

---

# КОНТАКТНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

*А.А. Хасин, А.Г. Сипатров, В.Н. Пармон*

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Рассмотрена возможность приготовления проницаемых композитных каталитически активных материалов (ПКМ) и использования их как контактных мембран в трехфазных каталитических процессах. Прочные и теплопроводящие ПКМ мембраны позволяют сочетать высокую концентрацию каталитически активных частиц в объеме реактора и интенсивный массообмен. Преимущества ПКМ продемонстрированы на примере процесса получения моторных топлив и ценных химических продуктов из синтез-газа (синтез Фишера-Тропша).

*Ключевые слова:* катализ, контактная мембрана, многофазные процессы

Feasibility of the permeable composite catalytically active materials (PCM) preparation and also of their use as contactor membranes in multiphase catalytic processes is considered. Strong and thermal conductive PCM membranes allow combining high concentration of the catalytically active particles in the reactor volume with intense mass and heat transfer. Advantages of the PCM catalytic membranes are demonstrated using the process of synthetic motor fuels and valuable chemicals production from synthesis gas (known as the Fischer-Tropsch synthesis) as an example.

*Keywords:* catalysis, contactor membrane, multiphase processes

## 1. Введение

### **Каталитические контактные мембранные реактора для трехфазных процессов и преимущества проведения процесса в частично смоченной пористой матрице**

За последние двадцать лет появилось большое число публикаций, посвященных использованию мембран в катализе. Для некоторых каталитических процессов применение мембран уже позволило осуществить технологический прорыв, для других экспериментальные данные позволяют ожидать значительного улучшения показателей процесса. Использование мембран в катализе подробно обсуждается в ряде обзорных статей [1, 2], этой теме посвящены отдельные выпуски журналов, например, *Catalysis Today* 104 (2-4) в 2005 году и 82 (1-4) в 2003 году.

Традиционно мембраны классифицируют по их роли в процессе на распределяющие (distributirors), выделяющие (extractors) и контактные (contactors) (см. [1]). Именно селективные распределяющие и/или выделяющие мембраны чаще всего имеют в виду, когда употребляют этот термин. В многофазных процессах значительное улучшение производительности может быть достигнуто при использовании как раз неселективных проницаемых мембран (*контакторов*). Развитая пористая структура этих мембран обеспечивает увеличение удельной поверхности раздела фаз газ-жидкость и интенсификацию межфазного массопереноса внутри пористой структуры мембраны. При этом каталитически активный компонент вводят внутрь объема пор либо в состав самой мембраны. Капиллярные явления внутри пористой частично

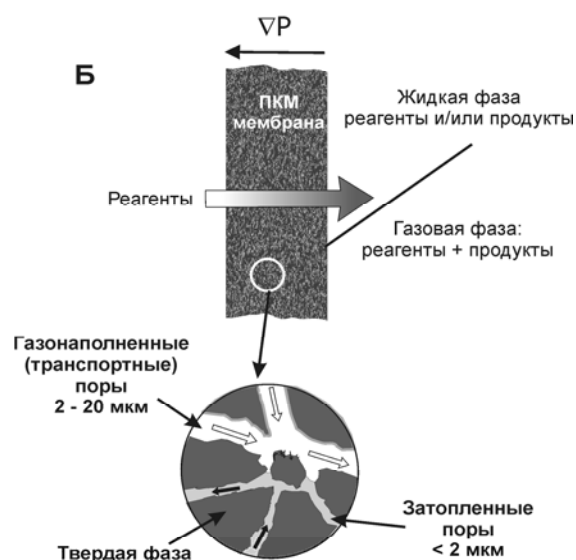
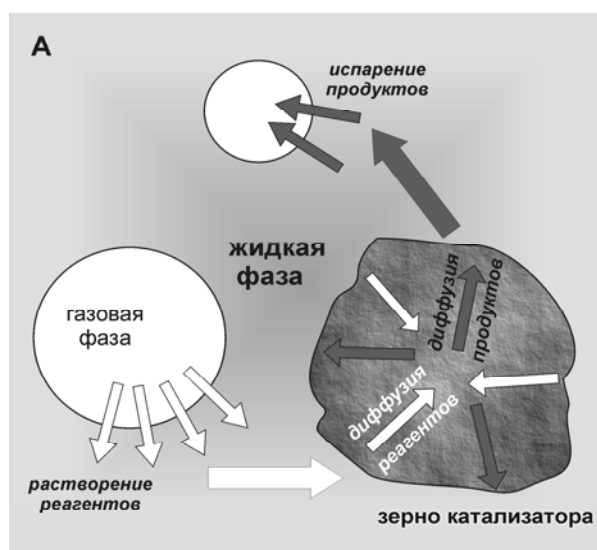
смоченной структуры катализатора и их влияние на протекание каталитических процессов явились предметом многих теоретических [3, 4] и экспериментальных [5, 6, 7] работ. Особое преимущество контактные мембраны дают в случаях, когда реагенты имеют различное агрегатное состояние, например, в процессе гидрирования нитрат-анионов в водных растворах [8] (обеспечивается транспорт газообразного водорода к водному раствору) или при гидрировании олефинов (капиллярное впитывание обеспечивает транспорт жидкого олефина в реакционную зону) [9]. В последнем случае использование контактных мембран позволяет увеличить производительность в 2-3 раза по сравнению с реакторами с орошаемым слоем катализатора, а преимущество мембранного реактора по сравнению с суспендированным слоем катализатора составляет порядок величины.

В данной работе мы рассмотрим возможность приготовления проницаемых композитных каталитически активных материалов и использования их как контактных мембран в трехфазных каталитических процессах на примере процесса получения моторных топлив и ценных химических продуктов из синтез-газа (синтеза Фишера-Тропша).

