

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕМБРАННЫЕ РЕАКТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДА

*О.К. Алексеева, С.Ю. Алексеев, Д.М. Амирханов, А.А. Котенко,
М.М. Челяк, Б.Л. Шапир*

ФГУ РНЦ "Курчатовский институт"
Институт водородной энергетики и плазменных технологий

На базе пористых $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ керамических подложек серийного производства разработаны высокотемпературные каталитически активные керамические трубчатые мембранные элементы. Проведены экспериментальные исследования реакторов на их основе в процессах дегидрирования пропан-бутановой смеси и разложения сероводорода. Используемые в работе для нанесения дополнительного поверхностного слоя методы магнетронного распыления и химического осаждения из паровой фазы позволили приблизить селективные свойства разработанных элементов к свойствам мембран, работающих в кнудсеновском режиме. Показано, что газофазное фторидное модифицирование элементов может повышать выход водорода и глубину превращения сырья с дополнительным образованием непредельных углеводородов. Проведен анализ литературных публикаций по применению каталитических мембранных реакторов в процессах дегидрирования.

Ключевые слова: каталитический мембранный реактор, керамическая мембрана, сероводород, пропан-бутановая смесь, фторирование, водород.

High temperature catalytic active ceramic tubular membrane elements are designed on the basis of porous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramic supports of series production. The experiments with the reactors on their basis were conducted during a dehydrogenation of a propane-butane gas mixture and decomposing of hydrogen sulphite.

Methods of a magnetron sputtering and chemical deposition from a vapour phase were utilised in the work for deposition of additional surface layer. The methods have allowed to approach selective properties of designed elements to properties of a membrane working in the Knudsen mode.

It was shown that the gas-phase fluorine modification of the elements can increase an output of hydrogen and degree of raw transformation and adding formation of unsaturated hydrocarbons.

The analysis of the literary publications on application of catalytic membrane reactors for dehydrogenation processes was conducted.

Keywords: the catalytic membrane reactor, ceramic membrane, hydrogen sulphite, propane-butane gas mixture, and fluorination, hydrogen.

Введение

В последние годы появляется все больше экспериментальных и теоретических исследований в области каталитических мембранных реакторов (КМР) как на основе плотных (металлических), так и пористых неорганических мембран. В обзоре Saracco [1] приведена диаграмма роста публикаций по каталитическим мембранным реакторам: если до 1985 г. это были единицы статей в год, то за последнее десятилетие число публикаций в год выросло с 20 до 120. Можно выделить по меньшей мере пять типов неорганических мембран – на базе окси-

дов, цеолитов, углерода, плотные на базе оксидов и плотные металлические [2]. Неорганические мембраны в каталитических реакторах могут быть использованы для сепарации (дегидрирование) или как контактор (разделение потоков реагентов при гидрировании, неполном окислении). Второе направление менее изучено. В настоящее время промышленностью выпускаются пористые неорганические мембраны из керамики, углерода, стекла, нержавеющей стали – в основном для фильтрации. Для использования в катализе они годятся как подложки (основы). Каталитическая модификация может быть проведена как для готовой мембраны, так и в

процессе ее изготовления [3]. Во многих работах описано использование в реакциях дегидрирования плотных мембран на основе палладия.

Одной из актуальных задач в настоящее время продолжает оставаться разработка высокотемпературных каталитически активных мембран, пригодных для создания каталитических мембранных реакторов (КМР). Подробная классификация таких объектов была проведена В.М. Грязновым [4, 5] и включает в себя монолитные, пористые, композитные мембранные катализаторы, а также системы гранулированного и мембранного катализаторов. Как правило, во всех рассмотренных выше случаях для использования в процессах с участием водорода мембранные катализаторы или системы на их основе создаются с использованием палладия или его сплавов.

Целью данной работы являлась разработка для процессов с участием водорода керамических трубчатых мембранных элементов (КТМЭ) на базе промышленно выпускаемых фильтрационных мембран без использования дорогостоящих благородных металлов, которые бы совмещали каталитические и мембранные свойства и были пригодны для использования в КМР. При этом для придания каталитической активности КТМЭ было использовано магнетронное (поверхностное) или газофазное (поверхностное, объемное) нанесение каталитически активного вещества (или прекурсора). В первом случае выбранный метод нанесения покрытия дополнительно обеспечивал улучшение пористой структуры поверхностного барьерного слоя и мембранных свойств КТМЭ [6].

Экспериментальная часть

1. Объекты и методы исследований

В качестве подложки для разработки КТМЭ использованы трубчатые мембраны из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с наружным диаметром 8 и толщиной стенки 1,5 мм, изготавливаемые серийно в РФ (ТУ 3113-001-001739 01-95).

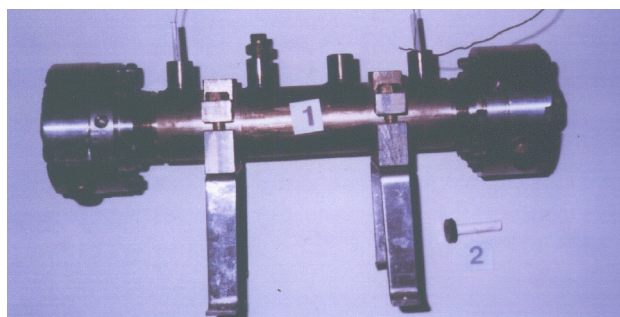
Для формирования внешнего каталитического слоя (каталитически активного сразу после нанесения или после дополнительной обработки) и одновременного улучшения пористой структуры наружного слоя подложки использовали вакуумно-конденсационный метод с маг-

нетронной системой ионного распыления [7, 8] и метод химического осаждения из паровой фазы. Для придания исходной подложке дополнительных каталитических свойств был применен метод газофазного фторирования (F_2 с примесью 4-8 % об. HF, пары MoF_6 , BF_3 , их смеси) [9, 10].

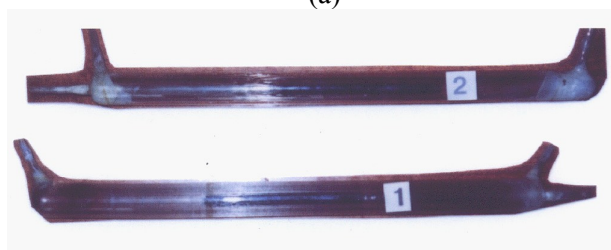
Структура и состав КТМЭ изучались с помощью спектрального атомно-эмиссионного анализа, метода рентгеновской дифракции (ДРОН-3), сканирующей электронной микроскопии (SEM) на приборе "S-570" (Hitachi) и объемным методом газопроницаемости.

