

На правах рукописи



Кислов Василий Романович

**УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАННЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ
КАРБИДОВ**

05.17.07 – химическая технология топлива
и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре химической технологии углеродных материалов
Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Скудин Валерий Всеволодович,
профессор кафедры химической технологии
углеродных материалов Российского химико-
технологического университета имени
Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Серов Юрий Михайлович,
профессор-консультант кафедры физической и
коллоидной химии Российского университета дружбы
народов

кандидат химических наук
Федотов Алексей Станиславович,
ведущий научный сотрудник
лаборатории каталитических нанотехнологий
Института нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева Российской академии наук

Ведущая организация: Московский технологический университет

Защита состоится «27» марта 2018 г. в 11.00 на заседании диссертационного совета
Д 212.204.08 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в
конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ
им. Д.И. Менделеева, а также на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева
<http://diss.muctr.ru/author/221/>.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.08



Вержичинская С. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Несомненная актуальность процесса углекислотной конверсии метана (УКМ) заключается в получении синтез-газа состава ($H_2/CO = 1/1$), который не требует дополнительных затрат на корректировку состава и может напрямую применяться не только для процесса Фишера-Тропша, но и, например, в реакции гидроксирования олефинов. Положительным моментом является также утилизация парниковых газов в виде сырья УКМ. Однако практическое использование УКМ затрудняется эндотермичностью и термодинамическими ограничениями (необходимостью применять высокие температуры для достижения приемлемых выходов целевых компонентов), которая, к тому же, испытывает значительное внутридиффузионное торможение в зерне катализатора. Кроме того, традиционно применяемые в паровой конверсии катализаторы неустойчивы в условиях УКМ из-за углеродных отложений.

Перспективы промышленной реализации углекислотной конверсии повышаются с поиском новых эффективных устройств, позволяющих уменьшить диффузионное торможение процесса и оказывать влияние на термодинамические ограничения. В качестве такого устройства предлагается реактор, использующий мембранный катализатор (МК).

Мембранный катализатор – это устройство, объединяющее возможности мембран в воздействии на массообменные стадии каталитического акта с преимуществами гетерогенных катализаторов. Известно, что тугоплавкие карбиды Mo и W в условиях УКМ проявляют высокую каталитическую активность. Mo_2C более активен, чем WC, но в условиях УКМ он дезактивируется за счет окисления до оксида. WC является широко используемым структурным промотором, не склонным к окислению в условиях этой реакции. Оба карбида устойчивы к коксообразованию. Сочетание свойств карбидов позволяет предположить, что при синтезе бинарных Mo–W-карбидных катализаторов можно получить стабильные и активные МК. Увеличение эффективности бинарного катализатора возможно с использованием его в виде МК в мембранном реакторе в режиме проточного контактора (flow-through catalytic membrane reactor), где организация принудительного транспорта реагентов обеспечивает высокий выход целевых продуктов (синтез-газа).

Цель работы. Цель данной работы – интенсификация процесса углекислотной конверсии метана при использовании реактора с МК на основе двойных карбидов $\text{Mo}_2\text{C-WC}$ и представлений о механизме процесса переноса веществ через мембрану и о влиянии компонентов катализатора на протекание УКМ.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить ряд **задач:**

- определить условия химического осаждения из газовой фазы для получения МК с активным компонентом на основе смеси оксидов Mo и W как прекурсоров карбидов в заданном соотношении и необходимой массы на внешней поверхности пористой микрофильтрационной мембраны (м/ф-мембраны);
- установить поровые характеристики МК на основе двойных карбидов;
- определить механизм массопереноса веществ через поровую структуру мембранного катализатора при проведении УКМ в режиме проточного контактора в мембранном реакторе;
- провести кинетический эксперимент и получить количественное сопоставление реакторов со стационарным слоем катализатора и с мембранным катализатором в условиях углекислотной конверсии метана;
- получить кинетическую модель процесса УКМ при использовании МК на основе двойных карбидов и ее параметры для ее применения при количественном сравнении свойств различных образцов катализатора и условий проведения УКМ.

Научная новизна заключается в том, что:

- разработана методика совместного химического осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении MoO_2 и WO_2 регулируемого состава путем создания барьерного слоя и впервые получены МК на основе двойных карбидов молибдена и вольфрама;
- обнаружен синергетический эффект ускорения реакции УКМ на молибден-вольфрамовых мембранных катализаторах, обусловленный образованием твердых растворов карбидов W и Mo и проявляющийся в увеличении активности МК с двойными карбидами в сравнении с индивидуальными. При этом МК с барьерным слоем MoO_2 проявляют большую удельную активность по сравнению с образцами с немодифицированной мембраной, т.к. в первом случае образование твердых растворов происходит более полно;

- в ходе кинетического эксперимента и анализа установлены основные кинетические параметры процесса УКМ: вид кинетической модели показал, что скорость УКМ описывается общей системой дифференциальных уравнений как для образцов с двойными, так и индивидуальными карбидами; CO и H₂ образуются не в результате прямого взаимодействия CH₄ и CO₂, а вследствие каталитического разложения CH₄ с последующими реакциями Белла-Будуара, взаимодействия H₂ с исходным CO₂ и реакцией газификации углерода; наиболее заметно ускоряются катализатором реакции, приводящие к образованию целевых продуктов;
- установлено, что интенсификация УКМ при применении МК обусловлена возникновением кнудсеновской диффузии в порах, которая приводит к увеличению скорости и степени превращения исходных веществ. Таким образом, интенсивность процесса в мембранном реакторе может быть на 1–2 порядка выше, чем в традиционном реакторе со слоем частиц катализатора одного и того же состава;
- сопоставлением транспортных характеристик МК с данными кинетического эксперимента показана возможность осуществления УКМ во внутрикинетической области при возникновении кнудсеновской диффузии в поровой структуре МК.

