

УДК 544.478, 662.769.21, 661.965, 661.961.621, 669

ПАРОВОЙ РИФОРМИНГ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

© 2018 г. А. С. Федотов^{*1}, Д. О. Антонов¹, В. И. Уваров²,
М. В. Цодиков¹, С. Н. Хаджиев¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Московская область, г. Черноголовка
E-mail: alexey.fedotov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 21.04.2017 г.

Установлено, что в процессе парового риформинга диметилового эфира в синтез-газ с использованием пористого керамического Ni–Co-содержащего мембранно-каталитического конвертера, повышенный выход водорода $H_2/CO = 15–20$ достигается при $T = 450–500$ °С. Проведение риформинга в гибридном мембранном реакторе с интегрированной в реакционный объем мембраной из Pd–Ru-сплава обеспечивает извлечение ультрачистого водорода до 50% при температуре 500–700 °С.

Ключевые слова: паровой риформинг, диметиловый эфир, водород, синтез-газ, мембранно-каталитический реактор, палладийсодержащие мембраны, пористый конвертер, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, гетерогенный катализ.

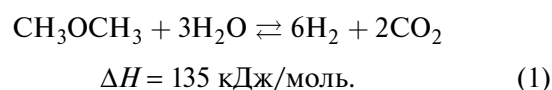
DOI: 10.7868/S0028242118010094

Диметиловый эфир (ДМЭ) – важный растворитель и исходный реагент для производства множества различных химикатов [1–2]. В частности, ДМЭ применяют для метилирования ароматических аминов и при получении диметилсульфата, а также используют как экологически безопасный пропеллент вместо фреонов, разрушающих озоновый слой. В последнее время ДМЭ рассматривают в качестве альтернативы дизельному топливу и как потенциальный энергоноситель для бытовых электрогенераторов, использующих в качестве топлива водород и синтез-газ [3–5].

ДМЭ относительно инертен, не вызывает коррозии и неканцерогенен. Его физические свойства схожи со свойствами сжиженных углеводородных газов (СУГ), поэтому с ДМЭ можно обращаться, транспортировать и хранить также как и СУГ [3].

Мировое производство ДМЭ на данный момент составляет более 5 млн т/г. Синтез его экономически более эффективен, чем получение аналогичных по назначению веществ. В частности, стоимость тепловых производственных затрат при получении ДМЭ на 20% меньше, чем в процессе синтеза метанола [5], при этом теплота сгорания ДМЭ выше. Брутто-формула ДМЭ (C_2H_6O) такая же, как и у этанола, однако цетановое число (ЦЧ) этанола составляет всего около 8, тогда как для ДМЭ ЦЧ = 55 (для дизельного топлива необходимо ЦЧ > 30) [6]. На основании этого можно

заклучить, что потребности в ДМЭ в будущем и его роль как энергоносителя значительно возрастет. Таким образом, получение синтез-газа и водорода путем паровой конверсии ДМЭ (1) для его использования в топливных элементах в отличие от других способов, может оказаться весьма привлекательным:



Одним из способов повышения эффективности процесса парового риформинга органических субстратов является применение гибридных мембранных реакторов, в которых осуществляют селективное извлечение образующегося водорода непосредственно из зоны реакции [14]. В литературе широко рассмотрены различные конфигурации мембранных и гибридных реакторов для процессов получения водорода путем риформинга метана, этанола и метанола [7–10], однако, возможности конверсии ДМЭ в таких реакторах практически не исследованы.

В настоящей работе представлены результаты по исследованию закономерностей протекания процесса парового риформинга ДМЭ в гибридном мембранно-каталитическом реакторе, в котором пористый керамический Ni–Co-содержащий конвертер, приготовленный методом