## 2. Концепция использования неселективных мембраны на основе проницаемых каталитически активных композитных монолитов (ПКМ)

Проницаемые каталитически активные композитные монолиты (ПКМ) представляют собой композицию, включающую в себя армирующий компонент, образующий пористую структуру монолита и обеспечивающий высокую прочность и теплопроводность материала, и каталитически активный компонент, частицы которого расположены внутри пористой структуры монолита. Идея использования ПКМ в качестве катализатора основывается на попытке создать организованный трехфазный реакционный слой «катализатор / жидкая фаза / парогазовая фаза», характеризующийся как малым размером частиц катализатора, так и высокой дисперсностью газовой фазы и в то же время хорошо проницаемый для конвективного газового или газо-жидкостного потока. В этом случае можно минимизировать торможения из-за массопереноса в сложной последовательности процессов, которую представляет собой гетерогенная каталитическая трехфазная реакция (см. рис. 1).

В общем случае, важно не допустить торможений по массопереносу ни на одной из ста-



**Рис. 1.** Упрощенная схема протекания трехфазного каталитического процесса (А) и принципиальная схема его проведения в ПКМ мембранном реакторе (Б).

дий, предшествующих и последующих за каталитической реакцией. Сокращение интенсивности массообмена на одной из предшествующих стадий неизбежно снизит скорость каталитического процесса. Низкая скорость последующих за каталитическим превращением стадий может в ряде случаев привести к ухудшению селективности из-за вторичного превращения продуктов реакции на катализаторе.

Допустим, что нам удалось создать прочный и проницаемый композит с равномерным распределением каталитически активных частиц, доступных молекулам газовой фазы, в композите. Тогда для отсутствия торможений в процессах массообмена необходимо соблюдение таких требований к структуре композита:

а) *частичной смоченности зерна:*

(i) в случае погружения одной внешней поверхности мембраны в жидкость и принудительной перколяции газа сквозь затопленную мембрану такой режим образуется, в общем, всегда, когда перепад давления на мембране ниже капиллярного давления в наиболее узких порах.

(ii) в случае нежелательности газового пробоя сквозь мембрану можно использовать комбинации мембран с двойной пористостью (см. например [8, 10]);

б) *высокой поверхности газонаполненных пор (т.е. высокой поверхности раздела фаз):* высокую поверхность можно поддерживать высокой в случае, если концентрация транспортных пор, обеспечивающих протекание газа через частично смоченную мембрану, достаточно высока, а их характерный размер – достаточно мал. Необходимая минимальная удельная поверхность раздела фаз газ-жидкость для реакции синтеза Фишера-Тропша по оценкам работ [11] составляет  $20 \text{ см}^2 \text{ см}^{-3}$ . При этом необходимо отметить, что минимальный размер газонаполненных пор ограничен требованием разумности перепада давления на мембране и должен составить, таким образом, порядка 1 мкм.

**2) интенсивный массоперенос внутри затопленного жидкостью зерна катализатора** потребует малой характерной диффузионной длины. Необходимо помнить, что коэффициенты молекулярной диффузии в жидкостях на 3-5 порядков ниже, чем в газе. Следовательно, если для реакций в газовой фазе характерный размер

зерна катализатора, при котором внутридиффузионные торможения оказывают существенное влияние на скорость реакции, составляет 5-10 мм, то для зерна, затопленного жидкой фазой, существенное влияние диффузии на скорость реакции можно ожидать уже при диффузионном радиусе 50-100 мкм [12]. Для гарантированного отсутствия влияния процессов диффузии в жидкой фазе на скорость каталитического процесса необходимо, чтобы расстояние между двумя соседними газонаполненными порами было меньше этой величины. Соответственно, необходимо обеспечить высокую концентрацию газонаполненных пор в композите: для расстояния между двумя соседними порами 200 мкм – концентрация газонаполненных пор должна составлять не менее  $10^8 \text{ м}^{-2}$ , а для обеспечения оптимального для синтеза Фишера-Тропша расстояния 60 мкм [13] – более  $10^9 \text{ м}^{-2}$  [11].

**3) для обеспечения интенсивного массопереноса ко ВСЕМ частицам катализатора и отсутствия застойных зон и зон «газового пробоя»** необходимо обеспечить как можно более высокую однородность всех пор по размеру. Отметим здесь, что величина газового потока сильно зависит от радиуса поры: в простейшей модели Хагена-Пуазейля как четвертая степень от радиуса. Следовательно, отличие в радиусе поры «всего» в два раза означает различие в потоке через пору в 16 раз! Различие в размере пор на порядок уже просто не допустимо.

Как видно из проведенного выше рассмотрения, требования для композитов, чтобы их можно было применять в качестве проточных контактных каталитически-активных мембран, весьма жестки. Однако, как показал опыт работ, проведенных в Институте катализа им. Г.К. Борескова, все эти требования можно выполнить, например, для процесса синтеза Фишера-Тропша.