Практическая значимость.

- Установлено, что наибольшую удельную производительность ($\sim 24500 \text{ мл} \cdot \text{ч}^{-1} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1}$) обеспечивает катализатор с соотношением Mo₂C/WC $\sim 85/15$ масс.%;
- высокая эффективность УКМ в присутствии МК предполагает возможность конструирования компактных пилотных образцов реакторов на их основе с использованием предложенной кинетической модели;
- применение метода кинетического моделирования в условиях кнудсеновского транспорта может быть распространено на другие реакции с принудительным транспортом реагентов через поры катализатора. Способ синтеза катализаторов на основе совместно-осажденных оксидов может оказаться эффективным при создании традиционных катализаторов;
- высокая эффективность использования внутренней поверхности активного вещества в мембранных катализаторах создает возможность рационального использования катализаторов на основе благородных металлов.

Личный вклад соискателя. Соискатель участвовал в постановке задач диссертационной работы и планировании экспериментов, в подборе и анализе научной литературы по теме исследования, выполнил кинетические эксперименты по углекислотной конверсии метана в мембранном реакторе в различных режимах, принял непосредственное участие в обсуждении, интерпретации, написании научных статей и представлении докладов на основании полученных результатов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на российских и международных конференциях: VI Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Химия и современные технологии» (Днепропетровск, Украина, 2013 г.), II Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2013 г.), XI Международная конференция молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2014 г.), X Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2014» (Москва, 2014 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016» (Москва, 2016 г.), Юбилейная 70-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ – 2016» (Москва, 2016 г.), I Всероссийская молодёжная школа-конференция «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2016 г.), III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород, 2017 г.) и других.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертационных работ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методической части, двух глав, посвящённых обсуждению результатов экспериментов, выводов, списка литературы (148 наименований) и благодарностей. Работа изложена на 135 страницах и содержит 29 таблиц, 35 рисунков.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-03-08183а.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы и изложена ее цель.

В **главе 1** приведен обзор литературы, в котором описаны основные промышленные и перспективные способы получения и области применения синтез-газа. Приведены преимущества использования мембранных реакторов и мембранных катализаторов. Дан анализ катализаторов углекислотной конверсии метана, способов их получения, выявлены преимущества использования двойных карбидов в УКМ. Обоснован выбор CVD-метода как перспективного способа получения каталитических систем. Описаны различные механизмы транспорта газов в поровой среде и примеры кинетического моделирования процесса УКМ.

В **главе 2** приведены характеристики материалов, используемых в работе, методики синтеза МК на основе двойных карбидов, а также изучения структуры и определения проницаемости катализаторов. Приведено описание проведения кинетических экспериментов и анализа продуктов реакции.

Глава 3. Мембранные катализаторы, использованные в данной работе, представляют собой пористую трубчатую микрофльтрационную мембрану из корунда, на внешнюю поверхность которой нанесен слой каталитически активного вещества. Этот слой получали осаждением из газовой фазы оксидов Mo и W термическим разложением как индивидуальных карбониллов, так и их смесей.

В ходе экспериментов было установлено, что при температуре около 870 °С в среде CH_4 и H_2 совместно-осажденные оксиды превращаются в карбиды, проявляющие высокую активность в условиях УКМ. В предварительных испытаниях было установлено, что образцы с каталитическим слоем из совместно-осажденных оксидов значительно превосходили по каталитической активности МК из индивидуальных соединений.

Совместное осаждение оксидов вольфрама и молибдена осуществляли в CVD-реакторе с охлаждаемыми внешними стенками при атмосферном давлении смеси азота и паров соответствующих карбониллов и температуре 350 °С.

Как видно из данных таблицы 1, составы полученных двойных оксидов в слое значительно отличаются от состава исходных смесей карбониллов при примерно одинаковом содержании активного компонента в МК. Кроме того, из данных энергодисперсионного анализа (рисунок 1а) следует, что распределения совместно-

осажденных оксидов Mo и W значительно отличаются, при этом не все осажденные оксиды участвуют в образовании бинарных соединений.

Таблица 1 – Исходный состав смеси карбониллов Mo и W и конечный состав поверхностного слоя прекурсоров с исходной микрофильтрационной мембраной (время осаждения – 2 ч)

Образец	Состав смеси $\text{Mo}(\text{CO})_6$ - $\text{W}(\text{CO})_6$, масс. %	Массовое соотношение полученных оксидов MoO_2 - WO_2 , масс. %	Содержание активного компонента, масс. %
КВР-1	15/85	57/43	0,85
КВР-2	85/15	85/15	1,76
КВР-3	10/90	18/82	1,49
КВР-4	50/50	80/20	1,60

Количеством осажденных на мембране оксидов можно управлять, подбирая соответствующую продолжительность процесса. Как видно из рис. 1б, образовавшийся бездефектный массивный слой расположен на внешней поверхности мембраны.