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), интегрирован с водородселективной Pd–Ru-мембраной [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза пористых керамических мембран. В работе использовали пористые керамические мембранно-каталитические конвертеры (МКК) пальчиковой конфигурации, приготовленные методом СВС [11–15]. Для изготовления Ni(Al)–Co пористых конвертеров применяли композиционный порошок Ni, легированный 5% Al, (ПТ-Ю5Н, производства НПО “Тулачермет”, ТУ 14-1-3926-85) и порошок оксида кобальта (ГОСТ 4467-79, Co₃O₄, ООО “Спектр-хим”) в исходном соотношении 50–50 мас.%. Шихту помещали в барабанный смеситель для сыпучих мелкодисперсных материалов, в котором проводили смешивание в течение 1 ч. Далее перемешанную шихту загружали в графитовую пресс-форму пальчиковой конфигурации и прессовали под давлением 15 МПа. Внутреннюю полость конвертера формировали за счет введения кварцевой трубки, засыпанной гранулами из Al₂O₃. Синтез проводили в режиме “теплового взрыва” в условиях вакуума следующим образом: исходную шихту нагревали со скоростью 10 °С/мин до температуры самовоспламенения ($T \sim 650\text{--}700$ °С), после чего происходило самоподдерживаемое горение по всему объему шихты при $T > 1300$ °С за счет выделения тепла окислительно-восстановительного взаимодействия компонентов. Далее проводили охлаждение образца и последующий отжиг на воздухе при $T = 1200$ °С в течение 1 ч. Перед проведением каталитических экспериментов образцы конвертеров восстанавливали в токе водорода при $T = 800$ °С в течение 6 ч [15, 16].

На рис. 1 представлен общий вид синтезированного МКК. В табл. 1 приведены основные характеристики используемых конвертеров.

Мембранно-каталитический стенд. Каталитические испытания проводили на проточной лабораторной мембранно-каталитической установке (рис. 2), состоящей из проточного гибридного мембранного реактора, узлов подготовки и подачи

Таблица 1. Основные характеристики используемых конвертеров

| Характеристика | Размерность | Значение |
|----------------------|-------------------|----------|
| Внешний диаметр | см | 2.2 |
| Толщина стенки | см | 0.4 |
| Длина трубки | см | 16.0 |
| Масса | г | ~200 |
| Средний размер пор | мкм | 1–3 |
| Пористость | % | ~40 |
| Удельная поверхность | м ² /г | ~27 |
| Рабочая температура | °С | < 1000 |
| Рабочее давление | атм. | < 15 |

сырья, контрольно-измерительных и аналитических приборов.

Жидкий ДМЭ и воду подавали при помощи жидкостных дозаторов и газа-носителя (Ar) из баллона емкостью 40 л, присоединенного к гребенке (1). Давление на входе (до 15 атм.) регулировали с помощью редуктора (2). С помощью трехходового вентиля (3) газовый поток направляли либо в регулятор расхода газов (РРГ-12 пр-во “Элточприбор”), W до 90 л/ч, (4), либо в обход его, по обводной линии, имеющей сочленение с общим трубопроводом в тройнике (5). Жидкостной дозатор ЖД НРР 5001 (7) использовали для подачи в реактор жидких субстратов с максимальной объемной скоростью 10 мл/мин. Смешение жидкостных и газовых потоков производили в тройнике (6). Подогрев газо-жидкостного потока до температуры 250 °С осуществляли в печи предварительного нагрева (8), температуру в которой контролировали температурным процессором (ТРМ 210 “Овен”) с помощью хромель-алюмелевой (ХА) термопары (9).

Мониторинг давления на входе в реактор осуществляли электронным зондовым манометром IP65 “Овен” (11) с выводом информации на подключенный цифровой индикатор 2ТРМ0 “Овен” (на схеме не показан). Подогрев мембранного реактора (12) осуществляли и контролировали

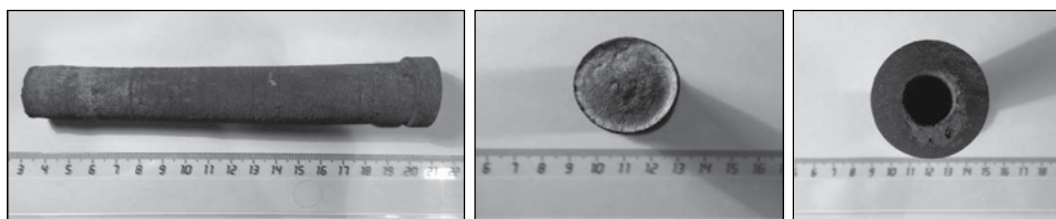


Рис. 1. Общий вид пористых МКК, синтезированных методом СВС.

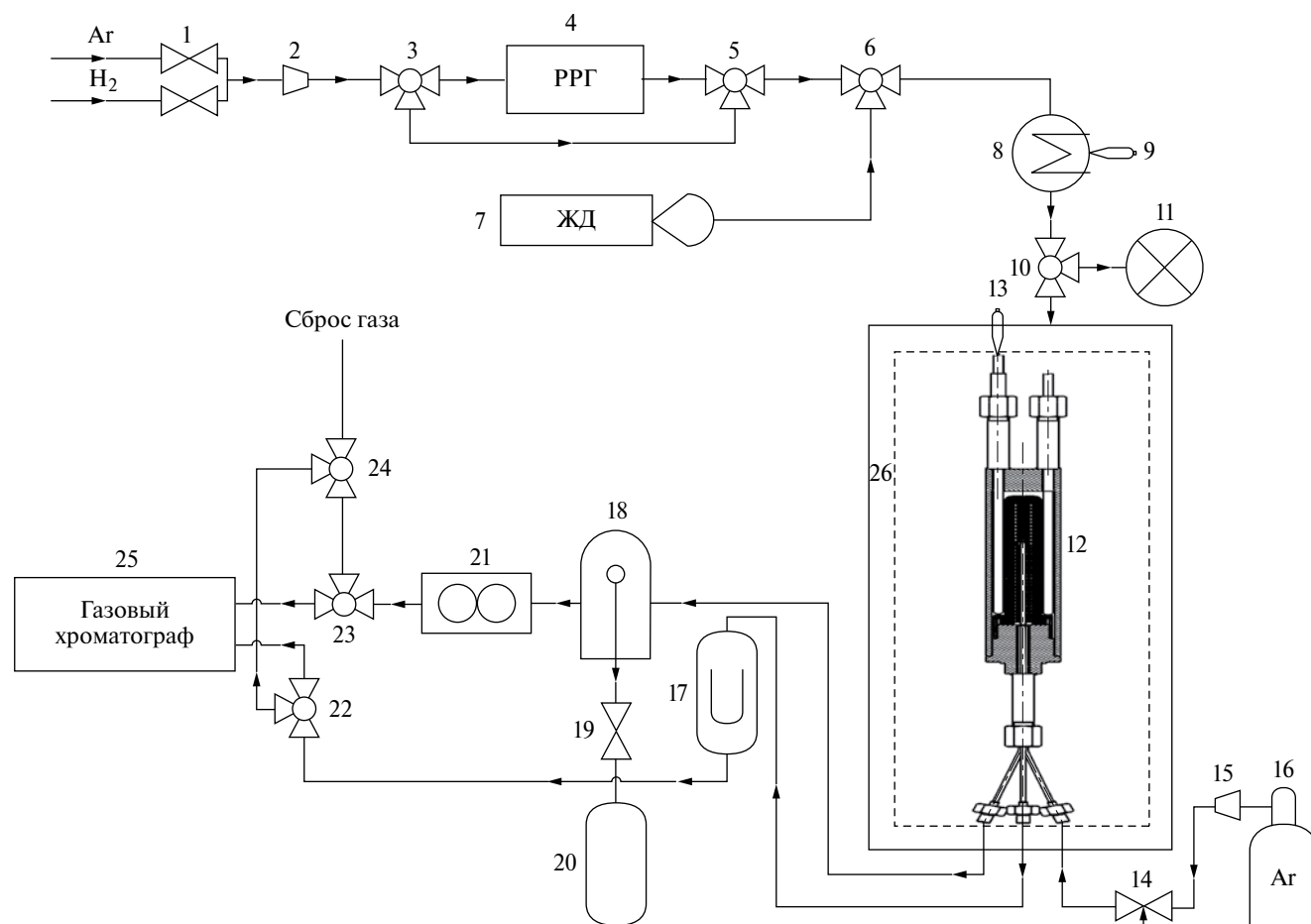


Рис. 2. Схема мембранно-каталитической установки. 1 – гребенка с сырьевыми газами; 2, 15 – редукторы; 3, 5, 6, 10, 22, 23, 24 – трехходовые вентили; 4 – регулятор расхода газа; 7 – жидкостной дозатор; 8 – печь предварительного нагрева; 9, 13 – термопары; 11 – манометр; 12 – реактор с Pd-спиралью; 14 – вентиль тонкой регулировки; 16 – баллон с Ar; 17 – реометр; 18 – сепаратор; 19 – запорный вентиль; 20 – емкость с конденсатом; 21 – газовые часы; 25 – газовый хроматограф; 26 – печь.

автоматически при помощи автоматизированной высокотемпературной печи (до 1000 °С) (26) со встроенной термопарой (13) и программируемым температурным процессором ТРМ 251 “Овен” (на схеме не показан). Температуру в реакторе определяли с помощью ХА термопары, установленной внутри мембранного реактора, с выводом на подключенную цифровую индикаторную панель ТРМ 200 “Овен” (на схеме не показан). Охлаждение отходящих реакционных газов до комнатной температуры проходило в сепараторе с водяной рубашкой (18), а сброс жидких продуктов осуществляли при помощи запорного вентиля (19) с последующим их концентрированием в емкости (20). Давление устанавливали с помощью регулятора давления “до себя” Drastart до 15 атм (на схеме не показан), расположенном на линии отходящих продуктов. Скорость выходного газового потока контролировали при помощи газовых часов “Shinagawa” Model DC, *W* до

2000 л/ч (21), после которых пробу через трехходовой вентиль (23) направляли на on-line анализ в газовом хроматографе “Кристалл Люкс 4000”, детектор ДТП (25), а остальную часть газообразных продуктов отводили на сброс через запорный вентиль (24). Контроль содержания СО на выходе из реактора также осуществляли с помощью ИК-анализатора RikenKeiki ModelRI-550A (на схеме не обозначен). Газ-носитель Ar подавали в Pd-содержащую спираль из баллона (16) через редуктор (15) и вентиль тонкой регулировки (14). Поток извлеченного ультрачистого водорода измеряли реометром (17) и вентилем (22) направляли в газовый хроматограф (25) или на сброс.

На рис. 2 также показан чертеж гибридного мембранно-каталитического реактора, способного работать как в проточном, так и в мембранном режиме (“контактор” и “экстрактор”, соответственно). Реактор представляет собой полый

цилиндр, изготовленный из жаропрочной стали, имеющий отвинчивающуюся крышку, где с внутренней стороны при помощи прижимной гайки через графитовую прокладку закрепляется пористый керамический каталитический конвертер, на наружную поверхность которого через входной патрубок подаётся субстрат. Через один из двух отводных патрубков МР, во внутренний канал конвертера вводится мембрана Pd–Ru (94–6%) в виде тонкостенной трубки, скрученной в спираль для увеличения рабочей поверхности, необходимая для селективного отвода ультрачистого водорода из зоны реакции. Во внутренний канал трубки подается газ-носитель аргон, который нужен для “смывания” отфильтрованного водорода из внутреннего объема мембранной трубки, интенсифицируя таким образом процесс сепарации. Через второй отводной патрубков выходят неотфильтрованные продуктовые газы и непрореагировавший субстрат. Температура внутри реактора контролируется термопарой, которую вставляют в специальный карман. С целью равномерного распределения субстрата и снижения температурного градиента в объеме реактора используется диффузор.

Методика проведения экспериментов и расчет основных параметров. Паровой риформинг ДМЭ (ДМЭ/Н₂O = 1/3–1/4.5 моль/моль) проводили в температурном диапазоне $T = 200–700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 5.5\text{ атм.}$ и $Q = 2000–12500\text{ ч}^{-1}$. Газ-носитель Ar.

В работе использовали следующие реагенты: ДМЭ (ГОСТ 243411), аргон высокой чистоты газообразный 99.998 об.%(ТУ 6-21-12-94), дистиллированная вода (ГОСТ 6709-72), водород чистый технический (ГОСТ Р 51673-2000), этиловый спирт 95 об.%(ГОСТ 5963-67).

Методика анализа продуктов реакции. Состав исходной газовой смеси и продуктов реакции определяли on-line методом ГХ на хроматографе Кристал Люкс 4000М с использованием в качестве детектора катарометра, газа-носителя – аргона высокой чистоты с расходом 10 мл/мин и адсорбционной насадочной колонкой. Наполнитель колонок – активированный уголь марки СКТ, который перед загрузкой в колонку подвергали обработке паром с целью снижения адсорбционного объема микропор (длина колонки 1 м, диаметр 3 мм, размер частиц 0.2–0.3 мм). Температуру колонки, детектора и испарителя установили равной 120 °С. Концентрации газов определяли по калибровочным кривым с использованием программного обеспечения NetChromv2.1. Малые концентрации СО определяли с помощью откалиброванного ИК-спектрометра RikenKeiki ModelRI-550A.

Методика расчетов. Основные параметры процесса рассчитывали исходя из материального баланса:

$$\Sigma m_{\text{исх}} = \Sigma m_{\text{прод}} + \Sigma m'_{\text{исх}}, \quad (2)$$

где: $\Sigma m_{\text{исх}}$ – масса исходных веществ, г; $\Sigma m_{\text{прод}}$ – масса продуктов реакции, включая побочные продукты, г; $\Sigma m'_{\text{исх}}$ – масса непрореагировавших исходных веществ, г.

Степень превращения исходных реагентов рассчитывали по формуле:

$$X_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $n_{i,0}$, n_i – количества i -го вещества на входе и выходе из реактора, моль. Количество вещества на входе в реактор принимали равным заданным на регуляторах расхода жидкости/газа.

Количества продуктов реакции рассчитывали по общей формуле:

$$n_i = \frac{C_i \cdot \omega_{\text{вых}} \cdot t}{100 \cdot 22.4}, \text{ моль}, \quad (4)$$

где C_i – концентрация i -го продукта в смеси, об.%; $\omega_{\text{вых}}$ – объемный расход смеси на выходе из реактора при н.у., л/ч; t – время эксперимента, ч.

Объемную скорость подачи рассчитывали по формуле:

$$Q = \frac{\omega_{\text{вх.}}}{V_{\text{пор}}} \quad (\text{ч}^{-1}). \quad (5)$$

Время контакта рассчитывали по формуле:

$$\tau = \frac{V_{\text{пор}} \cdot 3600 \cdot T_1 \cdot P_2}{\omega_{\text{вх.}} \cdot T_2 \cdot P_1} \quad (\text{с}), \quad (6)$$

где $V_{\text{пор}} = \varepsilon \cdot V_{\text{кат.}}$ – суммарный объем пор конвертера, дм³; $V_{\text{кат.}}$ – объем конвертера, [дм³]; ε – пористость конвертера; $\omega_{\text{вх.}}$ – объемный расход смеси на входе в реактор при н.у., л/ч; $T_1 (P_1)$ – температура (давление) при н.у. соответственно, К (атм); $T_2 (P_2)$ – температура (давление) в реакторе соответственно, К (атм).

Степень извлечения водорода рассчитывали по общей формуле:

$$r = \frac{\omega_{\text{H2 мембр}}}{\omega_{\text{H2 общ}}}, \quad (7)$$

где $\omega_{\text{H2 мембр}}$ – поток водорода, извлеченного с помощью мембраны, л/ч; $\omega_{\text{H2 общ}}$ – суммарный поток водорода из мембраны и в остаточных продуктах риформинга, л/ч.

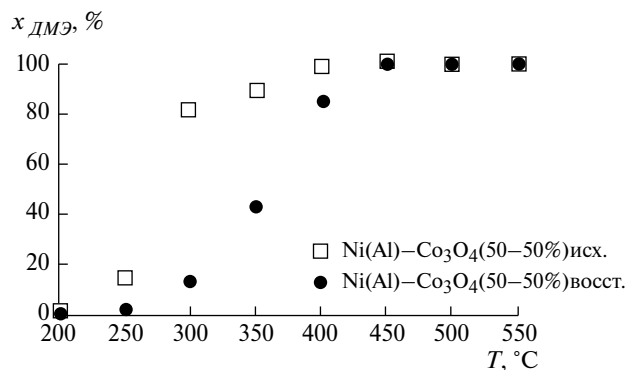
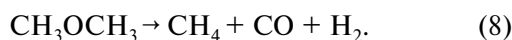


Рис. 3. Зависимость конверсии ДМЭ от температуры на исходном и восстановленном конвертере в проточном режиме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры на паровой риформинг ДМЭ при соотношении $H_2O/DMF = 3$ моль/моль и $Q = 12500 \text{ ч}^{-1}$ в проточном режиме работы реактора представлено на рис. 3. Из рисунка следует, что при начальных температурах процесса ($T < 400 \text{ }^\circ\text{C}$) активность исходного конвертера значительно выше, чем предварительно восстановленного. В данном температурном диапазоне продукт, получаемый на исходном образце конвертера, содержит большее количество CO_2 и меньшее количество CH_4 , образующегося по реакции (8), по сравнению с восстановленным образцом конвертера [17], что позволяет предположить участие слабосвязанного кислорода оксидных фаз катализатора, образующихся в исходном образце на стадии его приготовления:



Ранее было установлено, что пористые материалы, приготовленные методом СВС, обладают неравновесной структурой, которая в случае Ni–Co-конвертеров подвергается восстановлению в процессе проведения реакций с участием водорода [14, 16, 17]. В наших предыдущих работах было показано, что увеличение каталитической активности исходных образцов конвертера за счет окислительных процессов с участием слабосвязанного кислорода наблюдается только в начальный момент времени (~4 ч), после чего активность и селективность сравнивается с предварительно восстановленным образцом [17].

С целью изучения влияния избытка паров воды на каталитическую активность пористого конвертера в процессе парового риформинга были проведены сравнительные опыты по паровому риформингу ДМЭ и этанола, поскольку эти субстраты обладают единой брутто-формулой (рис. 4).

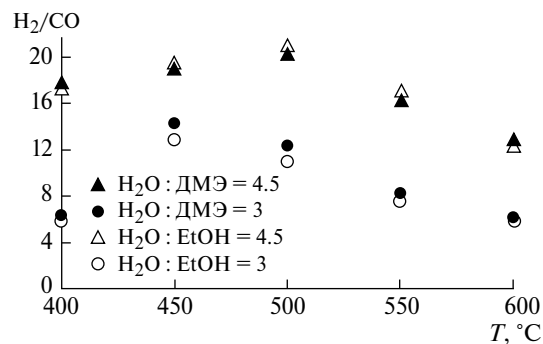


Рис. 4. Состав синтез-газа в продуктах реакции паровой конверсии ДМЭ и этанола в проточном режиме.

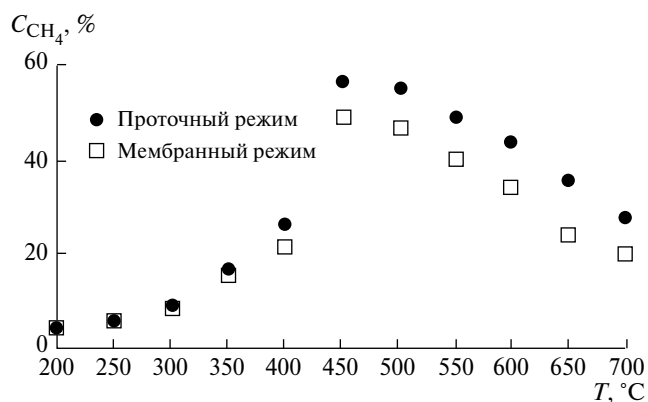


Рис. 5. Содержание метана в продуктах реакции парового риформинга ДМЭ в зависимости от температуры.

Как видно из рис. 4, увеличение избытка воды в сырье с 3 до 4.5-кратного приводит к увеличению соотношения H_2/CO до 20 за счет интенсификации процессов парового риформинга метана и паровой конверсии монооксида углерода. При этом в продуктах реакции снижается остаточное содержание метана на 30–35%. Из рис. 4 видно также, что в диапазоне приведенных температур соотношения продуктов H_2/CO в обоих процессах приблизительно равны.

Исчерпывающая конверсия ДМЭ в мембранном режиме с селективным отводом водорода на палладийсодержащем элементе, как и в проточном режиме, достигается при $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ($H_2O/DMF = 3$ моль/моль, $Q = 2000 \text{ ч}^{-1}$). При $T > 350 \text{ }^\circ\text{C}$ начинается интенсивное образование метана в результате протекания реакций разложения ДМЭ и последующего гидрирования образующихся оксидов углерода (рис. 5). Видно, что при проведении процесса риформинга ДМЭ в мембранном режиме

Таблица 2. Характеристика продуктов реакции при режиме экстрактор

| $T, ^\circ\text{C}$ | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 | 650 | 700 |
|---|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $r, \%$ | 0.0 | 9.9 | 14.3 | 20.7 | 27.8 | 39.8 | 46.8 | 50.4 | 49.9 | 48.5 | 48.2 |
| $V_{\text{H}_2 \text{ чист.}}, \text{ л/ч}$ | 0.0 | 0.2 | 0.6 | 1.1 | 1.5 | 2.6 | 4.0 | 4.8 | 6.0 | 7.4 | 8.9 |
| $V_{\Sigma\text{H}_2}, \text{ л/ч}$ | 1.0 | 2.2 | 3.8 | 5.3 | 5.5 | 6.6 | 8.6 | 9.6 | 12.1 | 15.2 | 18.4 |

содержание метана в продуктах реакции ниже, чем в проточном режиме, что связано с интенсификацией реакции конверсии метана в результате извлечения водорода из системы.

