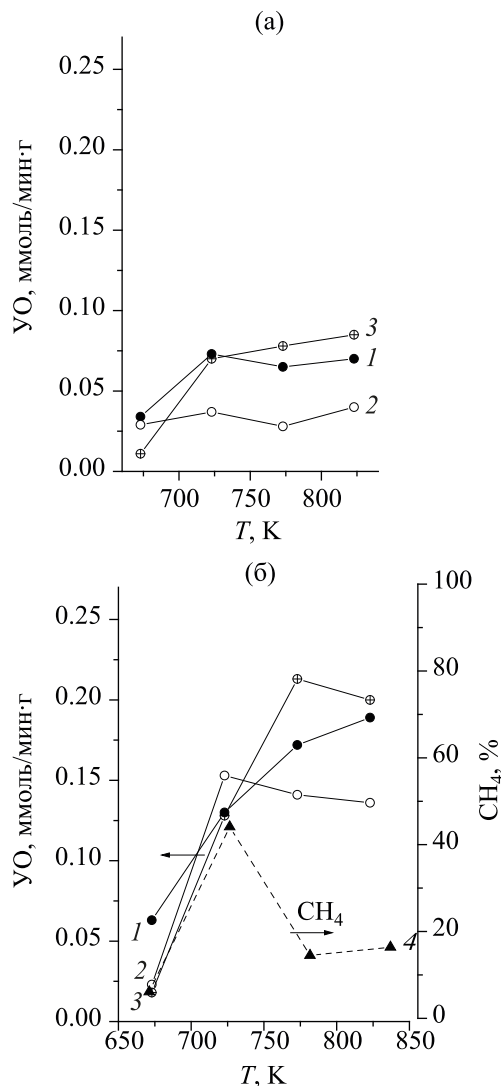
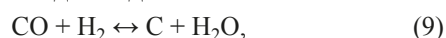
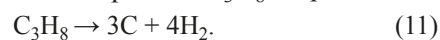


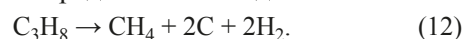
Рис. 4. Зависимость скорости образования $УО$ от температуры в мембранном реакторе (кривые 1, 2) и «немембранном» процессе (кривая 3) от объемной скорости подачи сырья: 1800 $ч^{-1}$ (а); 3600 $ч^{-1}$ (б). Для наглядности приведена кривая 4 – содержание CH_4 в «немембранном» процессе. Способ отвода H_2 : 1 – с применением отводящего газа; 2 – вакуумирование пермеата.



Можно видеть, что по реакции (9) возможно образование $УО$, и этому благоприятствует уменьшение времени контакта сырья с катализатором. Помимо реакции (9), к образованию $УО$ может приводить каталитический крекинг C_3H_8 по реакции:



В начале температурного интервала крекинг C_3H_8 может быть представлен в виде:



Образование $УО$ также может происходить в ре-

зультате диспропорционирования СО по реакции Будаара:



Однако реакция (13) происходит при более низких температурах (573–673 К) и поэтому некоторый вклад в общий процесс может вносить только при 673 К.