Анализ состава газовых смесей проводили хроматографическим методом на приборе ЛХМ-8МД (серия 1) с катарометром, сорбент - "Полисорб-1" (фракция 0,16-0,25 мкм).

Для исследования каталитических процессов с использованием КТМЭ в работе использованы два типа лабораторных реакторов (рис. 1): из нержавеющей стали с автономным внутренним нагревом и сальниковыми уплотнениями (а) и неразборные из кварца (б). Для герметизации концов КТМЭ в КМР разработана система сальникового уплотнения из материала "Графлекс". Сальники формовали посредством прес-



(а)



(б)

Рис. 1. Лабораторные однотрубные реактора для исследования каталитических процессов с использованием КТМЭ:

а) разборного типа из нержавеющей стали с автономным внутренним нагревом (1) и сальниковыми уплотнениями (2);
б) неразборного типа из кварца с односторонней (1) и двухсторонней (2) герметизацией элемента.

сования ленты ЛГФ-Г (ТУ 5728-017-13267785-99) шириной 10 мм, толщиной 0,3 мм в пресс-формах до требуемых размеров.

2. Исследование свойств исходной подложки

По данным рентгенофазового анализа (РФА) и спектрального атомно-эмиссионного анализа, основная фаза исходной керамики - α - Al_2O_3 , однако в незначительном количестве (менее 0,5 %масс.) в ней присутствуют также оксиды кремния, бора, кальция.

Селективность разделения газов на исходной подложке в зависимости от партии трубок варьировалась для тестировочной пары газов He/N_2 в диапазоне 1,2-2,1, что меньше теоретического значения, рассчитанного из соотношения Кнудсена (2,4). Микроструктурный анализ образцов подложки выявил большой разброс размеров пор в селективном поверхностном слое (от 0,05 до 0,5 мкм, средний диаметр пор 0,2 мкм) (рис. 2а), обуславливающий низкий уровень ее селективных свойств. При этом максимальный размер пор основы подложки не превышает 5 мкм (рис. 2б). По оценкам, для реализации диффузионного механизма селективного переноса водорода в режиме Кнудсена необходимо наличие пор не более 0,06 мкм. При этом теоретические значения селективности разделения водорода и некоторых других основных компонентов процессов разложения сероводорода и дегидрирования углеводородов

составляют: $\alpha(\text{H}_2/\text{N}_2)=3,74$; $\alpha(\text{H}_2/\text{H}_2\text{S})=4,1$; $\alpha(\text{H}_2/\text{S}_8)=11,3$ (S_8 - молекулярная сера в виде паров при температуре от 450 до 600°C); $\alpha(\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8)=4,69$; $\alpha(\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_{10})=5,39$.

После термообработки в аргоне (900°C) и сероводородной среде (700°C) длительностью до 1000 часов исходная подложка сохранила свои газоразделительные свойства, а также фазовый состав, что подтвердило возможность ее использования для создания каталитически активных высокотемпературных КТМЭ.

3. Методы получения каталитически активных КТМЭ

3.1. Метод магнетронного распыления

Метод магнетронного распыления в настоящее время может рассматриваться как промышленный метод напыления различных металлов на плоские поверхности, поверхности тел вращения и используется, в частности, для нанесения мембранных покрытий из палладия [11]. Он основан на бомбардировке мишени, изготовленной из распыляемого материала, быстрыми частицами (в настоящей работе положительными ионами аргона). Выбитые из мишени в результате бомбардировки частицы образуют поток наносимого материала, который осаждается в виде тонкой пленки на подложках, расположенных на некотором расстоянии от мишени. Магнетронные системы эффективно работают при давлениях не более 10^{-2} Па и постоянном напряжении, что обеспечивает высокую чистоту пленок покрытий. К преимуществам метода также можно отнести:

- получение покрытий из многих материалов, в том числе многокомпонентных, практически без изменения их состава при распылении (причем необязательно, чтобы компоненты вещества имели одинаковые коэффициенты распыления);
- высокий коэффициент использования материала, приближающийся к единице;

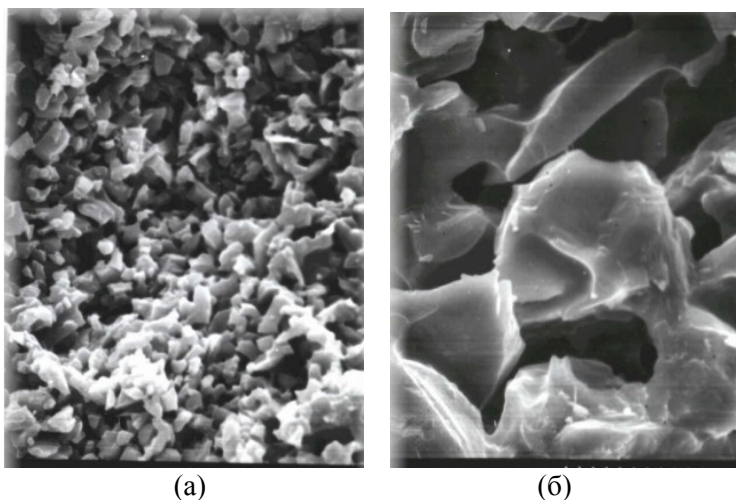


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия (SEM): поверхностный слой (а) и поперечное сечение (б) исходной керамической подложки; $\times 3000$.

- высокую производительность процесса;
- высокий энергетический уровень распыленных атомов,
- хорошую адгезию покрытий к подложке,
- равномерность покрытия по толщине на большой площади подложек,
- высокую чистоту поверхности покрытий (в большинстве случаев не требуется дополнительная механическая обработка);
- отсутствие капельной фазы в потоке напыляемого материала.

Некоторые недостатки метода связаны с неравномерностью распыления мишени, сложностью распыления магнитных материалов, а также материалов с низкой теплопроводностью. Другим важным недостатком метода является влияние на сплошность получаемых покрытий пористой структуры и типа используемых подложек. В частности, при нанесении палладия более предпочтительно использование подложек из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [12].