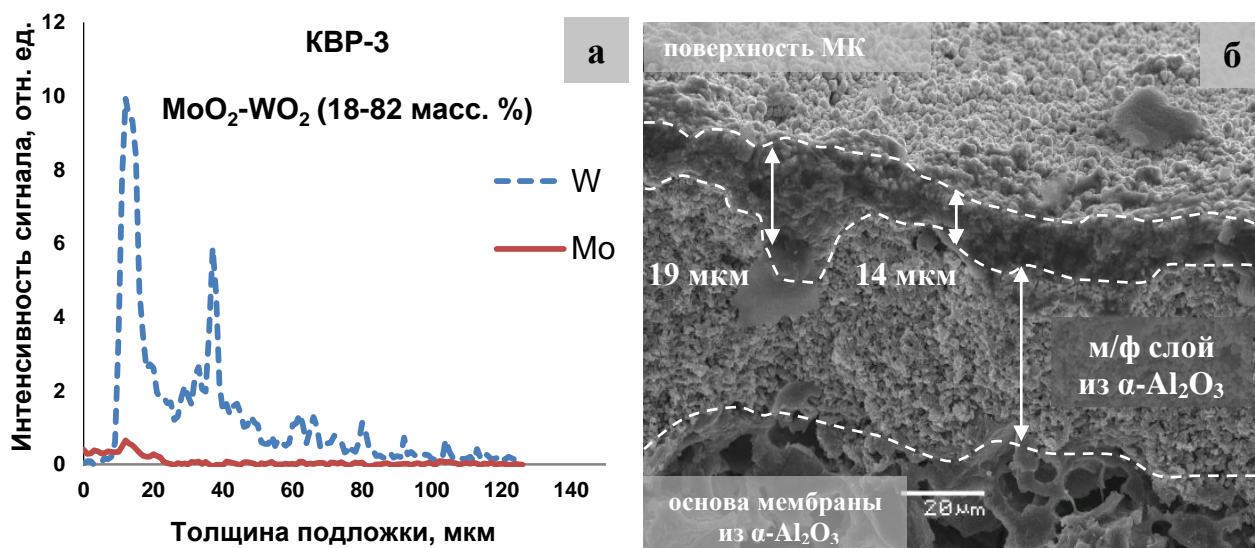


Рисунок 1 – Глубина распределения WO_2 и MoO_2 (а) в поры подложки (результаты энергодисперсионного анализа) и микрофотография поперечного сечения (б) образца КВР-3 (MoO_2 - WO_2 (18/82 масс. %))

Очевидно, что наиболее полное взаимодействие между оксидами возможно только там, где они оба осаждаются одновременно на одной поверхности. Такие условия создаются, когда попадание паров внутрь пор мембраны будет ограничено.

Для этого необходимо существенно уменьшить диаметр внешних пор, например, заблокировать их таким материалом (барьерным слоем), который на следующих стадиях приготовления МК не оказывал бы отрицательного воздействия на свойства катализатора. Таким материалом в данном случае могут быть осаждаемые оксиды. MoO_2 предпочтительнее для создания барьерного слоя (рисунок 2), чем WO_2 , т.к. карбонил молибдена менее устойчив и разлагается при более низких температурах и с большей скоростью, чем карбонил вольфрама.

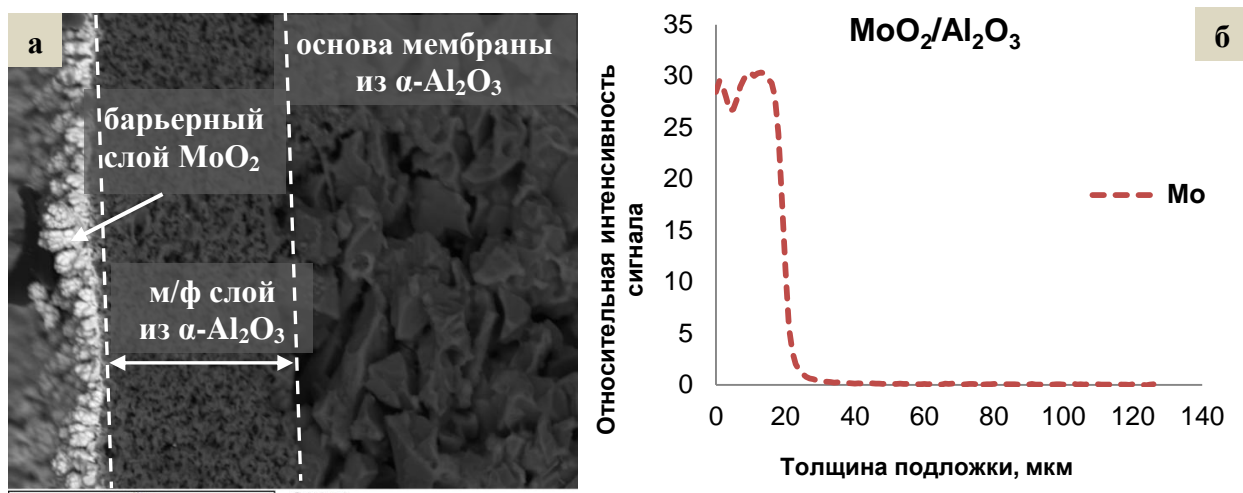


Рисунок 2 – Микрофотография поперечного сечения в обратно-рассеянных электронах (а) и результаты энергодисперсионного анализа (б) образца с барьерным слоем MoO_2