В «немембранном» процессе образование УО, по-видимому, происходит главным образом по реакции (12). На это указывает сходный характер изменения скорости образования УО и содержания СН₄ в «немембранном» процессе в температурном интервале 673 – 723 К (рис. 4б, кривые 3 и 4 соответственно). При дальнейшем увеличении температуры содержание СН₄ в продуктах крекинга снижается, по-видимому, в результате его разложения по обратной реакции (10), и этим обусловлено снижение содержания СН₄ с температурой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования паровой конверсии пропана на промышленном Ni-катализаторе при выбранных условиях (температурный интервал 673–823 К, объемные скорости сырья 1800 и 3600 ч⁻¹) показывают, что при отводе Н₂ из реакционной смеси конверсия сырья возрастает. С увеличением скорости отвода Н₂ путем вакуумирования конверсия происходит дополнительное увеличение конверсии, и в температурном интервале 773–823 К она составляет 100%, а из реакционной смеси отводится около 90% Н₂ высокой чистоты. Следует отметить, что в большинстве представленных в литературе исследований для отвода Н₂ через мембрану используют повышенное давление в отделении ретентата. В отличие от них, в данной работе реакцию проводили при атмосферном давлении, что важно, поскольку повышение давления, согласно принципу Ле-Шателье, приводит к снижению выхода Н₂ в реакции паровой конверсии пропана [реакция (5)]. Кроме того, атмосферное давление более предпочтительно, если рассматривать применение паровой конверсии углеводородного сырья в небольших установках с топливными элементами для получения электроэнергии, где проблематично применение компрессорных установок высокого давления [36]. Как и при конверсии другого углеводородного сырья, основной проблемой исследуемой реакции является образование УО, дезактивирующих катализатор. Результаты данного исследования показывают, что скорость этой нежелательной реакции в значительной мере зависит от объемной скорости сырья. Реакцию изучали при объемных скоростях сырья 1800 и 3600 ч⁻¹, которые, как показано ранее [37, 38], являются оптимальными для данного мембранного процесса. В работе установлено, что при увеличении объемной скорости до 3600 ч⁻¹

конверсия сырья в целевые продукты снижается, и возрастает выход УО, главным образом в результате каталитического крекинга С₃Н₈.

Закономерности паровой конверсии пропана в мембранном реакторе сходны с установленными ранее на том же катализаторе и в тех же условиях для *n*-бутана [3]. Это позволяет предположить, что конверсия СНГ в исследуемой мембранной системе будет происходить по тем же закономерностям, и что основное внимание должно быть уделено оптимизации объемной скорости сырья. Также, в реакции необходимо использовать более устойчивый к дезактивации УО катализатор. Промышленный Ni-катализатор не является достаточно устойчивым, хотя представленные в литературе результаты исследования паровой конверсии С₃–С₄-алканов указывают на возможность повышения стабильности каталитической системы в условиях высокой скорости образования углеродных отложений [12–16, 20].

В целом, представленные результаты показывают, что исследуемая мембранная система является перспективной для конверсии СНГ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания, Государственная регистрация № 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., ORCID – 0000-0001-8870-1829

Бабак Владислав Николаевич, д.ф.-м.н., ORCID – 0000-0003-4126-4574

Семенцова Лариса Анатольевна, ORCID – 0000-0002-5477-5149.

Чижов Петр Евгеньевич, ORCID – 0000-0003-1967-0787

Дорофеева Татьяна Викторовна, ORCID – 0000-0003-4554-0919

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Momirlan M., Vezirogly T.N. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet // Int. J. of Hydrogen Energy. 2005. V. 30. P. 795.
2. Rakib M.A., Grace J.R., Lim C.J., Elnashaie S.S.E.H., Ghiasi B. Steam reforming of propane in a fluidized bed

