

## Новые подходы к организации процесса синтеза Фишера—Тропша. Использование реакторов с каталитически активными мембранами

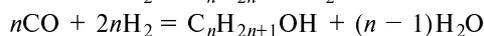
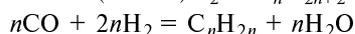
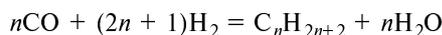
А. А. Хасин

*АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ ХАСИН — кандидат химических наук, заведующий лабораторией каталитических превращений оксидов углерода Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Область научных интересов: каталитические процессы превращения метана в жидкие углеводороды, включая процессы получения синтез-газа, синтеза Фишера-Тропша; физико-химические и каталитические свойства катализаторов, содержащих переходные металлы; взаимосвязь структуры соединения предшественника, структуры активного компонента и его каталитических и физико-химических свойств.*

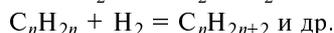
630090 Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 5, Институт катализа СО РАН, тел. (3832)344-109, факс (3832)343-056, E-mail a.a.khassin@catalysis.nsk.su

### Общие сведения о синтезе Фишера—Тропша

Процесс превращения смеси монооксида углерода и водорода в углеводороды открыт 80 лет назад Фишером и Тропшем [1]. В настоящее время синтезом Фишера—Тропша (СФТ) называют совокупность реакций:



и ряда вторичных превращений:



Реакции протекают в присутствии катализатора. Железо, кобальт, никель и рутений проявляют значительную активность в процессах образования высших углеводородов из синтез-газа (см., например, обзор [2]). В настоящее время только два металла признаны эффективными в качестве промышленных катализаторов синтеза Фишера—Тропша, это железо и кобальт. Структура активного компонента этих двух типов катализаторов [3] и их каталитические свойства [4] в условиях синтеза очень различны. Обзор современного состояния исследований в области составов и способов приготовления катализаторов можно найти в работах [5] (по Fe-содержащим катализаторам) и [6] (по Co-содержащим катализаторам).

Общепринято представление о синтезе Фишера—Тропша как о цепном процессе. Распределение продуктов реакции по числу атомов углерода, входящих в состав молекулы углеводорода, принято описывать степенной зависимостью, называемой распределением Андерсона—Шульца—Флори [7–9]:

$$M_n = (1 - \alpha)\alpha^{(n-1)}, W_n = (1 - \alpha)^2 n \alpha^{(n-1)} \quad (1)$$

где  $M_n$  и  $W_n$  — соответственно мольная доля и массовая доля углеводородов, содержащих в углеродной цепи  $n$  атомов углерода. Селективность процесса синтеза Фишера-Тропша принято описывать величиной параметра  $\alpha$ .

Из продуктов реакции наибольшую ценность представляют углеводороды с числом атомов углерода в углеродной цепи более пяти и  $\alpha$ -олефины. При этом основную часть получаемых продуктов составляют неразветвленные углеводороды. В связи с этим бензиновая фракция углеводородов характеризуется низким октановым числом (менее 60 при использовании традиционных катализаторов) и требует дальнейшей переработки для коммерческой реализации. С другой стороны, дизельная фракция углеводородов синтеза Фишера—Тропша представляет собой готовый коммерческий продукт с очень высоким цетановым числом (более 70), использование которого обеспечивает высокий КПД двигателя и ничтожное содержание CO, оксидов азота, серы и сажи в выхлопных газах [10–12]. Доля высокомолекулярных («тяжелых») углеводородов увеличивается с ростом давления [13, 14], уменьшением соотношения  $\text{H}_2:\text{CO}$  [14–17] и снижением температуры реакции [13, 16–19]. Детальный обзор по кинетике и селективности синтеза Фишера—Тропша можно найти в работе [4].

В связи с особенностями процесса Фишера—Тропша, обсуждаемыми в следующем разделе, ни одна из многочисленных предложенных конструкций реакторов (в том числе, применяющихся в промышленности) не свободна от существенных недостатков [20]. Цель настоящего обзора — проанализировать возможности улучшения эффективности данного процесса путем использования каталитически активных мембран в конструкции реактора.

### Физико-химические особенности процесса Фишера—Тропша. Требования к организации каталитического слоя в реакторе

**Влияние температуры слоя катализатора на селективность синтеза.** Синтез Фишера—Тропша является сильно экзотермическим процессом ( $\Delta H_{500} = -160$  кДж/моль). Селективность его по отношению к тяжелым углеводородам резко снижается с повышением температуры. По данным [19], темпера-

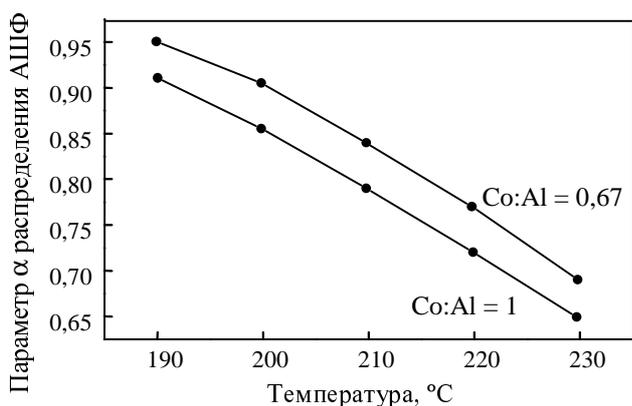


Рис. 1. Влияние температуры на величину параметра  $\alpha$  распределения АШФ для кобальтсодержащих катализаторов (по данным работы [18])

турная зависимость параметра  $\alpha$  распределения Андерсона—Шульца—Флори для Co- и Ni-содержащих катализаторов при давлении 1 атм описывается уравнением:

$$\alpha = \left[ 1 + \gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E + \xi/d}{RT}\right) \right]^{-1} \quad (2)$$

где  $\gamma_0$  — параметр, зависящий от условий реакции;  $\xi$  — параметр, определяемый природой активного металла;  $d$  — преобладающий размер кристаллитов активного металла.

Параметр  $\alpha$  монотонно уменьшается с температурой (рис. 1). Таким образом, хотя повышение температуры увеличивает скорость реакции, но при этом селективность процесса сдвигается в сторону образования легких углеводородов и метана. Противоречие между желательностью ускорения процесса и необходимостью сохранения высокой селективности приводит к требованию жесткого контроля температуры каталитического слоя и обеспечения его изотермичности.

**Малая скорость процесса.** Синтез Фишера—Тропша — довольно медленный процесс. Так, по результатам исследований [21], скорость СФТ на катализаторе Co(2%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с дисперсностью кобальта 8 % при  $T = 275$  °C и  $p = 0,1$  МПа составляет всего  $2 \cdot 10^{-2}$  молекул СО на один поверхностный атом кобальта в секунду, т.е. 1,4 г углеводородов/(г<sub>Co</sub>·ч). Значительная энергия активации, 113 кДж/моль, означает сильную зависимость скорости процесса от температуры. Принимая во внимание, что (как было отмечено выше) селективность также зависит от температуры, оптимальная

температура проведения процесса составляет 210—230 °C. В этой области температур скорость реакции еще ниже и не превышает 0,15 г углеводородов/(г<sub>Co</sub>·ч).

Полученные позже экспериментальные данные о скорости реакции гидрирования СО при условиях, близких к промышленным ( $H_2:CO \approx 2$ ,  $p = 1-3$  МПа,  $T = 220-250$  °C), находятся в согласии с данными [21] и не превышают 0,6 г углеводородов/(г<sub>кат</sub>·ч). Например, в процессе на катализаторе Co(39%)/SiO<sub>2</sub> скорость образования углеводородов составляет 0,385 г углеводородов/(г<sub>кат</sub>·ч) при 220 °C, 2 МПа,  $H_2:CO = 2$  и степени превращения СО 23,4% [22].

Таким образом, в связи со столь низкой активностью известных катализаторов гидрирования СО необходимо по возможности не допускать любого дальнейшего торможения процесса вследствие как внешней, так и внутренней (в порах частиц катализатора) диффузии. Это приводит к двум дополнительным требованиям к способам организации реакционного объема (они обсуждаются ниже). Но всегда необходимо избегать любого рода разбавления катализатора.

**Затрудненный массоперенос на границе раздела фаз газ/жидкость.** В ходе синтеза Фишера—Тропша образующиеся жидкие углеводороды накапливаются в реакционном объеме (в частности, внутри пор зерна катализатора), поэтому данный процесс следует рассматривать как трехфазный. Следовательно, прежде чем вступить в реакцию газообразные реагенты должны раствориться в жидкой фазе, а продукты реакции (в том числе и вода) должны испариться после того, как они образуются. Скорость этих процессов межфазного переноса сильно влияет на производительность процесса в целом [23]. Отсюда следуют два важных требования к процессу Фишера—Тропша, а именно, наличие высокоразвитой поверхности раздела фаз газ/жидкость и интенсивного конвективного массопереноса внутри жидкой фазы (в том числе, внутри пор зерна катализатора).

