

На правах рукописи



Крыжановский Андрей Сергеевич

**Углекислотная конверсия метана на
мембранных молибден-карбидных
катализаторах**

05.17.07 – химическая технология топлива
и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2013

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
кафедра химической технологии углеродных
материалов Российского химико-технологи-
ческого университета имени Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Сапунов Валентин Николаевич
кафедра технологии основного органического и
нефтехимического синтеза Российского
химико-технологического университета име-
ни Д. И. Менделеева

кандидат технических наук, доцент
Егорова Екатерина Владимировна
кафедра технологии нефтехимического синтеза
и искусственного жидкого топлива
имени А. Н. Башкирова Московского государст-
венного университета тонкой химической
технологии имени М. В. Ломоносова

Ведущая организация: Российский университет дружбы народов

Защита состоится «17» декабря 2013 г. в 12.00 на заседании
диссертационного совета Д 212.204.08 при РХТУ им. Д. И. Менделеева
(125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в Актовом зале имени А.П. Бородина.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «16» ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.08



Вержичинская С. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Мембранный катализ – перспективное направление интенсификации и совершенствования гетерогенно-каталитических процессов. Его развитие тормозится отсутствием адекватной методологии исследования. Известные методы, применяемые по отдельности к изучению мембранного эффекта или кинетики и механизма химической реакции, не дают полной картины превращений веществ на поверхности катализатора, организованного в виде мембраны. В настоящем исследовании разрабатывался новый, комплексный подход к мембранно-каталитическим реакторам и протекающим в них реакциям, который позволяет объяснить и предсказать поведение реагентов, а также осуществить кинетическое моделирование превращений веществ.

Мембранные катализаторы (МК) – это устройства, совмещающие свойства мембран и катализаторов. Их можно рассматривать, как один из видов гетерогенных катализаторов, предполагая, что к ним также применимы известные закономерности поведения традиционных катализаторов, приемы приготовления и методы исследования. Для использования МК необходим специальный аппарат – мембранный каталитический реактор (МКР), который может функционировать в трех основных режимах: реактор-экстрактор (МКР-э), реактор-контактор (МКР-к) и реактор-дистрибьютор (МКР-д). Чаще всего в публикациях встречается МКР-э, применение же МК в двух других режимах работы МКР практически не изучено и нет никаких сведений о кинетических исследованиях в них каких-либо каталитических реакций.

В работе изучалась углекислотная конверсия метана (УКМ), которая позволяет перерабатывать попутный или природный газ с большим содержанием CO_2 без дополнительной очистки. Мольное соотношение продуктов этой реакции $\text{H}_2:\text{CO} = 1$ является удобным для проведения реакции гидроформилирования, получения диметилового эфира и синтетических моторных топлив по Фишеру-Тропшу.

Данная работа актуальна, т.к. применение МКР-к позволяет значительно увеличить степень использования внутренней поверхности катализатора ввиду принудительного транспорта реагентов через поровую структуру катализатора. Помимо этого в МКР-д можно предотвратить побочное взаимодействие исходных веществ (CO_2) с продуктами реакции (H_2) за счёт отдельной подачи реагентов на катализатор, а карбид молибдена (Mo_2C), по сравнению с часто используемым никелем, более устойчив к закоксуыванию и воздействию каталитических ядов.

Цель работы. Цель данной работы – установление закономерностей протекания процесса УКМ в МКР-к и МКР-д на массивных (ММК) и нанесенных (НМК) мембранных катализаторах на основе Mo_2C , а также причин интенсификации каталитического процесса в отсутствие разделяющего эффекта мембраны.

Для реализации этой цели необходимо решить следующие **задачи**:

- оценить современное состояние исследований в области УКМ и выбрать методы исследования;
- провести эксперимент в каталитическом реакторе со стационарным слоем катализатора и на мембранных катализаторах в мембранном реакторе; установить зависимости состава реакционной смеси, степени превращения исходных веществ, мольного отношения H_2/CO от времени контакта и температуры;
- предложить кинетические модели и сопоставить основные кинетические параметры процесса углекислотной конверсии метана в традиционном и мембранных реакторах.

На защиту выносятся результаты экспериментов по УКМ в МКР-к, МКР-д и обычном реакторе со стационарным слоем катализатора на МК на основе Mo_2C и чистом порошке Mo_2C ; положение о применимости кинетического анализа к реакциям, осуществляемым на МК.

Научная новизна:

- предложено и обосновано рассмотрение каталитических мембран без эффекта разделения как одного из типов гетерогенных катализаторов;
- определены основные структурные характеристики ММК и НМК с активным компонентом на основе Mo_2C ;
- на основании полученных кинетических зависимостей для реакции УКМ при температурах 760°C – 930°C в МКР-к, МКР-д и в обычном реакторе со стационарным слоем катализатора предложено объяснять интенсификацию превращения исходных веществ в условиях реакции УКМ изменением механизма массообмена на МК по сравнению с обычным катализатором;
- экспериментально подтверждено, что на молибден-карбидных катализаторах в МКР-д удастся предотвратить взаимодействие продуктов реакции с исходными веществами;
- предложена математическая модель УКМ для МКР-к с ММК;

Практическая значимость. Получены кинетические зависимости УКМ на МК в МКР-к и МКР-д, а также в реакторе со стационарным слоем катализатора. Кинетическое моделирование процессов, протекающих в присутствии МК, даёт возможность создать их математические модели, которые позволяют осуществить переход к проектированию и конструированию мембранных реакторов, а также оценить целесообразность применения МК в реакциях, протекающих в различных интервалах температур. Получена кинетическая модель протекания реакции УКМ в МКР-к, которая позволяет определить реакционный объем, необходимый для достижения заданной производительности по продуктам.

Личный вклад соискателя. Соискатель участвовал в постановке цели и задач работы, планировании исследования, выполнил эксперименты по проведению углекислотной конверсии метана в реакторах различного типа, принял непосредственное участие в обработке экспериментальных данных, интерпретации результатов, написании статей и тезисов докладов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены на следующих международных и российских научных конференциях: VI Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Химия и современные технологии» (Днепропетровск, 24-26 апреля 2013 г.); II Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики» (Черноголовка, 19-24 мая 2013 г.); XII Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Мембраны-2013» (Владимир, 1-4 октября 2013 г.); XXVII Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2013» (Москва, 29 октября-1 ноября 2013 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 печатных работ, в том числе 1 статья в журнале, рекомендованном ВАК для опубликования результатов диссертационных работ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методической части, двух глав, посвященных изложению и обсуждению результатов, выводов, списка литературы из ___ наименований, а также приложений. Работа изложена на ___ страницах, содержит ___ таблиц и ___ рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы и сформулирована её цель.

Глава 1 состоит из трёх частей, в которых анализируется современное состояние технологии мембранного катализа и процессов окислительной конверсии метана. В части 1.1 приведена классификация мембран, мембранных катализаторов и мембранных реакторов. В части 1.2 описаны методы получения синтез-газа, а часть 1.3 посвящена процессу углекислотной конверсии метана.

На основе данных из литературного обзора решено использовать два типа МК – массивный и нанесенный и испытать их в МКР-к и МКР-д в сравнении с обычным реактором со стационарным слоем катализатора.

В главе 2 приводятся характеристики материалов и реактивов, используемых в работе, а также методики экспериментов и их аппаратное оформление. Также в этой главе даны сведения о методах исследования, применявшихся при выполнении данной работы.

Глава 3 состоит из двух частей.

В части 3.1 приведены характеристики испытанных катализаторов. МК для МКР-к и МКР-д имеют более простую конструкцию, чем для МКР-э, для которого катализатор помимо каталитического должен иметь ещё и селективный слой, обеспечивающий функцию выделения продуктов из реакционной среды. МК, использованные в данной работе, получены методом твердофазного синтеза Mo_2C из золь молибденовых синей¹. В качестве подложки при приготовлении ММК применяли корундовую ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) микрофльтрационную мембрану (рис.1а). Эта же мембрана, модифицированная $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, использовалась для приготовления НМК.

Активный компонент – Mo_2C – в массивном МК размещается непосредственно на внешней поверхности пористой подложки в виде самостоятельного слоя (рис.1-а). В нанесенном МК он распределен в специально созданном на внешней поверхности подложки слое катализаторного носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис.1-б).

а

б

¹ Образцы приготовлены аспирантом кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева Баженовой М.Д. под руководством доц. Гавриловой Н.Н.

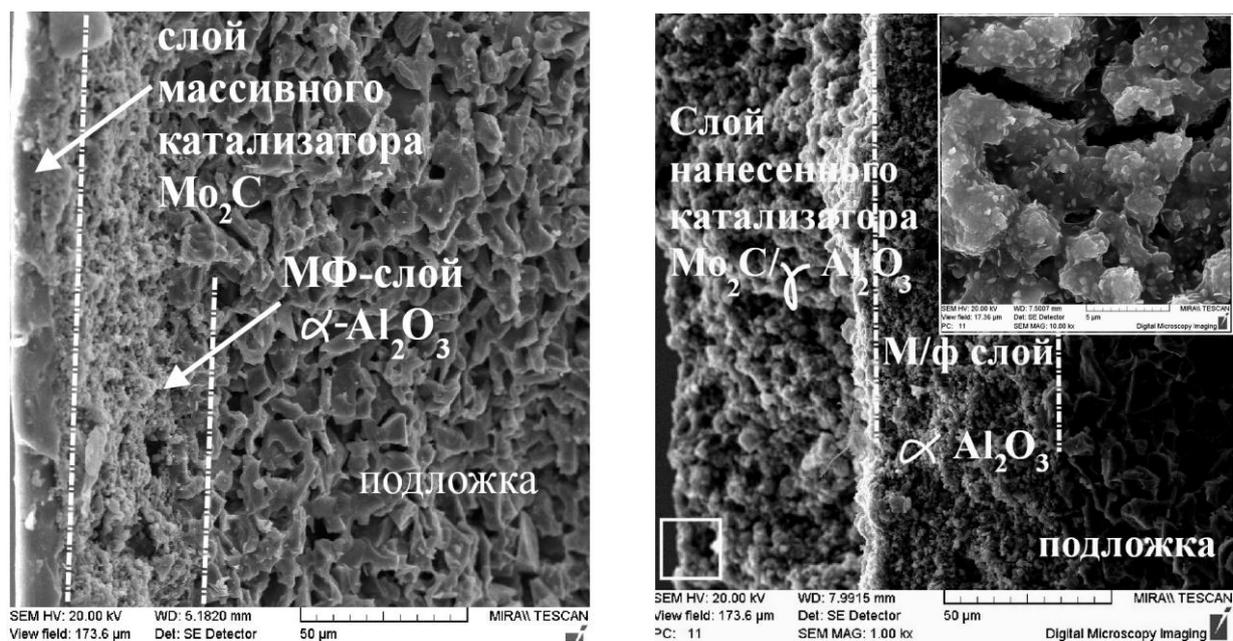


Рис. 1. Микрофотографии поперечного сечения мембранных катализаторов (а - массивный катализатор, б - нанесенный)

Как видно на микрофотографиях, каталитические слои в образцах отличаются толщиной: в массивном МК слой имеет толщину 8-10 мкм, а в нанесенном МК – 50-60 мкм. Слои в образцах отличаются морфологией. В МК слой плотный, состоящий только из активного компонента, а в НМК последний распределен по поверхности частиц носителя (см. врезку на рис. 1б).

В таблице 1 приведены поровые характеристики МК после испытания в МКР в сравнении с характеристиками исходных подложек. Данные, представленные в таблице 1, показывают, что характеристики поровой структуры МК существенно различаются. Внесение активного компонента определяет удельную поверхность и пористость, а вклад подложки в этих показателях пренебрежимо мал. Исследования индивидуальных порошков (состоящих только из активного компонента) и каталитических слоев МК методом электронной микроскопии показали, что активный компонент катализатора представляет собой углеродную матрицу, образовавшуюся в процессе термообработки молибденовых синей, в которой распределены

кристаллы Mo_2C . Именно это вещество присутствует в катализаторах до испытания их в каталитических реакторах.

Таблица 1

Поровые характеристики мембранных катализаторов после испытания в каталитическом реакторе

Характеристики	Массивный МК		Нанесенный МК	
	Исходная подложка	Собственно МК/в пересчете на массу активного компонента	Подложка со слоем носителя	Собственно МК/в пересчете на массу активного компонента
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$				
Уд. поверхность суммарная	0,44	0,53/10,5	0,52	4,99/354,7
Уд. поверхность внешняя	0,41	0,47/7,1	0,47	3,42/234,1
Уд. поверхность внутренняя	0,03	0,05/2,3	0,05	1,57/120,6
Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$				
Суммарный объем пор	0,0015	0,0013	0,0035	0,0060/0,1984
Суммарный объем мезопор	0,0009	0,0011/0,023	0,0026	0,0050/0,1904
Объем микропор	0,0002	0,0002	0,0003	0,0020/0,1349
Преобладающий размер пор, нм	2000	4,1	12	3,8

Для исследования УКМ в обычном реакторе в качестве катализаторов испытывали измельченные МК и порошок Mo_2C , полученный из молибденовых синей того же состава, что и при формировании каталитического слоя МК. Термообработка МК и порошка Mo_2C осуществлялась в одинаковых условиях. Идентичность Mo_2C в порошке и в МК была подтверждена рентгенофазовым анализом.

В части 3.2 изложены результаты экспериментов в МКР и обычном каталитическом реакторе.

Сравнение МК с традиционными катализаторами проведено на основе кинетического подхода, применяемого для гетерогенных катализаторов. Зависимости изменения концентрации исходных веществ, продуктов реакции и

степени превращения от времени контакта в МКР-к на ММК представлены на рис. 2.

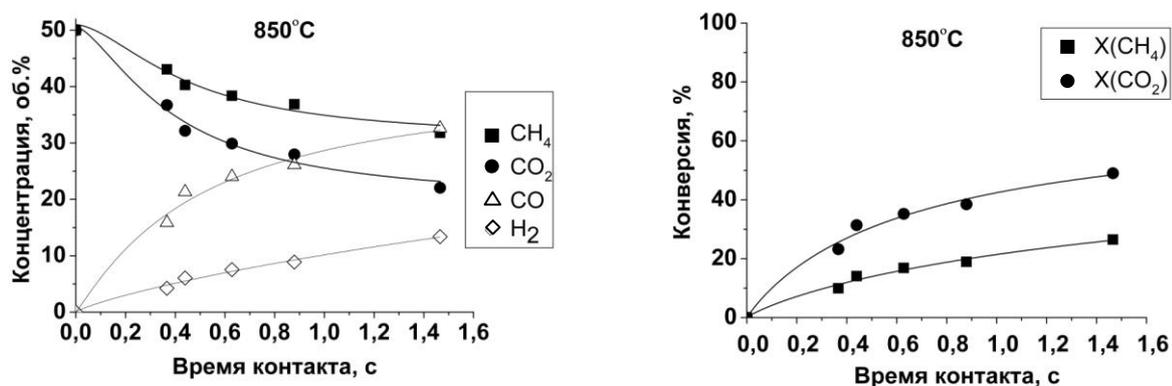


Рис. 2. Зависимость состава реакционной смеси и степени превращения от времени контакта в МКР-к на ММК

На рис.3 представлено изменение концентраций исходных веществ, продуктов реакции и степени превращения в обычном каталитическом реакторе на порошке Mo₂C.

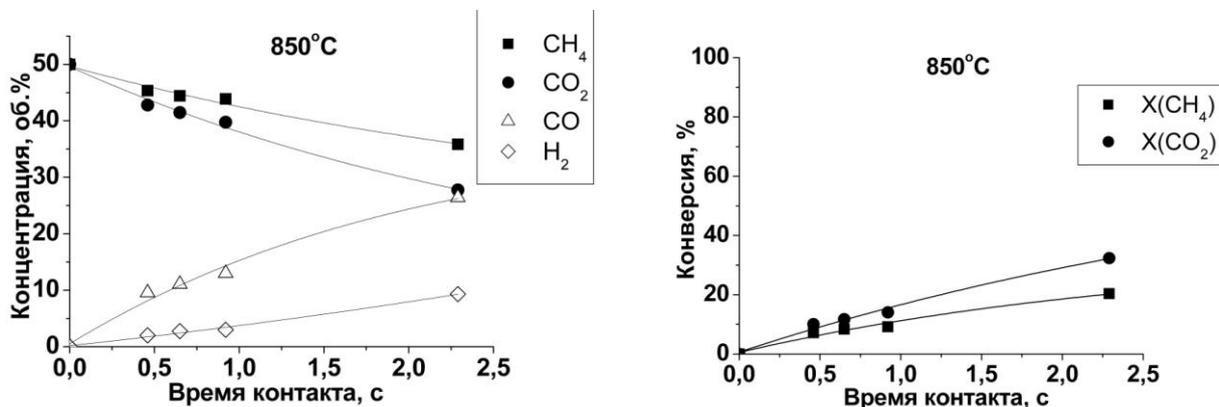


Рис. 3. Зависимость состава реакционной смеси и степени превращения от времени контакта в реакторе со стационарным слоем порошка Mo₂C

На рис. 4 представлено изменение концентраций исходных веществ, продуктов реакции и степеней превращения в обычном каталитическом реакторе на измельченном ММК.

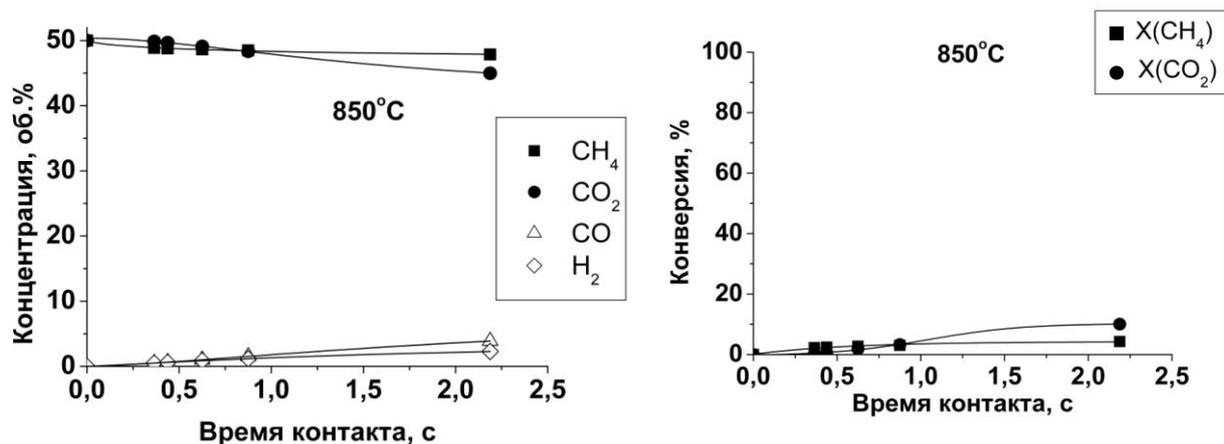


Рис. 4. Зависимость состава реакционной смеси и степени превращения от времени контакта в реакторе со стационарным слоем ММК

На графиках показано, что концентрация CO_2 снижается более существенно, чем концентрация CH_4 с увеличением времени контакта. При этом CO накапливается быстрее, чем H_2 . Представленные выше результаты свидетельствуют о том, что расходование исходных веществ и накопление продуктов не соответствует стехиометрии реакции УКМ. Это дает основания предполагать протекание побочных реакций, которое приводит к отклонению от стехиометрических соотношений исходных веществ и продуктов реакции.

Известно, что в этом процессе одновременно с основной реакцией (1) взаимодействия CH_4 с CO_2 возможно протекание как последовательных, так и параллельных побочных превращений ($\Delta H_{298\text{K}}^o$ указано для прямой реакции):

1. $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ($\Delta H_{298\text{K}}^o = + 247$ кДж/моль)
2. $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ($\Delta H_{298\text{K}}^o = - 41,1$ кДж/моль)
3. $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ($\Delta H_{298\text{K}}^o = + 74,8$ кДж/моль)
4. $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$ ($\Delta H_{298\text{K}}^o = + 172,5$ кДж/моль)

Очевидно, наблюдаемое различие в концентрациях исходных веществ и продуктов в первую очередь может быть связано со взаимодействием CO_2 и H_2 по уравнению 2.

Масса порошка Mo_2C , загружаемого в реактор со стационарным слоем, составляла 1 г, масса ММК в МКР-к – 4,8 г. Содержание активного компонента

в ММК – 0,85%. Т.о., всего в мембранный реактор было загружено 0,041 г активного компонента (Mo_2C), а в обычный реактор с порошком МК – почти в 25 раз больше. Тем не менее, изменение концентраций исходных веществ и продуктов, а также степеней превращения в МКР-к было больше, чем на порошке в обычном реакторе.

Наблюдаемое различие в активности МК и порошка активного компонента (при том, что условия их получения одинаковы) можно объяснить только различием условий массообмена в реакторах. В обычном каталитическом реакторе подвод исходных соединений к каталитической поверхности и удаление с нее продуктов происходит за счет молекулярной диффузии, а в МКР – за счет принудительного транспорта газа, происходящего благодаря разности давлений по обе стороны МК. Т.о., процесс, протекающий на поверхности измельченного катализатора, может не проникать внутрь пор в случае быстрой высокотемпературной реакции УКМ. В МКР-к в тех же самых условиях большая часть поверхности пор оказывается доступной для исходных веществ.

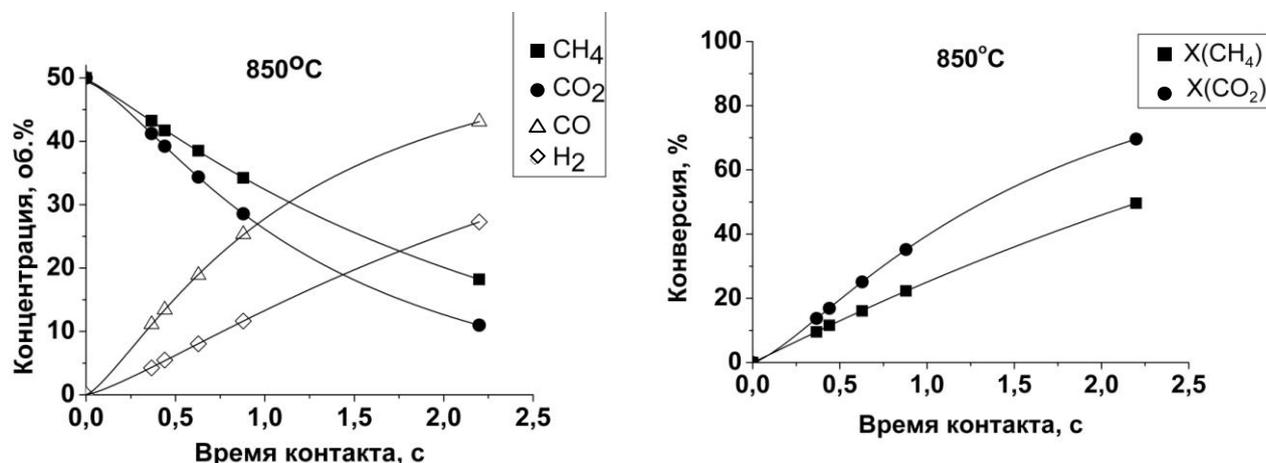


Рис. 5. Зависимость состава реакционной смеси и степени превращения от времени контакта в МКР-к на НМК

Аналогично ММК в МКР-к проявляет себя и НМК (рис.5), однако при прочих равных условиях степень превращения исходных веществ на нем выше, чем на массивном. Эти же катализаторы испытывали в МКР-д (рис. 6 и 7).

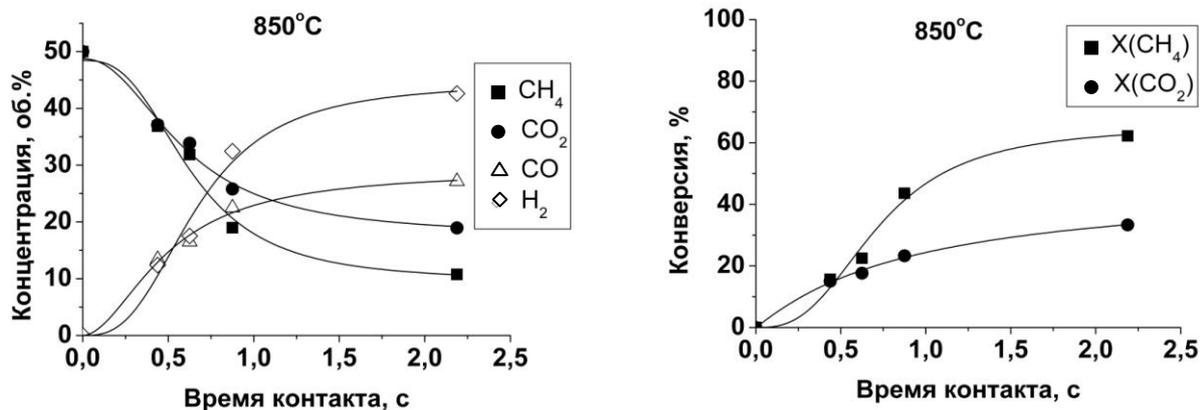


Рис. 6. Зависимость состава реакционной смеси и степени превращения от времени контакта в МКР-д на ММК

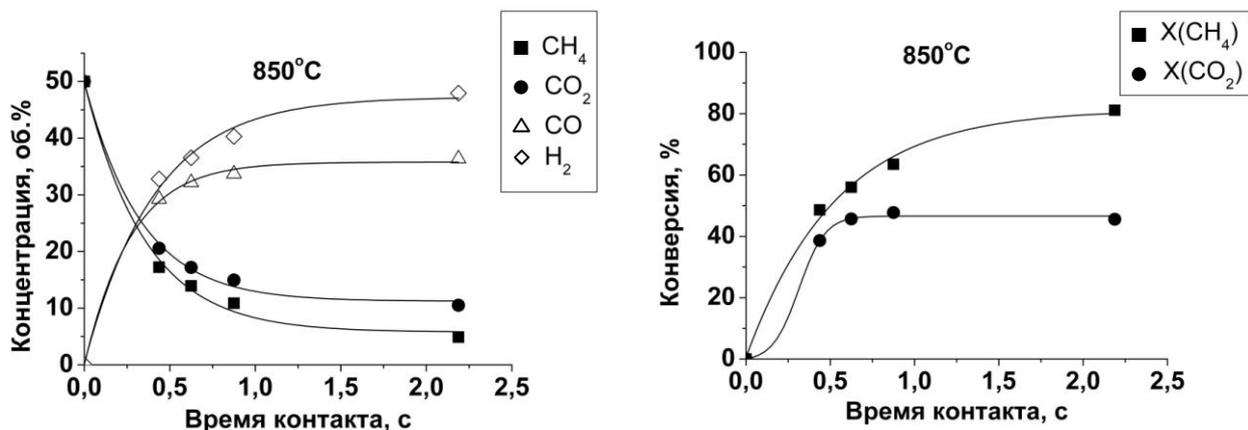


Рис. 7. Зависимость состава реакционной смеси и степени превращения от времени контакта в МКР-д на НМК

Анализ представленных зависимостей показывает, что в МКР-д степень превращения CH₄ увеличилась и превысила степень превращения CO₂. Степень превращения CO₂, наоборот, уменьшилась по сравнению с МКР-к. Этот эффект наблюдается для обоих катализаторов. Можно предположить, что наблюдаемые изменения связаны с режимом работы МКР. В частности, при отдельной подаче исходных веществ скорость протекания реакции (2) снижается, потому что концентрация CO₂ уменьшается в зоне протекания (1). Кроме того, в МКР-д возрастание степени превращения CH₄ может быть связано с реакцией его диссоциации (3).

На рис. 8 представлено мольное соотношение для ММК и НМК в МКР-к и МКР-д. Анализ этих данных показывает, что независимо от типа МК в МКР-к это соотношение намного ниже стехиометрического, а в МКР-д выше. Таким образом, в МКР-д действительно могут создаваться условия, невыгодные для протекания побочной реакции взаимодействия CO_2 и H_2 .

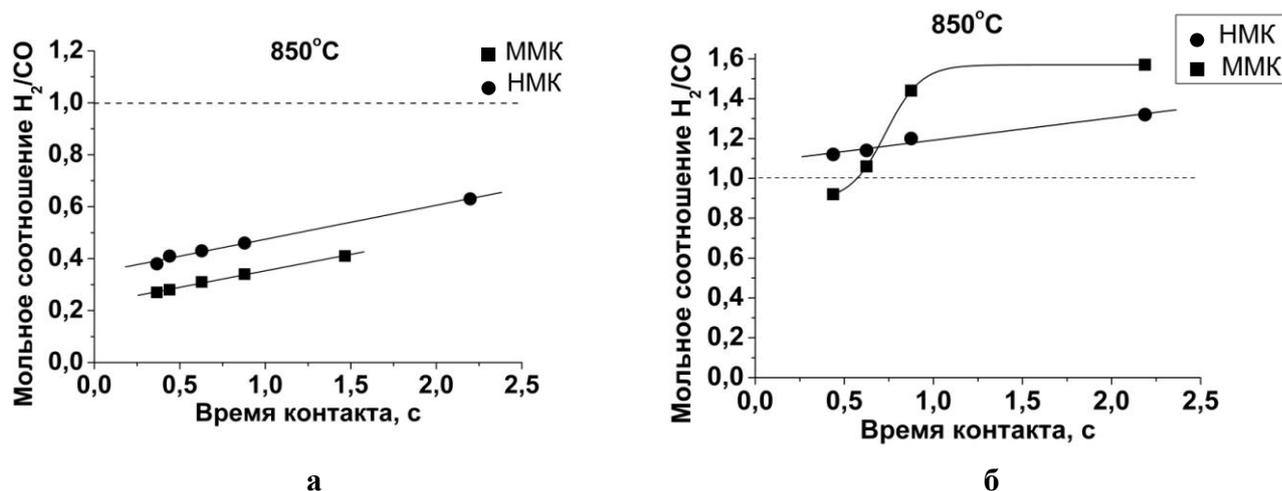


Рис. 8. Мольное соотношение H_2/CO в МКР-к (а) и МКР-д (б)

В главе 4 приведены результаты кинетического моделирования УКМ на мембранных и традиционных катализаторах. При составлении модели сделаны допущения о том, что скорость каждой из реакций проявляет первый порядок по реагентам, а обратимостью процессов при данных температурах и степенях превращения можно пренебречь. Система дифференциальных уравнений, которые описывают процесс, идущий с изменением объема при постоянном давлении, имела следующий вид:

$$r_{\text{CH}_4} = -k_1[\text{CO}_2][\text{CH}_4] - k_2[\text{CH}_4] \quad (5),$$

$$r_{\text{CO}_2} = -k_1[\text{CO}_2][\text{CH}_4] - k_3[\text{CO}_2][\text{H}_2] \quad (6),$$

$$r_{\text{CO}} = 2k_1[\text{CO}_2][\text{CH}_4] + k_3[\text{CO}_2][\text{H}_2] \quad (7),$$

$$r_{\text{H}_2} = 2k_1[\text{CO}_2][\text{CH}_4] + 2k_2[\text{CH}_4] - k_3[\text{CO}_2][\text{H}_2] \quad (8).$$

Параметры системы дифференциальных уравнений подбирали путем минимизации остаточной суммы квадратов рассчитанных по модели и экспериментальных значений концентраций. Следует заметить, что скорости превращения CH_4 и CO_2 в обычном реакторе настолько малы, что надежно

измеряемые концентрации продуктов за приемлемое время контакта достижимы только при температурах, превышающих 900°C. По этой причине параметры кинетической модели реакции, протекающей в обычном реакторе, определяли в интервале температур 900-930°C и затем экстраполировали к температуре 850°C, при которой осуществляли процесс в МКР-к.

На рис. 9 представлены зависимости изменения концентраций исходных веществ и продуктов УКМ от времени контакта при температуре 850°C. Анализ реакционной смеси показал, что кроме основной реакции протекают также термическая деструкция CH₄ и взаимодействие CO₂ с H₂. Тогда схема процесса имеет вид:

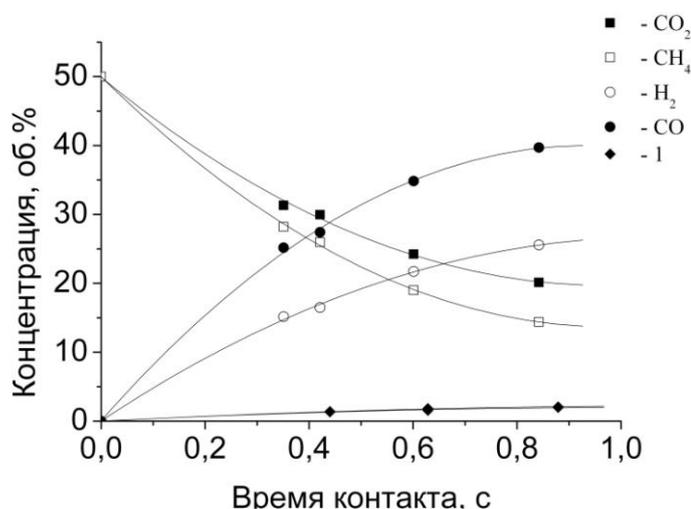


Рис. 9. УКМ в МКР-к. $t_{p-ции} = 850^\circ\text{C}$. Точки – эксперимент, кривые – расчетные зависимости. Линия 1 – продукты конверсии в обычном реакторе (экстраполяция)

Предложенная кинетическая модель при найденных параметрах удовлетворительно описывает конверсию метана в реакторах обоих типов – МКР-к и обычном (рис. 9). Параметры кинетической модели в различных реакторах, представлены в таблице 2.

Параметры системы дифференциальных уравнений

Тип реактора	Параметры уравнения		
	k_1	k_2	k_3
Контактор	$0,58 \cdot 10^{-2}$	0,138	0,0744
Обычный реактор	$0,42 \cdot 10^{-3}$	$0,99 \cdot 10^{-2}$	$0,58 \cdot 10^{-2}$
Отношение констант в реакторах	12,1	13,9	12,8
Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г		
	Суммарная	Внешняя	Внутренняя
Mo ₂ C	29,1	1,7	27,4

Как видно из представленных данных, отношение внутренней удельной поверхности к внешней составляет примерно 17 единиц, тогда как среднее отношение констант модели в контакторе и обычном реакторе около 13. В связи с этим представляется обоснованным предположение, что возрастание наблюдаемой скорости конверсии метана в МКР-к объясняется увеличением доли доступной для реагентов поверхности катализатора в этом аппарате по сравнению с обычным реактором со стационарным слоем катализатора. Некоторое несоответствие отношений параметров модели и поверхностей катализатора может объясняться ошибкой экстраполяции или наличием тупиковых пор в МК, менее доступных при температурах реакции даже в МКР-к по сравнению со сквозными порами.

ВЫВОДЫ

1. На основе представления о природе мембранного катализатора как формы гетерогенного катализатора установлено, что интенсификация гетерогенно-каталитического процесса возможна в отсутствие эффекта мембранного разделения реакционной массы на мембране.

2. Выявлено, что эффект мембранного катализатора обусловлен увеличением степени использования поверхности пор катализатора.

3. Вид кинетической модели реакции показал, что скорость и селективность углекислотной конверсии метана описывается общей системой дифференциальных уравнений для всех исследованных типов катализаторов, как в мембранном реакторе-контакторе, так и в традиционном каталитическом реакторе со стационарным слоем катализатора, а изменение параметров модели отвечает изменению степени доступности внутренней поверхности пор.

4. Определено, что кинетические характеристики углекислотной конверсии метана и различие геометрических характеристик поровой структуры мембранного катализатора не препятствуют проявлению мембранного эффекта независимо от способа его приготовления.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. Бухаркина Т.В., Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Крыжановский А.С., Скудин В.В. Кинетическое моделирование углекислотной конверсии метана в мембранном каталитическом реакторе-контакторе и в реакторе со стационарным слоем катализатора // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 11. С. 4-11.

2. Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Крыжановский А. С., Скудин В.В., Шульмин Д.А. Углекислотная конверсия метана в мембранных реакторах – контакторе и дистрибьюторе // Мембраны и мембранные технологии. 2013. Т. 3. № 2. С. 1-9.

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

4. Гаврилова Н.Н., Каткевич М.Д., Кислов В.Р., Крыжановский А.С., Скудин В.В. Углекислотная конверсия метана на мембранных катализаторах на основе карбидов молибдена // Успехи химической физики. Сборник тез. докл. II Всероссийской молодежной конференции. Черноголовка. 2013. С. 241.

5. Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Скудин В.В., Крыжановский А.С. Кинетическое моделирование углекислотной конверсии метана в присутствии мембранного катализатора на основе соединений молибдена // Мембраны-2013. Тез. докл. XII Всероссийской научной конференции (с международным участием). Владимир. 2013. С. 130-131.

6. Кислов В.Р., Крыжановский А.С., Скудин В.В. Сравнение мембранных каталитических реакторов с обычным реактором на примере сухой конверсии метана // Успехи в химии и химической технологии. Т. XXVII. № 4. Москва. 2013. С. 73-77.