

На правах рукописи

Шульмин Денис Александрович

**Углекислотная конверсия углеводородов
с использованием мембранных
катализаторов**

05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2011 год

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

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Скудин Валерий Всеволодович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Серов Юрий Михайлович
Российский университет дружбы народов (РУДН)

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Федотов Алексей Станиславович
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН)

Ведущая организация: Московский государственный университет тонких
химических технологий им. М.В. Ломоносова (МИТХТ)

Защита состоится "29" ноября 2011г. 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.

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

Автореферат диссертации разослан "27" ноября 2011г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.08

Разина Г.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Производство синтез-газа является одним из основных шагов на пути превращения природного газа в другие углеводороды. Существует три основных способа получения синтез-газа: паровая конверсия метана, парциальное окисление метана и углекислотная конверсия метана (УКМ). И если первые два способа реализованы в промышленности, то УКМ пока находится на стадии лабораторных исследований, хотя и считается достаточно перспективной. В последнее время также возник интерес к углекислотной конверсии других лёгких углеводородов (например, этана и пропана), осуществление которой совместно с УКМ позволяет проводить превращение природных и попутных газов в синтез-газ без предварительного выделения из них углеводородов C_2 - C_4 .

Большинство работ, касающихся углекислотной конверсии метана и других лёгких углеводородов, имеют целью либо разработку новых катализаторов (например, интерметаллических и карбидных) или улучшение качества уже существующих катализаторов на основе никеля, либо разработку новых способов осуществления конверсии с использованием реакторов различных конструкций, например, реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора или мембранных реакторов.

Карбиды молибдена и вольфрама, в отличие от никелевых катализаторов и катализаторов на основе благородных металлов, более устойчивы к спеканию, закоксуванию и воздействию каталитических ядов. Это делает их перспективными для использования в процессах углекислотной конверсии лёгких углеводородов. Использование же мембранных реакторов может позволить достичь больших выходов продуктов конверсии, по сравнению с традиционными реакторами, как за счёт отведения из зоны реакции водорода, так и за счёт подавления побочных реакций, сопровождающих процессы конверсии. Оба эти направления исследований являются актуальными в настоящее время и совместно реализуются в данной работе.

Цель работы. Целью диссертационной работы является осуществление процессов углекислотной конверсии метана и пропана в мембранных реакторах различного типа ("экстрактор", "дистрибьютор" и "контактор") с использованием мембранных катализаторов на основе карбидов молибдена и вольфрама, а также выбор на основании полученных данных наиболее подходящих конструкций мембранных реакторов.

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

- определить и выбрать условия получения композиционных мембран на основе оксидов молибдена и вольфрама (прекурсоров катализаторов) методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод);
- определить и выбрать условия получения карбидов молибдена и вольфрама (в порошкообразном виде и в виде слоёв, нанесённых на пористые подложки) методом температурно-программированного карбидирования оксидных прекурсоров (ТПК-метод);
- установить поровые и структурные характеристики мембранных катализаторов на стадии осаждения оксида и на стадии ТПК;
- получить мембранные катализаторы на основе карбидов молибдена и вольфрама с равномерным распределением карбида по глубине пор подложки и с плотным слоем карбида на внешней поверхности подложки;
- экспериментально определить условия проведения процессов углекислотной конверсии метана (УКМ) и пропана (УКП) с использованием карбидных катализаторов, выбрать наиболее активные и стабильные формы катализаторов (на примере порошкообразных карбидов);
- определить условия проведения процессов УКМ и УКП в мембранных реакторах различного типа с использованием мембранных катализаторов на основе карбидов молибдена и вольфрама, выбрать наиболее подходящие конструкции мембранных реакторов.

Научная новизна:

- разработана конструкция и составлен материальный баланс CVD-установки проточно-циркуляционного типа на основе CVD-реактора с "холодными" стенками (на примере осаждения оксидов молибдена в инертной атмосфере из гексакарбонила молибдена в интервале температур 180-350°C);
- найдены и обоснованы условия получения (температура и природа газа-носителя) композиционных мембран на основе оксидов молибдена и вольфрама CVD-методом, установлены закономерности влияния условий получения на распределение частиц оксидов по толщине пористых подложек, их фазовый состав и морфологию, поровые характеристики мембран;

- найдены условия получения карбидов молибдена и вольфрама различного фазового состава и с различными поровыми характеристиками ТПК-методом с использованием карбидирующей смеси пропан-водород;
- выявлена и доказана возможность использования карбидов молибдена в качестве катализаторов углекислотной конверсии пропана, наиболее активным и стабильным является β -Mo₂C;
- путем последовательного осуществления CVD-процесса и ТПК получены мембранные катализаторы на основе карбидов молибдена и вольфрама для реакций УКМ и УКП;
- обоснованы теоретические предпосылки использования мембранных катализаторов процессов УКМ и УКП в мембранных реакторах различного типа ("экстрактор", "контактор" и "дистрибьютор"); показано, что использование мембранного реактора типа "дистрибьютор" в процессе УКМ позволяет подавить побочную реакцию взаимодействия водорода и углекислого газа, в результате чего отношение продуктов конверсии H₂/CO приближается к единице.

Практическая значимость. С использованием традиционного подхода к созданию катализаторов (получение прекурсора катализатора CVD-методом с дальнейшим его превращением в каталитически активный материал методом ТПК) разработаны основы технологии получения карбидных мембранных катализаторов. Получены мембранные катализаторы на основе оксидов и карбидов молибдена и вольфрама различной структуры, которые расширяют возможности применения мембранных реакторов для осуществления широкого ряда процессов при катализе соответствующими оксидами и карбидами. Продемонстрированы возможность и преимущества использования полученных катализаторов для осуществления процессов УКМ и УКП в мембранных реакторах различного типа.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих международных и российских научных конференциях: XI Всероссийская научная конференция "МЕМБРАНЫ-2010" (Москва, 4-8 октября 2010г.); 11-ая Международная научно-практическая конференция "Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности"(Санкт-Петербург, 27-29 апреля 2011г.); 10th International Conference on

Catalysis in Membrane Reactors "ICCMR 10" (Saint-Petersburg, Russia, 20-24 June 2011);
Российский конгресс по катализу "РОСКАТАЛИЗ" (Москва, 3-7 октября 2011г.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ, в том числе 1 статья в журнале, рекомендованном ВАК для опубликования результатов диссертаций.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методической части, трёх глав, посвящённых обсуждению результатов экспериментов, выводов, списка литературы (123 наименования) и приложений. Работа изложена на 182 страницах машинописного текста и содержит 26 таблиц, 106 рисунков.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г." (Г.К. № П1001) и проекта РФФИ (№ 10-03-01002-а).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы и сформулирована её цель.

