

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

На правах рукописи

Кислов Василий Романович

**Углекислотная конверсия метана с
использованием мембранных катализаторов на
основе двойных карбидов**

05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Скудин Валерий Всеволодович

Москва – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	9
1.1. Классификация и определение мембран, мембранных катализаторов и реакторов.....	9
1.2. Мембранная технология и традиционные реакторы	15
1.3. Транспорт реагентов в пористой среде мембранного катализатора.....	17
1.4. Методы получения синтез-газа.....	24
1.4.1. Газификация каменного угля.....	24
1.4.2. Паровая конверсия метана (ПКМ)	25
1.4.3. Парциальное окисление метана.....	27
1.4.4. Углекислотная конверсия метана (УКМ).....	29
1.4.5. Совмещенные с процессом УКМ варианты получения синтез-газа.....	33
1.4.6. Перспективы применения УКМ в промышленности	34
1.5. Обзор разрабатываемых катализаторов углекислотной конверсии метана	35
1.5.1. Катализаторы на основе никеля, кобальта, благородных металлов, перовскитов.....	35
1.5.2. Карбиды молибдена и вольфрама	39
1.5.3. Применение мембранных катализаторов и реакторов в УКМ.....	44
1.5.4. Способы получения карбидов молибдена и вольфрама	46
1.5.5. Получение карбидов методом температурно-программированного карбидирования	48
1.5.6. Получение биметаллических WC-Mo ₂ C катализаторов	55
1.5.7. CVD-метод получения прекурсоров биметаллических катализаторов	53
1.6. Кинетическое моделирование процесса углекислотной конверсии метана	53

Выводы из литературного обзора	55
Глава 2. Методики экспериментов	57
2.1. Материалы и реактивы	57
2.2. Методика приготовления катализаторов	57
2.3. Методика определения каталитической активности мембранных катализаторов в мембранном реакторе	59
2.4. Методика определения проницаемости мембранных катализаторов	62
2.5. Методика хроматографического анализа	62
2.6. Рентгенофазовый анализ (РФА)	63
2.7. Электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ	64
2.8. Адсорбционные измерения	65
2.9. Методика измерения электросопротивления мембран	66
2.10. Кинетические расчеты	67
Глава 3. Приготовление мембранных катализаторов для углекислотной конверсии метана методом совместного осаждения из газовой фазы	68
3.1. Требования, предъявляемые к мембранным катализаторам	68
3.2. Осаждение смешанных оксидов вольфрама и молибдена на микрофльтрационную мембрану	72
3.3. Получение смешанных оксидов и карбидов вольфрама и молибдена на мембранах с барьерным слоем	77
3.3.1. Формирование барьерного слоя на микрофльтрационной мембране	77
3.3.2. Получение двойных оксидов и карбидов молибдена и вольфрама с использованием мембраны с барьерным слоем MoO_2	80
3.4. Формирование фазового состава и поровой структуры карбидов Мо и W в процессе температурно-программируемого карбидирования	85
Глава 4. Углекислотная конверсия метана на мембранных Мо- и W-карбидных катализаторах	90
4.1. Сравнение традиционного каталитического реактора и реактора с мембранным катализатором	90

4.1.1. Материальный баланс углекислотной конверсии метана	90
4.1.2. Кинетический эксперимент в традиционном каталитическом реакторе и реакторе с мембранным катализатором	93
4.1.3. Кинетическое моделирование процесса УКМ в традиционном реакторе и реакторе с мембранным катализатором	96
4.1.4. Расчет плотности потока в пористой среде мембранного катализатора.....	102
4.2. Влияние состава мембранных катализаторов на показатели УКМ	108
4.3. Сравнение характеристик полученных в работе мембранных катализаторов УКМ с показателями традиционных катализаторов, опубликованными в различных изданиях	116
Заключение	118
Выводы	119
Список литературы	121
Благодарности	135

Введение

Несомненная актуальность процесса углекислотной конверсии метана (УКМ) заключается в получении синтез-газа состава ($H_2/CO = 1/1$), который может применяться не только для процесса Фишера – Тропша, но и, например, в реакции гидроксирования олефинов. Положительным моментом является также утилизация парниковых газов в виде сырья УКМ. Однако практическое использование УКМ затрудняется эндотермичностью этой высокотемпературной реакции, которая к тому же испытывает значительное внутрифузионное торможение в зерне катализатора. Кроме того, традиционно применяемые катализаторы неустойчивы к углеродным отложениям, формирующимся в результате побочных реакций на их поверхности.