На рис. 3 на примере титана (а) и молибдена (б) представлены типичные микроструктуры, полученные методом магнетронного напыления. Независимо от используемого металла образуются покрытия, состоящие из кристаллических образований металлов столбчатой структуры, на стыках которых возникают дефекты в виде щелевидных каналов (рис. 4). Их газоразделительные свойства определены по методике [13] и приведены в [6]. Установлено, что нанесение слоя металла толщиной 10 мкм позволяет достичь селективности разделения по паре гелий-

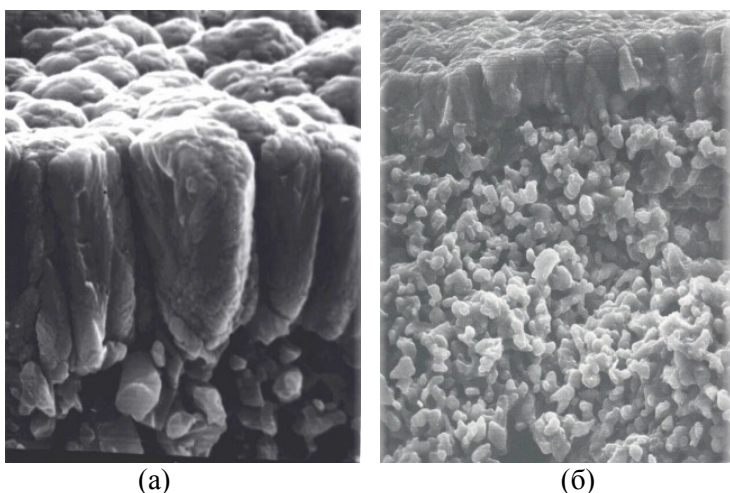


Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия (SEM): поперечное сечение КТМЭ с нанесённым методом магнетронного напыления слоем титана, $\times 5000$ (а) и молибдена, $\times 1500$ (б).

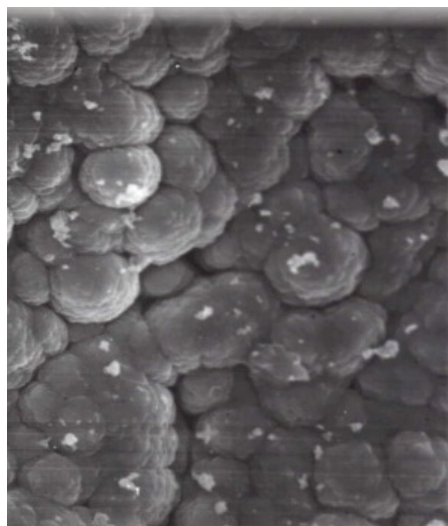


Рис. 4. Сканирующая электронная микроскопия (SEM): поверхность КТМЭ с нанесённым методом магнетронного напыления слоем титана $\times 3000$.

пропан 3,2-3,3 при давлении входного потока до 0,22 МПа (селективность по Кнудсену 3,31). Уже при увеличении входного давления до 0,26 МПа селективность снижается до значения 2,9.

Таким образом, использование метода магнетронного распыления позволило улучшить пористую структуру и приблизить селективные свойства промышленных пористых трубок из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ к механизму разделения, определяемого соотношением Кнудсена. Следует отметить, что на конечные газоразделительные свойства КТМЭ, полученные методом магнетронного распыления, определяющее влияние оказывают свойства исходной подложки, которые могут варьироваться от партии к партии.

3.2. Химическое осаждение из паровой фазы

Метод химического осаждения из паровой фазы позволяет, в отличие от магнетронного распыления, получать покрытия не только на наружной, но и на внутренней поверхности трубчатой подложки, однако его применение ограничено необходимостью использования летучих соединений наносимых металлов. КТМЭ с наружным, внутренним и двухсторонним нанесением соединений хрома были получены совместно с

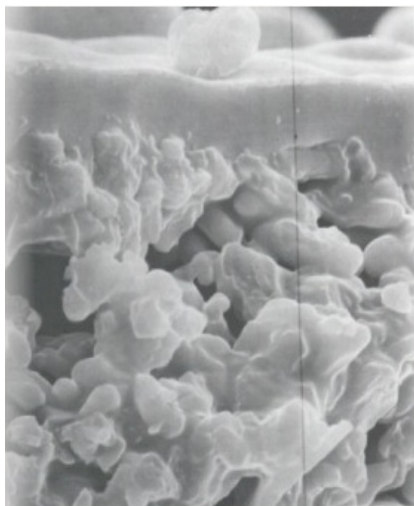


Рис. 5. Сканирующая электронная микроскопия (SEM): поперечное сечение КТМЭ с нанесённым методом осаждения из поровой фазы слоем карбида хрома $\times 5000$.

НИИ АТОМНЫХ РЕАКТОРОВ, (г. Димитровград). В процессе осаждения металлосодержащее вещество переводится в парообразное состояние ($t=200-260^{\circ}\text{C}$) и контактирует с подложкой, нагретой до температуры $400-450^{\circ}\text{C}$, при которой происходит его разложение с выделением хрома или карбидов хрома [14] и образование слоя необходимой толщины.

Как хорошо видно из рис. 5, при этом происходит пропитка пористой структуры барьерного слоя исходной подложки, что повышает адгезию покрытия к подложке. Из-за этого эффекта реальная толщина покрытия примерно в 2-3 раза ниже расчетной, равной в данном случае 6 мкм. Как показали измерения газопрони-

цаемости, увеличение расчетной толщины внешнего покрытия в 2 раза привело к снижению воздухопроницаемости КТМЭ в 3 раза. А для достижения механизма разделения, определяемого соотношением Кнудсена, реальная толщина внешнего покрытия должна быть не менее 7 мкм.

На виде сверху этого покрытия (рис. 6а) хорошо виден фрагмент почти сплошного покрытия с межглобулярными дефектами, меньшими, чем на покрытиях титана, полученных методом магнетронного напыления (рис. 4). Однако при рассмотрении большей площади поверхности (рис. 6б) обнаруживаются незакрытые участки поверхности исходной керамики, не позволяющие получить мембрану большой разделительной поверхности с заданными параметрами. На рис. 6в такой дефект размером до 30 мкм в длину и до 10-20 в ширину представлен крупным планом.

Следует также отметить, что более эффективными являются покрытия из карбидов хрома по сравнению с покрытиями из хрома, а также наружное нанесение по сравнению с внутренним или двухсторонним.