Чтобы лучше почувствовать важность этих требований, обратимся к экспериментальным данным по исследованию гидродинамических режимов в суспензионных реакторах [24, 25] и к опыту эксплуатации таких реакторов компанией SASOL. На рис. 2 представлены фотографии трехфазной системы в суспензии

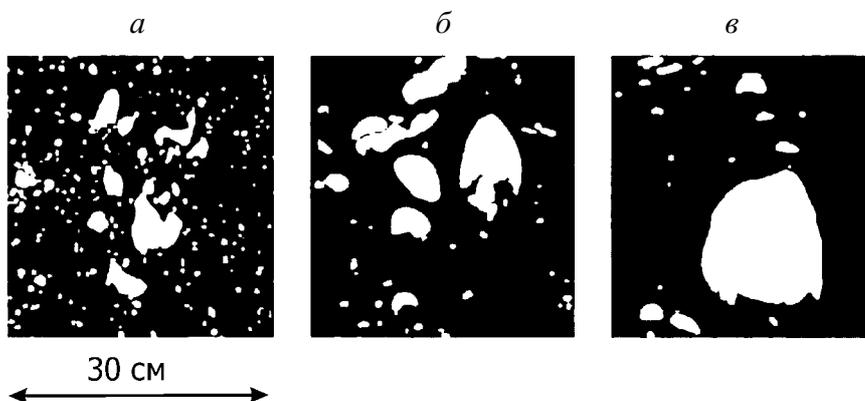


Рис. 2. Влияние содержания твердой фазы в суспензии на размер и количество пузырьков газа (по данным работы [24]).

Содержание твердой фазы: а — 0; б — 28,3%(об.); в — 38,6%

зионном реакторе с перемешиванием газовым потоком (Slurry Bubble Column Reactor, SBCR) с различным содержанием в суспензии частиц твердой фазы по данным работы [24]. Отчетливо видно, что введение твердой фазы (катализатора) приводит к коалесценции пузырьков газа и, следовательно, к уменьшению поверхности раздела фаз газ/жидкость. При содержании катализатора 28,3% (об.) поверхность раздела фаз уменьшается более чем на порядок, а при 38,6% (об.) снижается почти до нуля. В связи с этим наблюдаемая скорость процесса, включающего как каталитическое превращение синтез-газа, так и процессы массопереноса на межфазной границе, зависит от концентрации катализатора не монотонно, а испытывая максимум при некотором оптимальном значении содержания катализатора в суспензии. Согласно многим экспериментальным работам, этот оптимум лежит в пределах 20–30% (масс.). Таким образом, выполнение вышеуказанных требований в рамках концепции суспендированного слоя катализатора может быть достигнуто лишь при значительном разбавлении катализатора, что, как отмечено выше, крайне нежелательно.

**Внутридиффузионные затруднения и их влияние на производительность и селективность процесса.** Другим следствием заполнения объема пор зерен катализатора жидкой фазой является многократное замедление молекулярной диффузии как реагентов, так и продуктов реакции внутри зерна катализатора. Коэффициенты молекулярной диффузии в жидких углеводородах можно оценить по известному соотношению Уилки-Чанга (Wilke—Chang) [26]:

$$D = 7,4 \cdot 10^{-8} (M_L)^{1/2} T / \mu_L (V_{bG})^{0,6} \quad (3)$$

где  $M_L$  и  $\mu_L$  — молярная масса и динамическая вязкость жидкой фазы, соответственно;  $V_{bG}$  — молярный объем реагента в точке кипения,  $\text{см}^3/\text{моль}$ .

При 200 °С для *n*-тетрадекана в качестве жидкой фазы, оценка коэффициентов молекулярной диффузии дает величины  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$  для СО и  $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$  для  $\text{H}_2$ . Эти значения существенно ниже аналогичных коэффициентов диффузии в газовой фазе. Простые оценки приводят к выводу, что внутридиффузионные затруднения не сказываются на каталитической активности при радиусе зерна катализатора менее 100 мкм. Более тщательный анализ влияния межфазных диффузионных затруднений [27, 28], дает близкие значения максимальной эффективной диффузионной длины, обеспечивающей отсутствие диффузионных торможений реакции гидрирования СО.

Необходимо отметить, что внутридиффузионные ограничения снижают не только производительность процесса, но также и его селективность. Природа такого влияния была тщательно рассмотрена в работах [29, 30] и обзоре [31]. Степень влияния диффузии на селективность можно оценить с помощью величины комплекса  $\chi = R^2 \theta \epsilon / r$ , составляющей часть модуля Тиле, зависящую от параметров пористой структуры зерна катализатора (здесь  $R$  — эффективный радиус зерна, м;  $\theta$  — концентрация активных центров,  $\text{м}^{-2}$ ;  $\epsilon$  — пористость зерна;  $r$  — характерный радиус пор, м). На рис. 3 представлена зависимость селективности по углеводородам  $\text{C}_{5+}$  от величины комплекса  $\chi$ . В

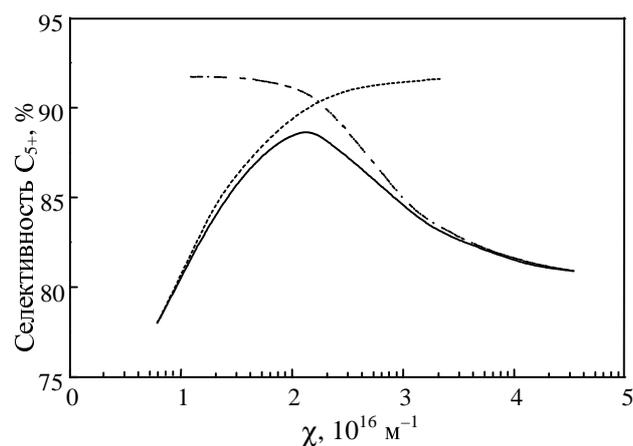


Рис. 3. Влияние диффузионных ограничений на селективность синтеза Фишера—Тропша по отношению к углеводородам  $\text{C}_{5+}$  (по данным работы [30])

области малых значений  $\chi < 2 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-1}$  диффузионные торможения приводят к увеличению выхода углеводородов  $\text{C}_{5+}$ , поскольку они препятствуют удалению образующихся олефинов из объема пор зерна катализатора, увеличивая вероятность их реадсорбции и продолжения роста углеводородной цепи (пунктирная линия на рисунке). При более высоких значениях  $\chi$  объем пор оказывается обогащенным водородом, так как коэффициент молекулярной диффузии водорода значительно выше, чем для СО. Это, как отмечалось выше, способствует увеличению вероятности обрыва цепи и уменьшению селективности по отношению к тяжелым углеводородам (штрих-пунктирная линия на рис. 3). Максимальная селективность по  $\text{C}_{5+}$  достигается при эффективной диффузионной длине 20–40 мкм. Важно отметить, что если в качестве целевых продуктов процесса предполагать ненасыщенные углеводороды, то эффективная диффузионная длина должна быть менее 20 мкм.

**Влияние паров воды на каталитическую активность.**

Вода — один из основных продуктов синтеза Фишера—Тропша. В работах Эпинозы (Espinoza) и соавторов сообщается, что введение паров воды в реакционную смесь приводит к дезактивации Fe-содержащих [32] и Co-содержащих катализаторов [33] из-за окисления части металлического компонента. Эти наблюдения хорошо согласуются с данными, полученными для катализаторов  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в работах [34–36]. Более того, некоторые данные [34, 37] свидетельствуют о том, что процесс окисления обратим только частично (до 10–30%). Дэвис (Davis) с соавт. [38] обнаружил уменьшение активности катализаторов  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  и катализаторов  $\text{Co}/\text{TiO}_2$ , промотированных Ru, при добавлении паров воды в синтез-газ. Когельбауер (Kogelbauer) и соавт. [39] исследовали влияние обработки катализаторов  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  парами воды (включая обработку при условиях, близких к условиям синтеза Фишера—Тропша) на образование силикатов кобальта и сделали вывод об образовании в этих условиях как «трудновосстановимых», так и «невосстановимых» оксидных Co-содержащих соединений. В свете работы [40] это может быть связано с образованием при обра-

ботке паром фазы слоистого силиката кобальта со структурой стивенсита  $\text{Co}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

В то же время, Иглезиа (Iglesia) и соавторы сообщили [31] о положительном влиянии паров воды на активность и селективность катализаторов  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  относительно углеводородов  $\text{C}_{5+}$ . Первоначально авторы отнесли это влияние к более высоким скоростям диффузии  $\text{CO}$  через поры, заполненные жидкой фазой, обогащенной водой (стабилизация которой, по мнению авторов, происходит за счет капиллярной конденсации при высоких парциальных давлениях  $\text{CO}$ ). Однако позднее те же исследователи показали, что наблюдаемое улучшение каталитических свойств не связано с капиллярной конденсацией паров воды [41]. В той же работе было показано отсутствие влияния паров воды на величину кинетического изотопного эффекта ( $r_{\text{H}}/r_{\text{D}}$ ) процессов превращения  $\text{CO}$  и образования  $\text{C}_{5+}$ , а также на концентрацию активных центров (атомов  $\text{Co}$ ) и на структуру адсорбированных молекул  $\text{CO}$ . Вместе с тем был обнаружен процесс окисления кобальта при мольном отношении  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 > 0,8$  при  $200^\circ\text{C}$ . Таким образом, природа наблюдавшегося группой исследователей [31, 41] положительного влияния воды на каталитическую активность не выяснена.

