Journal of International Scientific Publications:
Materials, Methods & Technologies, Volume 5, Part 3
ISSN 1313-2539, Published at: http://www.science-journals.eu

CATALYTIC PROPANE DEHYDROGENATION IN THE COMBINED REACTOR WITH HYDROGEN-FILTERING PALLADIUM MODULE

Ludmila P. Didenko, Valeryi I. Savchenko, Larisa A. Sementsova,
Valeryi M. Rudakov, Victor V. Barelko
Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Akad. Semenov av.,1,
Chernogolovka, Moscow region, Russia 142432, e-mail: ludi@icp.ac.ru

Abstract

The design of hydrogen–filtering membrane module (MM) based on Pd/Ag foil of 30 μm thickness is presented. Filtering characteristics were studied in the temperature range of 25-550ºC and pressure drops up to 176.5 kPa. It is shown that such properties of MM as permeability, limitation of H_2-transport by adsorption, the effective magnitude of the activation energy are closed to those of palladium composite membranes. At the same time the advantage of MM is H_2-selectivity of 100%.

The results of studying the catalytic dehydrogenation of propane at 550ºC in the combined membrane reactor with the alumina-chromium (9.0 wt % Cr) catalyst and palladium MM are presented. It is shown that the performance of membrane reactor is dependent on the flow rates of the propane and sweep gas. Under optimized conditions, i.e. at a propane flow rate of 10 ml/min and sweep gas flow of 100 ml/min the yield of propylene is 1.6 times higher than the equilibrium value at 550ºC.

Key words: *membrane module, propane dehydrogenation, alumina-chromium catalyst*

1. ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое дегидрирование легких алканов является альтернативным нефтехимическому способом получения олефинов из дешевого и доступного газового и нефтегазового сырья, запасы которого велики, но использование крайне неэффективно. Вследствие эндотермичности реакции дегидрирования и термодинамических ограничений для получения приемлемого выхода олефинов требуются высокие температуры. Однако, при этом протекают побочные реакции крекинга сырья и коксообразования. Из-за накопления кокса происходит дезактивация катализатора и приходится проводить его частую регенерацию. По этим причинам существующие в настоящее время процессы получения олефинов из легкого углеводородного сырья являются энерго- и капиталоемкими и необходимы новые технологические решения, направленные на улучшение их показателей. К ним можно отнести мембранную технологию. Смещение равновесия за счет объединения реакционного процесса и отвода водорода из зоны реакции в едином мембранном модуле позволит увеличить конверсию сырья. Кроме того, открывается возможность снижения температуры реакции и уменьшения, за счет этого, скорости протекания побочных реакций. С точки зрения мембранного материала большой интерес представляет палладий, имеющий наиболее высокую H_2-селективность. При этом сплошные палладиевые мембраны (фольги) обладают 100-% ной водородоселективностью. Для обеспечения механической прочности толщина Pd-фольги должна составлять не менее 50 мкм. Но при такой толщине фольга имеет пониженную проницаемость.

В данной работе исследован палладиевый мембранный модуль (ММ) из фольги на основе сплава Pd с 15 масс % Ag толщиной 30 мкм. Для увеличения механической прочности фольгу фиксировали между двумя металлическими сетками тонкого плетения. В работе представлены

характеристики ММ и результаты его использования для отвода водорода в мембранно-каталитической реакции дегидрирования пропана на алюмохромовом катализаторе (9.0 масс.% Cr).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Получение фольги на основе сплава Pd с 15 масс % Ag

Технология получения палладиевой фольги на основе сплава Pd с 15 масс.% Ag разработана в ФГУП «Московский завод по обработке специальных сплавов» и описана в [1]. Основными элементами этой технологии являются плавка шихты в индукционной высокочастотной электровакуумной печи при температуре 1850ºС и вакууме 10^{-4} мм рт. ст., горячая ковка, прокат и высокотемпературный отжиг. Полученную таким образом фольгу толщиной 30 мкм подвергали дальнейшей обработке, используя элементы технологии получения сусального золота. Основой этой технологии является механическая и ручная ковка листов фольги, набранных в «книжку». Указанная технология, в принципе, позволяет получать бездефектную Pd-Ag-фольгу с минимальной толщиной 4 мкм. В данной работе для исследований использована фольга толщиной 30 мкм.