На рисунке 2а показан барьерный слой, который имеет следующие характеристики (содержание – 1 масс.%, средний диаметр пор 11,6 нм, $S_{\text{уд}}=0,13 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{уд}}=0,001 \text{ м}^3/\text{г}$). Он был сформирован при температуре поверхности осаждения 350 °С, температуре сублимации карбониллов 75 °С и времени осаждения 1 ч. Из этих данных видно, что MoO_2 обладает низкой пористостью, поэтому барьерный слой из него будет препятствовать диффузии паров карбониллов в поровую структуру м/ф-мембраны. Видно (рисунок 2б), что он сформирован на внешней поверхности мембраны и основная масса его слоя распределена на глубине 20 мкм. Как видно из таблицы 2, соотношение Мо и W в совместно-осажденных на барьерном слое оксидах соответствует их соотношению в смеси карбониллов. При этом массовое содержание осажденного вещества практически одинаково в полученных образцах МК.

Таблица 2 – Исходный состав смеси карбониллов Мо и W и конечный состав поверхностного слоя прекурсоров МК с барьерным слоем MoO_2

Образец	Состав смеси $\text{Mo}(\text{CO})_6$ - $\text{W}(\text{CO})_6$, масс. %	Массовое соотношение полученных оксидов MoO_2 - WO_2 , масс. %	Содержание активного компонента, масс. %
КВР-10	только $\text{W}(\text{CO})_6$	6/94	2,8
КВР-11	45/55	44/56	2,5
КВР-12	70/30	73/27	2,5
КВР-13	30/70	26/74	2,7
КВР-14	только $\text{Mo}(\text{CO})_6$	100/0	2,5

На рисунке 3 видно, что образовавшийся слой распределен в узком интервале (примерно 25 мкм) по глубине мембраны.

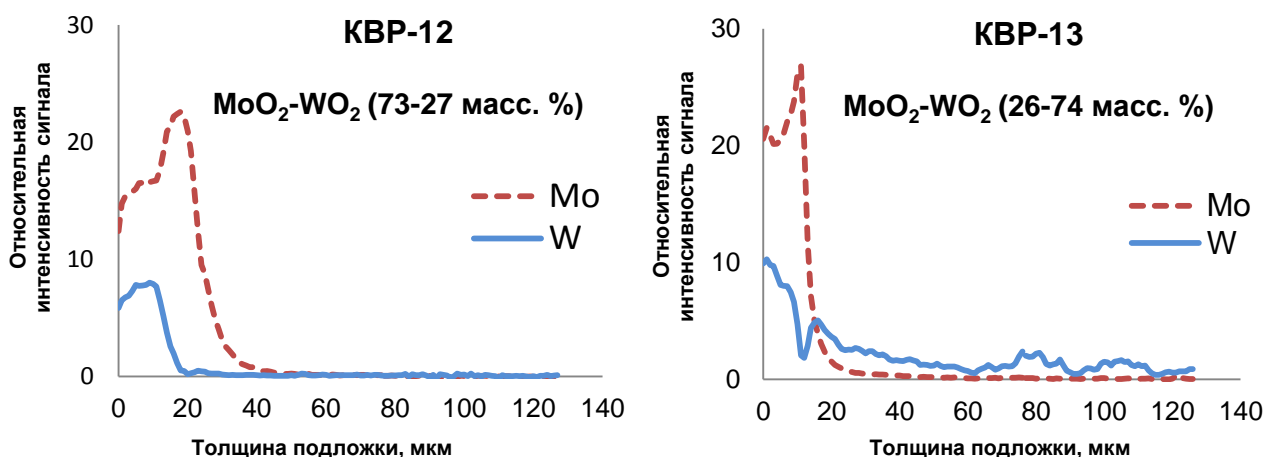


Рисунок 3 – Глубина распределения оксидов молибдена и вольфрама в порах подложки с барьерным слоем MoO_2 для различных образцов

Получение карбидов из индивидуальных и смешанных оксидов Мо и W осуществляли методом ТПК, обрабатывая нанесенные слои смесью CH_4/H_2 (20/80 об.%) при 870 °С в мембранном реакторе. Характеристики образцов, полученных на основе барьерного слоя, представлены в таблице 3. Из нее видно, что при близком содержании активного вещества в них заметно изменяются поровые характеристики. В зависимости от соотношения соединений Мо и W удельная поверхность изменяется в 1,5 раза, а удельный объем пор – до 30 раз. Удельная поверхность каталитического слоя и суммарный объем пор образцов например для образца КВР-14 до ($S_{\text{уд.}}=3,9 \text{ м}^2/\text{г}$) и после ($S_{\text{уд.}}=4,3 \text{ м}^2/\text{г}$) проведения ТПК изменяются незначительно. Рассчитанные для условий УКМ при 850 °С значения числа Кнудсена для всех образцов ($K_n > 10$) указывают на возникновение кнудсеновской диффузии в порах МК.