3.3. Газофазная фторидная модификация подложки

Введение атомов галогена в состав катализаторов может повышать их активность в реакциях с участием водорода. Так, недавно установлено, что обработка фтором гидридообра-

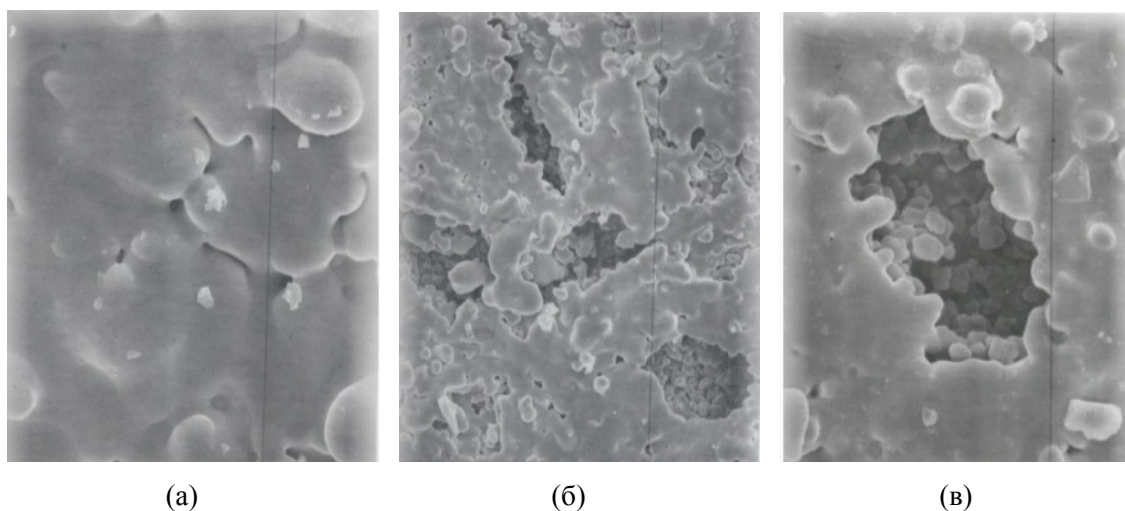


Рис. 6. Сканирующая электронная микроскопия (SEM): поверхность КТМЭ с нанесённым методом осаждения из поровой фазы слоем карбида хрома: (а) $\times 3000$; (б) $\times 600$; (в) $\times 1500$.

зующих сплавов, например, Mg_2Ni , усиливает их каталитическое действие [15]. Фторирование оксидов алюминия, широко используемых в качестве носителей катализаторов, позволяет повысить активность каталитических реакций гидрообессеривания тиофенов, гидродеазотирования, гидрокрекинга. Например, фторирование оксида алюминия увеличило каталитическую активность катализатора NiW/Al_2O_3 в процессе гидроизомеризации и гидрокрекинга *n*-гептана и повысило селективность относительно гидроизомеризации [16], что важно для проведения гидрообработки. Важное значение имеет качество исходного сырья, количество введенного фтора, структура и состав образующихся фторидов алюминия и примесей, последовательность проведения стадий промотирования носителя катализатора. Следует отметить, что для физики и химии водорода также представляют интерес недавно опубликованные результаты исследований, согласно которым AlF_3 и CaF_2 способны стабилизировать атомы водорода в соответствующих структурных полостях, образованных атомами фтора [17].

В [18,19] было показано, что при условии сохранения исходных прочностных свойств исходной трубчатой подложки AlF_3 можно получить непосредственно в процессе газофазной фторидной модификации, а CaF_2 - только после последующей термообработки. Определены ус-

ловия, обеспечивающие введение атомов фтора в структуру керамики; выявлена взаимосвязь состава образующихся фторидов, типа фторизирующего агента, количества вводимого в структуру носителя фтора, температуры и длительности процесса фторирования. В табл. 1 представлен фазовый состав некоторых фтормодифицированных образцов подложки.

Видно, что метод позволяет вводить в структуру подложки металл, образующий летучий фторид, а в зависимости от условий фторирования могут образовываться фториды алюминия: AlF_3 , $\gamma-AlF_3$, гидраты фторидов, например, $\alpha-AlF_3 \cdot 3H_2O$. При этом их вклад меняется от 0 до 30-40%. Процесс может сопровождаться аморфизацией основы.

Вероятно, в тех случаях, когда фторированные образцы сохраняют исходную структуру, атомы фтора образуют поверхностные группы Al-F аналогично [20] или находятся в порах в хемосорбированном состоянии.

Фтормодифицированные образцы обладают каталитической активностью в процессе крекинга пропан-бутановой смеси [21]. На керамике, предварительно модифицированной MoF_6 , за 2 часа проведения процесса в диапазоне температур 580-605°C получены карбонизированные образцы, содержание углерода в которых соста-

Таблица 1. Фазовый состав некоторых фтормодифицированных образцов подложки

Фторагент, температура, экспозиция/ прокалка	Фазовый состав
F_2 , 15°C, 211ч. / -	$\alpha-Al_2O_3$, $AlF_3 \cdot 3H_2O$ (~30%)
F_2 , 60°C, 3ч. / -	$\alpha-Al_2O_3$, $CaAl_2Si_2O_8$, $\alpha-AlF_3 \cdot 3H_2O$ (~3-5%)
F_2 , 60°C, 3ч. / воздух, 550°C, 7ч.	$\alpha-Al_2O_3$, CaF_2 , $CaAl_2Si_2O_8$
BF_3 , 21°C, 96ч. / -	$\alpha-Al_2O_3$, $CaAl_2Si_2O_8$, AlF_3
BF_3 , 104°C, 4ч. / -	$\alpha-Al_2O_3$, $CaAl_2Si_2O_8$, $\alpha-AlF_3 \cdot 3H_2O$, $\gamma-AlF_3$
$F_2:BF_3$, 21°C, 96ч. / воздух, 550°C, 7ч.	$\alpha-Al_2O_3$, CaF_2 , AlF_3
MoF_6 , 18°C, 168ч. / -	$\alpha-Al_2O_3$, AlF_3 , $\gamma-AlF_3$ (~40% в сумме), $CaAl_2Si_2O_8$ (следы)
MoF_6 , 60°C, 4ч. / воздух, 550°C, 7ч.	$\alpha-Al_2O_3$, $CaMoO_4$
MoF_6 , 18°C, 168ч./ воздух, 550°C, 7ч.	$\alpha-Al_2O_3$, $CaMoO_4$, AlF_3
HF (кислота), 18°C, 4ч. / воздух, 550°C, 7ч.	$\alpha-Al_2O_3$, CaF_2 , $\gamma-AlF_3$

вило 0,16-0,23%масс. На образцах, не обработанных фтором, углеродное покрытие в этих же условиях не образуется, а при повышении температуры они приобретали слабый сероватый оттенок.

4. Перспективные процессы использования КМР с каталитически активными КТМЭ

4.1. Получение водорода путем разложения сероводорода

Из литературных источников известны два основных пути развития каталитического мембранного процесса для разложения H_2S и отвода продуктов реакции. Один из них предполагает использование керамических или других неорганических пористых мембран и порошкообразного или гранулированного катализатора разложения H_2S [22]. В этом случае нельзя избежать таких проблем, как потеря катализатора в потоке, спекание порошка, разрушение гранул. Другой путь - использование плотных мембран на основе платины или фольги из палладия, обеспечивающих разложение H_2S и удаление H_2 . Однако эти дорогостоящие материалы не имеют достаточной химической стабильности в H_2S -содержащей среде при высоких температурах [23].