Недавно Клэйз и ван Стейн (Claeys, van Steen) сообщили о значительном увеличении скорости образования продуктов синтеза Фишера—Тропша и существенном улучшении селективности нанесенных рутениевых катализаторов при добавлении воды в синтез-газ [42].

Итак, некоторые литературные данные свидетельствуют в пользу положительного влияния парциального давления воды в процессе Фишера—Тропша, однако в большинстве работ, напротив, указывается, что по возможности следует избегать высоких концентраций воды. Поэтому в список важных требований к процессу синтеза Фишера—Тропша следует все же включить *необходимость снижения концентрации воды*.

**Общие требования к реакторам синтеза Фишера—Тропша.** На основании проведенного выше анализа физико-химических характеристик и закономерностей процесса можно сформулировать следующие требования к реакторам синтеза Фишера—Тропша:

- 1) изотермичность слоя катализатора;
- 2) высокая концентрация каталитически активного вещества в реакционном объеме;
- 3) большая удельная поверхность раздела фаз газ/жидкость;
- 4) малый характерный размер зерен катализатора (т.е. малый эффективный диффузионный радиус);
- 5) низкий перепад давления в реакторе;
- 6) низкая концентрация воды в реакционном объеме (например, слабое продольное перемешивание в реакционном объеме).

Традиционно используемые суспензионные реакторы удовлетворяют требованиям 1), 4) и 5), однако, как уже обсуждалось выше, одновременное выполнение требований 2) и 3) в рамках суспензионного подхода принципиально невозможно, так как увеличение содержания катализатора приводит к повышению динамической вязкости суспензии, вызывая коалесценцию пузырьков газа, снижение газосодержания в суспензии и уменьшение поверхности раздела фаз

газ/жидкость. Из-за этого оптимальное содержание катализатора в реакционном объеме не превышает 250—300  $\text{кг}/\text{м}^3$  объема реактора. В результате производительность единицы объема суспензионных реакторов низка, а их габариты — огромны: меньший из реакторов процесса SASOL Slurry Phase Distillate (SPD) производительностью 2500 баррелей (около 290 тонн) в сутки имеет высоту 22 м и диаметр 5 м [43], а предполагаемый реактор процесса Copoco производительностью 10 тысяч баррелей (1160 тонн) в сутки должен иметь диаметр 7,6 м и высоту 30,5 м [44].

Для процесса, организованного по другой традиционной схеме, — реактор с циркулирующим псевдоожиженным слоем [45] — концентрация катализатора в объеме реактора имеет тот же порядок величины, что и в суспензионных реакторах. Однако конструкция реактора гораздо более сложна, к тому же основная часть катализатора должна содержаться в загрузочном бункере.

Неподвижный слой катализатора более плотен, но противоречие между необходимостью разумного гидродинамического сопротивления (что требует большого размера зерен катализатора) и слабых диффузионных ограничений (что требует малого размера зерен катализатора) приводит к еще худшим показателям процесса, чем для обсуждавшихся выше реакторов. Это противоречие можно разрешить путем использования «корочковых» катализаторов [14, 31, 46], что, однако, приведет к многократному разбавлению каталитически активного компонента носителем. Таким образом, ни одна из традиционных схем организации реакционного объема не удовлетворяет в полной мере всем сформулированным выше требованиям. Ниже мы рассмотрим, как использование мембран может улучшить показатели процесса синтеза Фишера—Тропша.

#### Возможные преимущества использования мембран в катализе

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 процессов экспериментальные данные позволяют ожидать значительного улучшения их показателей. Использование мембран в катализе подробно обсуждается в ряде обзорных статей [47, 48], поэтому здесь ограничимся только кратким обзором последних публикаций, который позволит лучше сформулировать возможные преимущества использования мембран в синтезе Фишера—Тропша.

Традиционно мембраны классифицируют по их роли в процессе на распределяющие (distributors), выделяющие (extractors) и контактные (contactors) [47]. *Распределяющими* принято называть полупроницаемые селективные мембраны, используемые для отдельной подачи реагентов в реакционный объем. При определенном расположении мембраны в реакторе и соответствующих ее физико-химических свойствах появляется возможность управлять профилем концентрации одного из реагентов вдоль слоя катализатора. Это оказывается полезным в случае протекания в реакционной системе нежелательных процессов, имеющих

порядок реакции по распределяемому реагенту больший, чем целевой процесс. В этом случае, поддерживая концентрацию реагента невысокой вдоль всего слоя катализатора, можно селективно подавить протекание нежелательных процессов. В качестве примера приведем реакцию селективного окисления бутана: использование распределяющих мембран позволяет уменьшить выход продуктов полного окисления (углекислого газа и воды). Среди недавних работ особого внимания заслуживает работа [49], посвященная мембране, действующей по принципу «химического регулятора потока (chemical valve)».

Использование мембран может быть полезным также для выделения чистого реагента из сырья (например, кислорода из воздуха) или для управления соотношением реагентов в исходной реакционной смеси (например, для разделения исходного потока синтез-газа на два потока: обогащенного водородом и содержащего больше СО) [50].

Другой областью использования селективных полупроницаемых мембран в катализе является селективное выведение продукта из реакционного объема. Такие мембраны, названные *выделяющими*, позволяют снизить концентрацию продукта в реакционном объеме в ходе реакции и достичь более высокой степени превращения в процессах, имеющих жесткие термодинамические ограничения, например в паровой конверсии СО (выделение водорода) [51] или в реакциях этерификации (выделение воды с помощью цеолитных мембран) [52, 53]. Уменьшение концентрации одного из продуктов реакции является полезным также, если в системе возможно взаимодействие этого продукта с одним из компонентов реакционной среды или с катализатором. Так, использование мембран на основе силиката позволяет селективно выделять изооктен — целевой продукт олигомеризации изобутена [54]. В этом случае уменьшается скорость полимеризации и вторичной димеризации и тем самым повышается селективность процесса.

Значительное улучшение производительности многофазных процессов может быть достигнуто при использовании неселективных проницаемых мембран — *контакторов*, обеспечивающих увеличение удельной поверхности раздела фаз газ/жидкость внутри пористой структуры мембраны. При этом каталитически активный компонент вводят внутрь объема пор либо в состав самой мембраны. Особое преимущество контактных мембран имеют в тех случаях, когда реагенты находятся в различных агрегатных состояниях, например, при гидрировании нитрат-анионов в водных растворах [55] (обеспечивается транспорт газообразного водорода к водному раствору) или при гидрировании олефинов (капиллярное впитывание обеспечивает транспорт жидкого олефина в реакционную зону) [56].

#### Селективные полупроницаемые мембраны в синтезе Фишера—Тропша

**Распределение реагентов при помощи селективных полупроницаемых мембран.** Полупроницаемые мембраны, селективные по отношению к водороду или к СО, широко исследовали для получения синтез-газа нужного состава. В том числе была исследована возможность разделения потока газа на два, различных

по соотношению парциальных давлений  $H_2:CO$  (см., например, патенты Техасо Dev. Согр. [50]). Первоначально, эти изобретения были нацелены на производство водорода из синтез-газа. Таким способом можно также улучшить процесс производства жидких углеводородов из природного газа в целом — путем приближения состава газа к стехиометрии синтеза Фишера—Тропша. Уменьшение до некоторой степени соотношения парциальных давлений  $H_2:CO$  может быть полезным для улучшения селективности процесса Фишера—Тропша, поскольку, как уже упоминалось выше, скорость элементарной стадии обрыва роста углеводородной цепи более чувствительна к парциальному давлению водорода, чем стадия продолжения цепи. С другой стороны, уменьшение содержания водорода в исходной смеси до значения ниже стехиометрического неизбежно приведет (в процессе на Со-содержащих катализаторах) к истощению содержания водорода при высоких степенях превращения и, следовательно, нецелесообразно. *Эффективным решением проблемы может быть использование селективных распределяющих мембран.*

Первые экспериментальные работы по отдельной подаче реагентов в реактор синтеза Фишера—Тропша с использованием распределяющей мембраны появились совсем недавно. Ванхов (Vanhove) и соавт. применили мембрану  $\gamma-Al_2O_3/\alpha-Al_2O_3$  со средним размером пор около 5 нм для распределения потока водорода вдоль реактора с неподвижным слоем катализатора [57]. Исследования показали, что при отдельной подаче реагентов, даже при соотношении  $H_2:CO = 3:1$ , селективность по отношению к углеводородам  $C_{10+}$  значительно выше, чем в случае традиционной организации газовых потоков при соотношении компонентов 2:1. При одинаковых величинах отношения потоков  $H_2:CO = 2:1$  селективность в отношении углеводородов  $C_{10+}$  достигает 42% при использовании мембраны по сравнению с 36% при традиционной подаче смеси. Однако повышение селективности достигается за счет снижения производительности процесса, которая составляет лишь около 50% от производительности при традиционной подаче смеси. Этот результат вполне ожидаем, так как хорошо известно, что порядок реакции Фишера—Тропша на кобальтовых катализаторах по СО гораздо ниже, чем по водороду, и, согласно многим работам, может иметь даже отрицательное значение. Таким образом, необходимы дополнительные исследования по поиску компромисса между увеличением селективности и снижением производительности процесса при использовании распределяющих мембран.