Таблица 3 – Характеристики мембранных катализаторов с различным соотношением компонентов, полученных CVD-методом на мембрану с барьерным слоем MoO_2 и ТПК

Обозначение	КВП-10	КВП-11	КВП-12	КВП-13	КВП-14
Характеристики					
Фазовый состав	$\alpha\text{-Mo}_2\text{C-WC}$ (10-90 масс.%) $/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Mo}_2\text{C-WC}$ (58-42 масс.%) $/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Mo}_2\text{C-WC}$ (83-17 масс.%) $/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Mo}_2\text{C-WC}$ (38-62 масс.%) $/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$
Содержание активного компонента, масс. %	2.80	2.54	2.46	2.71	2.49
Удельная поверхность каталитического слоя, м ² /г (БЭТ)	4.03	5.16	3.63	4.52	4.30
Суммарный объем пор каталитического слоя, см ³ /г	0.0496	0.1449	0.9057	0.0466	0.0367
Средний диаметр пор, нм	23.7	44.5	24.7	27.3	26.5
Число Кнудсена для CH_4 при 850 °С	15	8	14	13	13

Можно сделать вывод, что в условиях УКМ на всех образцах будет одинаковый механизм транспорта, в условиях которого будет определяться и сравниваться активность катализаторов с различным соотношением двойных оксидов (карбидов).

В **главе 4** представлены результаты кинетического эксперимента, основанного на материальном балансе УКМ с составлением кинетической модели процесса.

Количественное сравнение реактора с мембранным катализатором и традиционного реактора необходимо для получения объективной оценки преимуществ, которая может стать обоснованием эффективности нового подхода и целесообразности создания на его основе устройства для промышленного применения.

В подтверждение эффективности применения МК (на примере образца WC) его активность (рисунок 4) сравнивалась с таким же измельченным катализатором и с порошкообразным катализатором, который полностью состоял из активного компонента и обладал низким внутридиффузионным сопротивлением за счет малого

размера частиц (от 80 до 200 нм). При сравнении различных типов катализатора конверсия метана на МК оказалась на порядок выше (удельная константа скорости по метану $1,40 \text{ моль}/(\text{г}\cdot\text{ч}\cdot\text{м}^2)$ для МК и $0,085 \text{ моль}/(\text{г}\cdot\text{ч}\cdot\text{м}^2)$ для измельченного МК) при одинаковых временах контакта.

Для объяснения различия результатов УКМ в традиционном и мембранном реакторах был поставлен эксперимент по установлению механизма транспорта в порах МК. В немногих публикациях по применению МК есть мнение, что увеличение активности может быть связано с особенностями кнудсеновского механизма массопереноса в пористой среде.

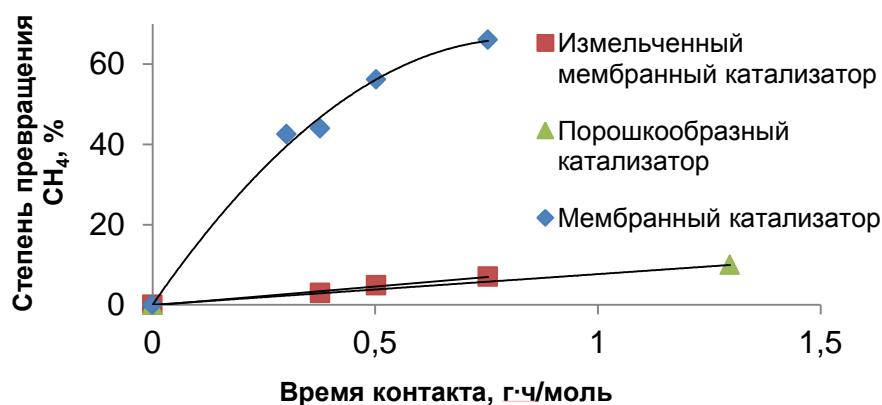


Рисунок 4 – Изменение степени превращения метана при проведении УКМ при 900 °С в мембранном реакторе и традиционном при использовании порошкообразного и измельченного МК

Подтверждение режима Кнудсена вели двумя путями: расчетным (таблица 3) и экспериментальным по проницаемости МК по индивидуальным газам. Прямолинейная зависимость проницаемости от квадратного корня из обратной молекулярной массы газа также говорит о кнудсеновском режиме транспорта. Кроме того, это дает возможность оценить поток любого компонента реакционной смеси в порах катализатора в изотермических условиях. В случае измельченного МК вероятность возникновения кнудсеновской диффузии остается такой же, как и в неизмельченном образце. Учитывая структуру частиц порошкообразного WC, можно предположить, что для них внутридиффузионное сопротивление оказывается незначительным. Более высокая скорость реакции на неизмельченном МК может быть объяснена также увеличением степени использования внутренней поверхности в

результате принудительного транспорта исходных веществ в МК. После установления механизма транспорта реагентов через поровую среду МК сделано обоснованное заключение, что интенсификация УKM при применении МК обусловлена кнудсеновской диффузией в порах катализатора, которая возникает в результате нарушения сплошности потока в узких порах, что приводит к увеличению доступности внутренней поверхности пор катализатора для исходных веществ (CH_4 и CO_2).