В настоящей работе разработаны каталитически активные КТМЭ с пористым мембранным слоем [24 -26]. На первой стадии исследований по разработке каталитически активного КТМЭ было показано, что материалы на основе Al_2O_3 с W- и Mo- покрытиями, осажденными в вакууме, являются перспективными для каталитической очистки газов, например, очистки водорода от сероводорода [27, 28]. В частности, керамиче-

ский образец на основе оксидов алюминия с удельной поверхностью ~ 50 м²/г с Mo-покрытием является эффективным катализатором диссоциации H_2S на водород и серу при температуре 650-700°C. Керамический образец на основе $\alpha-Al_2O_3$ с удельной поверхностью ~ 4 м²/г проявил высокую стойкость к воздействию сероводородной среды при температуре до 900°C, но при этом диссоциация H_2S была незначительной (<10%). После нанесения Mo-покрытия методом магнетронного распыления эта величина возросла вдвое (при температуре выше 500°C). В процессе реакции образуется сульфид металла, являющийся эффективным катализатором разложения.

Для испытаний по разложению сероводорода использован однотрубный КМР на основе КТМЭ с Mo-покрытием, нанесенным методом магнетронного распыления в атмосфере Ag. Нанесенное Mo-покрытие, по данным РФА, является мелкодисперсным. Исследования каталитических свойств КТМЭ проводили в циклическом режиме (длительность цикла ~ 6 часов) на смеси, содержащей 4 %об. H_2S и 96 %об. Ag, при расходе исходной смеси 1,8 л/час и давлении чуть выше атмосферного. В первых двух циклах испытаний степень разложения сероводорода составила при температуре 400°C $\sim 28\%$, при температуре 500 °C - $\sim 37\%$, в последующих циклах эти величины снижались. В табл. 2 приведены средние значения степени разложения сероводорода при 700°C и 800°C для нескольких циклов испытаний.

Завышенные величины степени разложения H_2S , полученные в первых циклах всех испытаний, связаны с протеканием процесса сульфидирования Mo до MoS_2 , что было подтверждено рентгено-фазовым анализом. Микроструктура сульфидированного слоя Mo представлена на рис. 7. Образовавшийся слой MoS_2 обладает хорошей адгезией к подложке и является эффективным катализатором разложения H_2S .

Таким образом, уже при температуре 500°C и выше степень разложения H_2S в КМР может достигать 30-40%. После завершения сульфидирования молибдена, как было показано методом РФА, фазовый состав образцов не изменялся в течение всего изученного ресурса работы КТМЭ, составившего 240 часов.

Таблица 2. Средние значения степени разложения сероводорода

№ цикла	Степень разложения H_2S , %	
	700°C	800°C
1	49.3	
2	44.8	58.3
4	44.5	33.0
5	31.8	44.4
7	30.0	
8	35.0	41.4
9		46.7
10		40.0

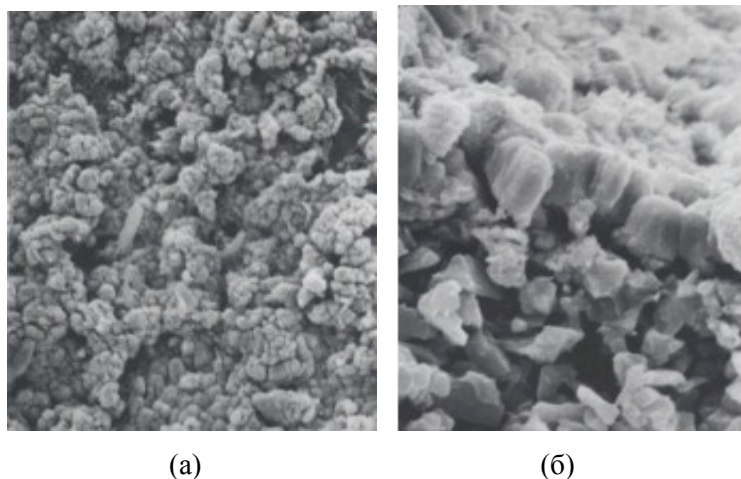


Рис. 7. Сканирующая электронная микроскопия (SEM): поверхность $\times 1000$ (а) и поперечное сечение $\times 5000$ (б) КТМЭ с нанесённым методом магнетронного напыления слоем молибдена.

4.2. Получение водорода дегидрированием пропан-бутановой смеси

Каталитическое дегидрирование пропана и (или) бутана - перспективный метод получения различных ценных продуктов [29]. При этом для дегидрирования пропана наиболее широко используются соединения хрома, как, например, оксид хрома на носителе из Al_2O_3 [30], в том числе в виде трубчатой мембраны [31]. В последнем случае конверсия пропана в пропилен при 575°C составила 58,7%, селективность - 90%.

При дегидрировании бутана наиболее активными катализаторами являются металлы типа Pt, Re, Ru, однако нашли практическое использование также катализаторы на основе оксида хрома, как, например, алюмохромовый промышленный катализатор $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (18-20% Cr_2O_3 , нанесенного на Al_2O_3) или фосфат никеля + $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [32].

Использование мембран, позволяющих удалять продукты реакции, обычно водород, увеличивает эффективность процессов дегидрирования. Первые работы по дегидрированию алканов в мембранном реакторе в 1980-х гг., ставшие классическими, - Itoh [33] и Грязнова [34], - проложили путь другим исследователям. Дегидрирование н-бутана на оксидном алюмохромовом катализаторе без выведения водорода через мембранный катализатор наблюдалось только при температурах выше 750K , а удаление водорода привело к образованию около 1%

бутадиена и 20% бутенов при 720K [35]. В [36] использование трубчатой мембраны $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе дегидрирования пропана на катализаторе $\text{Pt}/\text{K}/\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ позволило снизить температуру достижения 52%-ной конверсии пропана с 580 до 500°C . При использовании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ без Pd селективность разделения смеси водород/азот резко падает и приближается к кнудсеновской при конверсии пропана 28,4%. В этом случае селективность по пропилену без мембраны составила 87,2%, с мембраной 93,2%.