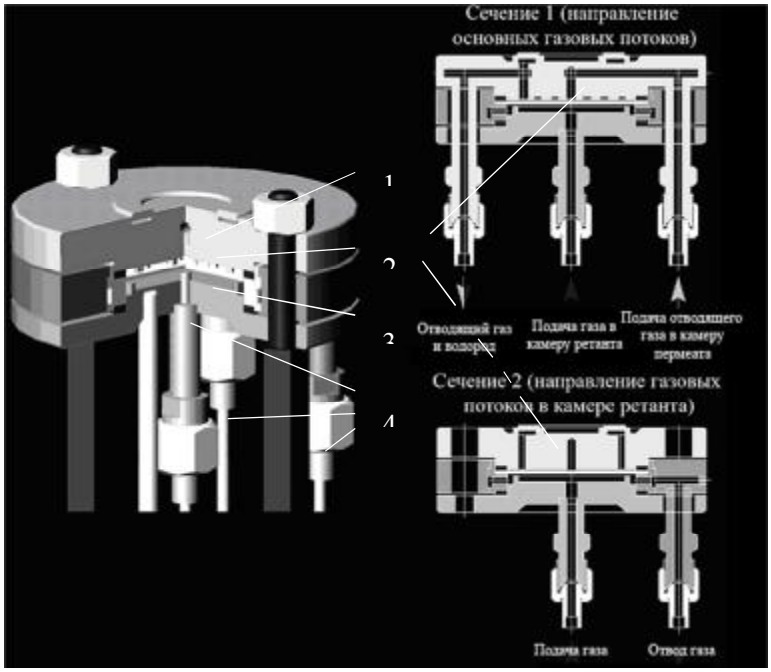


Рис. 1. Конструктивная схема измерительной ячейки.

1 – отделение пермеата; 2 –мембранный модуль; 3 – отделение ретанта; 4 – патрубки подвода и отвода газов.

2.2 Изучение водородопроницаемости ММ и реакции дегидрирования пропана

Проницаемость фольги изучали в измерительной ячейке (ИЯ), конструктивная схема которой изображена на рис.1. Основным элементом ММ является водород-фильтрующий диск (2) диаметром 42 мм, изготовленный из Pd/Ag-фольги толщиной 30 мкм. Диск зафиксирован

между двумя металлическими сетками из нержавеющей стали марки SS 316 толщиной 130 мкм с размером ячейки в свету 2,0 мкм. Его располагали между камерой подвода газовой смеси к фильтрующему элементу - ретант (3) и камерой отвода водорода из ММ - пермеат (1). В качестве материала для герметизации ячейки использован графлекс, обеспечивающий удовлетворительное выполнение функций конструкции ММ по уплотнению фильтрующей мембраны.

Проницаемость ММ по водороду исследована в температурном интервале 25 - 550ºС. Для транспорта водорода через мембрану применяли как отводящий газ (N_2), так и избыточное давление со стороны камеры ретанта. Расходы газовых потоков и давление в отделениях ИЯ контролировали регуляторами расхода газа РРГ-12 и давления РРГ-32 («Элточприбор», г. Зеленоград). Нагрев ИЯ осуществляли электрической печью. Температуру на мембране и в печи контролировали хромель-алюмелевыми термопарами. Чтобы предотвратить охрупчивание Pd-фольги, не допускали контакта мембранного элемента с водородом при температурах ниже 300 ºС. Расход выходящего из ИЯ газового потока измеряли с использованием пенного расходомера.