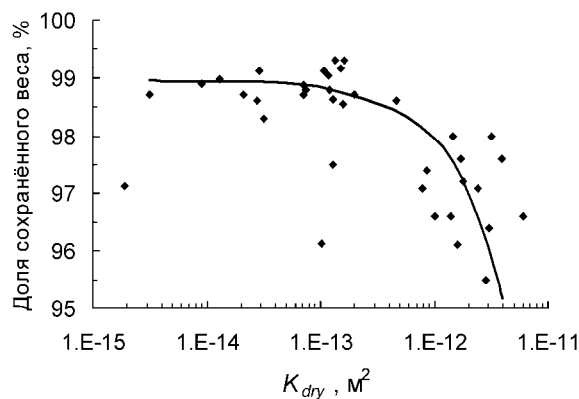
### 3. Приготовление ПКМ и некоторые их свойства

Проницаемые каталитически активные композитные монолиты могут быть приготовлены набором стандартных методов, используемых в порошковой металлургии, - смешением катализатора, армирующего компонента и порообразующего агента, их уплотнением и спеканием [14]. Этот способ позволяет варьиро-

вать несколько параметров приготовления, например: соотношение катализатора, армирующего компонента и порообразующего компонента в шихте, размер зерна используемых порошков, давление уплотнения и температуру спекания. Как показали результаты экспериментальных работ по ПКМ для синтеза Фишера-Тропша [11, 15] варьирование параметров приготовления ПКМ позволяет изменять параметры пористой структуры и другие физические свойства ПКМ в очень широком диапазоне. Также существенным фактором, важным не только с технологической точки зрения, но и способным влиять на каталитические свойства ПКМ, оказалась форма мембраны [15]. Ниже мы рассмотрим некоторые свойства ПКМ на примере мембран, приготовленных с использованием кобальт-алюминиевого катализатора синтеза Фишера-Тропша [16] и металлической меди.

Обеспечение необходимого для прочности содержания частиц армирующего компонента (меди) и достаточно высокой пористости материала ограничивает максимальное количество катализатора, которое мы можем внести в состав ПКМ. Чтобы мембранный реактор был более эффективен, чем традиционные реакторы с неподвижным слоем или суспензионные реакторы, необходимо обеспечить содержание катализатора в ПКМ не менее  $0,8 \text{ г см}^{-3}$ . Поэтому ниже, мы будем рассматривать мембраны, которые содержат  $0,8\text{-}1,0 \text{ г}$  катализатора на  $1 \text{ см}^3$  объема ПКМ.

При столь высоком содержании катализатора в композите, требование хорошо развитой пористой структуры и высокой газопроницаемости вступает в определенное противоречие с необходимостью высокой прочности мембраны. Изменяя состав и условия приготовления ПКМ мембран, можно управлять их проницаемостью в широком диапазоне. Однако высокопроницаемые мембраны менее прочны. Корреляция между этими двумя параметрами при варьировании параметров приготовления и состава композита показана на рис. 2. Из рисунка видно, что компромисс всё же может быть найден и оптимальные значения проницаемости,  $K_{gas}$ , находятся между  $10^{-14}$  и  $5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$  ( $10\text{-}500 \text{ мДарси}$ ). Механическая прочность мембран на раздавливание в этой области проницаемости превышает  $60 \text{ кг/см}^2$ .



**Рис. 2.** Экспериментальная корреляция проницаемости сухой ПКМ мембраны,  $K_{gas}$  и механической прочности на истирание ПКМ в широком диапазоне составов и условий приготовления ПКМ. Механическая прочность выражена в доле веса, сохраненной мембраной после интенсивной вибрации при  $50 \text{ Гц}$  в течение  $10 \text{ мин}$

Достижение столь высокой прочности, очевидно связано с образованием внутри мембраны единого связного кластера спекшихся между собой частиц металлической меди. Это возможно только при превышении соответствующего порога перколяции, который оказывается в рассматриваемой системе близок к теоретическому порогу перколяции в модели хаотично расположенных сфер [17]. Очевидно, что такой композит должен обладать высокой электропроводностью и теплопроводностью. Это было показано и экспериментально специальными измерениями электропроводности и теплопроводности ПКМ материалов. Полученные результаты хорошо соответствуют закону Видеманна-Франца [18], указывающему на линейную зависимость теплопроводности и электропроводности металлов. Теплопроводность ПКМ может достигать  $10 - 15 \text{ Вт(мК)}^{-1}$ ; в области параметров, обеспечивающих оптимальную газопроницаемость, теплопроводность ПКМ составляет  $3\text{-}5 \text{ Вт(мК)}^{-1}$ . Отметим, что высокая теплопроводность слоя катализатора важна для обеспечения стабильного протекания и достижения высокой селективности многих процессов, сопровождающихся интенсивным выделением или поглощением теплоты, в том числе для синтеза Фишера-Тропша. В этой связи важно, что теплопроводность ПКМ на порядок величины выше эффективной теплопроводности неподвижного слоя катализатор в трубчатом реакторе в

стандартных условиях синтеза Фишера-Тропша. Данные о плотности загрузки катализатора, теплопроводности и газопроницаемости в сухом состоянии для некоторых плоских и полочилиндрических ПКМ мембран приведены в табл. 1.

Достаточно высокая проницаемость – это, безусловно, важная характеристика мембраны, которая определяет перепад давления на мембране в каталитическом процессе. Однако, как было отмечено выше, для эффективного протекания каталитического процесса важно, чтобы пористая структура ПКМ имела вполне определенные параметры. Микрофотография, полученная методом сканирующей электронной микроскопии, представлена на рис. 3. На рисунке хорошо видно, что ПКМ представляет собой по крайней мере бимодальную пористую структуру с большими порами размером 2 – 20 мкм и малыми порами менее 1 мкм.