При сравнении результатов кинетического эксперимента и расчета плотности потока с учетом характеристик поровой структуры МК и кнудсеновской диффузии в условиях УKM выяснилось, что количество вещества, которое вступило в реакцию УKM ($17.6 \cdot 10^{-4}$ моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$) меньше на порядок, чем поток метана, который может достигнуть поверхности МК за счет диффузии ($11.0 \cdot 10^{-3}$ моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$) в изотермических условиях внутри катализатора. Полученные результаты свидетельствуют о внутрикинетическом режиме протекания процесса УKM в порах МК в условиях данного эксперимента.

Согласно полученной схеме превращений (таблица 4), скорость УKM описывается общей системой дифференциальных уравнений как для образцов с двойными, так и с индивидуальными карбидами.

Таблица 4 – Результаты расчета параметров кинетической модели для образцов МК с индивидуальными и двойными карбидами

Схема превращений	Параметр кинетической модели	Для образца WC (K-2)	Для образца $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ (K-1)	Для образца $\alpha\text{-Mo}_2\text{C-WC}$ (KBP-2)
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \xrightarrow{p_1} 2\text{CO} + 2\text{H}_2$;	p_1	0	0	0
$\text{CH}_4 \xrightarrow{p_2} \text{C} + 2\text{H}_2$;	p_2	0.84 \pm $4.81 \cdot 10^{-3}$	3.02 \pm $3.62 \cdot 10^{-2}$	6.08 \pm $4.31 \cdot 10^{-3}$
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{p_3} \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$;	p_3	0.62 \pm $4.53 \cdot 10^{-2}$	2.08 \pm $6.54 \cdot 10^{-2}$	2.92 \pm $4.51 \cdot 10^{-1}$
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{p_4} \text{CO} + \text{H}_2$;	p_4	12.79 \pm $8.92 \cdot 10^{-1}$	18.37 \pm $5.45 \cdot 10^{-1}$	26.31 \pm $7.33 \cdot 10^{-1}$
$2\text{CO} \xrightarrow{p_5} \text{C} + \text{CO}_2$,	p_5	5.28 \pm $4.82 \cdot 10^{-1}$	22.97 \pm $2.82 \cdot 10^{-1}$	19.85 \pm $4.92 \cdot 10^{-1}$
где p_1 - p_5 – параметры модели (константы скорости)	p_6	0.52 \pm $3.24 \cdot 10^{-2}$	1.59 \pm $2.0 \cdot 10^{-2}$	2.68 \pm $1.51 \cdot 10^{-2}$

Выбранная система уравнений для описания процесса УKM наиболее полно учитывает изменения концентраций как исходных веществ и основных продуктов реакции, так и промежуточных соединений. Оценка кинетических параметров

химической реакции позволяет судить о вкладе каждой реакции в процесс УКМ. В наибольшей степени во всех случаях ускоряется реакция газификации углерода, приводящая к образованию целевых продуктов. Параметр основной реакции УКМ оказался незначим. Кроме того, при изменении фазового состава каталитически активного компонента, возрастают параметры модели при переходе от индивидуальных карбидов к двойным.

Из полученных экспериментальных данных на примере испытания образца КВР-10 видно, что конверсия как CH_4 , так и CO_2 в мембранном реакторе в режиме контактора закономерно растет с увеличением времени контакта (рисунок 5а). Количество образующегося CO превосходит количество водорода ($\text{H}_2/\text{CO} < 1$). Концентрации промежуточных продуктов – водяных паров и углерода, изменяются в относительно узких интервалах, в отличие от H_2 и CO .

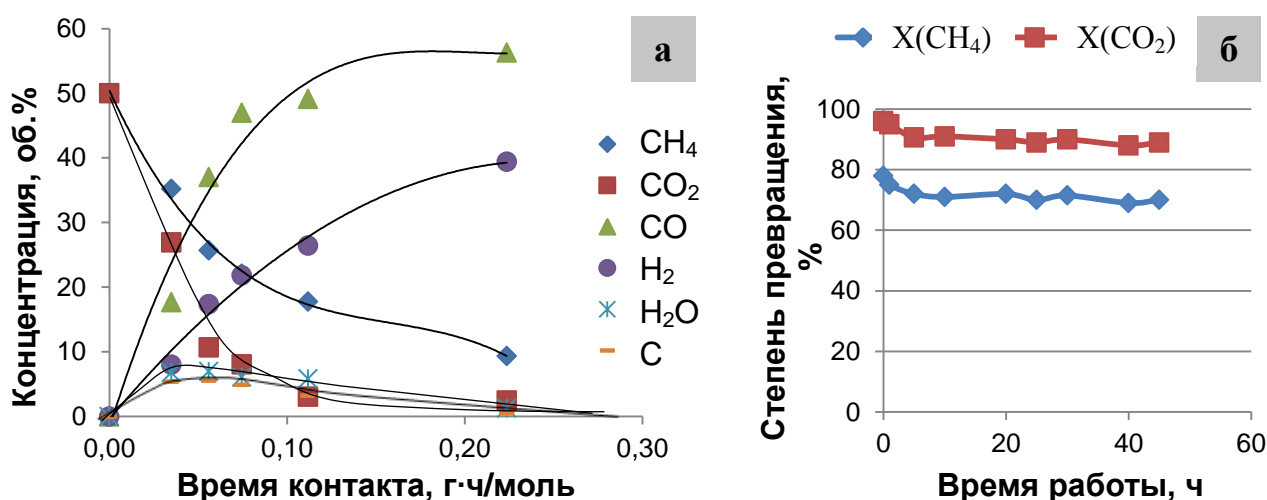


Рисунок 5 – Изменения концентрации исходных веществ и продуктов реакции от времени контакта в УКМ (а) и зависимость степени превращения от времени работы катализатора (б), $t = 850 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1/1$