Во многих работах описано использование плотных мембран на основе палладия в реакциях дегидрирования. Например, на Pd-Ru трубке выход пропилена из пропана составил 70% при 550°C (равновесный - 32%), однако скорости потоков были на порядок ниже, чем в реальных условиях [37]. Перспективны также плотные мембраны на основе SiO_2 . Для них обычно используются пористые подложки, например, трубки на основе Al_2O_3 , модифицированные кремнием. Серия таких мембран, проницаемых для водорода, получена методом CVD [38]. Селективность трубчатой мембраны $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе дегидрирования пропана с катализатором $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ составила по паре водород/пропан $\approx 30\text{-}55$ при $450\text{-}550^\circ\text{C}$ [39]. Применение SiO_2 -мембраны (совместно с катализатором $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) для дегидрирования пропана в высокотемпературном КМР улучшило конверсию пропана при 500°C от равновесной ($\approx 18\%$) почти вдвое, но при скорости потока менее $0,25\text{ ч}^{-1}$. Это связано с низкой проницаемостью по водороду, в результате чего при больших потоках он не успевает отводиться. Из-за невысокой селективности мембраны часть пропана и пропилена может диффундировать в пермеат [40]. Однако использование Pd/Ag-мембраны совместно с тем же катализатором $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ позволили достичь увеличения конверсии и при скорости потока более 1 ч^{-1} при одновременном росте проницаемости и разделительных характеристик смеси [41]. Этот эффект авторы объясняют существенным умень-

шением количества образующегося метана, снижающего селективность по пропану.

В работе [42] проведено экспериментальное сравнение трех типов трубчатых реакторов для дегидрирования пропана в пропилен: а) с микропористой мембраной $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, импрегнированной Pd; б) микропористой мембраной $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и катализатором $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, помещенным внутрь трубки; в) мембраной $\text{Pd}/\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, изготовленной напылением сплава на внешнюю поверхность трубки, и катализатором аналогично б). Было показано, что тип а) проявляет активность только при очень высокой температуре, а для типов б) и в) конверсия при 430-470⁰С на 10 и 92% выше равновесной, соответственно. Каталитическое дегидрирование пропана в мембранных реакторах изучено в работе [37] для двух типов мембран - микропористых SiO_2 и тонкопленочных (Pd) на пористой керамике. Хотя Pd- мембрана сначала показала лучшую селективную проницаемость по водороду, постепенно она дезактивировалась после нескольких часов работы (условия эксперимента были близки к промышленным). Выход пропилена в реакторе с SiO_2 - мембраной (39,6%) был выше, чем в обычном реакторе (29,6%). Использовался катализатор Pt/ алюмосиликат.

Моделирование дегидрирования пропана на катализаторе $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ внутри трубки в реакторах с плотной и микропористой мембраной также подтвердило, в целом, большую эффективность плотных мембран [43]. Часто предлагаются промежуточные варианты, когда вместо плотных Pd-мембран используются пористые керамические с тонкой пленкой палладия, как, например, в [44] для увеличения выхода реакции дегидрирования изобутана.

Исследования процесса дегидрирования углеводородов выявили две важные проблемы: осаждение углерода и активность катализатора. В промышленных процессах образование водорода при дегидрировании снижает образование углерода. При использовании мембран водород быстро отводится. Образующийся углерод может блокировать поверхность катализатора или мембраны с ухудшением проницаемости последней. Более того, в [45] сообщается об образовании карбидов Pd внутри Pd-мембраны, то есть может измениться состав мембраны. Дезактивация катализатора Pt/SiO_2 дегидрирования

бутана до бутена в реакторе с мембраной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ произошла в [46] уже после 60 мин работы из-за осаждения углерода на катализаторе. После 350 часов работы $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора дегидрирования изобутана, расположенного внутри мезопористой трубчатой Al_2O_3 - мембраны с 20 мкм-покрытием из Pd, зафиксирована некоторая дезактивация из-за осаждения углерода на катализаторе [47]. Выход изобутилена при 400⁰С в отсутствие мембраны составил 6%, с мембраной - 23%. Также дезактивация из-за осаждения углерода на катализаторе получена при дегидрировании пропана [48] на промышленном катализаторе и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ мембраной. Выход пропилена вырос с 30 до 40% при 550⁰С.

Керамические пористые мембраны также могут быть использованы для реакций типа $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_2$ с целью получения этилена, бутенов. Хотя они не так селективны, как Pd-мембраны, но дешевле, устойчивее к серосодержащим примесям, имеют большие потоки H_2 [49]. Так, дегидрирование бутана с использованием мембран на основе оксидов алюминия и кремния, оксидов алюминия с добавками оксида хрома [44, 50-52] приводило во всех случаях к увеличению конверсии и селективности по сравнению с обычными реакторами. Кроме того, с учётом ускорения процессов закоксовывания катализатора при селективном удалении водорода использование пористых мембран представляется более предпочтительным по сравнению с плотными.

Авторы экономических исследований [53], вообще, учитывая невысокую разницу в цене пропана и пропилена (\$300/ктонн), а также необходимость проведения процесса регенерации из-за закоксовывания при длительной работе мембранного реактора, сделали прогноз об экономической нецелесообразности использования в ближайшие 10 лет мембранных реакторов для дегидрирования алканов. Особенно это относится к керамическим мембранам, работающим в кнудсеновском режиме, из-за больших потерь пропана в пермеате.

Суммируя проведенный обзор, можно сделать вывод, что поиск новых подходов для реализации процессов дегидрирования алканов в КМР по-прежнему остается актуальным. Поэтому на первом этапе разработки КТМЭ для таких процессов было исследовано влияние

фторидной модификации его подложки на процесс дегидрирования пропан-бутановой [54, 55]. Показано, что фторирование подложки КТМЭ повышает по сравнению с исходной выход водорода в 1,2-2,5 раза при одновременном увеличении глубины превращения сырья и дополнительном образовании непредельных углеводородов. Для сравнения, фторирование гранулированных промышленных катализаторов на основе γ - Al_2O_3 также позволило добиться увеличения относительного выхода водорода в 1,5-8 раз, однако верхняя температура эксплуатации таких катализаторов, в отличие от КТМЭ, не превышает 550°C . Выявлено влияние типа использованного для модификации фторида на степень карбонизации КТМЭ в потоке пропан-бутановой смеси [21].

Каталитическую активность карбидохромных КТМЭ исследовали на смеси, содержащей 40% об. пропана и 60% об. бутана, при скорости потока 0,3-0,9 л/ч и избыточном давлении на входе в реактор 2-6 мм.рт.ст. в диапазоне температур 400 - 750°C . Эффективность процесса дегидрирования оценивали по выходу водорода и степени конверсии пропан-бутановой смеси. Максимальный выход водорода составил 10-15 %об. при повышении температуры до 600°C .

В заключение хочется отметить, что использование карбидов хрома (или металлического хрома) в качестве каталитически активного слоя КТМЭ не является оптимальным. С этой точки зрения их можно рассматривать как прекурсоры для получения, например, оксида хрома, который образуется при термической обработке таких КТМЭ на воздухе.