Реакцию дегидрирования пропана проводили в той же ИЯ. В отделение ретанта помещали 1.0 $см^3$ (0.61 г) алюмохромового катализатора (9.0 масс.% Cr, фракция зерен 0.2-0.4 мм), приготовленного способом одностадийного соосаждения [2]. Состав продуктов устанавливали в режиме реального времени с использованием хроматографа «Кристалл-5000», имеющего пламенно-ионизационный детектор и детектор по теплопроводности. Содержание H_2 в продуктах реакции определяли на колонке с молекулярными ситами 13Х (2 мм×2 м, температура 50° С, газ-носитель – аргон). Углеводородный состав продуктов определяли на колонке HP–Al/KCl (0,5 мм×30 м, 80° С, газ-носитель – гелий). Расчет состава продуктов выполняли по методу абсолютной калибровки. Точность определения содержания продуктов составляет 99,2%.

Степень превращения пропана (х), выход пропилена (у,%) и селективность образования продуктов (*S*, %) рассчитывали по формулам:

$$x = \frac{X^{вх}_{C_3H_8} V_{вх} - X^{вых}_{C_3H_8} V_{вых}}{X^{вх}_{C_3H_8} V_{вх}};$$

$y = x \cdot S_{C3H6}$

$$S = \frac{nX_{прод} V_{вых}}{3(X^{вх}_{C_3H_8} V_{вх} - X^{вых}_{C_3H_8} V_{вых})} \cdot 100,$$

где $V_{вх}$ – объемная скорость пропана на входе в реактор, $см^3$/мин;

$X^{вх}_{C_3H_8}$ – объемная концентрация пропана в газовом потоке на входе в реактор, %;

$X^{вых}_{C_3H_8}$ – объемная концентрация пропана в продуктах реакции на выходе из реактора, %;

$V_{вых}$ – объемная скорость продуктов реакции на выходе из реактора, $см^3$/мин;

$X_{прод}$ – объемная концентрация продукта в выходящей из реактора смеси, %;

n – количество атомов углерода в продукте.

Селективность образования кокса (S_C, %) рассчитывали как:

ISSN 1313-2539, Published at: http://www.science-journals.eu

$$S_C = 100 - \left(S_{CH_4} + S_{C_2H_4} + S_{C_2H_6} + S_{C_3H_6}\right),$$

где S_{CH_4}, $S_{C_2H_4}$, $S_{C_2H_6}$, $S_{C_3H_6}$ – селективности образования метана, этилена, этана и пропилена соответственно, %.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Изучение водородопроницаемости ММ.

В качестве движущей силы для отвода водорода через мембрану может быть использовано как избыточное давление со стороны камеры ретанта, так и отводящий газ, подаваемый в камеру пермеата и создающий разность парциальных давлений H_2 на входе и выходе из ММ. Одновременное использование отводящего газа и избыточного давления позволяет значительно увеличить проницаемость ММ. Это показано на рис.2, где кривая 1 соответствует изменению проницаемости при варьировании ΔP без использования отводящего газа, а кривая 2 - с использованием отводящего газа. Можно видеть, что при ΔP = 176.5 кПа проницаемость за счет использования отводящего газа увеличивается в 4 раза.