Для количественной оценки распределения пор по размеру использовали метод «точки пузырька», основанный на анализе зависимости перепада давления на мембране, при протекании через нее газового потока в условиях, когда одна из внешних поверхностей мембраны полностью смочена жидкостью. Детальное описание использованного метода дано в работе [11]. В случае если мембрана погружена в жидкость (то есть процесс проводят в “затопленном” режиме и одна из внешних геометрических поверхностей мембраны полностью смочена жидкой фазой), перепад давления на ней представляет собой суперпозицию капиллярного давления в “выходе” из пор и гидродинамического сопротивления транспортных пор:

$$\Delta P = \frac{l \cdot \eta}{K S} \cdot Q_{vol} + P_{cap},$$

где  $Q_{vol}$  – поток газа через ПКМ ( $m^3/c$ ),  $K$  –

газопроницаемость ПКМ ( $m^2$ ),  $\eta$  – динамическая вязкость газа,  $l$  толщина ПКМ (м),  $\Delta P$  – перепад давления (Па),  $S$  – площадь сечения ПКМ ( $m^2$ ),  $P_{cap}$  – капиллярное давление. Очевидно, что в этом случае, перепад давления не пропорционален потоку газа. Пример зависимости перепада давления от величины газового потока для мембраны, погруженной в жидкий н-тетрадекан, представлен на рис. 4. При малом потоке газа только наиболее широкие транспортные поры открыты для течения газа, то есть те, которые удовлетворяют условию  $P_{cap} < \Delta P$ . Наблюдаемый гистерезис указывает на сложность геометрии пор: величина критического перепада давления, при котором транспортная пора открывается при монотонном увеличении потока газа, соответствует капиллярному давлению в наиболее узком месте поры, а при монотонном уменьшении потока газа, та же самая пора закрывается при более низком давлении, соответствующем капиллярному давлению в устье поры.

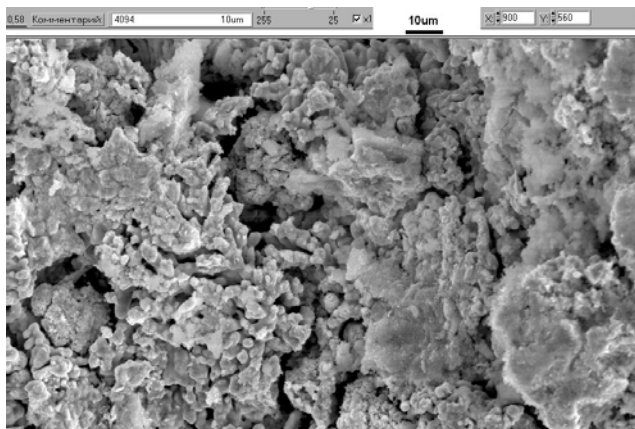
Экспериментальная зависимость  $Q_{vol}(\Delta P)$  позволяет оценить плотность распределения транспортных пор по их характерному размеру  $n(D)$ . Примеры оценки плотности распределения,  $dn/dD$ , для некоторых ПКМ в форме полого цилиндра представлены на рис. 5а. На рис. 5б представлены соответствующие оценки плотности распределения газового потока через поры различного размера в случае, когда все поры в мембране открыты для газового потока (сухая мембрана), а общий удельный поток газа составляет  $1800 \text{ час}^{-1}$ . Некоторые характеристические параметры пористой структуры, которые следуют из представленных распределений, приведены в табл. 2. Величина  $R_{dry}$  – эффективный радиус пор, при котором плотность распределения  $dQ_{dry}/dr$  максимальна.  $\delta$  - отношение

**Таблица 1.** Плотность загрузки катализатора,  $\rho_{кат}$ , газопроницаемость в сухом состоянии  $K_{gas}$ , и теплопроводность,  $\lambda$ , некоторых ПКМ мембран

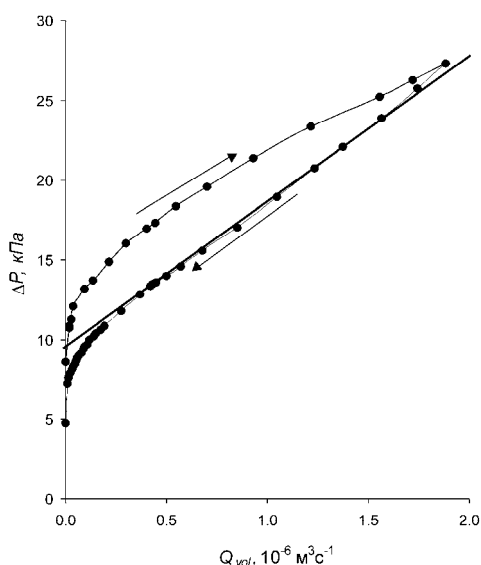
Образец ПКМ мембраны	Пластины				Полые цилиндры	
	А	В	С	Д	ПКМ17-3	ПКМ42-2
$\rho_{кат}$ , г/см <sup>3</sup>	0.92	1.0	0.9	1.0	0.85	0.90
$K_{gas}$ , мДарси	120	106	71	75	120	137
$\lambda$ , Вт/(м К)	4	4	3.5	> 5	3.5	4.4

**Таблица 2.** Характеристические параметры трех различающихся по условиям приготовления поло-цилиндрических ПКМ мембран в сухом, частично смоченном и затопленном режимах при относительном потоке газа  $1800 \text{ ч}^{-1}$

Образец	сухая ПКМ мембрана		частично смоченная ПКМ мембрана			затопленная ПКМ мембрана		
	$R_{\text{dry}}$ (мкм)	$\delta$	$R_w$ (мкм)	$L_{\text{тр-w}}$ (мкм)	$\Delta P_w$ (кПа)	$R_{\text{im}}$ (мкм)	$L_{\text{тр-im}}$ (мкм)	$\Delta P_{\text{im}}$ (кПа)
ПКМ17-1	3,6	1,7	4,8	110	6,0	4,4	42	8,5
ПКМ17-2	6,1	2,0	8,1	340	3,4	7,5	72	4,3
ПКМ17-3	4,9	1,5	6,0	150	4,8	5,5	56	6,4



**Рис. 3.** Типичный пример сканирующей электронной микрофотографии скола ПКМ мембраны



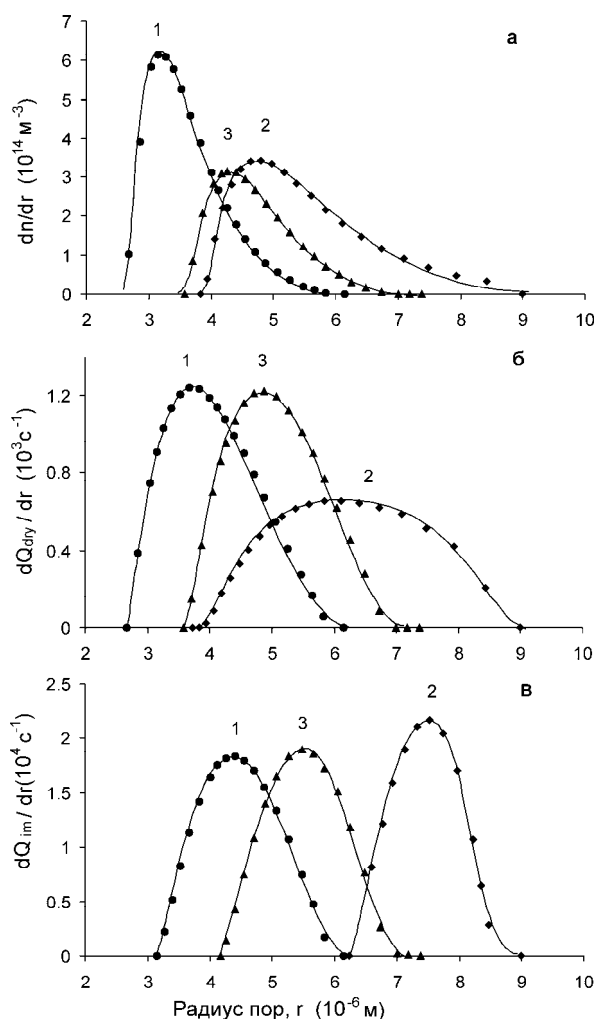
**Рис. 4.** Пример экспериментальной зависимости перепада давления от величины газового потока для ПКМ мембраны "затопленном" режиме

линейной скорости газа через поры с радиусом, при котором плотность распределения вдвое меньше максимальной к соответствующей скорости через поры с радиусом  $R_{\text{dry}}$ . Параметр  $\delta$  характеризует ширину распределения пор по

размеру. Чем больше величина параметра  $\delta$ , тем меньше время контакта газа, протекающего через широкие поры, и выше степень «проскока» газа.

Введение жидкой фазы в поры мембраны блокирует наиболее узкие поры, капиллярное давление в которых выше, чем перепад давления на мембране. Поры с размером больше критического проницаемы для газа и мы далее будем называть их «транспортные поры». Для смоченной мембраны можно представить два различных режима работы: когда внешняя поверхность мембраны погружена в жидкость («затопленный» режим) или когда внешняя поверхность сухая («частично смоченный» режим). Различие между этими режимами обсуждается в работах [15, 19]. Погруженные в жидкость мембраны имеют гораздо большее сопротивление газовому потоку за счет капиллярного давления на выходе из транспортных пор, в то время как транспортные поры частично смоченной мембраны свободны от действия капиллярных сил. Распределение газового потока через затопленные мембраны по размеру пор при том же удельном потоке газа сквозь мембрану,  $1800 \text{ ч}^{-1}$ , приведено на рис. 5в. Распределение газового потока через поры «частично смоченной» мембраны повторяет ход распределения в сухой мембране, но «обрезано» при размерах ниже критического, ниже «точки пузырька», определяемой соотношением Лапласа для капиллярного давления.

В табл. 2 приведены основные параметры пористой структуры, оцененные для некоторых ПКМ мембран, отличающихся условиями приготовления, в затопленном и частично-смоченном режимах работы.  $R_w$  и  $R_{\text{im}}$  – средневзвешенные радиусы (с весом  $dQ/dr$ ) транспорт-



**Рис. 5.** Примеры плотности распределения числа пор по размеру (а), и газового потока по размеру транспортных пор для мембран в сухом режиме (б) и в затопленном режиме (в); оценки выполнены из данных по зависимости перепада давления от потока сквозь полцилиндрические мембраны внешним диаметром 17 мм: 1 – ПКМ17-1; 2 – ПКМ17-2; 3 – ПКМ17-3.

ных пор в частично-смоченной и затопленной мембранах, соответственно;  $L_{tp-w}$  и  $L_{tp-im}$  представляют собой оценки расстояния между двумя соседними порами при равномерном распределении пор в мембране,  $\Delta P_w$  и  $\Delta P_{im}$  – экспериментальные перепады давления на мембране в соответствующем состоянии.

В работе [19] нам и нашим коллегам удалось показать положительное влияние капиллярного давления на каталитические свойства мембран в синтезе Фишера-Тропша. Большой перепад давления,  $\Delta P$ , на затопленной мембране объясняет большую концентрацию транспортных пор и, соответственно, меньшую величину эффективной диффузионной длины (половина расстояния между двумя соседними порами,

$L_{tp}$ ). Это позволяет смягчить диффузионные торможения массопереноса реагентов и скорости реакции в целом, а также увеличить селективность процесса по отношению к реакционноспособным продуктам (в случае синтеза Фишера-Тропша – к олефинам) за счет смягчения диффузионных торможений отвода олефинов к поверхности транспортных пор.

Из полученных распределений пор по размеру частиц можно оценить и другие параметры пористой структуры ПКМ [11]. В затопленном состоянии транспортные поры составляют 3-5 % от объема мембраны, то есть не более 6-10 % от общей пористости мембраны, определенной методом гелиевой пикнометрии. Очевидно, остальные поры заполнены жидкой фазой. Удельная поверхность транспортных пор в этом случае служит хорошей оценкой для общей поверхности раздела фаз газ-жидкость. В модели цилиндрических пор оценка удельной поверхности транспортных пор для затопленных ПКМ составляет от 100 до 400 см<sup>2</sup>·см<sup>-3</sup>. Это на порядок величины больше, чем характерная удельная поверхность пузырьков газа в реакторах с суспендированным слоем катализатора (сларри-реакторах). Концентрация транспортных пор, соответственно, лежит в области от 0.5 до 2 миллиардов пор на м<sup>2</sup> сечения мембраны.

Из приведенных выше данных следует, что физические параметры и параметры пористой структуры проницаемых каталитически активных композитных монолитов полностью соответствуют требованиям, которые мы сформулировали. Таким образом, можно предполагать, что ПКМ могут быть использованы в каталитических мембранных реакторах для осуществления многофазных процессов. Испытания каталитических свойств ПКМ на основе кобальт-алюминиевых катализаторов в синтезе Фишера-Тропша подтвердили это предположение.

#### 4. Каталитические свойства проницаемых каталитически активных композитных монолитов (ПКМ) в реакции синтеза Фишера-Тропша

Актуальность поиска новых решений организации каталитического слоя для синтеза Фишера-Тропша обоснована в обзорах [20, 21]. В настоящее время каталитические свойства ПКМ мембран изучены в этом процессе наиболее подробно.

В том числе, было показано [11], что внесенный в состав ПКМ кобальт-алюминиевый катализатор не ухудшает своих каталитических свойств и остается доступным молекулам газовой фазы в ходе приготовления ПКМ мембраны. Эффективность использования каталитически активного компонента в «сухом» режиме оказывается близкой к 1.

Степень использования катализатора, очевидно, снижается, когда в систему вводят жидкую фазу. Причинами этого являются (1) диффузионные затруднения при транспорте реагентов от газонаполненной поры к каталитически активному компоненту (2) неоднородность скорости газового потока через транспортные поры из-за большой разницы в их размере. Можно ожидать, что оптимизация параметров пористой структуры может помочь повысить степень использования каталитически активного вещества. Экспериментальные данные позволили предположить [11,19], что на каталитические свойства мембран прежде всего оказывают влияние два параметра пористой структуры – степень однородности распределения пор по размеру (ширина распределения,  $\delta$ ) и концентрация транспортных пор (расстояние между соседними порами,  $L_{тр}$ ).

Удельная активность мембраны возрастает с уменьшением ширины распределения пор по размеру. Мембраны с более однородным распределением пор по размеру (с меньшей величиной параметра  $\delta$ ) проявляют большую активность. Так в ряду цилиндрических мембран внешним диаметром 17 мм, данные о которых представлены в табл. 2 и на Рис. 5, наибольшей активностью обладает мембрана ПКМ17-3, а наименее активна мембрана ПКМ17-2. Причиной такой корреляции, вероятно, является более равномерное распределение времени контакта газовой смеси по порам, имеющим узкое распределение по размеру, а следовательно – меньший проскок газа и меньшая вероятность образования застойных зон в мембране.

Селективность процесса по отношению к тяжелым углеводородам растет при уменьшении среднего расстояния между двумя соседними транспортными порами,  $L_{тр}$ , (для мембран ПКМ17 в частично-смоченном состоянии, селективность изменяется в ряду ПКМ17-2 << ПКМ17-3 < ПКМ17-1). Это, очевидно, объясня-

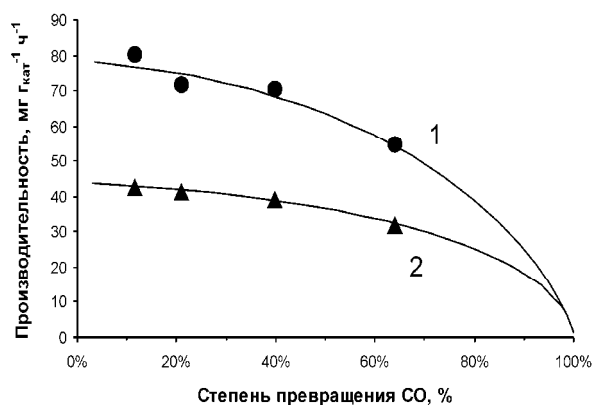
ется хорошо известной зависимостью селективности синтеза Фишера-Тропша от степени диффузионных затруднений, показанной в работах Иглезия и соавторов [13, 22] и являющейся следствием различия в коэффициентах молекулярной диффузии для реагентов: СО и водорода. Оптимальный радиус зерна катализатора, при котором достигается максимальная селективность по отношению к тяжелым углеводородам, составляет около 30-50 мкм, а диаметр, соответственно, в два раза больше. В частично-смоченном режиме расстояние между двумя транспортными порами близко к оптимальному только для мембраны ПКМ17-1, и приближается к оптимальному для мембраны ПКМ17-3.

Влияние среднего расстояния между двумя соседними транспортными порами,  $L_{тр}$ , на удельную активность мембраны выражено меньше, так как по многочисленным оценкам (см., например, [12]) диффузионные торможения синтеза Фишера-Тропша становятся существенными при радиусе зерна катализатора более 100 мкм.

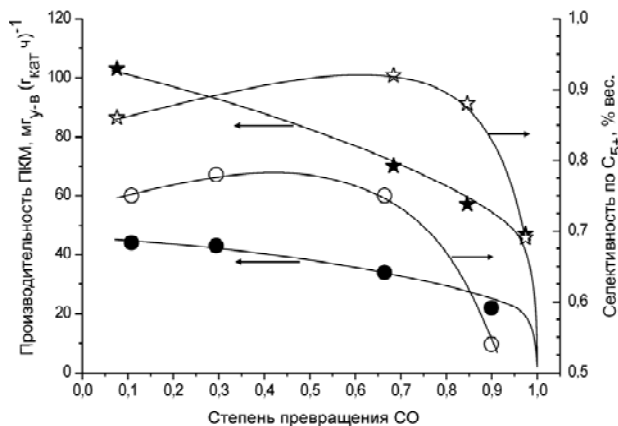
### **5. Преимущества мембранных реакторов на основе проницаемых каталитически активных композитных монолитов (ПКМ) в реакции синтеза Фишера-Тропша по сравнению с традиционными реакторами**

Систематическая оптимизация состава и условий приготовления позволила оптимизировать пористую структуру ПКМ мембран для получения наибольшей степени использования активного компонента при сохранении высокой селективности процесса. Параметры пористой структуры «оптимальных» мембран близки к представленной на рис. 5 для ПКМ17-3. На рис. 6 представлена производительность ПКМ мембраны, близкой по своим параметрам к ПКМ17-3, от степени превращения СО при 210°C, атмосферном давлении и составе синтез газа  $H_2:CO:N_2 = 6:3:1$  [23]. Отметим, что в расчете на единицу объема мембраны ( $\rho_{кат} = 0,85 \text{ г см}^{-3}$ ), производительность мембраны ПКМ17-3 по жидким углеводородам при атмосферном давлении значительно превышает производительность традиционных аппаратов при повышенном давлении. Так, например, производительность коммерческого реактора SASOL SPD с суспендированным слоем катализатора при дав-





**Рис. 6.** Зависимость производительности цилиндрической мембраны диаметром 17 мм от степени превращения СО в процессе синтеза Фишера-Тропша при 210°С, атмосферном давлении и составе синтез газа  $H_2:CO:N_2 = 6:3:1$ . 1 – всего углеводородов, 2 – жидких углеводородов  $C_{5+}$ .



**Рис. 7.** Экспериментальные данные об удельной производительности мембраны диаметром 42 мм, ПКМ42-2, в зависимости от степени превращения при 1 атм, температуре 210°С, составе газа  $CO:H_2:N_2 = 3:6:1$  (черные круги); при 6 атм, температуре 210°С, составе газа  $CO:H_2:N_2 = 3:6:1$  (черные звезды). Данные о селективности  $C_{5+}$  (вес. %) соответственно представлены белыми кругами и белыми звездами.

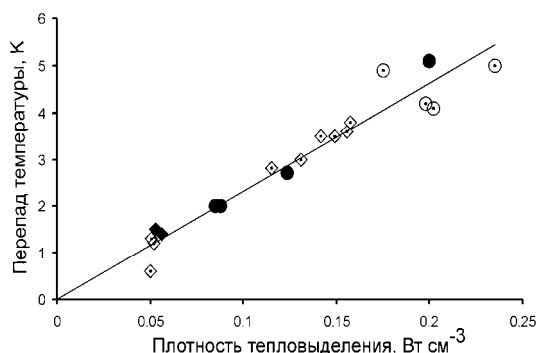
лении 20 атм. составляет  $28 \text{ мг}_{C_{5+}} \text{ см}^{-3}$  [24], а производительность промышленного реактора синтеза церезинов с неподвижным слоем катализатора, работавшего до 1993 года при 10 ати в г. Новочеркасске составляла около  $10 \text{ мг}_{C_{5+}} \text{ см}^{-3}$  [25].

Повышение давления приводит к увеличению производительности и селективности процесса. На рис. 7 представлены некоторые данные для 42-мм мембраны ПКМ42-2 при атмосферном давлении и при 0,6 МПа. Наблюдаемое увеличение активности соответствует порядку

реакции около 0,45, что согласуется с известными данными о кинетике процесса на кобальт-алюминиевых катализаторах (0,64 по данным [26] и 0,3 по данным [27]). Увеличение селективности  $C_{5+}$  происходит в основном из-за подавления образования метана при повышенных давлениях.

При 0,6 МПа, 210°С и степени превращения СО до 65 %, мембрана РСМ42-2 позволяет производить 65 мг углеводородов в расчете на  $1 \text{ см}^3$  внешнего геометрического объема с селективностью по жидким углеводородам  $C_{5+}$  выше 85 %. Эти показатели существенно лучше, чем известные для промышленных процессов синтеза Фишера-Тропша.

Особо необходимо отметить высокую теплопроводность ПКМ мембран, обеспечивающую изотермичность всей мембраны в условиях интенсивного тепловыделения в ходе каталитического процесса. Соблюдение изотермичности для синтеза Фишера-Тропша очень важно. В традиционных трубчатых реакторах с неподвижным слоем катализатора, перепад температуры от центра трубки к ее стенке достигает 20 К и выше. Именно радиальный перепад температуры ограничивает диаметр трубки реактора – около 50 мм в реакторах Shell и SASOL, 20 мм – в реакторах, использовавшихся на Новочеркасском заводе синтетических продуктов. На рис. 8 приведены экспериментальные данные о зависимости перепада температуры на цилиндрических мембранах ПКМ диаметром 42 мм в ходе реакции СФТ от величины плотности выделяющейся в ПКМ мощности. Величину плотности тепловыделения оценивали из данных о производительности ПКМ в каталитическом процессе. Отметим, что величина перепада температуры не зависит от направления подачи газа. Это означает, что вклад конвективного теплопереноса, который значителен в случае трубчатых аппаратов с неподвижным слоем, в ПКМ мембранных реакторах пренебрежимо мал по сравнению с собственной теплопроводностью ПКМ мембраны. Отметим также, что современным промышленным аппаратам с неподвижным слоем катализатора соответствуют плотности выделяемой мощности менее  $0,15 \text{ Вт см}^{-3}$ . Хорошо видно, что перепад температуры на ПКМ при такой производительности не превышает 4 К.