Заключение

На базе пористых α - Al_2O_3 керамических подложек разработаны высокотемпературные каталитически активные керамические трубчатые мембранные элементы (КТМЭ) и каталитические мембранные реакторы на их основе для процессов дегидрирования парафиновых углеводородов и разложения сероводорода. Показано, что газофазное фторидное модифицирование КТМЭ может повышать выход водорода и глубину превращения сырья с дополнительным

образованием непредельных углеводородов. Использованные для нанесения дополнительно го поверхностного слоя методы магнетронного распыления и химического осаждения из паровой фазы позволили приблизить селективные свойства КТМЭ к свойствам мембран, работающих в кнудсеновском режиме. Однако на конечные газоразделительные свойства КТМЭ определяющее влияние оказывают свойства исходной подложки, которые могут варьироваться от партии к партии. Поэтому для достижения более высоких селективных свойств КТМЭ необходимо проводить предварительную модификацию пористой структуры подложки.

Существуют различные методы создания селективного слоя, например, химические (золь-гель), которые дают хорошие результаты. Однако золь-гель процесс является дорогостоящим, многостадийным и трудоемким и не вписывается в представленную в работе концепцию создания КТМЭ. Другое направление, позволяющее как защищать тонкую структуру поверхности мембраны, так и уменьшать диаметр пор в барьерном слое мембраны, изменять ее селективные свойства - нанесение углеродных покрытий. Один из основных методов получения таких покрытий - карбонизация предварительно нанесенных на поверхность мембраны полимерных пленок. В зависимости от типа использованного полимера (прекурсора), способа его нанесения, условий проведения карбонизации могут образовываться высокотемпературные селективные мембраны с различными механизмами разделения газовых смесей: молекулярно-ситовым - из фенольных смол [56, 57], полиэфиримидов [58, 59], полиимидов [60, 61]; с селективным поверхностным потоком - из поливинилиденхлорида [62]; смешанным - из полифурфуролового спирта [63,64].

Также следует заметить, что модифицирование носителей из оксидов алюминия путем создания углеродных покрытий приводит к увеличению активности некоторых катализаторов в реакциях дегидрирования [65].

В соответствии с вышесказанным, дальнейшее улучшение мембранных свойств разработанных КТМЭ и эффективности их применения в каталитических процессах авторы на-

стоящей работы связывают с решением проблем по созданию промежуточных карбонизированных слоев с заданной пористой структурой [66, 67].

Авторы выражают благодарность Ереми-ну Сергею Григорьевичу и Шаболинской Люд-миле Александровне за помощь в создании кар-бидохромных КТМЭ.

Литература

1. Saracco G., Neomagus H.W.J.P., Versteeg G.F., van Swaaij W.P.M. // Chem. Eng. Sci. – 1999. – 54. – С. 1997-2017.
2. Armor J.N. // J. of Membr. Sci. – 1998. – 147. – С.217-233.
3. Zhao H., Li A., Gu J., Xiong G., Brunner H. // J. Mater. Sci. – 1999. – 34. – С.2987-2996.
4. Gryaznov V.M. // Platinum Metals. Rev. – 1992. – 36. – С.70.
5. Грязнов В.М. // Мембраны. Сер. Критические тех-нологии. – 1999. - №3 – С.3-9.
6. Alexeeva O.K., Alexeev S.YU., Shapir B.L., Tulsii M.N. // M.D.Hampton et al. (eds.), Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides, Kluwer Academic Publishers. – 2002. – С. 339-347.
7. Алексеева О.К., Гаврилкин А.А., Легасов В.А. и др. // Кинетика и катализ. – 1987. – 28. – №1. – С. 240-243.
8. Alexeeva O.K. Hydrogen production from thermocata-lytic hydrogen sulfide decomposition// M.D.Hampton et al. (eds.), Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides, Kluwer Academic Publishers. – 2002. – С. 49-60.
9. Амирханов Д.М., Котенко А.А., Тульский М.Н., Па-тин В.Г. Патент РФ №1776195. 1991.
10. Котенко А.А., Амирханов Д.М., Тульский М.Н., Па-тин В.Г. Патент РФ №1776194. 1991.
11. Eiichi Kikuchj // Тезисы докладов “ Актуальные проблемы нефтехимии ” Москва 17-20 апреля 2001.
12. Jajaraman V., Lin Y.S., Pakala M., Lin R.Y. // J. of Membr. Sci. – 1995. – 99. – С.89-100.
13. Алексеев С.Ю. // Тезисы 7-й межд. конф. "Водород-ное материаловедение и химия гидридов металлов" (ICHSM'01), Украина, Алушта, 16-22.09.2001. – С. 748-749.
14. Шуров А.Ф., Коткис А.М., Домрачѳв Г.А. и др. // Физика тѳрдаго тела. – 1986. - №51. – С.129-132.
15. Suda S., Sun Y.-M., Liu B.-H., Zhou Y. et. al.// Applied Physics A. – 2001. – 72. С.209-212.
16. Benitez A., Ramirez J., Cruz-Reyes J., Lopez Agudo A. Effect of Alumina // J. of Catalysis. – 1997. – 172. – С. 137-145.
17. Scholz G., Stoesser R., Momand J.A., Zehl A, Klein J. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2000. – 39. – С. 2516-2519.
18. Амирханов Д.М., Алексеева О.К., Алексеев С.Ю., Шапир Б.Л., Тульский М.Н.// Тезисы 7-й межд. конф. "Водородное материаловедение и химия гид-ридов металлов" (ICHSM'01), Украина, Алушта, 16-22.09.2001. – С. 736-737.
19. Amirhanov D.M., Alexeeva O.K., Alexeev S.Yu., Shapir B.L. // Russian-American Seminar "Advances in the understanding and application of Catalysts. Moscow, May 28-30.2003. – С.126-129.
20. Винокурова Е.Б., Антупина Т.В. // Ж. физической химии. – 1969. – 43. – №5. – С.1285.
21. Шапир Б.Л., Алексеева О.К., Алексеев С.Ю., Амир-ханов Д.М., Тульский М.Н. // Тезисы 7-й межд. конф. "Водородное материаловедение и химия гидридов металлов" (ICHSM'01), Украина, Алушта, 16-22.09.2001. – С. 744-745.
22. Kameyта T., Dokiya M., Fujishige M., Yokokawa H., Fukuda K. // J.of Hydrogen Energy. – 1983. – 8. – №1. – С. 5-13.
23. Edlund D.J. and Pledger W.A. // J. of Membr. Sci. – 1993 – 77. – С. 255-264.
24. Алексеев С.Ю., Алексеева О.К., Шапир Б.Л., Туль-ский М.Н. Каталитический мембранный процесс для разложения сероводорода на водород и серу // Тез. Всерос. науч. конф. "Мембраны-98", Москва, 5-10.10. 1998. – С. 221.
25. Alexeeva O.K., Alexeev S.Yu., Amirhanov D.M., Shapir B.L., Chelyak M.M. Multilayer inorganic tubular mem- branesbased on α -Al₂O₃// 7th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM-2002), Dalian, China, 23-26.06.2002. – С.83.
26. Алексеев С.Ю., Алексеева О.К., Шапир Б.Л. // 6-я Российская конференция "Механизмы каталитиче-ских реакций", г. Москва, 1-5.10.2002. - 2. – С.51-52.
27. Алексеева О.К., Ильченко Н.Л., Сумароков В.Н.// Водородная энергетика и технология. – 1992. – Вып. 1. – С. 98-103.
28. Alexeeva O.K., Ptchenko N.L., Panteleimonova A.A., Novikov A.A., Sumarokov V.N.// Int. J. Hydrogen En- ergy –1994. – 19. – №8. – С. 693-696.
29. Семтерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М., "Мир", 1984.
30. Mentasty L.R. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – 38. – С. 396.
31. Bitter J.G.A. Br. Pat. Appl. № 2201159 A. 1988.
32. Orekhova N.V., Ermilova M.M., Gryaznov V.M. // 3th Int. Conf. on Catalysis in Membrane Reactors (ICCMR'98), г. Москва, 1998. – С. 5.
33. Iton N. // AIChE J. – 1987. – 33. – С.1576.
34. Gryaznov V.M. / Plat. Met. Rev. – 1986. – 30. – С. 68-72.
35. Орехова Н.В., Басов Н.Л., Ермилова М.М., Грязнов В.М. // Журнал физ. химии. – 1994. – 68. – С. 2139.
36. Jong-San Chang, Hyun-Seog Roh, Min Seok Park, Sang-Eon Park // Bull. Korean Chem. Soc. – 2002. – 23. – №5. – С. 674-678.
37. Collins P. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. – 1996. – 35. – С. 4398-4405.