- membrane reactor for hydrogen production // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. P. 6276.
3. Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Бабак В.Н., Чижов П.Е., Дорофеева Т.В., Квурт Ю.П. // Паровая конверсия *n*-бутана в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором и фольгой из Pd–Ru-сплава // *Мембраны и мембранные технологии*. 2020. 10. № 2. С. 85.
 4. Matsuka M., Shigedomi K., Ishihara T. Comparative study of propane steam reforming in vanadium based catalytic membrane reactor with nickel-based catalysts // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 14792.
 5. Malaibari Z.O., Croset E., Amin A., Epling W. Effect of Interactions between ni and mo on catalytic properties of a bimetallic Ni–Mo/Al₂O₃ propane reforming catalyst // *Appl. Catal. A Gen.* 2015. V. 490. P. 80.
 6. Suzuki T., Iwanami H.-I., Iwamoto O., Kitahara T. Pre-reforming of liquefied petroleum gas on supported ruthenium catalyst // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2001. V. 26. № 9. P. 935.
 7. Avci A.K., Trimm D.L., Aksoylu A.E., Onsan Z.I. Ignition characteristics of Pt-, Ni- and Pt–Ni catalysts used for autothermal fuel processing // *Catal. Lett.* 2003. V. 88. P. 17.
 8. Kaftan A., Kusche M., Laurin M., Wasserscheid P., Libuda J. KOH-Promoted Pt/Al₂O₃ catalysts for water gas shift and methanol steam reforming: an operando DRIFTS-MS study // *Appl. Catal. B: Env.* 2017. V. 201. P. 169.
 9. Li Y., Wang X., Song C. Spectroscopic characterization and catalytic activity of Rh supported on CeO₂-modified Al₂O₃ for low-temperature steam reforming of propane // *Catal. Today*. 2016. V. 263. P. 22.
 10. Carrero A., Calles J.A., Vizcaino A.J. Effect of Mg and Ca addition on coke deposition over Cu–Ni/SiO₂ catalysts for ethanol steam reforming // *Chem. Eng. J.* 2010. V. 163. P. 395.
 11. Vizcaino A.J., Carrero A., Calles J.A. Ethanol steam reforming on Mg- and Ca-modified Cu–Ni/SBA-15 catalysts // *Catal. Today*. 2009. V. 146. P. 63.
 12. Natesakhawat S., Watson R.B., Wang X., Ozkan U.S. Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming // *J. Catal.* 2005. V. 234. P. 496.
 13. Takeguchi T., Kani Y., Yano T., Kikuchi R., Eguchi K., Tsujimoto K., Uchida Y., Ueno A., Omoshiki K., Aizawa M. Study on steam reforming of CH₄ and C₂ hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets // *J. Power Sources*. 2002. V. 112. P. 588.
 14. Laosiripojana N., Assabumrungrat S. Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: the possible use of these fuels in internal reforming SOFC // *J. Power Sources*. 2007. V. 163. P. 943.
 15. Im Y., Lee J.H., Kwak B.S., Do J.Y., Kang M. Effective hydrogen production from propane steam reforming using M/NiO/YSZ catalysts (M = Ru, Rh, Pd, and Ag) // *Catal. Today*. 2018. V. 303. P. 168.
 16. Laosiripojana N., Sangtongkitcharoen W., Assabumrungrat S. Catalytic steam reforming of ethane and propane over CeO₂-doped Ni/Al₂O₃ at SOFC temperature: improvement of resistance toward carbon formation by the property of CeO₂ // *Fuel*. 2006. V. 85. P. 323.
 17. Suzuki T., Iwanami H.I., Iwamoto O., Kitahara T. Pre-reforming of liquefied petroleum gas on supported ruthenium catalyst // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2001. V. 26. P. 935.
 18. Zheng J., Strohm J.J., Song C.S. Steam reforming of liquid hydrocarbon fuels for micro-fuel cells. Pre-reforming of model jet fuels over supported metal catalysts // *Fuel Process Tech.* 2008. V. 89. P. 440.
 19. Zyryanova M.M., Snytnikov P.V., Shigarov A.B., Belyaev V.D., Kirillov V.A., Sobyenin V.A. Low Temperature catalytic steam reforming of propane-methane mixture into methane-rich gas: experiment and macrokinetic modeling // *Fuel*. 2014. V. 135. P. 76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.032>
 20. Uskov S.I., Enikeeva L.V., Potemkin D.I., Belyaev V.D., Snytnikov P.V., Gubaidullin I.M., Kirillov V.A., Sobyenin V.A. Kinetics of low-temperature steam reforming of propane in a methane excess on a Ni-based catalyst // *Catal. Ind.* 2017. V. 9. P. 104.
 21. Uskov S.I., Potemkin D.I., Shigarov A.B., Snytnikov P.V., Kirillov V.A., Sobyenin V.A. Low-temperature steam conversion of rare gases for various applications // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 368. P. 533.
 22. Грязнов В.М. Катализ на мембранах с избирательной проницаемостью // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. С. 794.
 23. Gryaznov V.M. Hydrogen permeable palladium membrane catalysts. An aid to the efficient production of ultra pure chemicals and pharmaceuticals // *Platinum Met. Rev.* 1986. V. 30. P. 68.
 24. Gryaznov V.M. Metal Containing membranes for the production of ultrapure hydrogen and the recovery of hydrogen isotopes // *Sep. Purif. Rev.* 2000. V. 29. P. 171.
 25. Лыткина А.А., Орехова Н.В., Ярославцев А.Б. Паровой риформинг метанола в мембранных реакторах // *Мембраны и мембранные технологии*. 2018. Т. 8. № 5. С. 301 [Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 11. P. 911.]
 26. Mironova E.Yu., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Muraviev D.N., Yaroslavtsev A.B. Production of high purity hydrogen by ethanol steam reforming in membrane reactor // *Catal. Today*. 2014. V. 236. P. 64.
 27. Диденко Л.П., Савченко В.И., Семенцова Л.А., Чижов П.Е., Быков Л.А. Дегидрирование пропана в комбинированном мембранном реакторе с водород-проницаемым палладиевым модулем // *Нефтехимия*. 2013. Т. 6. № 1. С. 30 [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 1. P. 27.]
 28. Ermilova M., Kucherov A., Orekhova N., Finashina E., Kustov L., Yaroslavtsev A. Ethane oxidative dehydrogenation to ethylene in a membrane reactor with asymmetric ceramic membranes // *Chem. Eng. Process: Process Intensification*. 2018. V. 126. P. 150.