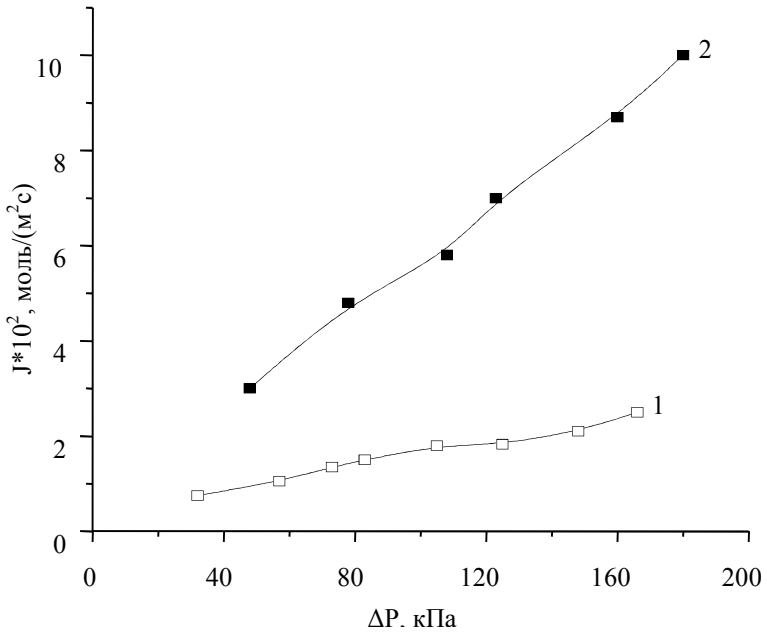


Рис.2. Зависимость скорости транспорта H_2 от разности давлений на мембране. T=550 ºC. 1 - без отводящего газа; 2 - с отводящим газом

.

Максимальная величина H_2-проницаемости ММ, составившая $1.0 \cdot 10^{-1}$ моль/м^2·с, сопоставима, а в ряде случаев и выше, чем у описанных в литературе композитных палладиевых мембран (таблица 1).

Таблица 1. Литературные данные по H_2-проницаемости композитных Pd-мембран.

№ ссылки	Толщина Pd-слоя, мкм	Температура, °C	Давление H_2 со стороны ретанта (кгс/см^2)	Скорость фильтрации H_2, моль /м^2·с
3	2,0	300	1,05-1,20	$3{,}1\cdot10^{-1}$
4	2,0	500	1,0–2,0	$5{,}0\cdot10^{-1}$
5	20	400	1,5-3,9	$7{,}3\cdot10^{-2}$
6	21,3	400	1,01-2,02	$1{,}0\cdot10^{-1}$
7	50,0	400	2,0	$6{,}8\cdot10^{-2}$
8	156	750	4,25-6,03	$8{,}4\cdot10^{-3}$
Данная публикация	30	550	1.8	$1.0\cdot10^{-1}$

По своим характеристикам ММ имеет много общего с описанными в литературе композитными мембранами, представляющими собой нанесенные различными методами (электрохимическое покрытие, магнетронное напыление, золь-гель метод и т.д.) на поверхность пористых подложек слои палладия или палладиевых композиций толщиной 5 – 20 мкм. Например, как и у композитных мембран, скорость фильтрации H_2 в значительной мере лимитируется скоростью его адсорбции на поверхности ММ, а диффузия H_2 в палладии происходит быстро и в меньшей мере влияет на проницаемость. Это подтверждает низкое значение энергии активации проницаемости, равное 10.9 кДж/моль, что практически совпадает с литературными данными для композитных Pd-мембран, например, 10.7 кДж/моль [9], 10.0 кДж/моль [10], 11-12 кДж/моль [11]. В то же время существенным преимуществом ММ является 100%-ная H_2-селективность. У композитных мембран ее не удается достичь из-за наличия дефектов в палладиевом слое, обусловленных неоднородностью пористой структуры подложки. Показано, что присутствие всего нескольких дефектов в подложке (например, при общем диаметре дефекта, составляющем 0.5 мкм/см^2 поверхности мембраны) приводит к значительному снижению H_2- селективности композитной мембраны [12].

3.2 Каталитическое дегидрирование пропана в мембранной ячейке с палладиевым ММ.

Палладиевый ММ использован в качестве H_2-фильтрующего элемента в мембранно-каталитической реакции дегидрирования пропана. Реакцию проводили в ИЯ (рис.1), в отделение 3 которой помещали 1 см^3 алюмохромового катализатора (9.0 масс.% Cr). Пропан (100%), подавали на катализатор через отверстия, расположенные по периферии ячейки, и образующиеся продукты отводили через центральное отверстие ячейки и подавали в хроматограф. В качестве движущей силы для отвода H_2 через мембрану использовали отводящий газ – аргон, который поступал противотоком пропану в отделение 1 ИЯ. Реакцию проводили при T=550^{0}C, варьируя расходы пропана и отводящего газа. Показатели мембранной реакции сравнивали с полученными в тех же условиях, но без отвода водорода. В последнем случае вместо ММ устанавливали газонепроницаемую заглушку из нержавеющей стали.