Применение  $H_2$ -селективных распределяющих мембран позволит еще эффективнее проводить процесс Фишера—Тропша, если мембраны обладают каталитической активностью по отношению к процессам превращения углеводородов. В работе [58] те же авторы исследовали влияние введения цеолита ZSM-5 в состав мембраны. Использование мембраны такого состава увеличило выход углеводородов  $C_6-C_{10}$  при снижении производительности процесса по фракции  $C_{11+}$ . В то же время общая производительность достигла величины, наблюдаемой для процесса с традиционной его организацией. Авторы объясняют эти результаты последовательными превращениями тяже-

лых углеводородов (крекинг, гидрогенолиз и т.п.) на кислых центрах цеолитного компонента мембраны.

Даже несмотря на то, что опубликованные данные пока неполны и многие вопросы требуют дальнейшего прояснения, возможность и эффективность реализации раздельной подачи реагентов в процессе Фишера—Тропша очевидны. Необходимо отметить также, что раздельная подача реагентов может быть использована как новый метод исследования механизма и кинетики этого процесса. Так, авторам цитируемых работ удалось определить кинетические параметры элементарных стадий продолжения и обрыва углеводородной цепи, а также порядки реакции по водороду и СО [57].

**Удаление воды при помощи селективных полупроницаемых мембран.** Одним из сформулированных выше требований к процессу Фишера—Тропша является уменьшение концентрации воды в слое катализатора. Этого можно добиться введением в реакционный объем гидрофильной полупроницаемой мембраны [59, 60].

В этих работах селективное удаление воды из реактора, моделирующего условия синтеза Фишера—Тропша, проводили с помощью цеолитов (ZSM-5, морденит), закрепленных на подложке из нержавеющей стали. В результате удалось добиться селективного удаления воды из двухфазных систем (моделирующих псевдооживленный слой катализатора) и трехфазных систем (моделирующих суспендированный слой катализатора), содержащих широкий ряд углеводородов, синтез-газ и воду, при давлениях 1,7—2,2 МПа и температурах 150—350 °С. Наиболее высокие значения коэффициентов разделения достигались при 240 °С.

Отметим, что удаление воды из реакционного объема может также улучшить эффективность синтеза за счет уменьшения выхода  $\text{CO}_2$ , образующегося на Fe-содержащих катализаторах во вторичной реакции конверсии СО водяным паром [60]. К сожалению, нам не удалось найти публикаций, дающих прямое экспериментальное подтверждение положительного влияния удаления воды при помощи мембран на производительность и селективность синтеза Фишера—Тропша.

#### Использование неселективных проницаемых мембран в синтезе Фишера—Тропша

**Концепция использования проницаемых композитных монолитов (ПКМ) в качестве проточных контактных мембран.** В основе ПКМ лежит попытка совместить высокую концентрацию активного компонента в зерне катализатора и малое разбавление катализатора в объеме реактора. Это требование к процессу синтеза Фишера—Тропша, сформулированное выше, не может быть выполнено в рамках традиционных схем организации каталитического слоя. Так, например, в реакторах с суспендированным слоем катализатора увеличение содержания частиц катализатора в суспензии приводит к повышению ее динамической вязкости, что сопровождается резким уменьшением удельной поверхности границы раздела фаз газ/жидкость [24, 25].

Высокая плотность катализатора в объеме реактора и интенсивный массоперенос могут быть достигнуты одновременно, если направить поток газа сквозь пористую мембрану, содержащую каталитически актив-

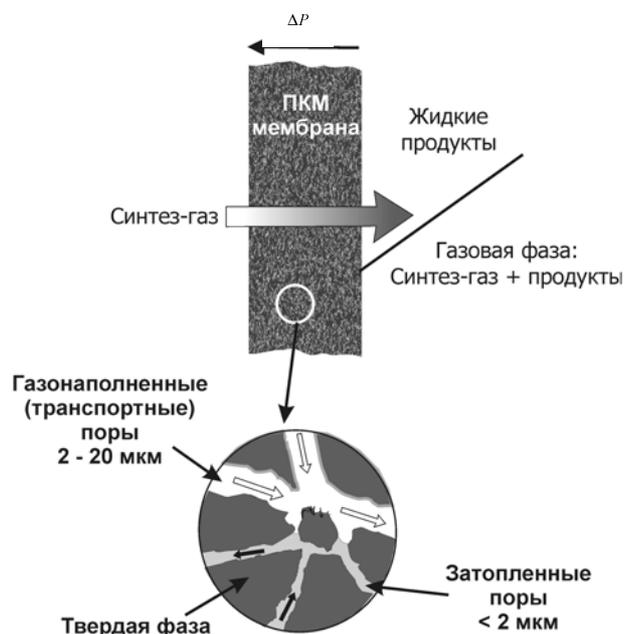


Рис. 4. Схема синтеза Фишера—Тропша с использованием проницаемой мембраны

ный компонент. Возможность значительного увеличения поверхности границы раздела фаз газ/жидкость при использовании пористых мембран была ранее показана для реакций восстановления нитрат-аниона в водных растворах [55] и гидрирования жидких олефинов [56]. В обоих процессах один из реагентов подается в реакционную зону, внутрь мембраны, через жидкую фазу, а другой реагент — через газовую фазу, и проток газа через мембрану не требуется.

Достаточно перспективным использование проточных мембран может оказаться и в трехфазном процессе, предполагающем работу мембраны в проточном режиме, например в процессе Фишера—Тропша.

Такой процесс синтеза Фишера—Тропша схематично изображен на рис. 4. Удельная поверхность раздела фаз газ/жидкость поддерживается высокой, если концентрация транспортных пор, обеспечивающих протекание газа через частично смоченную мембрану, достаточно высока, а их характерный размер — достаточно мал. Принимая коэффициент массопереноса на границе раздела фаз газ/жидкость,  $k_L$ , равным около  $10^{-4}$  м/с (оценка проведена по уравнению Му-Янга (Moо—Young) [61]), собственную (не осложненную явлениями массопереноса) скорость реакции — не выше 6 моль  $\text{CO}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ , т.е. 300 кг углеводородов/ $(\text{м}^3 \cdot \text{час})$ , и растворимость СО в жидких углеводородах равной около 52 моль  $\text{CO}/(\text{м}^3 \cdot \text{МПа})$  (измерено для октакозана при 250 °С [62]), можно оценить, что скорость процесса Фишера—Тропша при типичных условиях (2 МПа, 33% СО) не будет существенно зависеть от скорости массопереноса на границе раздела газ/жидкость *при удельной ее поверхности более 20  $\text{см}^2/\text{см}^3$  реакционного объема.*

Роль эффективного диффузионного радиуса зерна катализатора при использовании ПКМ мембраны играет характерное расстояние между соседними

транспортными порами. Ранее было показано [31], что для типичного катализатора синтеза Фишера—Тропша внутридиффузионные ограничения не ухудшают селективности процесса при размере зерна катализатора менее 30 мкм. В приближении плотной упаковки цилиндрических пор этому диффузионному радиусу соответствует концентрация транспортных пор более  $10^9 \text{ м}^{-2}$ .

Кроме того, характерный размер транспортных пор должен быть достаточным для обеспечения высокой проницаемости мембраны и ее низкого гидродинамического сопротивления. Оценка минимально допустимой проницаемости мембраны составляет около  $2 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$  (20 мДарси). Перепад давления на такой мембране толщиной 0,1 м не будет превышать 0,5 МПа при скорости подачи газа  $1 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ .

Итак, реализация концепции использования проницаемых композитных монолитов в качестве контактных мембран в синтезе Фишера—Тропша ставит практическую задачу приготовления каталитически активной мембраны, пористая структура которой удовлетворяет всем сформулированным выше требованиям. Также эта мембрана должна содержать не менее  $0,7 \text{ г/см}^3$  каталитически активного вещества и обладать высокой теплопроводностью, чтобы обеспечивать изотермичность слоя катализатора.

Первая попытка приготовить каталитически активные мембраны для синтеза Фишера—Тропша была предпринята в 1994 г. Лапидусом и соавт. путем пропитки углеродных мембран растворами солей кобальта [63]. В рамках этого метода удалось приготовить активные и стабильные в условиях синтеза мембраны с содержанием кобальта 2–4% (масс.). Однако, эти мембраны Со/С проявили очень высокую селективность по отношению к метану и  $\text{CO}_2$ . Авторы предположили, что полученные мембраны Со/С могут быть перспективны в практике метанирования СО, но не стали продолжать исследования в области каталитически активных мембран в СФТ.

Другой подход к приготовлению каталитически активных мембран комбинацией известных методов приготовления композитных материалов был недавно реализован в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН [64, 65]. Такие мембраны получили название «проницаемые композитные монолиты», сокращенно — ПКМ.

**Приготовление ПКМ мембран. Возможность управления параметрами пористой структуры на стадии приготовления**

**Процедура приготовления.** ПКМ представляет собой трехкомпонентную смесь каталитически активного вещества, порообразующего агента и армирующего агента с высокой теплопроводностью, которая последовательно спекается и восстанавливается в потоке водорода [65]. В общем любой металл может быть использован в качестве армирующего агента при условии, что он стабилен в реакционной среде. В частности, таким металлом может быть медь, так как она достаточно инертна по отношению к СО, водороду и парам воды, а также имеет разумную температуру Тамманна (около  $410 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Кобальтсодержащий катализатор должен быть устойчив при обработке при температуре Тамманна армирующего металла (например,

Со-Аl-содержащие катализаторы [66]). Свойства ПКМ мембран можно существенно изменять, варьируя пропорции компонентов, природу порообразующего агента и условия приготовления. Также ПКМ мембранам можно придавать различную форму.

Ниже рассматриваются данные, полученные при испытании мембран в форме плоских дисков толщиной около 6 мм и диаметром 14 мм (такие мембраны мы далее будем называть «пластина») и в форме полых цилиндров высотой около 8 мм, внешним диаметром около 17 мм и внутренним диаметром (диаметр отверстия) около 7 мм (такие мембраны будем называть «цилиндр»). В случае цилиндров поток газа может быть направлен радиально изнутри наружу и наоборот.

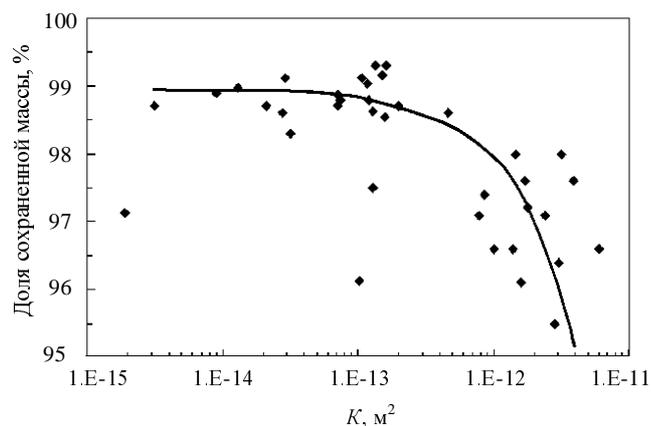
**Характеристики ПКМ мембран.** Экспериментальные зависимости потока газа через ПКМ мембрану от перепада давления хорошо описывается законом Дарси для идеального газа:

$$Q_{vol} = K \cdot \frac{S}{l \cdot \eta} \cdot \Delta p \quad (4)$$

где  $Q_{vol}$  — поток газа через мембрану,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $K$  — газопроницаемость мембран,  $\text{м}^2$ ;  $\eta$  — динамическая вязкость газа ( $1,23 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$  для синтез-газа);  $l$  — толщина мембраны, м;  $\Delta p$  — перепад давления, Па;  $S$  — площадь сечения мембраны,  $\text{м}^2$ .

Изменяя состав и условия приготовления ПКМ мембран, можно управлять их проницаемостью в широком диапазоне. Однако высокопроницаемые мембраны менее прочны. Корреляция между этими двумя параметрами показана на рис. 5. Из рисунка видно, что оптимальные значения газопроницаемости находятся между  $10^{-14}$  и  $5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$  (10–500 мДарси). В табл. 1 приведены экспериментальные данные о содержании катализатора (в невосстановленном состоянии)  $m$ , газопроницаемости  $K_{gas}$ , и теплопроводности  $\lambda$  для нескольких ПКМ мембран.

В случае, если мембрана помещена в жидкость (т.е. процесс проводят в «загипленном» режиме и одна из



**Рис. 5.** Экспериментальная корреляция между газопроницаемостью  $K_{gas}$  и механической прочностью на истирание ПКМ мембран в широком диапазоне составов и условий приготовления ПКМ (по данным работы [63]).

Механическая прочность выражена в доле массы, сохраненной мембраной после интенсивной вибрации

Таблица 1

Некоторые характеристики ПКМ мембран, выбранных для дальнейшего рассмотрения

| Образец                 | Пласт. А | Пласт. В | Пласт. С | Пласт. D | Цил. А | Цил. В |
|-------------------------|----------|----------|----------|----------|--------|--------|
| $m$ , г/см <sup>3</sup> | 0,92     | 0,99     | 0,9      | 1,0      | 0,99   | 0,9    |
| $K_{gas}$ , мДарси      | 120      | 106      | 71       | 75       | —      | —      |
| $\lambda$ , Вт/(м · с)  | 4        | 4        | 3,5      | > 5      | —      | —      |

Таблица 2

Величины параметров структуры транспортных пор, оцененные из экспериментальных данных

| Образец                                     | Пласт. А | Пласт. В | Пласт. С | Пласт. D | Цил. А | Цил. В |
|---|----------|----------|----------|----------|--------|--------|
| $K_{g-l}$ , мДарси                          | 66       | 30       | 60       | 53       | 63     | 140    |
| $R_{p\text{ }bp}$ , мкм                     | 3,6      | 2,5      | 3,6      | 3,9      | 4,2    | 5,5    |
| $R_{p\text{ }opt}$ , мкм                    | —        | 2,5      | —        | 5,0      | —      | —      |
| $n_p$ , 10 <sup>9</sup> м <sup>-2</sup>     | 1,0      | 2,7      | 1,2      | 2,0      | 0,77   | 0,55   |
| $\varepsilon_{ip}$ , %                      | 3,6      | 4,5      | 3,6      | 4,2      | 3,2    | 3,5    |
| $a_{ip}$ , см <sup>2</sup> /см <sup>3</sup> | 210      | 370      | 230      | 320      | 174    | 140    |
| $L_{ip}$ , мкм                              | 38       | 23       | 35       | 27       | 38     | 46     |

внешних геометрических поверхностей мембраны полностью смочена жидкой фазой), то перепад давления на ней представляет собой суперпозицию капиллярного давления в «выходе» из пор и гидродинамического сопротивления транспортных пор:

$$\Delta p = \frac{l \cdot \eta}{KS} \cdot Q_{vol} + p_{cap} \quad (5)$$

Очевидно, что в этом случае перепад давления не пропорционален потоку газа. Пример зависимости перепада давления от величины газового потока для мембраны, погруженной в жидкий *n*-тетрадекан, представлен на рис. 6.

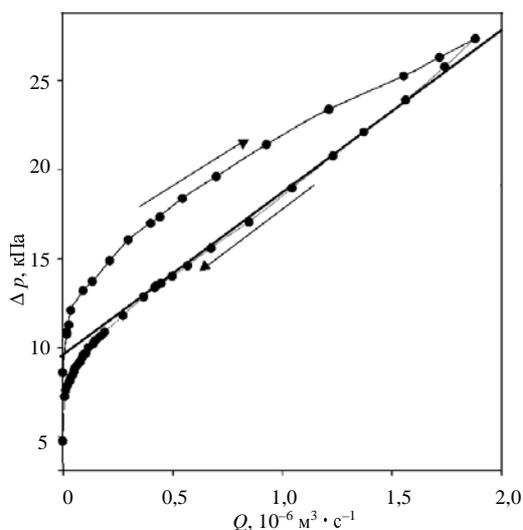


Рис. 6. Экспериментальная зависимость перепада давления от величины газового потока для мембраны Пластина А в «затопленном» режиме (по данным работы [63])

При низком потоке газа только наиболее широкие транспортные поры открыты для потока газа, т.е. 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 функцию распределения транспортных пор по их характерному размеру  $N(D)$ . Пример оценки плотности распределения,  $\partial N/\partial D$ , представлен на рис. 7 кривой 4. Кривые 1, 2 и 3 показывают оценку плотности распределения потока газа через транспортные поры по размеру пор при перепаде давления  $\Delta p = 15$  кПа.

Экспериментальные данные по газопроницаемости ПКМ мембраны в затопленном состоянии  $K_{g-l}$ , а также оценки характерного (средневзвешенного по потоку газа) размера транспортных пор  $R_{p\text{ }cap}$ , их концентрации  $n_p$ , объема (в долях геометрического объема ПКМ)  $\varepsilon_{ip}$ , удельной поверхности  $a_{ip}$ , а также размер транспортных пор по данным оптической микроскопии  $R_{p\text{ }opt}$  приведены в табл. 2. Проницаемость ПКМ мембран в смоченном состоянии определяли по наклону линейного участка зависимости  $Q_{vol}(\Delta p)$  при  $\Delta p > 15$  кПа (см. рис. 6). Концентрацию пор вычисляли как общее число пор в мембране, отнесенное к площади ее сечения.