29. *Tsodikov M.V., Fedotov A.S., Antonov D.O., Uvarov V.I., Luck F.C.* Hydrogen and syngas production by dry reforming of fermentation products on porous ceramic membrane-catalytic converters // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. № 4. P. 2424.
30. *Цодиков М.В., Федотов А.С., Антонов Д.О., Уваров В.И., Хаджиев С.Н.* // Патент РФ №2638 350. 2017. Бюл. № 35.
31. *Шугаров А.Б., Мещеряков В.Д., Кириллов В.А.* Применение Pd-мембран в каталитических реакторах парового риформинга метана для производства чистого водорода // *Теоретические основы химической технологии*. 2011. Т. 45. № 5. С. 504 [Theoret. Found. of Chem. Engineering. 2011. V. 45. № 5. P. 595.]
32. *Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R., Slovetsky D.I., Chistov E.M.* Palladium-based alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures // *Platinum Met. Rev.* 2011. V.55. P. 3.
33. *Moe J.M.* Design of water-gas shift reactors // *Chemical Engineering Progress*. 1962. V. 58. № 3. P. 33.
34. *Ciavarella P., Casanave D., Moueddeb H., Miachon S., Fiaty K., Dalmon J.-A.* Isobutane dehydrogenation in a membrane reactor: influence of the operating conditions on the performance // *Catal. Today*. 2001. V. 67. P. 177.
35. *Miachon S., Dalmon J.-A.* Catalysis in membrane reactors: what about catalyst? // *Topics in Catalysis*. 2004. V. 29. P. 59.
36. *Tsuru T., Morita T., Shintani H., Yoshioka T., Asaeda M.* Membrane reactor performance of steam reforming of methane using hydrogen-permeselective catalytic SiO₂ membranes // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 316. P. 53.
37. *Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Чижов П.Е., Дорофеева Т.В.* Паровая конверсия метана и его смесей с пропаном в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором и фольгой из Pd–Ru-сплава // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 3. С. 271 [Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 4. P. 394.]
38. *Didenko L.P., Sementsova L.A., Chizhov P.E., Dorofeeva T.V.* Influence of the propane content in methane on the parameters of steam reforming of a mixture in a membrane reactor with the industrial nickel catalyst and Pd–Ru alloy foil // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 26396.