О стабильности работы катализатора можно судить по зависимости степени превращения метана и углекислого газа в УКМ от продолжительности испытания (рисунок 5б). Процесс проводился при расходе исходной смеси 50 мл/мин. Как видно после первых часов испытания конверсия исходных веществ несколько падает и далее практически не изменяется (в пределах 2-3%) на протяжении 45 ч.

Каталитическая активность МК на основе двойных карбидов заметно выше, чем на основе индивидуальных для образцов, полученных как с использованием исходной мембраны, так и с нанесенным барьерным слоем. При этом при

использовании комбинаций двойных карбидов молибдена и вольфрама наблюдается синергетический эффект (рисунок б), выражающийся в неаддитивном возрастании активности смешанного катализатора по отношению к индивидуальным компонентам. Данный эффект может быть связан с образованием твердых растворов карбидов Mo и W, что подтверждено результатами рентгенофазового анализа. Несмотря на минимальное массовое содержание активного компонента в МК, наивысшую степень превращения (как по CH_4 , так и по CO_2) среди МК с мембраной без барьерного слоя показал образец КВР-4 ($\alpha\text{-Mo}_2\text{C-WC}$ (87-13 масс.%)). В случае образцов с барьерным слоем MoO_2 наивысшую активность проявил образец КВР-12 ($\alpha\text{-Mo}_2\text{C-WC}$ (83-17 масс.%)). Оптимальным составом каталитических систем на основе двойных карбидов является примерное соотношение $\text{Mo}_2\text{C/WC}$ (85/15 масс.%).

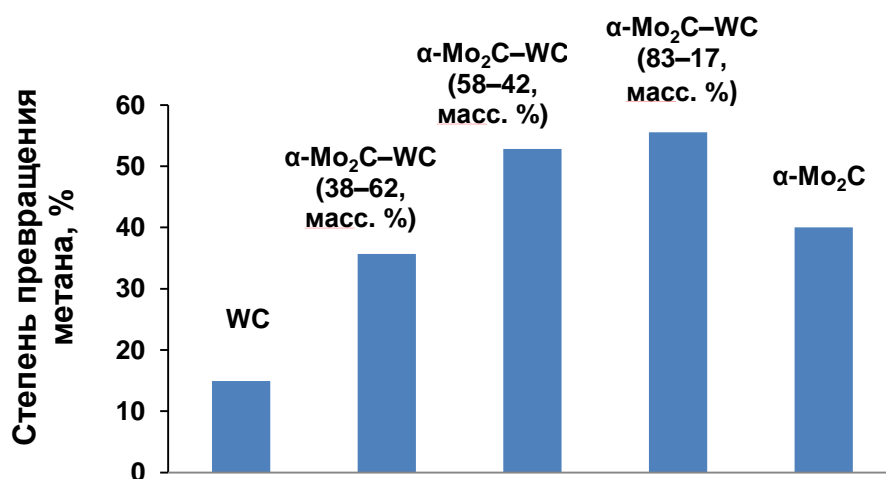


Рисунок 6 – Зависимости степени превращения метана от состава МК с мембраной с барьерным слоем в реакции УКМ при 850 °С и расходе исходной смеси 100 мл/мин

Образцы с барьерным слоем проявляют большую удельную активность (для образца КВР-12 удельная константа скорости по CH_4 – 18,16 моль/(г·ч·м²)), чем образцы с исходной микрофилтрационной мембраной (для образца КВР-4 – 16,36 моль/(г·ч·м²)), т.к. в первом случае обеспечивается образование твердых растворов карбидов. Для наиболее активного полученного в работе образца КВР-12 ($\alpha\text{-Mo}_2\text{C-WC}$ (83/17 масс.%)) характерна более высокая удельная производительность, выраженная удельной скоростью подачи исходной газовой смеси 24500 мл/(ч·г_{кат}) в расчете на массу каталитического слоя по сравнению с литературными данными.

ВЫВОДЫ

1. При количественном сопоставлении реактора с МК и традиционного каталитического реактора выявлено, что в мембранном реакторе значение удельной константы скорости на порядок выше. Данное обстоятельство обусловлено достижением внутрикинетического режима – наиболее выгодной области для гетерогенно-каталитического процесса углекислотной конверсии метана.

2. Применение метода кинетического эксперимента в УКМ и определение транспортных характеристик МК позволяет объяснить интенсификацию процесса УКМ при изменении устройства катализатора. Ускорение процесса УКМ обусловлено кнудсеновской диффузией, которая возникает в результате диспергирования потока газа пористой средой МК, приводит к увеличению доступной поверхности пор для исходных веществ и обеспечивает скорость диффузии, превосходящую скорость химической реакции.