Данные табл. 1 и 2 свидетельствуют о том, что пористая структура ПКМ мембраны удовлетворяет всем требованиям, сформулированным выше. Таким образом, можно ожидать, что ПКМ мембраны будут высокоэффективны в процессе Фишера—Тропша.

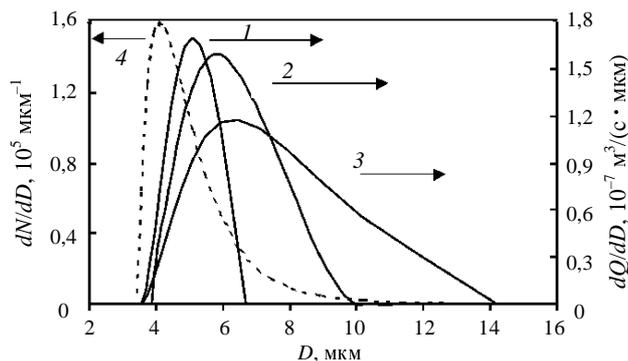


Рис. 7. Плотность распределения потока газа по порам с характерным размером  $D$  (правая ось) и плотность распределения числа пор (левая ось) (по данным работы [63]):

1 — пластина В; 2 — пластина С; 3 — пластина D; 4 — пластина D

Более того, пористой структурой ПКМ мембран можно управлять в широком интервале параметров на стадии их приготовления.

**Синтез Фишера-Тропша в мембранном ПКМ реакторе. Влияние пористой структуры на его каталитические свойства**

**Синтез на сухой мембране.** На рис. 8 приведены экспериментальные степени превращения CO на ПКМ мембране при разных временах контакта при 0,1 МПа, 483 К,  $H_2:CO = 2$  в сравнении с данными, полученными для того же каталитически активного вещества (Co-Al-катализатор) в реакторе с суспендированным слоем при размере зерен катализатора менее 140 мкм. Под временем контакта здесь понимается отношение объема исходного порошка катализатора (с объемной плотностью 1 г/см<sup>3</sup>) к объемному потоку газа. Чтобы сделать возможным корректное сравнение, синтез-газ перед подачей в реактор насыщали парами *n*-тетрадекана при температуре реакции ( $p_{нас} = 33$  кПа). Так как испытания проводили при низких давлениях, степень превращения CO была

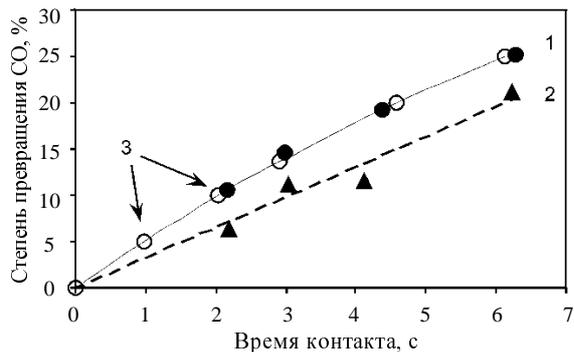


Рис. 8. Экспериментальная зависимость степени превращения CO от времени контакта на Co-Al-катализаторе в составе ПКМ мембраны Пластина В (по данным работы [63]):

1 — «сухой» режим; 2 — «затопленный» режим; 3 — катализатор в суспендированном слое

умеренной и первоначально жидкую фазу не вводили в реакционный объем, то можно полагать, что поры мембраны оставались практически сухими на протяжении всего эксперимента. При работе реактора в таком «сухом» режиме (набор данных 1 на рис. 8) активность ПКМ мембраны близка к активности катализатора в суспендированном слое, т.е. в условиях, когда ни внутренняя, ни внешняя диффузия не оказывает существенного влияния на производительность процесса. Это позволяет сделать важный вывод, что почти все частицы катализатора, введенные в мембрану, доступны молекулам газовой фазы. Кроме того, можно утверждать, что катализатор не был дезактивирован на стадии приготовления мембраны.

**Синтез в «затопленном» режиме. Влияние пористой структуры и геометрии мембраны на величину затруднений по массопереносу.** Как видно из набора данных 2 на рис. 8, степень использования катализатора снижается при введении в систему жидкой фазы. В табл. 3 представлены некоторые данные по активности и селективности ПКМ-мембран, параметры пористой

Таблица 3

Сравнение каталитических свойств «затопленных» ПКМ мембран при 0,1 МПа, 483 К,  $H_2:CO = 2$ , степень превращения CO ок. 10% и суспендированного слоя при степени превращения CO 21% по данным работ [63, 66]

| Плоские мембраны  |           |            |            |            |
|---|-----------|------------|------------|------------|
| Образец   | Суспензия | Пластина В | Пластина С | Пластина D |
| W, мг <sub>у-в</sub> Γ <sub>кат</sub> <sup>-1</sup> час <sup>-1</sup> | 18,8      | 16,5       | 12,3       | 10,5       |
| S <sub>СН4</sub> , % вес.   | 13,4      | 11,9       | 9,1        | 8,0        |
| ASF α, парафины   | 0,84      | 0,80       | 0,80       | 0,72       |
| ASF α, олефины  | 0,81      | 0,60       | 0,66       | 0,74       |
| Отношение C <sub>3</sub> =/-  | 2,0       | 3,3        | 3,3        | 1,9        |
| Цилиндрические мембраны   |           |            |            |            |
| Образец   | Цилиндр А | Цилиндр А  | Цилиндр В  | Цилиндр В  |
| Направление потока  | внутри    | наружу     | внутри     | наружу     |
| W, мг <sub>у-в</sub> Γ <sub>кат</sub> <sup>-1</sup> час <sup>-1</sup> | 10,2      | 14,4       | 8,0        | 8,4        |
| S <sub>СН4</sub> , % вес.   | 17        | 13         | 21         | 19         |
| ASF α, парафины   | 0,84      | 0,66       | 0,82       | 0,71       |
| ASF α, олефины  | 0,74      | 0,46       | 0,67       | 0,48       |
| Отношение C <sub>3</sub> =/-  | 3,7       | 1,5        | 3,2        | 0,41       |

структуры которых представлены на рис. 7 и в табл. 2. Активность мембран в «затопленном» состоянии тем ниже, чем шире распределение пор по размеру. Для таких образцов величины параметра  $\alpha$  распределения Андерсона—Шульца—Флори также меньше. Такой результат вполне ожидаем для мембран с неоднородной структурой транспортных пор, поскольку в этом случае гидродинамическое сопротивление мембраны определяется гидродинамическим сопротивлением широких пор, проницаемость таких мембран гораздо выше, а перепад давления на них ниже. В результате значительная часть узких транспортных пор затоплена, так как перепад давления на мембране ниже, чем капиллярное давление в этих порах. Ужесточение диффузионных затруднений приводит к снижению степени использования катализатора. Диффузионные затруднения проявляются также и в снижении селективности синтеза к тяжелым углеводородам (параметр  $\alpha$ ) и к олефинам (мольное отношение пропилен : пропан,  $C_3=/_-$ ). Отметим, что реальное время контакта олефинов в суспензионном реакторе гораздо больше, чем в реакторе с ПКМ мембраной, поэтому селективность суспендированного катализатора к олефинам не может быть соотнесена с данными для ПКМ мембран.

Данные, полученные на цилиндрических мембранах, на первый взгляд, обескураживают. Результаты двух серий экспериментов с использованием одной и той же мембраны, но с противоположным направлением потока газа резко различаются. Некоторые соотношения между полученными данными все же вполне понятны. Так, независимо от того, в каком направлении подается поток газа, каталитические свойства мембраны-цилиндра В хуже, чем цилиндра А. Очевидно, это является следствием меньшей концентрации транспортных пор в цилиндре В: оценка расстояния между двумя соседними транспортными порами в этой мембране составляет 46 мкм и можно предполагать для нее жесткие диффузионные затруднения. В то же время схожесть параметров пористой структуры цилиндра А и пластины С хорошо соответствуют близости их каталитических свойств.

Природа влияния направления потока газа на каталитические свойства цилиндрических мембран не столь очевидна. Трудно представить какой-либо кинетический процесс (каким бы сложным он ни был), чувствительный к направлению потока газа. Обсуждение этого явления проще провести на примере влияния потока газа на селективность по отношению к олефинам.

На рис. 9 представлены экспериментальные зависимости соотношения пропилен : пропан от степени превращения СО на цилиндрической мембране А. Зависимости хорошо согласуются с простой моделью, включающей три элементарные стадии: 1) образование олефина; 2) фазовый переход олефина из жидкой фазы в газовую (и его удаление из слоя катализатора); 3) реадсорбция олефина на катализаторе и его быстрое гидрирование с образованием парафина. Если принять, что первичными продуктами синтеза Фишера—Тропша являются олефины и парафины в соотношении парафин : олефин =  $Ratio^0$ , что фазовые переходы близки к равновесию, что процесс реадсорбции олефина имеет первый порядок по олефину и что реак-

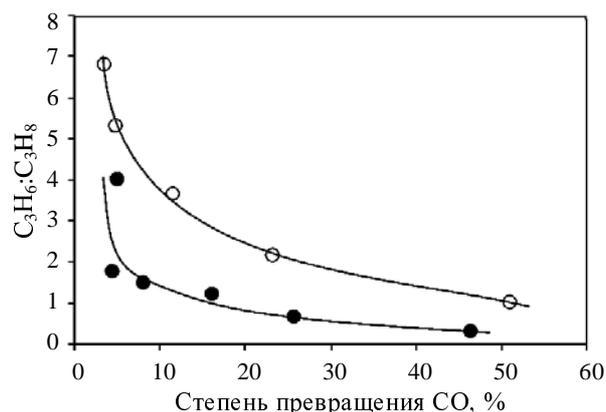


Рис. 9. Экспериментальная зависимость мольного отношения  $C_3H_6 : C_3H_8$  от степени превращения СО на цилиндрической ПКМ мембране (по данным работы [66]).