В табл. 2 показаны основные параметры гибридного процесса риформинга ДМЭ в мембранном режиме. При температурах ниже 350°C выделение водорода на палладийсодержащем элементе не наблюдается, что, вероятно, является следствием блокирования поверхности мембраны образующимся монооксидом углерода и избытком паров воды [18]. С ростом температуры до 500°C отмечено повышение потока ультрачистого водорода и рост степени его извлечения (r) из зоны реакции. В температурном диапазоне $T = 500\text{--}700^\circ\text{C}$ значение r практически не изменяется и находится в области 50%, что связано с ограниченной проницаемостью используемого мембранного модуля.

Важно отметить, что в мембранном режиме работы реактора производительность по водороду на 30% выше, чем в проточном режиме. При $T = 700^\circ\text{C}$ и подаче 0.25 моль/ч ДМЭ в мембранном режиме работы реактора производится 0.8 моль/ч водорода, из которых 50% ультрачистого.

ВЫВОДЫ

Пористые керамические каталитические конвертеры, приготовленные методом СВС, обладают высокой активностью в процессе парового риформинга ДМЭ.

В реакторе-контакте при температурах $450\text{--}500^\circ\text{C}$ достигаются высокие значения соотношения $\text{H}_2/\text{CO} \sim 15\text{--}20$.

При проведении процесса в гибридном мембранном реакторе с интегрированной водород-селективной мембраной из Pd–Ru-сплава при $T = 550\text{--}700^\circ\text{C}$, степень извлечением ультрачистого водорода достигает 50%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brown D.M., Bhatt B.L., Hsiung T.H., Lewnard J.J., Waller F.J.* // *Cat. Today*. 1992. V. 8. № 3. P. 279.

2. *Rouhi A.M.* // *Chem. and Eng. News*. 1955. V. 29. 1995. P. 37.
 3. *I Dybjaer, JB Hansen*; *Stud. Surf. Sci. Catal.* V. 107. 1997. P. 99.
 4. *Fleisch T.H., Basu A., Gradassi M.J., Masin J.G.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997. V. 107. P. 99.
 5. *Shikada T., Ohno Y., Ogawa T., Ono M., Mizuguchi M., Tomura K., Fujimoto K.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998. V. 119. P. 515–520.
 6. *Cheekatamarla P.K., Finnerty C.M.* // *J. of Power Sources*. 2006. V. 160. № 1. P. 490.
 7. *De Falco M., Marrelli L., Iaquaniello G.* // *Membrane reactors for hydrogen production processes*. V. 264. № 11. L., England: Springer.
 8. *Gallucci F., DeFalco M., Tosti S., Marrelli L., Basile A.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. № 33. P. 6165.
 9. *Deshmukh S.A.R.K., Laverman J.A., van Sint Annaland M., Kuipers J.A.M.* // *Ind.Eng. Chem. Res.* 2005. V. 16. № 44. P. 5966.
 10. *Gallucci F., Van SintAnnaland M., Kuipers J.A.M.* // *Top. Catal.* 2008. № 51. P. 133.
 11. *Tsodikov M.V., Fedotov A.S., Antonov D.O., Uvarov V.I., Bychkov V.Y., Luck F.C.* // *Intern. J. of Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. № 4. P. 2424.
 12. *Мержанов А.Г.* // В кн.: *Физическая химия. Современные проблемы*, под ред. Я.М. Колотыркина. М. 1983.
 13. *Merzhanov A.G.* В кн.: *Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials*. Ed. by Z. Munir, J. Holt. N.Y., 1990, 501 с.
 14. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. Машиностроение. 2007. 567 р. ISBN978-5-94275-360-3
 15. *Антонов Д.О.* Дис... канд. хим. наук. 2017. М.ИHX РАН им. А.В. Топчиева.120 с.
 16. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007.
 17. *Голубев К.Б.* Дис... канд. хим. наук. М. ИHX РАН им. А.В. Топчиева. 2014. 145 с.
 18. *Серов Ю.М.* Дис. ... док. хим. наук. 1999. РУДН. 57 с.