3. Выявлено, что интенсифицировать процесс УКМ возможно при изменении состава химического состава МК. Бинарные карбидные МК оказываются более активными, чем монокарбидные в результате образования твердых растворов между карбидами. Активность МК зависит от состава двойных карбидов, при этом максимальное значение активности наблюдается при избытке карбида молибдена. Стабильность этих катализаторов подтверждена постоянством их активности после 45 ч испытаний.

4. Применение метода кинетического моделирования позволило проанализировать вклад каждого конкретного взаимодействия в процессе УКМ и его ускорение при изменении температуры УКМ и состава МК, что необходимо при проектировании пилотных и промышленных каталитических мембранных реакторов. Анализ модели показал, что СО и Н₂ образуются вследствие каталитического разложения метана с последующими реакциями Белла-Будуара, взаимодействия Н₂ с исходным СО₂, и реакцией газификации углерода, приводящими к образованию целевых продуктов.

5. Разработана методика совместного химического осаждения из газовой фазы оксидов Мо и W при атмосферном давлении, основанная на использовании барьерного слоя МоО₂, который обеспечивает образование смешанных оксидов с

заданными составом, толщиной и глубиной распределения. Изменение состава паров карбониллов в CVD-процессе, позволяет варьировать соотношение активных компонентов в МК.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. Кислов В.Р., Скудин В.В., Адаму А., Новые биметаллические $\text{Mo}_2\text{C-WC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ мембранные катализаторы в реакции углекислотной конверсии метана // Кинетика и катализ. 2017. Том 158. № 1. С. 78–85.

2. A.V. Alexandrov, N.N. Gavrilova, V.R. Kislov, V.V. Skudin, Comparison of membrane and conventional reactors under dry methane reforming conditions // Petroleum Chemistry. 2017. Vol. 57. № 9, pp. 804–812.

3. Кислов В.Р., Скудин В.В., Крыжановский А.С., Углекислотная конверсия метана на мембранных катализаторах // Тез. докл. VI Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химия и современные технологии». Днепропетровск. 2013. Т. 2. С. 55–56.

4. Александров А.В., Гаврилова Н.Н., Кислов В.Р., Назаров В.В., Скудин В.В., Получение WC – катализатора углекислотной конверсии метана золь-гель методом // Сборник тез. докл. II Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики». Черногловка. 2013. С. 44.

5. Александров А.В., Гаврилова Н.Н., Кислов В.Р., Крыжановский А.С., Скудин В.В., Углекислотная конверсия метана с использованием мембранных катализаторов на основе карбида вольфрама // Сборник тез. докл. II Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики». Черногловка. 2013. С. 239.

6. Кислов В.Р., Крыжановский А.С., Скудин В.В., Шульмин Д.А., Углекислотная конверсия метана в мембранном реакторе-контакторе // Сборник докл. VIII Международной научно-практической конференции «Теория и практика современной науки». Москва. 2012. С. 136–140.

7. Кислов В.Р., Крыжановский А.С., Скудин В.В., Сравнение мембранных каталитических реакторов с обычным реактором на примере сухой конверсии метана // IX Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии “УСChT-2013”: сб. научн. тр. Том XXVI, № 4 (144). Москва. 2013. С. 73.

8. Адаму А., Кислов В.Р., Скудин В.В., Кинетическое моделирование процесса углекислотной конверсии метана на WC-мембранном катализаторе // Сборник тез. XI Международной конференции молодых ученых по нефтехимии. Звенигород. 2014. С. 106.

9. Адаму А., Кислов В.Р., Скудин В.В., Материальный баланс углекислотной конверсии метана в мембранном реакторе-контакторе // X Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии “УСChT-2014”: сб. научн. тр. Том XXVIII, № 10 (159). Москва. 2014. С. 17.

10. Адаму А., Кислов В.Р., Скудин В.В., Карбид молибдена как катализатор процесса углекислотной конверсии метана в мембранном каталитическом реакторе // 69-ая Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ – 2015»: сб. тезисов. Том 2. Москва. 2015. С. 106.

11. Кислов В.Р., Скудин В.В., Адаму А., Грунин Д.А., Сравнение моно- и биметаллических карбидных катализаторов в реакции углекислотной конверсии метана // XI Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии “УСChT-2015”: сб. научн. тр. Том XXIX, № 7 (133). Москва. 2015. С. 100.

12. Кислов В.Р., Губин С.А., Биметаллические мембранные катализаторы на основе Mo_2C -WC в углекислотной конверсии метана // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016»: эл. сб. научн. тр., Москва. 2016. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

13. Кислов В.Р., Губин С.А., Мембранные катализаторы на основе Mo_2C -WC в углекислотной конверсии метана // Юбилейная 70-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ – 2016»: сб. тезисов. Том 2. Москва. 2016. С. 187.

14. Губин С.А., Кислов В.Р., Скудин В.В., Тарасова А.И., Влияние содержания карбида молибдена в мембранном катализаторе на примере углекислотной конверсии метана // Сборник тез. I Всероссийской молодежной школы-конференции «Успехи синтеза и комплексообразования». Москва. С. 293.

15. Губин С.А., Кислов В.Р., Скудин В.В., Углекислотная конверсия метана с использованием мембранных катализаторов на основе двойных карбидов // Тез. докл. III Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ». Нижний Новгород. 2017. С. 707–708.

Заказ № Объем п.л. Тираж 90 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева