

На правах рукописи



Мячина Мария Андреевна

**Коллоидно-химические основы получения нанесенных
катализаторов на основе Mo_2C золь-гель методом**

02.00.11 – коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре коллоидной химии Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Назаров Виктор Васильевич,
заведующий кафедрой коллоидной химии
Российского химико-технологического университета
имени Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
Дементьева Ольга Вадимовна,
ведущий научный сотрудник лаборатории
поверхностных явлений в полимерных системах
Института физической химии и электрохимии им.
А.Н. Фрумкина

кандидат химических наук, доцент
Шешко Татьяна Федоровна,
доцент кафедры физической и коллоидной химии
Российского университета дружбы народов

Ведущая организация: Казанский национальный исследовательский
технологический университет

Защита состоится «4» июня 2019 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д212.204.11. 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.muotr.ru/author/282/>.

Автореферат разослан «__» 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
Д.212.204.11.
к.х.н., доцент



Мурашова Н.М

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Поиск новых эффективных способов проведения каталитических реакций является актуальной задачей химической технологии. Одним из возможных путей является использование особого вида реакторов - мембранно-каталитических реакторов. Главным отличием этого типа реакторов от традиционных является возможность управления массообменными процессами, что, в свою очередь, позволяет интенсифицировать каталитический процесс.

В случае проведения газофазной реакции при высоких температурах, например, углекислотной конверсии метана, управление массообменом может осуществляться за счёт изменения пористой структуры мембранного катализатора – основного компонента мембранно-каталитического реактора.

Одним из методов, позволяющих контролировать пористую структуру материала в ходе его синтеза, является золь-гель метод, предполагающий использование свободнодисперсных систем с жидкой дисперсионной средой.

Карбид молибдена, прекурсором которого являются дисперсии молибденовых синей (нестехиометрических кислородсодержащих соединений молибдена), является высокоактивным катализатором углекислотной конверсии метана. В отличие от никельсодержащих катализаторов, склонных к дезактивации за счёт науглероживания, карбидные катализаторы обладают устойчивостью к коксообразованию.

Выбор в качестве активного компонента – карбида молибдена и в качестве метода синтеза – золь-гель метода позволяет прогнозировать получение мембранных катализаторов с различной пористой структурой, обладающих высокой каталитической активностью в реакции углекислотной конверсии метана.

Цель работы: разработка коллоидно-химических основ золь-гель процесса синтеза нанесенных катализаторов на основе молибденовой сини как прекурсора.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Установить условия синтеза, позволяющие получать молибденовые сини как стабильные дисперсные системы, пригодные для проведения золь-гель процесса на их основе.
- Определить основные коллоидно-химические свойства дисперсий молибденовых синей как ультрамикрорегетерогенных систем, что необходимо для целенаправленной реализации золь-гель процесса.
- Выбрать, получить и определить основные характеристики носителя катализатора, влияющие на свойства конечного продукта.
- Исследовать характер взаимодействия молибденовых синей с носителем и на основании этого определить условия реализации последних стадий золь-гель процесса (нанесение, термообработка), позволяющие получать нанесенный катализатор с заданными свойствами (тип распределения, характеристики пористой структуры).
- Определить каталитическую активность нанесенных мембранных катализаторов в реакции углекислотной конверсии метана.

Научная новизна работы:

- Впервые получен комплекс данных о коллоидно-химических свойствах дисперсий молибденовых синей, позволяющий целенаправленно получать нанесенные катализаторы с заданными свойствами;
- Впервые золь-гель методом синтезированы нанесенные мембранные катализаторы на основе Mo_2C с различным типом распределения, массой активного компонента и характеристиками пористой структуры без использования дополнительной операции – карбидирования;
- Установлено, что наибольшей каталитической активностью в реакции углекислотной конверсии метана обладает мембранный катализатор с равномерным типом распределения в условиях мембранного реактора-контактора.

Практическая значимость работы:

- Разработаны основные стадии золь-гель процесса синтеза нанесенных мембранных катализаторов на основе Mo_2C , которые в перспективе могут использоваться в промышленных мембранно-каталитических реакторах;
- Найдены условия, позволяющие синтезировать молибденовые сини, которые могут быть использованы в качестве прекурсора для синтеза карбида

молибдена в одну стадию без дополнительной стадии температурно-программируемого карбидирования.

Апробация результатов исследования осуществлена в публикациях, докладах и выступлениях на следующих конференциях: III Международная конференция стран СНГ «Золь-гель 2014» (Суздаль, 2014 г.), X Международной конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ 2014» (Москва, 2014 г.), Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Плес, 2016 г.), III Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2016 г.), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016 г.), III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород, 2017 г.), Международная конференция со школой и мастер-классами для молодых ученых "Химическая технология функциональных наноматериалов" (Москва, 2017 г.), XXIII Международная конференция по химическим реакторам «СНЕМРЕАКТОР – 23» (Гент, Бельгия, 2018 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ в научных журналах и в сборниках трудов конференций, в том числе 3 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК. Основные этапы исследования вошли составной частью в работы, поддержанные грантами: соглашение с Министерством образования и науки РФ № 14.583.21.0064 «Проведение исследований в области повышения эффективности добычи нефти за счет циклической закачки пара с дымовыми газами, термогазохимического воздействия и переработки попутных нефтяных газов» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58317X0064, 2017 – 2019 г.); проект РФФИ № 15-33-00958 «Синтез и исследование дисперсий молибденовых синей как коллоидных систем» (2018 – 2019 г.). Адсорбционные исследования образцов были проведены в Центре коллективного пользования им. Д. И. Менделеева (Москва).

Вклад автора заключался в постановке задач диссертационной работы, подборе и анализе литературных источников, проведении экспериментальной работы и обсуждении полученных результатов. Автор принимал

непосредственное участие в подготовке публикаций и презентации докладов на конференциях.

Соответствие паспорту научной специальности: Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.11 «Коллоидная химия» по следующим пунктам паспорта специальности: п. 1 «Поверхностные силы, устойчивость коллоидных систем, смачивание и адсорбция», п. 6 «Коллоидно-химические принципы создания нанокompозитов и наноструктурированных систем».

Объем и структура диссертации: Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы. Общий объем диссертации составляет 154 страницы, включая 11 таблиц и 84 рисунка. Список использованной литературы содержит 127 наименований.

Благодарности: Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Назарову Виктору Васильевичу, к.х.н., доценту Гавриловой Наталье Николаевне и к.т.н., профессору Скудину Валерию Всеволодовичу за неоценимую помощь и всестороннюю поддержку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость результатов.

Глава 1 содержит литературный обзор по теме диссертации. Рассмотрены процессы формирования молибденооксидных кластеров – дисперсной фазы молибденовых синей. Приведены способы получения устойчивых дисперсий молибденовых синей с использованием органических восстановителей и описаны основные стадии золь-гель технологии нанесенных катализаторов. Показано, что золь-гель метод позволяет варьировать свойства нанесенных катализаторов в широких диапазонах (тип распределения активного компонента, тип пористой структуры, содержание активного компонента). Применение нанесенных катализаторов с различными свойствами позволяет значительно интенсифицировать каталитический процесс в мембранно-каталитическом реакторе. Проведение высокотемпературных превращений

углеводородов в мембранных каталитических реакторах является перспективным направлением развития каталитических процессов. Приведено обоснование выбора носителя, дисперсной системы и метода получения нанесенных катализаторов.

Глава 2 посвящена описанию методик получения дисперсий молибденовых синей, композитных носителей и нанесенных катализаторов. Приведено описание методов исследования дисперсий (фотон-корреляционная спектроскопия (ФКС), электрофоретическое рассеяние света, оптическая спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, потенциометрия, реологические исследования), композитных носителей и нанесенных катализаторов (рентгенофазовый анализ, низкотемпературная адсорбция азота, сканирующая электронная микроскопия, газовая хроматография).

Глава 3 содержит экспериментальные результаты работы и их обсуждение. В этой главе приведены результаты исследований, направленных на установление условий, позволяющих синтезировать стабильные дисперсии молибденовых синей, пригодные для использования в золь-гель процессе получения нанесенных катализаторов.

Дисперсии молибденовых синей были синтезированы восстановлением молибдатов глюкозой в присутствии соляной кислоты. Синтезы проведены при различных мольных соотношениях кислота/молибден ($H : Mo$) и восстановитель/молибден ($R : Mo$). При этом в процессе синтеза проводили контроль величины pH реакционной смеси, окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), размеров, формирующихся во времени молибденосидных кластеров и кинетику изменения электронных спектров поглощения.

Из полученных данных следует, что значение ОВП, необходимое для восстановления $Mo(VI)$ до $Mo(V)$, достигается при соотношении $R : Mo = 7$ и $H : Mo = 0,5$. Величина соотношения $H : Mo$ оказывает также влияние на скорость формирования молибденосидных кластеров (частиц дисперсной фазы молибденовых синей) и их концентрацию.

В вышеуказанных условиях окислительно-восстановительные процессы завершаются в течение первых суток после смешения реагентов (см. рис. 1, положение кривых 2 в дальнейшем не меняется), в то время как процессы формирования частиц молибденовых синей являются более продолжительными. Об этом свидетельствует гистограмма, иллюстрирующая изменение гидродинамического радиуса частиц во времени в зависимости от соотношения $N : Mo$ (см. рис. 2,а). Наиболее быстро частицы образуются при соотношении $N : Mo = 0,5$, которому соответствует значение $pH = 2,2$.

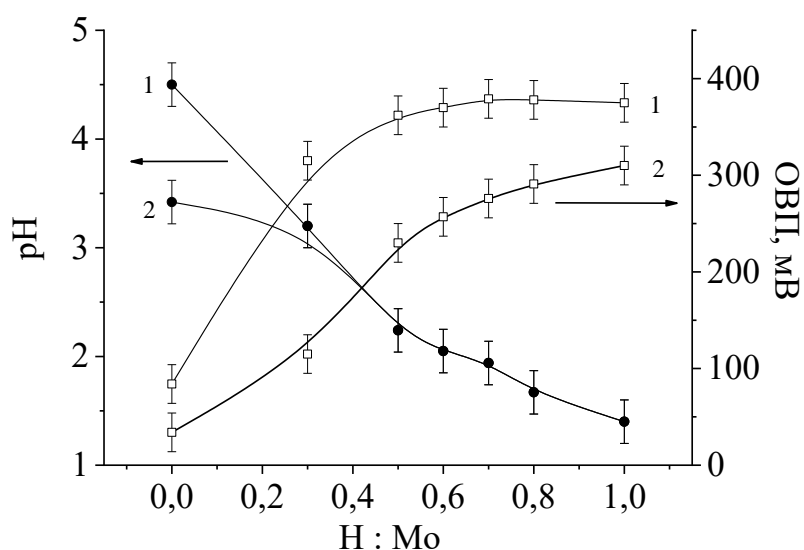


Рис. 1. Значения pH и окислительно-восстановительного потенциала образцов, измеренные сразу после смешения реагентов (1) и через 1 сутки (2). $R : Mo = 7$. $[Mo]=0,07 M$.

Как видно из зависимости оптической плотности образцов от времени их хранения (см. рис. 2,б), максимальная концентрация образующихся частиц наблюдается при соотношении $N : Mo = 0,5$. Стабилизация размеров и концентрации частиц происходит спустя 10 и 21 сутки после смешения реагентов соответственно.

Синтез в найденных условиях позволяет получать стабильные молибденовые сини с исходной концентрацией около 2%, которые в течение не менее 6 месяцев сохраняют свои характеристики (оптическая плотность, размер кластеров, реологические свойства). Гидродинамический диаметр частиц молибденовых синей, по данным ФКС, в полученных системах не превышает 4 нм (по данным электронной микроскопии размер частиц составляет 2-3 нм). В следующей части работы было проведено исследование таких важнейших коллоидно-химических свойств синтезируемых молибденовых синей как

электроповерхностные и реологические свойства, знание которых необходимо для реализации золь-гель процессов с использованием этих дисперсных систем.

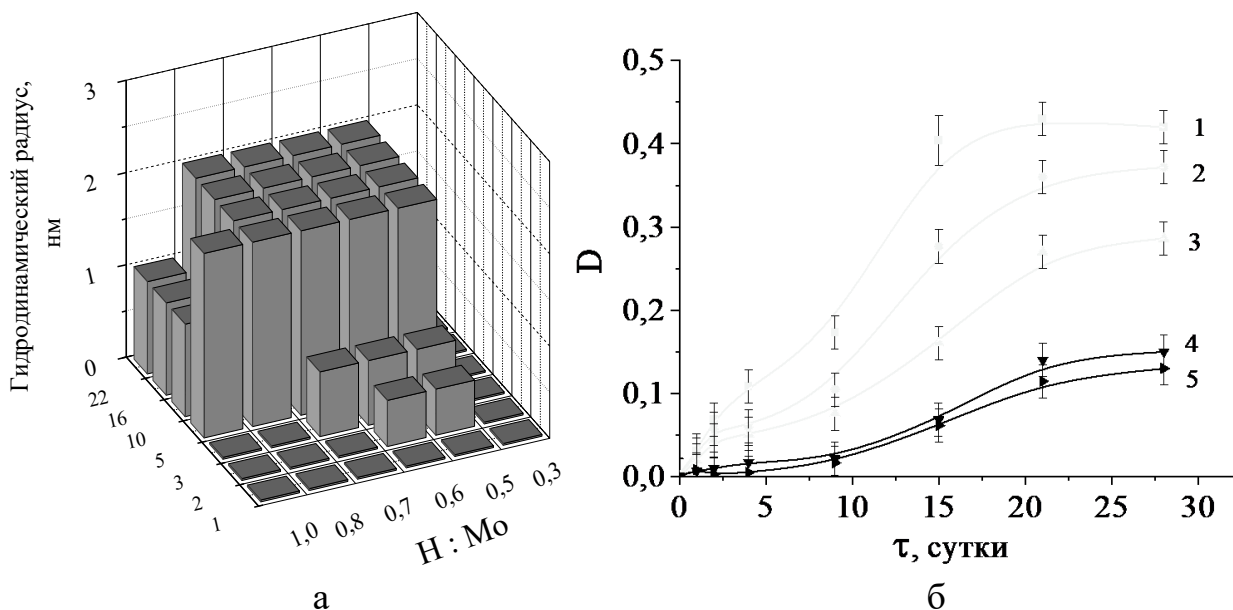


Рис. 2. Зависимость гидродинамического радиуса молибденокисдных кластеров от соотношения Н : Мо и от времени хранения образцов (а) и оптической плотности образцов от времени хранения (б).

В частности, было установлено, что изоэлектрическая точка частиц молибденовых синей наблюдается при $pH = 0,8$ (см. рис. 3). При значениях $pH < p_{Н_{ИЭТ}}$ электрокинетический потенциал имеет положительный знак и невысокое значение, не превышающее 5 мВ. При увеличении значения pH происходит перезарядка частиц, и в области pH от 0,8 до 2,0 наблюдается рост его значений по абсолютной величине. Максимальное абсолютное значение электрокинетического потенциала наблюдается при $pH \sim 2,0$ и составляет -25 мВ.

Следует отметить, что в силу особенностей синтеза исследуемых систем они содержат хлорид аммония, концентрация которого пропорциональна концентрации молибдена, то есть концентрации дисперсной фазы. Это означает, что абсолютные значения дзета-потенциала существенно зависят от концентрации сини, при которой они измеряются.

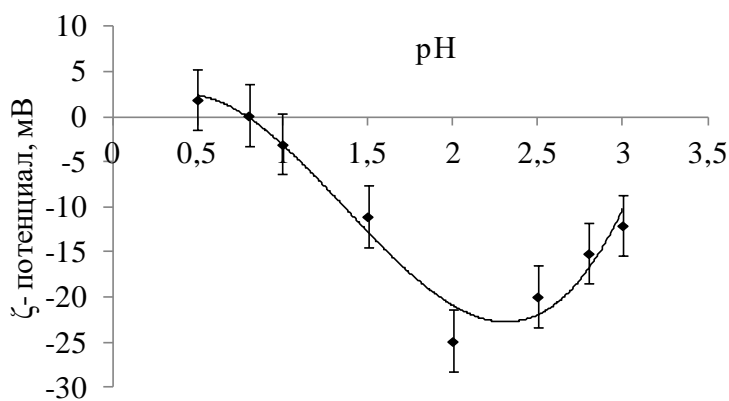


Рис. 3. Зависимость величины электрокинетического потенциала частиц молибденовых синей от значения pH дисперсионной среды. [Mo] = 0,001 % (в пересчете на MoO₃).

Из полученных данных следует, что по своим реологическим свойствам концентрированные дисперсии молибденовых синей могут быть отнесены к неньютоновским дисперсным системам с коагуляционной структурой очень малой прочности. Установлено, что полное разрушение структуры происходит при напряжениях сдвига, не превышающих 1 Па (см. рис. 4).

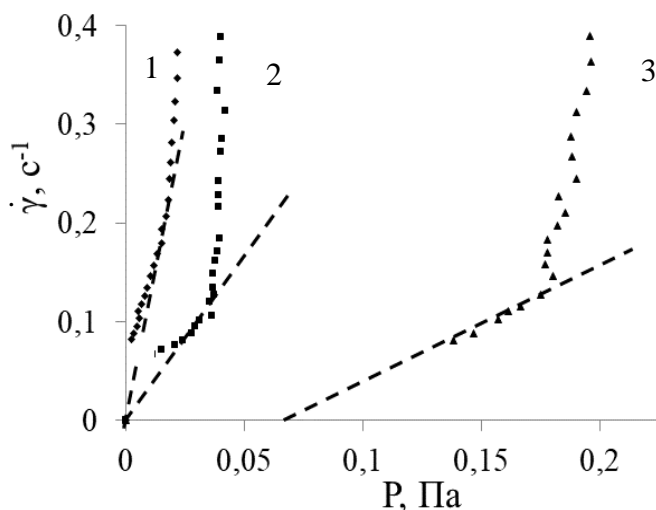


Рис. 4. Кривые течения дисперсий молибденовых синей при концентрациях дисперсионной фазы: 1 – 0,75 %; 2 – 4,4 %; 3 – 7,5.

Весь комплекс полученных данных о коллоидно-химических свойствах исследуемых систем свидетельствует о том, что особенности их поведения обусловлены тем, что частицы имеют малые размеры, они хорошо гидратированы и способны образовывать водородные связи друг с другом (молекулы воды входят в состав молибденооксидных кластеров).

Электростатический фактор начинает проявлять себя только при значительном разбавлении системы.

Глава 4 посвящена приготовлению и исследованию композитных алюмооксидных носителей катализатора. Для синтеза нанесенных

катализаторов использовался композитный носитель, состоящий из подложки, обеспечивающей механическую прочность, и дополнительного слоя с развитой пористостью и удельной поверхностью.

В качестве подложки использовалась трубчатая микрофльтрационная мембрана из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. На внешней поверхности мембраны формировался слой из суспензии бемита (γ -оксигидроксида алюминия) с последующим прокаливанием в интервале температур 900 – 1100°C, что позволило получить слои с разным фазовым составом. Пример морфологии и структуры синтезированного носителя представлен на микрофотографиях рис. 5,а,б (температура прокалики 900°C).

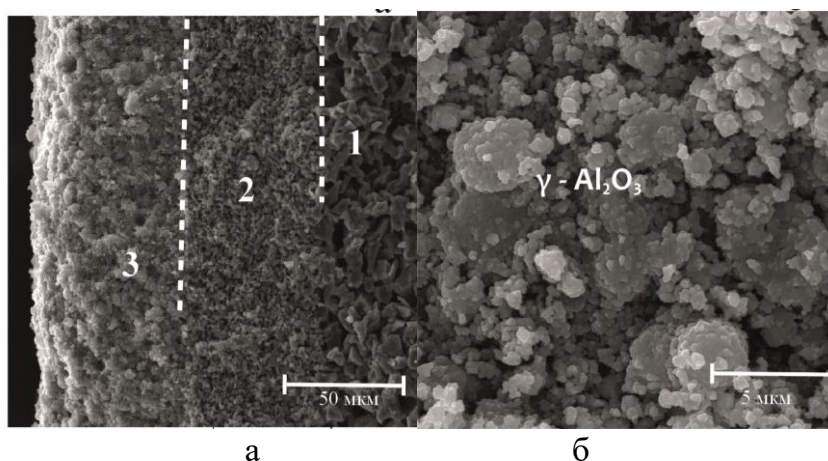


Рис. 5. СЭМ-изображение поперечного сечения (а) и поверхности (б) композитного носителя: 1 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (микрофльтрационный слой), 3 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (сформирован из бемита, температура прокалики 900°C).

В результате проведенных исследований найдены условия, позволяющие получать образцы носителей с разной толщиной нанесенного слоя оксида алюминия, разным фазовым составом и различным распределением объема мезопор по размерам (см. примеры на рис. 6).

В главе 5 представлены результаты получения нанесенных катализаторов золь-гель методом с использованием дисперсий молибденовых синей и исследования их каталитической активности в реакции углекислотной конверсии метана.

Характер взаимодействия частиц молибденовых синей с поверхностью алюмооксидного носителя оценивался на основании изотерм гиббсовской адсорбции, полученных как для исходной мембраны (состоит из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), так и для композитного носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 7).

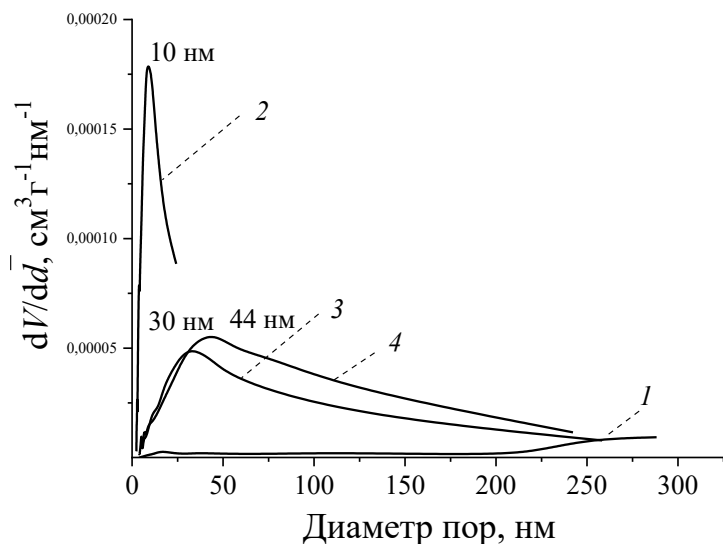


Рис. 6. Дифференциальные кривые распределения объема мезопор по размерам нескольких образцов носителя: 1 – α - Al_2O_3 (исходная м/ф мембрана), 2 – γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha$ - Al_2O_3 , 3 – δ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha$ - Al_2O_3 , 4 – α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha$ - Al_2O_3 .

Установлено, что на характер изотерм гиббсовской адсорбции и величины гиббсовской адсорбции значительное влияние оказывает значение pH дисперсионной среды молибденовых синей (в исследованном интервале концентраций). При этом минимальные значения адсорбции наблюдаются при величине $\text{pH} = 2,0$ (рис. 7).

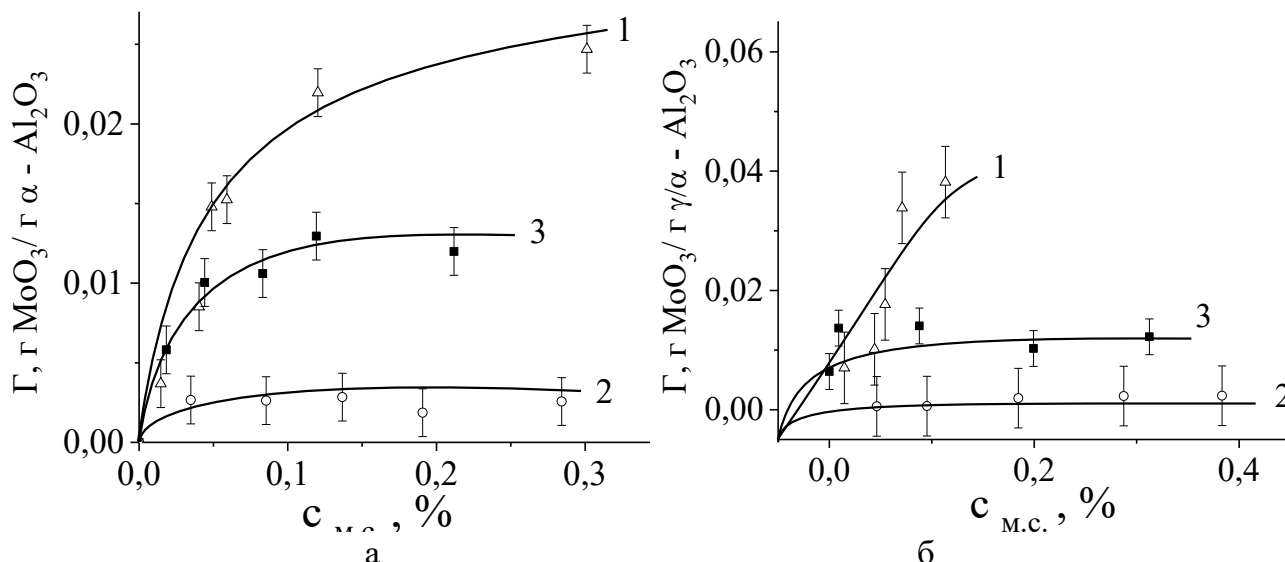


Рис. 7. Изотермы гиббсовской адсорбции ($\text{г MoO}_3 / \text{г Al}_2\text{O}_3$) молибденокисдных кластеров на α - Al_2O_3 (а) и γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha$ - Al_2O_3 (б) при значениях pH: 1 – 0,5; 2 – 2,0; 3 – 3,0.

Из данных, полученных при электрокинетических измерениях следует, что при $\text{pH} = 2,0$ поверхность подложки и частицы молибденовой сини имеют разный знак заряда поверхности. Можно предполагать, что в этих условиях протекает гетероадагуляция частиц молибденовых синей на поверхности носителя с формированием монослоя (своего рода «монокластерная» адсорбция).

Максимальные значения адсорбции наблюдаются при значении pH дисперсионной среды, равном 0,5. Значительное отличие в величинах

гиббсовской адсорбции по сравнению с предыдущим случаем свидетельствует об изменении характера взаимодействия (механизма адсорбции). Вероятно, в этих условиях взаимодействие частиц дисперсии с $pH = 0,5$ с поверхностью оксида алюминия приводит к совместному протеканию процессов гетероадагуляции с последующей гомоадагуляцией на уже модифицированной поверхности носителя (при данном значении pH частицы молибденовой сини способны образовывать агрегаты).

На основании результатов экспериментов по оценке рассматриваемого взаимодействия были выбраны условия для получения образцов нанесенных катализаторов с различным типом распределения активного компонента. Образцы были получены путем погружения носителя в дисперсию молибденовых синей (2 %) в течение 10 секунд с последующей сушкой и прокаливанием при $900^{\circ}C$ в инертной среде. Тип распределения устанавливался на основании результатов сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа поверхности и поперечного сечения образцов (см. рис. 8).

Было установлено, что при использовании дисперсии со значением $pH = 0,5$ возможно синтезировать образцы с «корочковым» типом распределения катализатора (катализатор образует самостоятельный слой, рис. 8,а,б). Использование систем со значением pH дисперсионной среды выше 0,8 приводит к формированию равномерного типа распределения (катализатор распределен в объеме слоя носителя, рис. 8,в,г).

Синтезированные образцы мембранных катализаторов с различным распределением активного компонента были испытаны в реакции углекислотной конверсии метана при температуре $850^{\circ}C$ в мембранном реакторе-контакторе в сравнении с традиционным реактором со стационарным слоем.

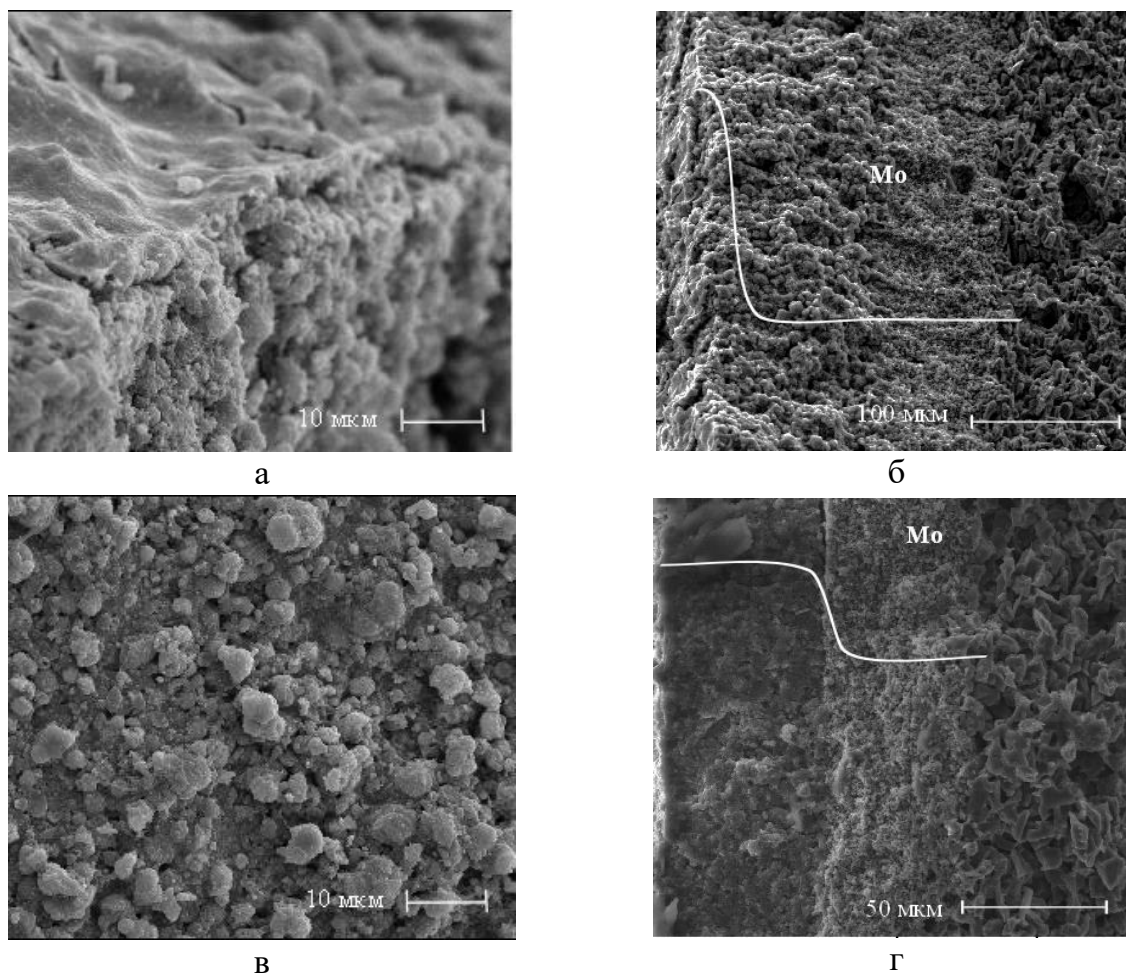


Рис. 8. СЭМ-изображения поверхности (а,в) и поперечного сечения (б,г) мембранных катализаторов, полученных при 900°C с использованием молибденовых синей с концентрацией 2% и величиной: рН = 0,5 (а,б) – «корочковый» тип распределения; рН = 2,0 (в, г) – равномерный тип распределения.

В качестве параметра, характеризующего каталитическую активность, была использована константа скорости диссоциации метана k – лимитирующей стадии углекислотной конверсии метана. На основании найденных значений констант скорости были рассчитаны удельные константы скорости, отнесенные к 1 г активного компонента k_m и к 1 м² каталитического слоя k_s . Данные величины, а также мольное соотношение H_2/CO в продуктах реакции представлены в таблице 1.

Для образца мембранного катализатора с равномерным типом распределения Mo_2C характерны более высокие значения удельных констант и мольное соотношение H_2/CO . Разница в каталитической активности может быть обусловлена наличием незакрытой поверхности носителя $\gamma-Al_2O_3/\alpha-Al_2O_3$,

обладающего нежелательной собственной каталитической активностью, в случае «корочкого» типа распределения.

Таблица 1. Параметры каталитической активности мембранных катализаторов $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с различным типом распределения активного компонента при 850°C .

| Параметр | Образец катализатора | |
|------------------------------------|---|---|
| | $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| Тип распределения | Короч. | Равн. |
| $k, 1/\text{с}$ | 0,98 | 1,65 |
| $k_m, 1/(\text{с}\cdot\text{г})$ | 24,5 | 41,3 |
| $k_s, 1/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$ | 0,44 | 0,46 |
| H_2/CO | 0,4 | 0,9 |

Следующая серия мембранных катализаторов была приготовлена с использованием композитных носителей с различной пористой структурой и различным фазовым составом нанесенного алюмооксидного слоя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Содержание активного компонента (Mo_2C), было постоянным, а его распределение во всех образцах было равномерным. Каталитические испытания мембранных катализаторов были проведены при температуре 850°C в реакции углекислотной конверсии метана. Полученные значения констант скорости диссоциации метана, а также рассчитанные величины удельных констант скорости приведены в таблице 2. Расчёт констант скорости проводился с использованием времен контакта, которые определяются временем прохождения реакционной смеси через весь объем катализатора, включая носитель. Если при расчёте времени контакта учитывать только объём каталитического слоя, то значение реального времени контакта уменьшается практически на 4 порядка, что отразится положительным образом и на величинах констант скорости.

Как видно, с переходом от носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ к $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит уменьшение значений констант скорости, а также снижение соотношения H_2/CO .

Изменение каталитической активности может быть обусловлено различной пористой структурой носителей и, соответственно, различной пористой структурой мембранных катализаторов, полученных на их основе. Высказана гипотеза о том, что высокая каталитическая активность образца $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-}$

$\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ обусловлена возникновением кнудсеновского механизма транспорта реагентов в порах каталитического слоя.

Таблица 2. Параметры каталитической активности мембранных катализаторов $\text{Mo}_2\text{C}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с различной архитектурой при 850°C .

| Параметр | Образец катализатора | | |
|-------------------------------|---|---|---|
| | $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Mo}_2\text{C}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Mo}_2\text{C}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| Тип распределения | Равн. | Равн. | Равн. |
| k , 1/с | 1,65 | 0,31 | 0,27 |
| k_m , 1/(с·г) | 41,3 | 7,8 | 6,7 |
| k_s , 1/(с·м ²) | 0,46 | 0,11 | 0,28 |
| H_2/CO | 0,9 | 0,4 | 0,3 |
| K_n (носитель) | 13 | 8 | 6 |
| K_n (мембр. катализатор) | 27 | 25 | 21 |

Кнудсеновская или свободномолекулярная диффузия отличается тем, что вероятность столкновения молекул газа со стенками пор гораздо выше, чем друг с другом, что в случае каталитического процесса приводит к высокой степени использования поверхности катализатора. Расчёт значений числа Кнудсена – критерия свободномолекулярной диффузии, показал, что только для носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ характерно преобладание кнудсеновской диффузии, для остальных носителей более вероятен переходный режим транспорта.

Таким образом, мембранный катализатор $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с равномерным типом распределения активного компонента является наиболее активным в реакции углекислотной конверсии метана среди синтезированных образцов с различной архитектурой при использовании реактора-контактора. Сопоставление каталитической активности мембранного катализатора с порошкообразным катализатором, испытанном в традиционном реакторе, показало, что проведение углекислотной конверсии в мембранно-каталитическом реакторе позволяет значительно интенсифицировать каталитический процесс.

ВЫВОДЫ

1. На основании результатов исследования основных стадий золь-гель процесса получения нанесенных катализаторов с использованием молибденовых синей установлены условия, позволяющие синтезировать образцы мембранных катализаторов с заданными основными характеристиками (масса, тип распределения, характеристики пористой структуры).
2. Установлено, что концентрация частиц/кластеров в дисперсиях молибденовых синей, синтезированных с использованием глюкозы в качестве восстановителя, достигает своего максимума через 21 сутки после смешения реагентов, хотя окислительно-восстановительный процесс завершается уже через сутки, а частицы начинают формироваться через 5 суток. При этом наибольшая концентрация кластеров достигается при соотношении $H : Mo = 0,5$, что соответствует величине $pH = 2,2$.
3. Определены условия (мольные соотношения восстановитель/Mo и кислота/молибден ($H : Mo$), время синтеза), позволяющие синтезировать стабильные дисперсии молибденовых синей, пригодные для использования в золь-гель процессе получения нанесенных катализаторов.
4. Определены основные коллоидно-химические свойства синтезированных молибденовых синей (форма и размер частиц/кластеров, величина дзета-потенциала, агрегативная устойчивость, реологические характеристики), знание которых необходимо для целенаправленного синтеза катализатора золь-гель методом.
5. Показано, что дисперсии молибденовых синей являются неньютоновскими структурированными системами, обладающими тиксотропной структурой малой прочности (в диапазоне концентраций 0,7 – 7,5 %). Разрушение структуры происходит при величинах напряжения сдвига не более 1 Па.
6. Установлено, что значение pH дисперсионной среды оказывает существенное влияние на характер взаимодействия частиц молибденовых синей с поверхностью алюмооксидного носителя. В частности, при значении $pH = 2,0$ наблюдается (предположительно) формирование монослоя из частиц/кластеров сини на поверхности носителя; в случае значения $pH = 0,5$ вероятно протекает первичная гетероадагуляция частиц на поверхности носителя с последующей гомоадагуляцией.
7. На основании данных, полученных при исследовании влияния разных факторов на количество нанесенного прекурсора и тип распределения катализатора, определены условия нанесения прекурсора на носитель, позволяющие синтезировать катализатор с заданными массой, типом распределения и характеристиками пористой структуры.
8. Показано, что наибольшую каталитическую активность в реакторе-контакторе при проведении реакции углекислотной конверсии метана проявляет образец мембранного катализатора с равномерным типом распределения.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Круглая Т.И., Назаров В.В., Скудин В.В. Структурированный носитель на основе $\gamma-Al_2O_3$ для мембранных катализаторов // Стекло и керамика. 2018. Т. № 1. С. 29 – 35.
2. Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Ардашев Д.В., Назаров В.В., Скудин В.В. Золь-гель синтез мембранных катализаторов Mo_2C/Al_2O_3 с различной архитектурой и их

каталитическая активность в реакции углекислотной конверсии метана // Кинетика и катализ. 2018. Т. №.5 С. 612 – 621.

3. Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Формирование частиц молибденовых синей при восстановлении раствора молибдата глюкозой // Журнал физической химии. 2018.Т. №.11 С. 1743 – 1747.

4. Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Получение мембранных нанесенных катализаторов с развитой удельной поверхностью на основе Mo_2C золь-гель методом // Тезисы 3 Международной конференции стран СНГ «Золь-гель 2014». Суздаль. 2014. С. 134.

5. Мячина М.А., Гаврилова Н.Н. Влияние коллоидно-химических свойств молибденовых синей на характеристики мембранных катализаторов, полученных на их основе // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 2. С. 123-126

6. Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Скудин В.В. Каталитическая активность мембранных катализаторов с различным распределением Mo_2C в углекислотной конверсии метана // Тезисы Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». Плес. 2016. С .357.

7. Кочуров Д.Э, Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Получение нанесенных катализаторов на основе Mo_2C золь-гель методом // Тезисы III Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики». Черногоровка. 2016. С.63.

8. Мячина М.А., Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Некоторые коллоидно-химические свойства молибденовых синей как дисперсных систем // Тезисы XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург. 2016.Т. 2а. С. 461.

9. Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Скудин В.В., Назаров В.В. Синтез мембранных катализаторов $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различной архитектурой и их каталитическая активность в реакции углекислотной конверсии метана // Тезисы III Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ». Нижний Новгород. 2017. С. 149.

10. Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Некоторые особенности дисперсий молибденовых синей как коллоидных систем // Тезисы Международной конференции со школой и мастер классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов». 2017. С. 186-187.

11. Ардашев Д.В., Мячина М.А., Гаврилова Н.Н. Анализ пористой структуры композиционных мембранных катализаторов с применением сравнительных методов адсорбции // Тезисы Международной конференции со школой и мастер классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов». Москва. 2017. С. 39-40.

12. Gavrilova N.N., Myachina M.A., Ardashev D.V., Nazarov V.V., Skudin V.V. Synthesis of membrane catalysts based on mesoporous support for dry reforming of methane // Abstracts of XXIII International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR - 23). Novosibirsk. 2018. P. 277.