Направление потока газа: Черные символы — снаружи внутрь, Белые символы — изнутри наружу

ция гидрирования адсорбированной молекулы олефина протекает быстро, тогда корреляция между соотношением парафин : олефин =  $Ratio$  и скоростью потока газа может быть записана следующим образом:

$$Ratio = Ratio^0 + (1 + Ratio^0)k_{eff}RT/(V_g H_-) \quad (6)$$

где  $k_{eff}$  — наблюдаемая константа реакции гидрирования олефина,  $mol \cdot s^{-1} \cdot \Gamma_{кат}^{-1}$ ;  $V_g$  — удельный поток газа,  $m^3 \cdot s^{-1} \cdot \Gamma_{кат}^{-1}$ ;  $H_-$  — константа Генри олефина в жидкой фазе, Па.

Важно отметить, что наблюдаемая константа реакции  $k$  должна быть очень чувствительна к степени внутридиффузионных затруднений. Чем жестче диффузионные затруднения, тем выше значение наблюдаемой константы скорости реакции гидрирования. Как видно из рис. 10, результаты всех четырех серий экспериментов для цилиндрических мембран хорошо удовлетворяют уравнению (6).

Как для любого промежуточного продукта, образующегося в процессе, включающего две последовательные реакции, профиль концентрации пропилена вдоль слоя катализатора сначала растет, достигает максимума и затем плавно снижается. В то же время линейная скорость газа увеличивается по мере приближения потока к центру цилиндра (и наоборот, уменьшается по мере удаления потока от центра). То есть профиль линейной скорости газа вдоль слоя катализатора чувствителен к направлению потока газа для цилиндрических мембран. Соответственно, к направлению потока должен быть чувствителен и профиль градиента давления, так как его величина пропорциональна линейной скорости газа. Доля сухих транспортных пор увеличивается с повышением градиента давления, при этом диффузионные торможения ослабевают. Таким образом, внутридиффузионные торможения ослабевают вдоль слоя цилиндрической мембраны, если поток газа направлен снаружи вовнутрь. Роль внутренней диффузии возрастает, если газ протекает через мембрану в направлении изнутри наружу.

Итак, при организации потока в направлении изнутри наружу, максимальная концентрация пропилена достигается в части мембраны, расположенной ближе

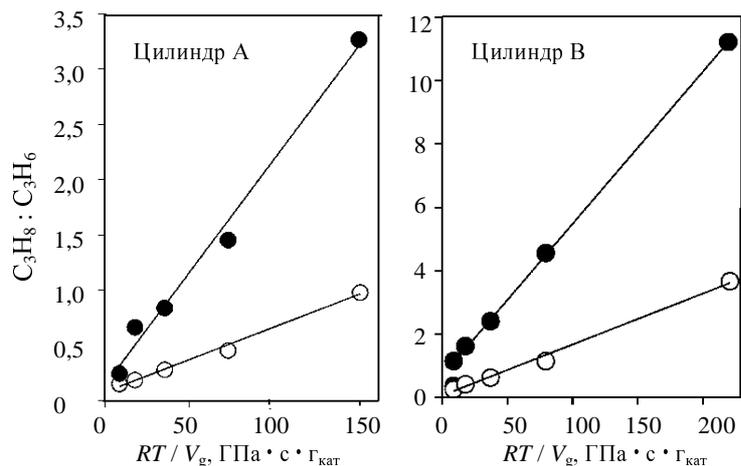


Рис. 10. Линейная анаморфоза влияния скорости газового потока на селективность процесса Фишера—Тропша к олефинам для цилиндрических мембран А (слева) и В (справа) (по данным работы [66]).

Направление потока газа: Черные символы — «изнутри наружу»; Белые символы — «снаружи внутрь»

к внешней образующей цилиндра, т.е. в зоне с максимальными диффузионными затруднениями. Поэтому наблюдаемая скорость реакции гидрирования пропилена при такой организации потока максимальна, а селективность к олефинам минимальна. И наоборот, при направлении потока снаружи вовнутрь, селективность по отношению к олефинам минимальна, так как максимальная концентрация олефинов достигается в зоне мембраны с минимальной степенью смоченности пор и, следовательно, с минимальными диффузионными затруднениями.

Таким образом, наблюдаемое явление чувствительности процесса Фишера—Тропша к геометрии мембраны может быть связано с чувствительностью распределения жидкой фазы внутри пор мембраны. Проанализировать влияние геометрии мембраны на ее производительность и селективность по отношению к метану и тяжелым углеводородам в рамках столь же простых моделей, очевидно, не удастся в связи с сложностью механизма процесса Фишера—Тропша. Но можно предположить, что природа этих зависимостей связана с изменением степени диффузионного торможения процессов при изменении доли объема транспортных пор в мембране.

В завершение обсуждения свойств неселективных пористых каталитических мембран на основе проницаемых композитных монолитов, еще раз подчеркнем, что ПКМ мембраны удовлетворяют всем требованиям к реакторам синтеза Фишера—Тропша, сформулированным выше. Наибольшая степень использования такого катализатора, достигнутая к настоящему времени, составляет «только» 70%. Но если учесть, что плотность загрузки катализатора в реакционный объем многократно превышает содержание катализатора в традиционных реакторах и приближается к 1 г/см<sup>3</sup>, то очевидно, что производительность единицы реакционного объема ПКМ реакторов значительно выше, чем для суспензионных реакторов или реакторов с псевдооживленным слоем катализатора. Результаты каталитических испытаний ПКМ мембран в синтезе

Фишера—Тропша при 2,0 МПа показали, что эти каталитически активные мембраны могут обеспечивать производительность процесса до 200 кг углеводородов/(м<sup>3</sup>·ч) [68].

К другим немаловажным достоинствам ПКМ мембран можно отнести то, что при их использовании исключается сложная стадия отделения продуктов от твердой фазы, отпадает необходимость в вертикальном расположении аппаратов (более того, горизонтальное расположение предпочтительно), а также упрощается масштабирование процесса.

### Заключение

Исследования, посвященные применению мембранных технологий в катализе, интенсивно проводятся в последние десятилетия, но только несколько публикаций сообщают об опыте применения мембран в синтезе Фишера—Тропша. Тем временем, результаты этих работ позволяют надеяться, что мембраны могут помочь существенно повысить производительность и селективность процесса.

Водород-селективные полупроницаемые распределяющие мембраны могут обеспечить значительное увеличение выхода углеводородов C<sub>10+</sub> путем поддержания постоянного низкого соотношения парциальных давлений H<sub>2</sub>:CO вдоль слоя катализатора [57, 58].

Цеолитные мембраны могут быть эффективно использованы для селективного удаления воды из реактора синтеза Фишера—Тропша как в случае реакторов с псевдооживленным слоем катализатора, так и суспензионных реакторов. Таким образом, можно предотвращать дезактивацию катализаторов за счет окисления активного металла парами воды [59, 60].

С другой стороны, использование проточных каталитически активных контактных мембран позволяет предложить новый тип реакторов синтеза Фишера—Тропша, обеспечивающих высокую производительность и селективность процесса. Кроме того, для таких реакторов исключается проблема разделения продукта и катализатора [64—68].

Очевидно, список преимуществ, которые способны дать применение мембран в синтезе Фишера—Тропша, далеко не полон.

Поэтому применение мембран в синтезе Фишера—Тропша должно быть предметом тщательного исследования как в фундаментальном отношении, так и для решения прикладных задач.