Обзор литературы (глава 1) состоит из четырёх частей, в которых анализируются и систематизируются результаты работ, посвященных процессам и методам, используемым в данной диссертации. В части 1.1 обсуждаются мембранные катализаторы, их классификация и основные области применения. Часть 1.2 посвящена химическому осаждению из газовой фазы оксидов переходных металлов VI группы, а часть 1.3 получению карбидов металлов данной группы методом ТПК. Основные сведения о процессах углекислотной конверсии метана и пропана приведены в части 1.4.

На основе обзора литературы принято решение получить и использовать в работе два различных типа мембранных катализаторов – катализаторы с равномерным распределением активного компонента по порам подложки и катализаторы с плотным слоем из активного компонента, сформированным на поверхности подложки.

В главе 2 (методики экспериментов) даётся характеристика материалам и реактивам, используемым в данной работе, приводятся методики экспериментов и их аппаратное оформление. Также приводятся основные сведения о физических и физико-химических методах исследования, которые применяются в работе (хроматографический анализ, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ, адсорбционные измерения).

Глава 3 посвящена изложению и обсуждению результатов экспериментов по получению композиционных мембран на основе оксидов молибдена и вольфрама (прекурсоров катализаторов) CVD-методом. Это первая стадия получения мембранных катализаторов.

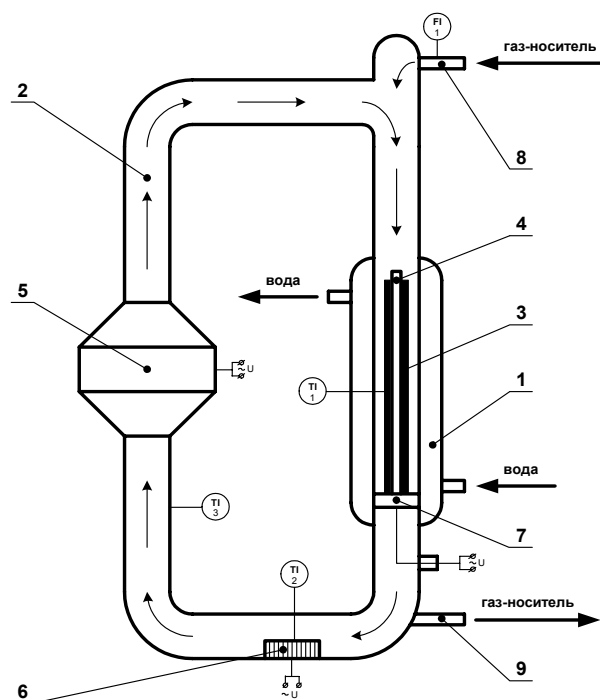


Рис. 1. Схема CVD-установки проточно-циркуляционного типа: 1 – CVD-реактор с "холодными" стенками и водяной рубашкой, 2 – обогреваемый циркуляционный контур, 3 – подложка (микрофилтрационная мембрана), 4 – нагреватель подложки, 5 – вентилятор, 6 – сублиматор, 7 – держатель мембраны, 8, 9 – штуцера для ввода (вывода) газа-носителя; стрелками показано направление циркуляции газового потока в установке

Химическое осаждение из газовой фазы осуществлялось в CVD-установке проточно-циркуляционного типа, схема которой приведена на рис. 1 (главным элементом установки является CVD-реактор с "холодными" стенками). В качестве исходных соединений металлов использовались гексакарбонилы молибдена (ГКМ) и вольфрама (ГКВ). Осаждение проводилось в среде различных газов-носителей и при различных температурах. В качестве инертного газа-носителя использовали азот, а в качестве окислительного – воздух.

Показано, что природа газа-носителя и температура осаждения влияют на фазовый состав

образующихся оксидов, их распределение по толщине пористых подложек, а также на структуру композиционных мембран и их удельную поверхность.

Фазовый состав мембран определяли методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы поверхности образцов мембран, полученных при осаждении оксидов молибдена в инертной атмосфере, приведены на рис. 2. Для всех случаев осаждения видна тенденция к образованию аморфных осадков при низких температурах осаждения и кристаллических осадков при высоких температурах. Также можно отметить, что в среде инертного газа-носителя образуются оксиды,

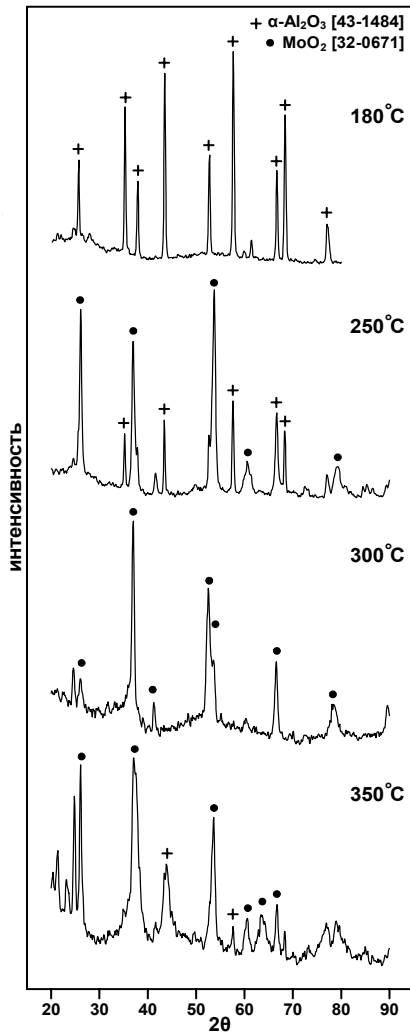


Рис. 2. Дифрактограммы поверхности композиционных мембран, полученных в процессе осаждения оксидов молибдена в инертной атмосфере при различных температурах

на рис. 3 и 4. При температуре осаждения 180°C частицы проникают в поры подложки на глубину до 100 мкм. При увеличении температуры глубина проникновения уменьшается, и при 300 и 350°C основная часть оксидов осаждается в приповерхностном слое подложки и на её поверхности, образуя плотный слой толщиной около 10 мкм. Подобные закономерности справедливы и для других случаев осаждения, однако образование плотных слоёв оксидов наблюдается не всегда.

Поровые характеристики композиционных мембран – удельную поверхность и объём мезопор определяли методом низкотемпературной адсорбции азота.

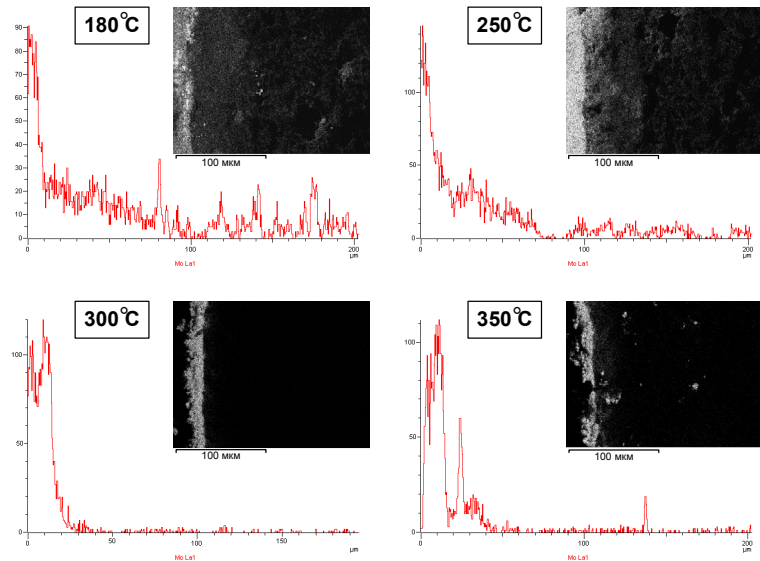


Рис. 3. Глубина проникновения оксидов молибдена, осаждённых в инертной атмосфере при различных температурах, в поры подложки (результаты энергодисперсионного анализа и электронной микроскопии в режиме фазового контраста, содержание оксидов – 5-6 масс.%)

имеющие в своём составе меньше кислорода, чем оксиды, полученные в окислительной среде.

Распределение частиц оксидов молибдена и вольфрама по внутренней и внешней поверхностям подложки определяли методами энергодисперсионного анализа и электронной микроскопии. Результаты исследований для случая осаждения оксидов молибдена в инертной атмосфере приведены

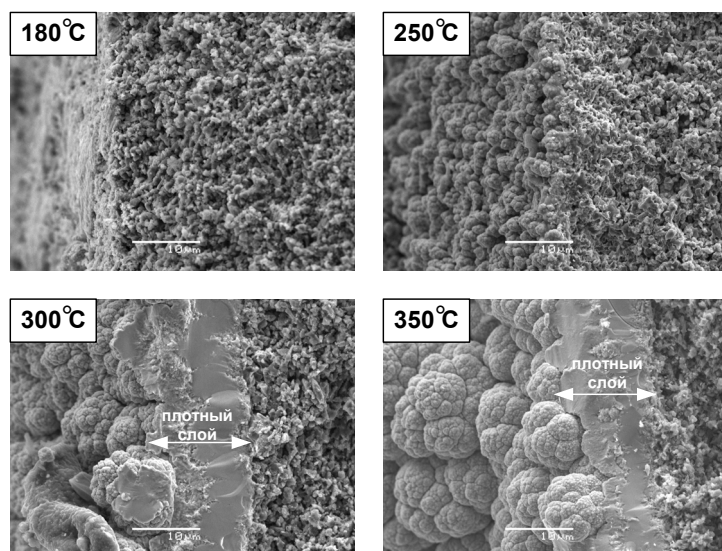


Рис. 4. Электронные фотографии поперечного сечения композиционных мембран на основе оксидов молибдена, полученных при различных температурах в инертной атмосфере (содержание оксидов на подложках – 5-6 масс.%)

Результаты всех вышеперечисленных исследований для случаев осаждения оксидов молибдена и вольфрама в различных условиях представлены в табл. 1. Изменяя условия осаждения, можно получать композиционные мембраны со слоями оксидов различного фазового состава (аморфных Mo_xO_y и W_xO_y , кристаллических MoO_2 , MoO_3 , $\text{WO}_{2,72}$, WO_3), с различным

распределением оксидов по глубине подложек (можно равномерно распределять оксиды по порам подложки и создавать плотные слои оксидов на поверхности, что является очень важным в случае получения мембранных катализаторов).

В главе 4 представлены результаты и обсуждение экспериментов по превращению композиционных мембран на основе оксидов молибдена и вольфрама (полученных CVD-методом) в мембранные катализаторы на основе соответствующих карбидов методом ТПК. Это вторая стадия получения мембранных катализаторов (стадия получения активной формы катализатора). ТПК проводилось в трубчатом кварцевом реакторе с использованием в качестве карбидирующих смеси CH_4/H_2 (60/40 об.%) и $\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$ (30/70 об.%). Температура в реакторе повышалась согласно следующему температурному режиму: до 400°C со скоростью $1200^\circ\text{C}/\text{ч}$, от 400°C до конечной температуры карбидирования (T) со скоростью $180^\circ\text{C}/\text{ч}$, при конечной температуре осуществлялась выдержка в течение 1-2 ч. Расход газовых смесей составлял 100 нмл/мин на 1 г оксидного прекурсора.

Механизм процесса ТПК и основные его стадии (для карбидирования с использованием различных карбидирующих агентов) определяли, проводя температурно-программированное карбидирование порошкообразных триоксидов молибдена и

Таблица 1

Основные характеристики композиционных мембран на основе оксидов молибдена и вольфрама, полученных при различных условиях (содержание оксидов на подложках – 5-6 масс. %; характеристики подложки – $S_{уд.}^{БЭГ}=0,291 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{мезопор}^{ВЛН}=0,0011 \text{ мл/г}$)

Условия осаждения			Характеристики композиционных мембран на основе оксидов молибдена и вольфрама			
Исходное соединение	Газ-носитель	T, °C	Фазовый состав образующегося оксида	Глубина проникновения частиц оксида в поры подложки	$S_{уд.}^{БЭГ}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{мезопор}^{ВЛН}, \text{ мл/г}$
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	азот	180	аморфный оксид Mo_xO_y	80-100 мкм	0,426	0,0013
		250	моноклинный MoO_2	50-70 мкм	0,592	0,0017
		300	моноклинный MoO_2	20-30 мкм (на поверхности образуется плотный слой оксида толщиной 10 мкм)	0,342	0,0013
		350	моноклинный MoO_2	20-30 мкм (на поверхности образуется плотный слой оксида толщиной 10-12 мкм)	0,317	0,0011
	воздух	160	аморфный оксид Mo_xO_y	150-170 мкм	-	-
		200	аморфный оксид Mo_xO_y + следы MoO_3	90-110 мкм	-	-
		250	смесь оксидов MoO_3 различной кристаллической структуры	60-80 мкм	-	-
$\text{W}(\text{CO})_6$	азот	250	аморфный оксид W_xO_y	частицы оксида проникают на всю толщину подложки	-	-
		300	аморфный оксид W_xO_y	90-110 мкм	0,301	0,0012
		350	нестехиометрический оксид $\text{WO}_{2,72}$	70-90 мкм	0,422	0,002
		400	орторомбический WO_3 + $\text{WO}_{2,72}$	50-70 мкм	0,344	0,0017
	воздух	200	смесь аморфного оксида и следов WO_3 различной кристаллической структуры	70-100 мкм	0,321	0,0019
		250	смесь аморфного оксида и орторомбического WO_3	50-70 мкм	0,309	0,0011
		300	орторомбический WO_3	40-50 мкм (на поверхности образуется плотный слой оксида толщиной 5-7 мкм)	0,27	0,0012

вольфрама, и анализируя продукты карбидирования (газообразные и твёрдые). При карбидировании смесью CH_4/H_2 процесс проходит через две основные стадии, протекающие при различных температурах – стадию восстановления и стадию непосредственно карбидирования. При карбидировании смесью $\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$ стадии восстановления и карбидирования начинаются при близких температурах и происходят одновременно, что позволяет говорить о протекании топотактического превращения. Результаты данной серии экспериментов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Основные характеристики процессов карбидирования триоксидов молибдена и вольфрама и образующихся карбидов (Т – конечная температура карбидирования)

Условия ТПК	Температура начала восстановления, °С	Температура начала карбидирования, °С	Фазовый состав	$S_{\text{уд}}^{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$
MoO₃				1,37
CH_4/H_2 , T=650°C	510-530	630-650	$\beta\text{-Mo}_2\text{C} + \eta\text{-MoC}_{1-x}$	23,1
$\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$, T=650°C	510-530	510-530	$\eta\text{-MoC}_{1-x} + \beta\text{-Mo}_2\text{C}$	3,51
WO₃				3,27
CH_4/H_2 , T=750°C	530-550	640-660	$\text{WC} + \beta\text{-W}_2\text{C}$	8,56
$\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$, T=700°C	530-550	550-580	$\beta\text{-W}_2\text{C} + \text{WC}$	21,2

Из таблицы видно, что в случае карбидирования триоксидов смесью CH_4/H_2 основными продуктами являются термодинамически стабильные карбиды молибдена $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (с гексагональной кристаллической решёткой) и вольфрама WC (также с гексагональной кристаллической решёткой). При использовании смеси $\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$ основными продуктами являются метастабильные карбиды молибдена $\eta\text{-MoC}_{1-x}$ (с кубической кристаллической решеткой) и вольфрама $\beta\text{-W}_2\text{C}$ (с орторомбической кристаллической решёткой). Удельная поверхность образующихся карбидов возрастает по сравнению с исходными оксидами. В случае ТПК MoO₃ большую удельную поверхность имеет образец, полученный при использовании смеси CH_4/H_2 и состоящий преимущественно из $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$. В случае ТПК WO₃ большую удельную поверхность имеет образец, полученный при использовании смеси $\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$ и состоящий преимущественно из $\beta\text{-W}_2\text{C}$. Таким образом, при получении карбидов молибдена и вольфрама методом ТПК образующиеся фазы карбидов имеют различную удельную поверхность, причём для карбидов молибдена $S_{\text{уд}}(\beta\text{-Mo}_2\text{C}) > S_{\text{уд}}(\eta\text{-MoC}_{1-x})$, а для карбидов вольфрама $S_{\text{уд}}(\beta\text{-W}_2\text{C}) > S_{\text{уд}}(\text{WC})$.

В процессе химического осаждения из газовой фазы возможно формирование мембран на основе различных оксидов молибдена и вольфрама. Было исследовано влияние природы исходного оксида на фазовый состав и поровые характеристики образующихся при различных условиях (карбидирующая смесь, конечная температура карбидирования) мембранных катализаторов. В данной серии экспериментов карбидированию подвергались непосредственно композиционные мембраны.

Влияние условий ТПК и природы исходного оксида на фазовый состав образующихся мембранных катализаторов (по результатам РФА) продемонстрировано на рис. 5 и 6 (T – конечная температура карбидирования, t – время выдержки при конечной температуре). Выбор исходного оксида и условий карбидирования опреде-

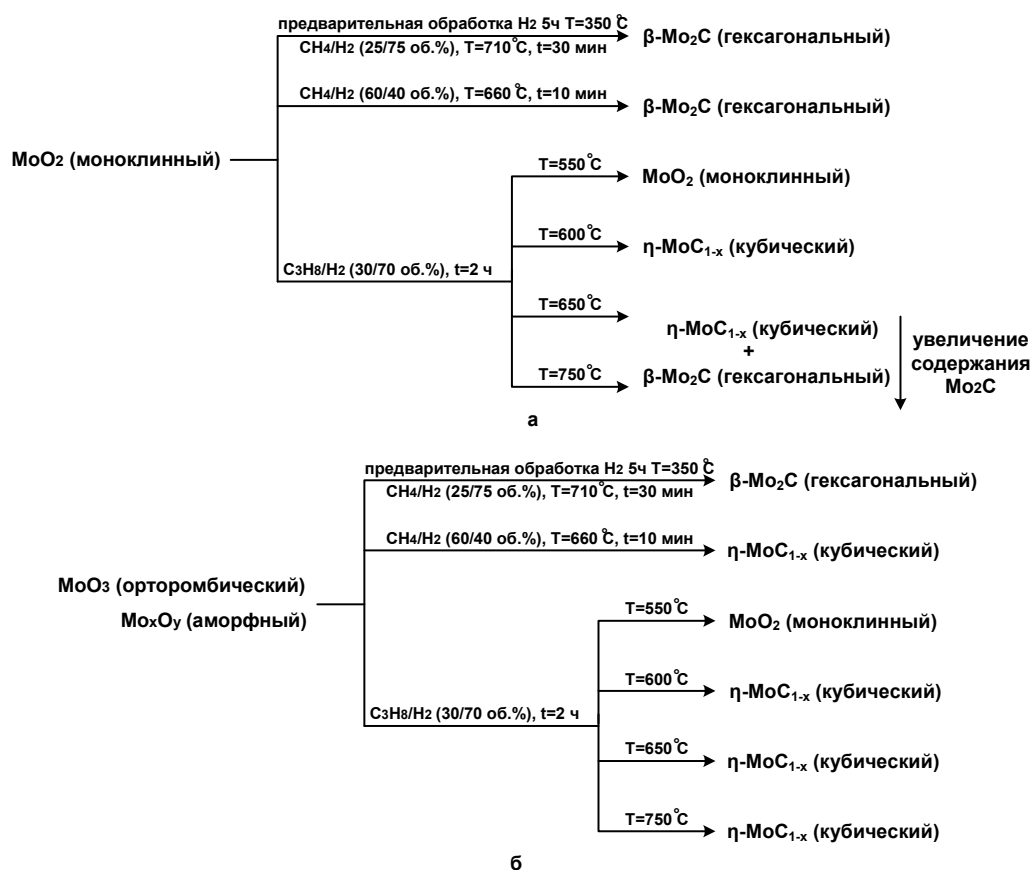


Рис. 5. Схемы фазовых превращений, происходящих в процессе ТПК при различных условиях композиционных мембран на основе: а – диоксида молибдена, б – триоксида молибдена и аморфного оксида молибдена

ляет фазовый состав (возможно получение η-MoC_{1-x}, β-Mo₂C и их смесей, а также WC, β-W₂C и их смесей) получаемых мембранных катализаторов.

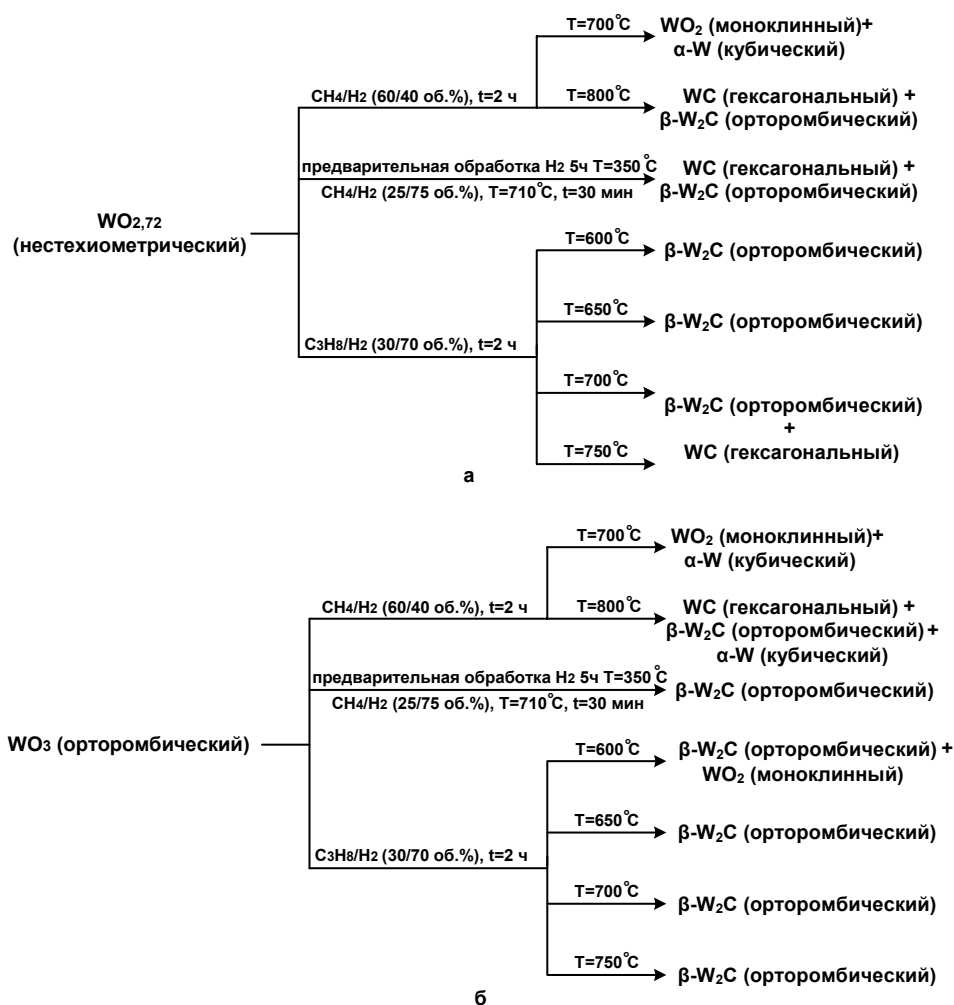


Рис. 6. Схемы фазовых превращений, происходящих в процессе ТПК при различных условиях композиционных мембран на основе: а – нестехиометрического оксида вольфрама $WO_{2,72}$, б – триоксида вольфрама

Изменение удельной поверхности мембран в процессе ТПК согласуется с данными, полученными для порошкообразных карбидов. Мембранные катализаторы на основе $\beta-Mo_2C$ имеют большую удельную поверхность, чем на основе $\eta-MoC_{1-x}$, а катализаторы на основе $\beta-W_2C$ – больше, чем на основе WC . На рис. 7 приведены дифференциальные кривые распределения удельной поверхности и объема мезопор по размерам для мембранных катализаторов на основе карбидов вольфрама (содержание оксидов и карбидов на подложках – 5-6 масс. %). Видно, что процесс карбидирования сопровождается увеличением удельной поверхности и пористости мембран.

Также следует отметить, что условия ТПК не влияют на распределение активного компонента по толщине подложек, оно определяется исключительно условиями CVD-процесса (по результатам энергодисперсионного анализа распределения соединений молибдена и вольфрама по толщине подложек до и после ТПК совпадают).

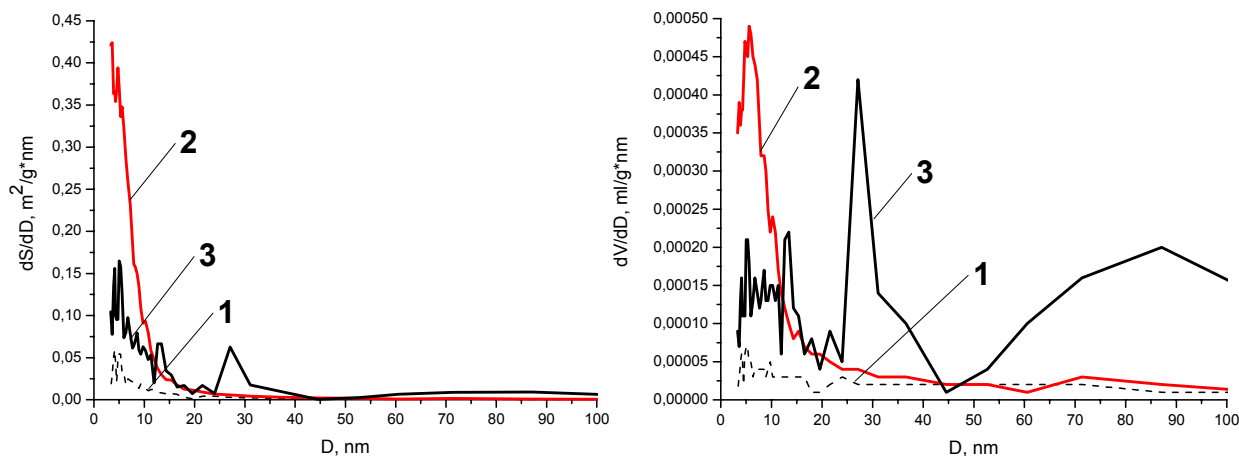


Рис. 7. Дифференциальные кривые распределения удельной поверхности и объема мезопор по размерам для мембранных катализаторов, полученных при ТПК композиционных мембран на основе нестехиометрического оксида вольфрама: 1 – композиционная мембрана на основе $\text{WO}_{2,72}$; 2 – мембранный катализатор, полученный в результате ТПК смесью $\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$ при 700°C ($\beta\text{-W}_2\text{C}$); 3 – мембранный катализатор, полученный в результате ТПК смесью CH_4/H_2 при 800°C (WC)

Глава 5 посвящена проведению углекислотной конверсии метана и пропана в мембранных реакторах различного типа. Для всех экспериментов составляли материальный баланс процесса, расхождение приходных и расходных статей не превышало 5 отн.%. В состав выходящей из реактора газовой смеси входили: в случае УКМ – CO_2 , CH_4 , CO , H_2 и H_2O , в случае УКП – CO_2 , CH_4 , CO , H_2 .

Возможность использования карбидов молибдена и вольфрама как катализаторов УКМ и УКП подтверждена экспериментами на порошкообразных карбидах (карбида получали непосредственно перед проведением конверсии, масса исходных оксидов составляла 0,5 г, объем смеси оксида и кварца, загруженной в реактор – 3 мл). Результаты экспериментов приведены в табл. 3. Наиболее активными катализаторами УКМ являются карбиды молибдена, однако они быстро дезактивируются вследствие окисления углекислым газом (по данным РФА образуется MoO_2). Карбиды вольфрама менее активны, однако карбид WC не теряет своей активности после работы в течение 13 ч, а при повышении температуры процесса до 950°C ($\tau=1$ с) степени превращения CH_4 и CO_2 приближаются к 100%, а соотношение H_2/CO к единице. Что касается УКП, то в данном случае активным и стабильным катализатором является карбид молибдена $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, а карбиды вольфрама не проявляют каталитической активности даже при повышении температуры процесса до 900°C .

Таблица 3

Начальная активность и активность после 120 минут работы, а также соотношение количества продуктов реакции H_2/CO для различных форм карбидов молибдена и вольфрама в реакциях углекислотной конверсии метана и пропана (τ – время контакта)

Карбид	Начальная активность*			Активность через 120 минут на работы*		
углекислотная конверсия метана при T=900°C, τ=1с						
	X (CH ₄), %	X (CO ₂), %	H ₂ /CO	X (CH ₄), %	X (CO ₂), %	H ₂ /CO
β-Mo ₂ C	93	99	0,89	25	50	0,36
η-MoC _{1-x}	85	99	0,8	57	75	0,72
WC	25	45	0,64	38	58	0,59
β-W ₂ C	58	88	0,5	14	25	0,48
углекислотная конверсия пропана при T=800°C, τ=1с						
	B (CO), %	B (H ₂), %	H ₂ /CO	B (CO), %	B (H ₂), %	H ₂ /CO
β-Mo ₂ C	91	78	0,59	91	78	0,59
η-MoC _{1-x}	93	78	0,59	60	48	0,55
WC	-	-	-	-	-	-
β-W ₂ C	-	-	-	-	-	-

*по степеням превращения X(CO_2) и X(CH_4) для УКМ, по выходам B(CO) и B(H_2) для УКП

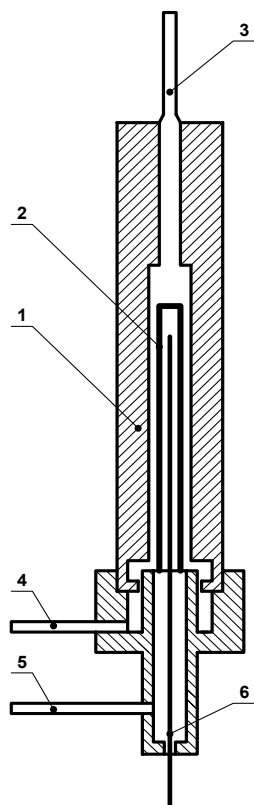


Рис. 8. Схема мембранного реактора: 1 – стальной корпус, 2 – мембрана, 3 – штуцер для ввода исходных реагентов, 4 – канал ретанта, 5 – канал пермеата, 6 – термопарный чехол

При осуществлении УКМ и УКП имеет место протекание ряда побочных реакций, основными из которых в случае УКМ являются последовательно-параллельная реакция взаимодействия H_2 и CO_2 , в случае УКП – реакция крекинга пропана.

В качестве мембранных катализаторов для процесса УКМ были выбраны катализаторы на основе WC, для процесса УКП – катализаторы на основе $\beta-Mo_2C$. Процессы с использованием мембранных катализаторов проводились в мембранном реакторе (МР), схема которого приведена на рис. 8. Карбид получали методом ТПК непосредственно в реакторе. Рабочая длина мембраны составляла 7 см, масса 3-4 г, содержание активного компонента – 5-6 масс.%. В зависимости от функции, выполняемой мембраной, МР подразделяются на три типа – "экстракторы", "контакторы" и "дистрибьюторы". УКМ и УКП проводились в

трёх данных типах МР, результаты сравнивались с данными, полученными при осуществлении процессов в реакторе со стационарным слоем катализатора (мембрана массой 3-4 г дробилась и помещалась в насадочный реактор, далее осуществлялась УКМ или УКП). На рис. 9 показаны принципы работы МР различного типа (на примере процесса УКМ).

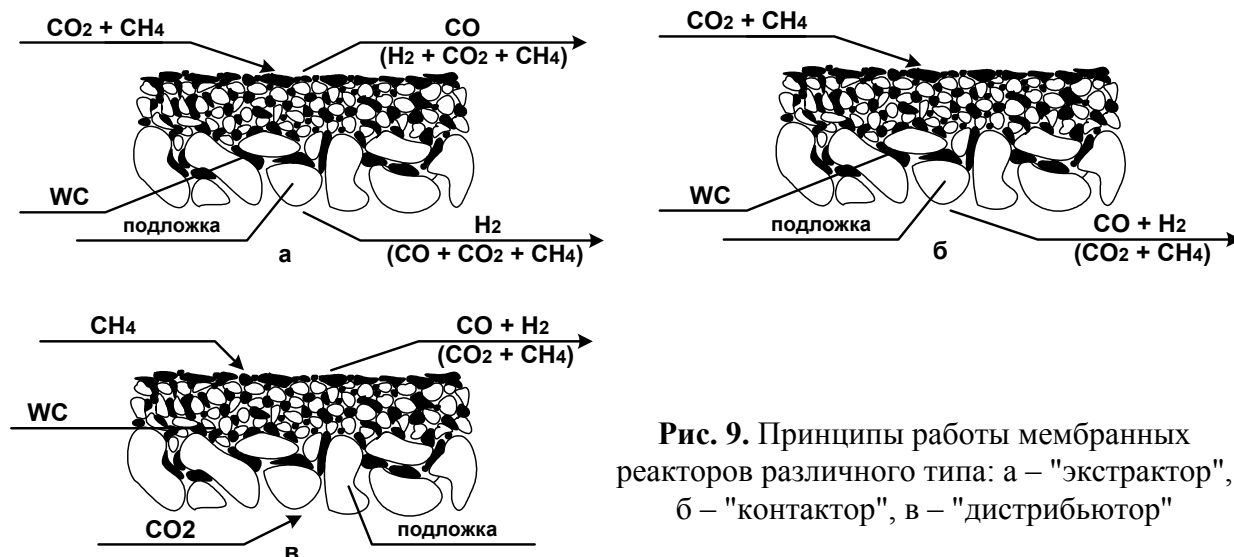
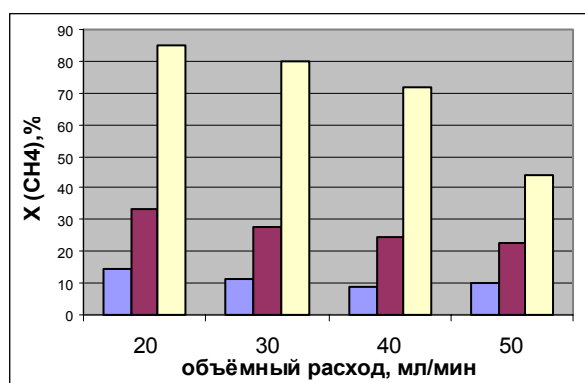


Рис. 9. Принципы работы мембранных реакторов различного типа: а – "экстрактор", б – "контактор", в – "дистрибьютор"

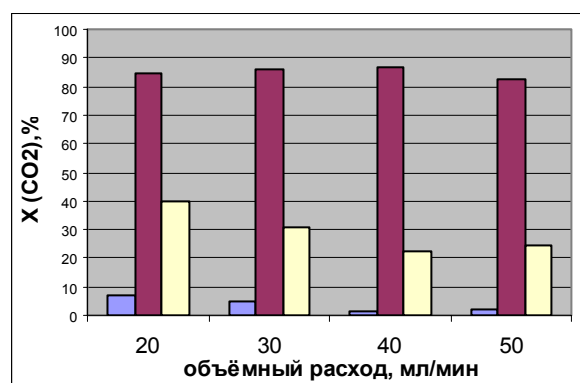
В случае использования "экстрактора" на катализаторе одновременно протекает каталитическая реакция и процесс газоразделения, что позволяет сдвинуть равновесие целевой реакции в сторону образования продуктов. Катализатор при этом должен обладать разделительными функциями (используются мембраны с плотными слоями на поверхности подложки). Однако в процессе ТПК плотные слои оксидов, полученные CVD-методом, превращаются в высокопористые карбиды (рис. 8), в результате чего утрачивается их способность к газоразделению. Это не позволяет использовать данные катализаторы в мембранных реакторах типа "экстрактор".

В случае использования "контактора" смесь исходных веществ пропускается через мембрану, в результате чего обеспечивается интенсивный контакт реагентов с катализатором (используются мембраны с равномерным распределением карбида). При этом не требуется наличия разделительных свойств, и синтезируемые мембранные катализаторы подходят для использования в реакторе данного типа.

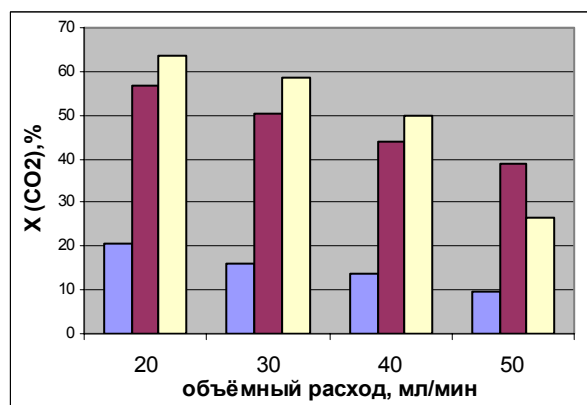
В случае использования "дистрибьютора" реагенты подаются с различных сторон мембранного катализатора, на котором происходит их смешение и взаимодействие (также используются мембраны с равномерным распределением карбида).



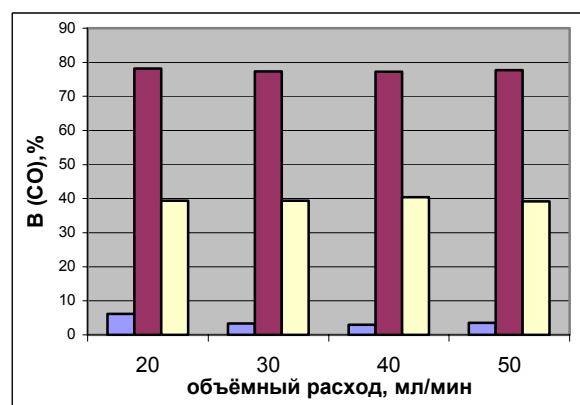
а



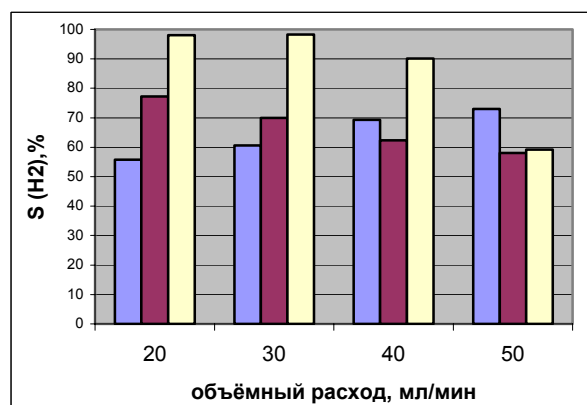
а



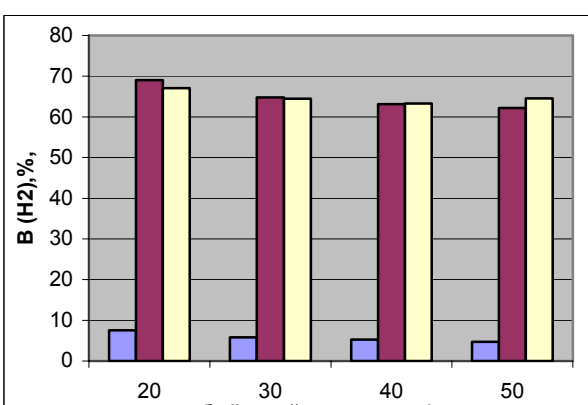
б



б



в



в

Рис. 10. Сравнение основных характеристик процесса УКМ для мембранных реакторов различного типа (MP) и обычного насадочного реактора (OP) при 910°C: а – степень превращения метана, б – степень превращения углекислого газа, в – селективность по водороду

■ OP
■ MP - контактор
□ MP - дистрибьютор

Рис. 11. Сравнение основных характеристик процесса УКП для мембранных реакторов различного типа (MP) и обычного насадочного реактора (OP) при 800°C: а – степень превращения углекислого газа, б – выход монооксида углерода, в – выход водорода

Продукты реакции отводятся со стороны подачи метана (пропана). При осуществлении такой схемы подачи в случае УКМ предотвращается взаимодействие образующегося водорода с углекислым газом, что положительно сказывается на основных показателях процесса конверсии. В случае УКП отдельная подача реагентов приводит к увеличению вклада в общий процесс реакций крекинга и диссоциации пропана, что является нежелательным и ведёт к уменьшению степени превращения углекислого газа.

Сравнение основных показателей процессов УКМ и УКП в мембранных реакторах и в обычном насадочном реакторе приведено на рисунках 10 и 11. Во всех случаях видно преимущество использования МР. Для УКМ наилучшие показатели наблюдаются в МР типа "дистрибьютор", для УКП – в МР типа "контактор".

Выводы

1. В результате исследования углекислотной конверсии метана и пропана в мембранных реакторах различного типа наибольшие степени превращения исходных веществ и выходы продуктов получены: для УКМ в мембранном реакторе типа "дистрибьютор" за счёт подавления побочной реакции взаимодействия водорода и углекислого газа ($X(\text{CH}_4)=85\%$, $X(\text{CO}_2)=63\%$, соотношение $\text{H}_2/\text{CO}\sim 1$ при 910°C и расходе смеси 20 нмл/мин), для УКП в мембранном реакторе типа "контактор" ($B(\text{CO})=78\%$, $B(\text{H}_2)=69\%$ при 800°C и расходе смеси 20 нмл/мин).

2. Предложен вариант CVD-метода, который позволяет получать композиционные мембраны на основе оксидов молибдена и вольфрама (прекурсоры мембранных катализаторов) со слоями различного фазового состава (аморфных Mo_xO_y и W_xO_y , кристаллических MoO_2 , MoO_3 , $\text{WO}_{2,72}$, WO_3), с различным распределением оксидов по глубине подложки (можно равномерно распределять оксиды по порам подложки и создавать плотные слои оксидов на поверхности).

3. Метод ТПК позволяет получать мембранные катализаторы на основе карбидов молибдена и вольфрама с использованием в качестве прекурсоров композиционных мембран на основе соответствующих оксидов (за счёт использования различных карбидирующих агентов и температурных режимов).

4. С использованием комбинации методов химического осаждения из газовой фазы и температурно-программированного карбидирования получены мембранные

катализаторы на основе карбидов молибдена и вольфрама различного фазового состава (η -MoC_{1-x}, β -Mo₂C и их смеси, а также WC, β -W₂C и их смеси). Возможно получение катализаторов различной структуры (с равномерным распределением активного компонента по порам подложки и с плотным слоем на поверхности) и с различными поровыми характеристиками ($S_{уд}$ и $V_{мезопор}$).

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Скудин В. В., Шамкина Н. А., Шульмин Д. А., Круковская М. П. Материальный баланс процесса химического осаждения молибдена из газовой фазы // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2009. Т. XXIII, №6(99). С. 54-59.
2. Гаврилова Н. Н., Назаров В. В., Скудин В. В., Шамкина Н. А., Шульмин Д. А. Применение химического осаждения из газовой фазы и золь-гель метода для получения неорганических мембран // Тез. докл. XI Всероссийской научной конференции "МЕМБРАНЫ-2010". Москва, 2010. Ч. 1. С. 97-98.
3. Шульмин Д. А., Скудин В. В., Шамкина Н. А. Получение композиционных мембран с селективными слоями из карбидов молибдена // Тез. докл. XI Всероссийской научной конференции "МЕМБРАНЫ-2010". Москва, 2010. Ч. 2. С. 268-269.
4. Шульмин Д. А., Скудин В. В., Шамкина Н. А. Получение тонких слоёв карбидов молибдена на поверхности микрофильтрационных мембран // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2010. Т. XXIV, №5(110). С. 46-51.
5. Гаврилова Н. Н., Скудин В. В., Шамкина Н. А., Шульмин Д. А. Каталитические мембраны: требования, классификация, получение // Тез. докл. 11-ой Международной научно-практической конференции "Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности". Санкт-Петербург, 2011. Т. 2. С. 120-122.
6. Gavrilova N. N., Nazarov V. V., Skudin V. V., Shamkina N. A., Shulmin D. A. New approaches to classification and formation of composite catalytic membranes // Тез. докл. 10th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors "ICCMR 10". St. Petersburg, 2011. С. 234-235.
7. Скудин В. В., Шамкина Н. А., Шульмин Д. А. Влияние условий формирования на фазовый состав, морфологию и поровую структуру мембранных катализаторов на основе карбидов молибдена // Химическая промышленность сегодня. 2011. №9. С. 6-17.
8. Гаврилова Н. Н., Махова Н. И., Новиков Ф. И., Скудин В. В., Шамкина Н. А., Шульмин Д. А. Получение катализаторов на основе карбидов молибдена и вольфрама для углекислотной конверсии метана // Тез. докл. Российского конгресса по катализу "РОСКАТАЛИЗ". Москва, 2011. Т. 2. С. 128.