38. Wu J.C.S. et al. // J. of Membr. Sci. – 1994. – 96. – С. 275-287
39. Schaefer R., Noack M., Koelsch P. et al. // 6th Intern. Conference on Inorganic Membranes (ICIM-2000), Montpellier, France, June 26-30. 2000. – С.118.
40. Weyten H., Keizer K., Kinoo A., Luyten J., Leysen R. // AIChE J. – 1997. – 43. – №7. – С.1819.
41. Weyten H., Luyten J., Keizer K., Willems L., Leysen R. // 3th Int. Conf. on Catalysis in Membrane Reactors (ICCMR'98), г. Москва, 1998. – С.01.
42. Yildirim Y., Hou K., Hughes R. // 6th Intern. Conference on Inorganic Membranes (ICIM-2000), Montpellier, France, June 26-30. 2000. – С. 132.
43. Hou K., Yildirim Y., Hughes R. // 4th Int. Conf. on Catalysis in Membrane Reactors (ICCMR-2000), Zaragoza, Spain, July 3-5, 2000. – С. 127.
44. Shu J. et al. // The Canad. J. Chem. Eng. – 1997. – 75. – С. 712.
45. Ziemecki S. // Catalysis. – 1987. – С. 625.
46. Ross R.H. // Catalysis Today. – 1995. – 25. – С. 291-301.
47. Maksuda T., Koike I., Kudo N., Kikuchi E. // Appl. Catal. – 1993 A. – 96. – С.3.
48. Collins J., Schwartz R., Sehgal R., Ward T., Brinker C.J., Hagen G., Udovich C. // Ind. Eng. Chem. Res. – 1996. – 35. – С.4398.
49. Gokhale Y.V., Noble R.D., Falconer J.L. // J. of Membr. Sci. – 1995. – 103. – С. 235-242.
50. Zaspalis V.T., Praag W.V., Keizer K., Ommen J.G.V., Ross J.R.H., Burggraaf A.J. // Appl. Catal. – 1991. – 74. – С. 223.
51. Gokhale Y.V., Noble R.D., Falconer J.L. // J. of Membr. Sci. – 1993. – 77. – С. 197.
52. Ioannides T., Gavalas G.R. // J. of Membr. Sci. – 1993. – 77. – С. 207.
53. Van Veen H., Alderliesten P. Proceedings of the Fourth Workshop on Optimization of Catalytic Membrane Reactor Systems. May 1997.
54. Алексеева О.К., Алексеев С.Ю., Шапир Б.Л., Тульский М.Н., Амирханов Д.М. // Тезисы 7-й межд. конф. "Водородное материаловедение и химия гидридов металлов" (ICHSM'01), Украина, Алушта, 16-22.09.2001. – С. 762-763.
55. Alexeeva O.K., Alexeev S.Yu., Amirhanov D.M., Chelyak M.M., Shapir B.L., Shkolnikov E.I., Volkov V.V. Dedydrogenation Process in Catalytic Membrane Reactors // 5th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (ICCMR-5), Dalian, China, 26-28.06.2002. – С. 152-154.
56. Fuertes A.B., Centeno T.A. // 6th Intern. Conference on Inorganic Membranes (ICIM-2000), Montpellier, France, June 26-30. 2000. – С. 89.
57. Centeno T.A., Fuertes A.B. // J. of Membr. Sci. – 1999. – 160. – С. 201-211.
58. Sedigh M.G., Xu L., Tsotsis T., Sahimi M. // Ind. and Eng. Chem. Res. – 1999. – 38. – С. 3367-3380.
59. Sedigh M.G., Onstot W.J., Xu L. et al. // J. Phys. Chem. – 1998. – 102. - №44. – С. 8580-8589.
60. Petersen J., Matsuda M., Haraya K. // J. of Membr. Sci. – 1997. – 131. – С. 85-94.
61. Kusakabe K., Yamamoto M., Morooka Sh. // J. of Membr. Sci. – 1998. – 149. – С. 59-67.
62. Rao M.B., Sircar S. // J. of Membr. Sci. – 1996. – 110. – С. 109-118.
63. Acharya M., Foley H.C. // J. of Membr. Sci. – 1999. – 161. – С. 1-5.
64. Acharya M., Foley H.C. // AIChE Journal. – 2000. – 46. – №5. – С. 911-922.
65. Reddy G.K., Rao K.S.R., Rao P.K. // Cat. Lett. – 1999. – 59. – С. 157-160.
66. Шапир Б.Л., Амирханов Д.М., Алексеева О.К., Алексеев С. Ю., Котенко А.А., Челяк М.М. // 8-я межд. конференц. "Водородное материаловедение и химия углеродных материалов" (ICHMS'2003), г. Судак, Крым, Украина. 14-20.09.2003 г. – С.860-861.
67. Амирханов Д.М. Алексеев С.Ю., Алексеева О.К., Котенко А.А., Челяк М.М., Шапир Б.Л. // 2-ая Международная конференция "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", Москва, 15-17