\*\*\*

Автор выражает искреннюю признательность академику РАН В.Н. Пармону, профессору Т.М. Юрьевой и профессору В.А. Кириллову за обсуждение представленных данных, а также кандидату хим. наук И.Ш. Итенберг, А.Г. Сипатрову, Г.К. Чермашенцевой и И.А. Михайловой за большую помощь в экспериментальной и теоретической работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fischer F., Tropsch H. *Brennstoff-Chem.*, 1926, v. 7, p. 97.
2. Joyner R.W. *The Chemical Physics of Solid Surfaces*. Eds. D.A. King, D.P. Woodruff. Amsterdam: Elsevier, 1993, v. 6, chap. 8, p. 269.
3. Крылов О.В., Морозова О.С., Хоменко Т.И. *Кинетика и катализ*, 1994, т. 35, № 6, с. 805.
4. van der Laan G.P., Beenackers A.A.C.M. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1999, v. 41, p. 255.
5. Сливинский Е.В., Войцеховский Ю.П. *Успехи химии*, 1989, т. 58, № 1, с. 94.
6. Oukaci R., Singleton A., Goodwin Jr. J.G. *Appl. Catal. A: Gen.* 1999, v. 186, p. 129.
7. Flory P.J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, v. 62, p. 1561.
8. Flory P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell University Press, 1967.
9. Friedel R.A., Anderson R.B. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, v. 72, p. 2307.
10. Snyder P.V., Russel B.J., Schubert P.F. *Syntroleum Publication at Clean Fuel 2000 Meeting*, (San Diego, CA, 7–9 February 2000).
11. Ryan III T.W., Montalvo D. 1997 AIChE National Spring Meeting, (Houston TX, 10–13 March 1997). Paper 28c.
12. Senden M.M.G., Punt A.D., Hoek A. *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, 1998, v. 119, p. 961.
13. Dry M.E. *Catalysis — Science and Technology*. Eds. J.R. Anderson, M. Boudart. New York: Springer Verlag, 1981, v. 1, p. 139.
14. Peluso E., Galarraga C., de Lasa H. *Chem. Eng. Sci.*, 2001, v. 56, p. 1239.
15. DOE Report on the contract DE-AC22-84PC70030, Air Products, 1986.
16. Donnelly T.J., Satterfield C.N. *Appl. Catal. A*, 1989, v. 52, p. 93.
17. Dictor R.A., Bell A.T. *J. Catal.*, 1986, v. 97, p. 121.
18. Хасин А.А., Юрьева Т.М., Пармон В.Н. *Докл. РАН*, 1999, т. 367, № 3, с. 367.
19. Хасин А.А., Пармон В.Н. Там же, 1999, т. 368, № 4, с. 503.
20. Хасин А.А., Кириллов В.А. *Катализ в промышленности*, 2002, № 2, с. 26–37.
21. Vannice M.A. *J. Catal.*, 1975, v. 37, p. 449.
22. Ernst B., Libs S., Chaumette P., Kiennemann A. *Appl. Catal. A: Gen.*, 1999, v. 186, p. 145–168.
23. Kirillov V.A., Khanayev V.M., Meshcheryakov V.D., Fadeev S.I., Lukyanova R.G. *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, 1998, v. 119, p. 149.
24. de Swart J.W.A., van Vliet R.E., Krishna R. *Chem. Eng. Sci.*, 1996, v. 51, p. 4619–4629.
25. Beenackers A.A.C.M., van Swaaij W.P.M. *Ibid.*, 1993, v. 48, p. 3109.
26. Perry's Chemical Engineers' Handbook 6th ed. Eds. R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney. New York: McGraw-Hill Book Company, 1984. Sec. 3.
27. Zimmerman W.H., Rossin J.A., Bukur D.B. *Ind. Eng. Chem.*, 1989, v. 28, p. 406.
28. Post M.F.M., van't Hoog A.C., Minderhoud J.K., Sie S.T. *AIChE J.*, 1989, v. 35, p. 1107.
29. Iglesia E., Soled S.L., Fiato R.A. *J. Catal.*, 1992, v. 137, p. 212.
30. Iglesia E., Soled S.L., Baumgartner J.E., Reyes S.C. *Ibid.*, 1995, v. 128, p. 108.
31. Iglesia E. *Appl. Catal. A: Gen.*, 1997, v. 161, p. 59.
32. Duvenhage D.J., Espinoza R.L., Coville N.J. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, v. 88, p. 351.
33. Espinoza R.L., Steinberg A.P., Jager B., Vosloo A.C. *Appl. Catal. A: Gen.*, 1999, v. 186, p. 13.
34. Hilmen A.M., Schanke D., Hassen K.F., Holmen A. *Ibid.*, 1999, v. 186, p. 169.
35. van Berge P.J., van de Loosdrecht J., Barradas S., van der Kraan A.M. *Catal. Today*, 2000, v. 58, p. 321.
36. Li J., Jacobs G., Zhan X., Zhang Y., Das T., Davis B.H. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2002, v. 228, p. 203.
37. Hilmen A.M., Lindvag O.A., Bergene E., Schanke D., Eri S., Holmen A. *Proc. of the 6th Natural Gas Conversion Symposium (Girdwood, Alaska, 17–22 June 2001)*, CD edition. Elsevier, 2001. Article 48.
38. Li J., Jacobs G., Das T., Davis B.H. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2002, v. 233, p. 255.
39. Kogelbauer A., Weber J.C., Goodwin Jr J.G. *Catal. Lett.*, 1995, v. 34, p. 259.
40. Khassin A.A., Yurieva T.M., Kustova G.N., Piyasova L.M., Kriger T.A., Itenberg I.Sh., Demeshkina M.P., Larina T.V., Anufrienko V.F., Parmon V.N. *Mater. Res. Innov.*, 2001, v. 4, p. 251.
41. Krishnamoorthy S., Tu M., Ojeda M.P., Pinna D., Iglesia E. *J. Catal.*, 2002, v. 211, p. 422.
42. Claeys M., van Steen E. *Catal. Today*, 2002, v. 71, p. 419.
43. Jager B. 1997 AIChE National Spring Meeting (Houston TX, 10–13 March 1997). Paper 27c.
44. Shen J., Schmetz E. 5th European Congress on Catalysis EURO-PACAT-V (Limerick, 2–7 September 2001). Presentation 11-O-02.
45. Jager B., Dry M.E., Shingles T., Steynberg A.P. *Catal. Lett.*, 1990, v. 7, p. 293.
46. Galarraga C., Peluso E., de Lasa H. *Chem. Eng. J.*, 2001, v. 82, p. 13.
47. Dalmon J.-A. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Eds. G. Ertl, H. Knoezinger, J. Weitkamp. VCH, 1997. Chapter 9.3, p. 1387.
48. Dixon A.G. *Catalysis*, 1999, v. 14, p. 40.
49. Julbe A., Farrusseng D., Cot D., Guizard C. *Catal. Today*, 2001, v. 67, p. 139.
50. Wallace P.S., Johnson K. PCT Int. Appl. WO 0037356, 29.06.2000, to Texaco Dev. Corp.
51. Umemiya S., Sato N., Ando H., Kikuchi E. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, v. 30, p. 585.
52. Lipnizki F., Field R.W., Ten P.K. *J. Membr. Sci.*, 1999, v. 153, p. 183.
53. Tanaka K., Yoshikawa R., Ying C., Kita H., Okamoto K. *Catal. Today*, 2001, v. 67, p. 121.
54. Piera E., Tellez C., Coronas J., Menendez M., Santamaria J. *Ibid.*, 2001, v. 67, p. 127.
55. Daub K., Wunder V.K., Dittmeyer R. *Ibid.*, 2001, v. 67, p. 257.
56. Kuzin N.A., Kulikov A.V., Shigarov A.B., Kirillov V.A. *Ibid.*, 2003, v. 79–80, p. 105.
57. Vanhove D., Leonard S. *Recent Progres en Genie des Procedes*, 2003, v. 89, p. 297.
58. Leonard S., Miachon S., Vanhove D. *Ibid.*, 2003, v. 89, p. 226.
59. Espinoza R.L., Du Toit E., Santamaria J.M., Menendez M.A., Coronas J., Irusta S. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, v. 130A, p. 389.
60. Espinoza R.L., Santamaria J.M., Menendez M.A., Coronas J., Irusta S. PCT Int. Appl. WO 9964380 A1, 16.12.1999, to Sasol Technology Ltd.
61. Ramachandran P.A., Chaudhari R.V. *Three-phase catalytic reactors*. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1983.
62. Satterfield C.N., Stenger H.G. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1985, v. 24, p. 407.
63. Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Струнов А.Н., Линьков В.М., Сандерсон Р.Д. *Химия твердого тела*, 1994, № 4–5, с. 69–72.
64. Sipatrov A.G., Khassin A.A., Yurieva T.M., Kirillov V.A., Chermashentseva G.K., Parmon V.N. *Chem. Sustainable Dev.*, 2003, v. 11, p. 285.
65. Хасин А.А., Юрьева Т.М., Чермашенцева Г.К., Сипатров А.Г., Итенберг И.Ш., Пармон В.Н. Заявка на патент РФ N2003103899, приоритет от 10.02.2003, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
66. Khassin A.A., Yurieva T.M., Kustova G.N., Itenberg I.Sh., Demeshkina M.P., Kriger T.A., Piyasova L.M., Chermashentseva G.K., Parmon V.N. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, v. 168, p. 193.
67. Khassin A.A., Sipatrov A.G., Chermashentseva G.K., Yurieva T.M., Parmon V.N. *Abstracts of the Russian-American Seminar AUAC-2003, Moscow, Russia, May 28–30, 2003*, p. 64. (OP-14)
68. Khassin A.A., Yurieva T.M., Sipatrov A.G., Kirillov V.A., Chermashentseva G.K., Parmon V.N. *Catal. Today*, 2003, v. 79-80, p. 465.