Преимуществом используемого ММ является не только высокая механическая прочность, но устойчивость к дезактивации углеводородными отложениями (УО). В отличие от композитных палладиевых мембран, дезактивирующихся образующимися УО, проницаемость ММ остается неизменной в течение продолжительного времени.

Изменение выхода пропилена во времени в сравнительных экспериментах при расходах пропана и отводящего газа, равных 10 и 100 мл/мин соответственно, представлены на рис.3 (а, б).

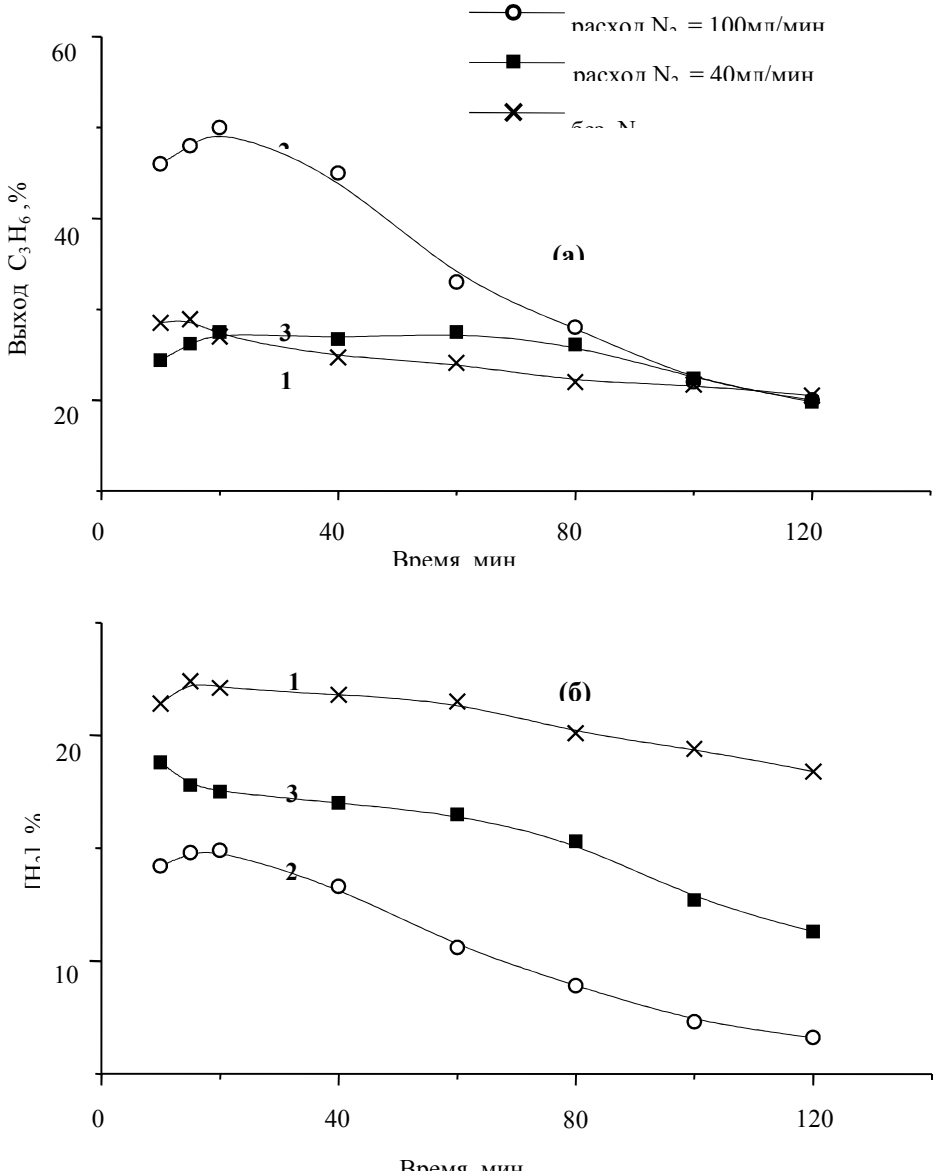


Рис.3. Влияние отвода H_2 через мембрану на показатели реакции дегидрирования пропана. Расход C_3H_8 = 10 мл/мин; T=550^{0}C.

Можно видеть, что в экспериментах без отвода водорода (кривая 1 а) выход пропилена в начале реакции близок к 30% (равновесная конверсия пропана при 550ºС составляет 32%) и незначительно снижается во времени. Это свидетельствует об эффективности используемого алюмохромового катализатора и его высокой устойчивости к дезактивации. В продуктах

реакции, наряду с C_3H_6 и H_2, содержатся CH_4, C_2H_6 и небольшие количества C_2H_4, образующиеся в результате протекания побочной реакции крекинга пропана:

$$C_3H_8 \rightarrow CH_4 + C_2H_4 \quad (1)$$

$$C_2H_4 + H_2 \leftrightarrow C_2H_6 \quad (2)$$

Кроме того, из всех углеводородов в условиях реакции образуются УО:

$$C_3H_8, C_3H_6, C_2H_6, C_2H_4, CH_4 \rightarrow УО + H_2 \quad (3)$$

Известно [13], что с наиболее высокой скоростью образование УО происходит из непредельных углеводородов, т.е. в данной системе преимущественно из C_3H_6 , так как содержание C_2H_4 в продуктах составляет 0,5-0,7%. Селективность образования пропилена в начале реакции составляет 68% и увеличивается до 83% к 120 мин. Увеличение селективности образования C_3H_6 обусловлено снижением конверсии пропана в продукты крекинга – в начале реакции селективность образования CH_4 и C_2H_6 составляет соответственно 15,4% и 14,8%, а к 120 минутам снижается до 7,9% и 7,8%. Селективность образования УО составляет 1-2%.

Отвод водорода через мембрану приводит к увеличению выхода пропилена. В начале реакции он возрастает в 1,6 раза по сравнению с «немембранным» показателем (кривая 2а). При этом содержание H_2 в продуктах снижается до 15% (кривая 2 б), т.е. через мембрану отводится 30% H_2. Селективность образования C_3H_6 составляет в начале реакции 81%, а к 120 мин увеличивается до 89%, что обусловлено снижением конверсии пропана в продукты крекинга – в начале реакции селективность образования CH_4 и C_2H_6 составляет соответственно 12,9 и 5,6%, а концу реакции эти показатели составляют 4,7 и 2,9%. Селективность образования УО в начале реакции составляет 0,6%, а к 120 минутам возрастает до 3,4%. Отметим, что в мембранном процессе в начале реакции селективность образования CH_4 выше, чем C_2H_6, в 2,3 раза. Поскольку в результате протекания реакций 1 и 2 образуются одинаковые количества CH_4 и C_2H_6, превышение содержания CH_4 указывает на дополнительный источник образования CH_4, которым может быть реакция взаимодействия УО с водородом:

$$УО + H_2 \rightarrow CH_4 \quad (4)$$

Появление этого канала указывает на увеличение выхода УО в мембранной реакции. Это приводит к дезактивации катализатора, в результате чего выход C_3H_6 снижается во времени и к 120 минутам практически сравнивается с величиной, полученной без отвода H_2. Увеличение скорости образования УО характерно для всех мембранно-каталитических реакций и обусловлено двумя основными причинами. Во-первых, в реакционной смеси снижается содержание H_2, ингибирующего образование УО [13,14]. Во-вторых, в результате отвода H_2 увеличивается выход C_3H_6, являющегося источником УО.

Увеличение расхода отводящего газа до 130 мл/мин практически не влияет на показатели реакции. В то же время при снижении расхода отводящего газа до 40 мл/мин «мембранный эффект» практически отсутствует (рис.3, кривая 3 а). Это обусловлено снижением скорости отвода водорода, что приводит к увеличению его содержания в продуктах (рис.3, кривая 3 б). В результате этого транспорт H_2 через мембрану становится лимитирующей стадией мембранного процесса и увеличения выхода пропилена не происходит.

При увеличении расхода пропана до 15 мл/мин выход пропилена в «немембранной» реакции снижается до 13% в начале реакции (рис.4), что в 2,5 раза ниже равновесной величины и обусловлено уменьшением времени контакта пропана с катализатором. Селективность образования пропилена в начале реакции составляет 64 - 68%, а к 120 минутам увеличивается до 84%. Соответствующие показатели селективностей CH_4 и C_2H_6 составляют в начале реакции соответственно 14% и 12%, а к 120 минутам уменьшаются до 6% и 6%. В целом, показатели

селективностей образования указанных продуктов при расходах пропана 10 и 15 мл/мин близки.

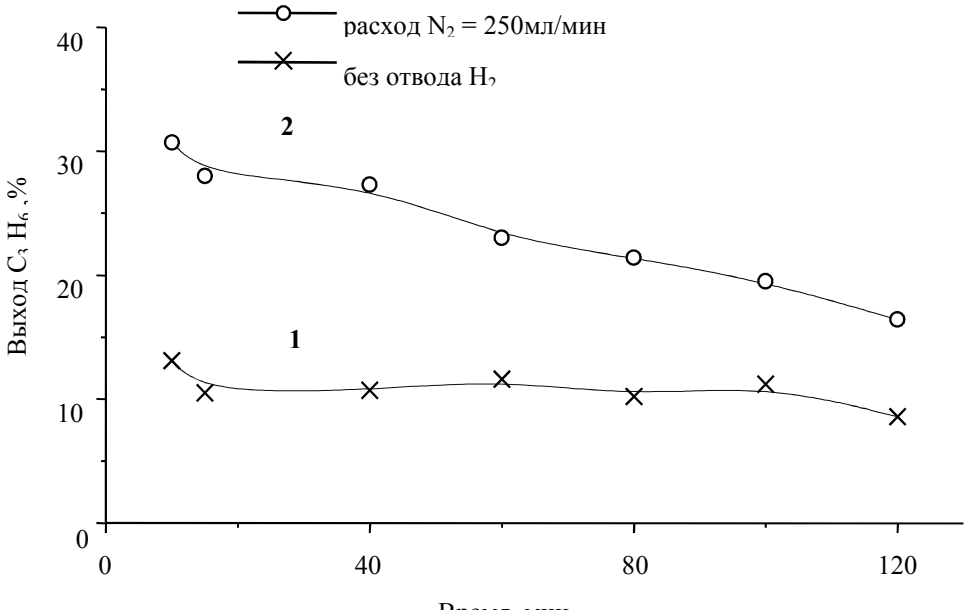


Рис.4. Изменение во времени выхода пропилена при расходе C_3H_8 = 15 мл/мин. T=550^{0}C.

Отвод водорода приводит к возрастанию более, чем в 2 раза, выхода пропилена в начале реакции (рис.4). При этом содержание H_2 снижается в начале реакции до 16%, т.е. через мембрану отводится 8,5% H_2. Снижение выхода пропилена из-за дезактивации катализатора происходит более медленно, чем при 10 мл/мин C_3H_8 , и к 120 мин он превышает «немембранный» показатель в 1,5 раза. Таким образом, увеличение расхода пропана позволяет снизить скорость дезактивации катализатора. Однако, в результате уменьшения времени контакта сырья с катализатором максимальный выход C_3H_8 в мембранной реакции лишь приближается к равновесной величине.

Снижение расхода пропана до 5 мл/мин приводит к увеличению выхода УО как в «немембранной» реакции, так и при отводе H_2. В последнем случае каталитическая система дезактивируется уже в начале реакции и выход пропилена ниже, чем в экспериментах без отвода H_2.

В целом, представленные результаты показывают, что в исследуемой системе, включающей алюмохромовый катализатор и палладиевый мембранный модуль, за счет отвода водорода через мембрану наблюдается сдвиг химического равновесия и выход C_3H_6 в начале реакции увеличивается до 50%. Однако, отвод H_2 через мембрану приводит к постепенной дезактивации катализатора в результате возрастания скорости образования УО. Увеличение расхода пропана позволяет снизить скорость образования УО и уменьшить скорость дезактивации катализатора, в результате чего через 2 часа реакции выход пропилена превышает «немембранный» показатель в 1.5 раза.

Полученные результаты показывают, что необходимы дальнейшие исследования, направленные на поиск способов снижения скорости образования УО при сохранении высокого выхода целевого продукта в «мембранной» реакции.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Федерального Агентства по науке и инновациям Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт № 02. 740. 11. 0646).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диденко, Л.П., Воронецкий, М.С., Семенцова, Л.А., Барелко, В.В. и др. (2010). Технические характеристики водород-фильтрующего модуля на основе палладиевой фольговой мембраны, Альтернативная энергетика и экология 10, 25-30.
2. Диденко, Л.П., Колесникова, А.М., Савченко, В.И., Домашнев, И.А. и др. (2009). Физико-химические и каталитические свойства алюмохромового катализатора дегидрирования пропана, приготовленного способом одностадийного соосаждения, Альтернативная энергетика и экология, 2, 10-16.
3. Shu, J., Neste, A.V., Kaliaguine, S., Dalmon, A.J. (1996). Hysteresis in hydrogen permeation through palladium membranes. J. Chem. Soc. 54, 2475-2478.
4. Yan, S., Maeda, H., Kusakabe, K., Morooka, S. (1994).Thin palladium membrane formed in support pores by metal-organic chemical vapor deposition method and application to hydrogen separation. Ind. Eng. Chem. Res. 33, 616-619.
5. Uemiya, S., Sato, N., Ando, H., Kikuchi, E. (1991). The water-gas shift reaction assisted by a palladium membrane reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 67, 585-590.
6. Ma, Y.H., Mardilovich, I.P., Engwall, E.E. (2003). Thin composite palladium and palladium/alloy membranes for hydrogen separation. Annual of the New York Academy of Science 984, 346-348.
7. Tosti ,S., Bettnail, L., Violante, V. (2000). Rolled thin Pd and Pd-Ag membranes for hydrogen separation and recovery. Int. J. Hydr. Ener. 25, 319-322.
8. Jarosch, K., Lasa, H. Permeability and selectivity, and testing of hydrogen diffusion membranes suitable for use in steam reforming. Ind. Eng. Chem. Res. 40, 5391-5394.
9. Shu, J., Grandjean, P.A., Van Neste, A. et al. (1991). Catalytic palladium-based membrane reactors : a review. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 69, 1036-1060.
10. Dittmeyer, R., Hollein, V., Daub, K. (2001). Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium. J. Mol. Catal A: Chemical. 173, 135-184.
11. Hughes, R. (2001). Composite palladium membranes for catalytic membrane reactor. Membr. Technol. 131, 9–14.
12. Brenner, James R, Bhagat, Gaurav, Vasa, Pareen (2008). Hydrogen purification with palladium and palladium alloys on porous stainless steel membranes. Int. J. Oil, Gas and Coal Technol. 1/2, 109- 125.
13. Collins, J.P., Schwartz, R.W., Sehgal, R., Ward, T.L. et al (1996). Catalytic Dehydrogenation of propane in hydrogen permselective membrane reactors. Ind. Eng. Chem. Res. 35, 4398-4405.
14. Sheintuch, M., Dessau, R.M. (1996). Observation, modeling and optimization of yield, selectivity and activity during dehydrogenation of isobutane and propane in a Pd membrane reactor. Chem. Eng. Sci. 51, 535-547.