**Рис. 8.** Экспериментальные зависимости перепада температуры на поло-цилиндрических мембранах ПКМ диаметром 42 мм и объемом 23 см<sup>3</sup> от плотности тепловыделения в ходе синтеза Фишера-Тропша при давлениях 1-11 атм. Ромбы - ПКМ42-1; круги - ПКМ42-2. Черные символы - поток газа направлен снаружи внутрь; символы с точкой - поток газа направлен изнутри наружу

## 6. Заключение

В завершении обсуждения свойств каталитических мембранных реакторов на основе ПКМ, необходимо подчеркнуть, что ПКМ мембраны удовлетворяют всем требованиям к реакторам трехфазного процесса синтеза Фишера-Тропша и, вероятно, могут быть использованы для интенсификации других многофазных процессов. Преимущества каталитических мембранных реакторов по сравнению с традиционными объясняются их способностью сочетать в теплопроводящей и прочной мембране высокую концентрацию каталитически активного компонента и интенсивный массоперенос за счет малой эффективной диффузионной длины и развитой поверхности межфазной границы.

В качестве других немаловажных достоинств ПКМ по сравнению с традиционными для многофазных процессов суспензионными реакторами необходимо упомянуть отсутствие необходимости сложной стадии отделения продуктов от твердой фазы, отсутствие необходимости вертикального расположения аппаратов (более того – горизонтальное расположение предпочтительно) и простоту масштабирования.

## 7. Литература

1. J.-A. Dalmon, in: Handbook of Heterogeneous Catalysis (G. Ertl, H. Knoezinger, J. Weitkamp Eds.), VCH, 1997. Chap. 9.3, 1387.
2. A.G. Dixon, Catalysis, 14 (1999) 40.

3. M.P. Harold, P.C. Watson, Chem. Eng. Sci. 48(5) (1993) 981-1004.
4. I.A. Mikhailova, V.A. Kirillov, S.I. Fadeev, M.G. Slin'ko. Chem. Eng. J., 91 (2003) 181-189.
5. D.H. Kim, Y.G. Kim, J. Chem. Eng. Japan, 14 (1981) 311-317.
6. P.C. Watson, M.P. Harold, AIChE J. 40(1) (1994) 97-111.
7. V.A. Kirillov, A.V. Kulikov, N. Kuzin and A.B. Shigarov, Chem. Eng. J., 98 (2004) 219-235.
8. K. Daub, V.K. Wunder, R. Dittmeyer. Catal. Today 67 (2001) 257.
9. N. Kuzin, A.V. Kulikov, A.B. Shigarov, V.A. Kirillov. Catal. Today 79-80 (2003) 105.
10. E. Justi, M. Pikuhn, W. Scheibe, A. Winsel. Hochbelastbare Wasserstoff-Diffusions-Electroden fuer Betrieb bei Umgebungstemperatur und Niederdruck, Wiesbaden, 1959
11. A.G. Sipatrov, A.A. Khassin, T.M. Yurieva, V.A. Kirillov, G.K. Chermashentseva, V.N. Parmon. Chem. Sustainable Dev., 11(1) (2003) 285-292.
12. M.F.M. Post, A.C. van't Hoog, J.K. Minderhoud, S.T. Sie, AIChE J. 35 (1989) 1107.
13. E. Iglesia, Appl. Catal. A.: Gen. 161 (1997) 59.
14. А.Г. Сипатров, А.А. Хасин, Т.М. Юрьева, Г.К. Чермашентцева, И.Ш. Итенберг, В.Н. Пармон. Патент РФ № 2227067
15. А.А. Khassin, A.G. Sipatrov, G.K. Chermashentseva, T.M. Yurieva, V.N. Parmon. Topics Catal., 32 (2005) 39-46.
16. А.А. Khassin, T.M. Yurieva, G.N. Kustova, I.Sh. Itenberg, M.P. Demeshkina, T.A. Kriger, L.M. Plyasova, G.K. Chermashentseva, V.N. Parmon, J. Mol. Catal. A: Chem. 168 (2001) 193.
17. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982.
18. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, Holt, Rinehart & Winston, New York, 1976.
19. А.А. Khassin, T.M. Yurieva, A.G. Sipatrov, V.A. Kirillov, G.K. Chermashentseva, V.N. Parmon. Catal. Today, 79-80C (2003) 465-470.
20. А.А. Хасин, В.А. Кириллов. Катализ в промышленности, № 2 (2002) 26-37.
21. А.А. Хасин. Российский хим. журн., 47(6) (2003) 36-47.
22. E. Iglesia, S.L. Soled, J.E. Baumgartner and S.C. Reyes, J. Catal. 128 (1995) 108.
23. А.А. Khassin, A.G. Sipatrov, T.M. Yurieva, G.K. Chermashentseva, N.A. Rudina, V.N. Parmon. Catal. Today, 2005, in press
24. Jager B., Proc. 1997 AIChE National Spring Meeting (Houston TX, 10-13 March 1997). Paper 27c.
25. Самахов А.А., Зайдман Н.М., Кузнецова Э.В. Промышленные катализаторы и носители (под ред. Г.К. Борескова). Новосибирск: ИК СО РАН, 1972. С. 44.
26. X. Zhan, H.J. Robota, K.B. Arcuri, Prepr. Pap.- Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., 49(2) (2004) 200-202.
27. T.K. Das, W. Conner, G. Jacobs, X. Zhan, J. Li, M.E. Dry, B.H. Davis, Prepr. Pap.- Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., 49(2) (2004) 161-164.