Одной из современных тенденций развития химической технологии в области гетерогенного катализа является поиск новых каталитических систем и создание новых устройств (каталитических реакторов) для их эффективного применения [1]. Реакторы, использующие мембранные катализаторы (МК), в полной мере соответствуют этой тенденции.

Мембранные катализаторы – это устройства, объединяющие возможности мембран в воздействии на массообменные стадии каталитического акта, с преимуществами гетерогенных катализаторов. Известно, что карбиды Mo и W являются тугоплавкими, устойчивыми к коксообразованию и в условиях УКМ проявляющими высокую каталитическую активность. При этом Mo_2C является более активным, но менее устойчивым вследствие дезактивации диоксидом углерода. В то же время WC является широко используемым структурным промотором. Данное обстоятельство позволяет предположить, что при синтезе двойных Mo–W-карбидных систем можно получить стабильные и активные МК. Возможность увеличить эффективность использования катализатора является основанием для применения в процессе УКМ мембранных каталитических реакторов. Предполагается применение таких катализаторов в мембранном реакторе в проточном режиме контактора (flow-through catalytic membrane reactor)

[2], где организация принудительного транспорта реагентов обеспечивает высокий выход целевых продуктов (синтез-газа) на единицу массы активного вещества.

Помимо прочего, в немногочисленных публикациях возрастание активности МК авторы связывают с особенностями транспорта Кнудсена в поровой структуре. Изучение влияния режима Кнудсена на протекание процесса УКМ при применении МК вызывает несомненный интерес.

Цель данной работы – интенсификация процесса углекислотной конверсии метана при использовании мембранного реактора-контактора и мембранных катализаторов на основе двойных карбидов Mo_2C - WC .

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

- определить условия получения МК на основе оксидов Mo и W как прекурсоров карбидов заданного состава, управляя глубиной распределения активного компонента и толщиной каталитического слоя в процессе химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод), с последующим температурно-программируемым карбидированием (ТПК);
- установить поровые характеристики МК на основе двойных карбидов;
- определить механизм массопереноса веществ через поровую структуру мембранного катализатора при проведении УКМ в режиме проточного контактора в мембранном реакторе.
- провести кинетический эксперимент в реакторах со стационарным слоем катализатора и мембранным катализатором в мембранном реакторе;
- определить кинетическую модель процесса УКМ при использовании МК на основе двойных карбидов и ее параметры для ее применения при количественном сравнении свойств различных образцов катализатора и условий проведения УКМ.

Научная новизна заключается в том, что:

- при количественном сопоставлении реактора с МК и традиционного каталитического реактора выявлено, что в мембранном реакторе значение удельной константы скорости на порядок выше. Данное обстоятельство

обусловлено достижением внутрикинетического режима – наиболее выгодной области для гетерогенно-каталитического процесса углекислотной конверсии метана;

- установлено, что интенсификация углекислотной конверсии метана при применении МК обусловлена возникновением кнудсеновской диффузии в порах, которая приводит к увеличению скорости и степени превращения исходных веществ. Таким образом, интенсивность процесса в мембранном реакторе может быть на 1–2 порядка выше, чем в традиционном реакторе со слоем частиц катализатора;
- впервые получены МК на основе двойных карбидов молибдена и вольфрама регулируемого состава путем создания барьерного слоя совместным химическим осаждением из газовой фазы MoO_2 и WO_2 при атмосферном давлении;
- обнаружен синергетический эффект ускорения реакции УКМ на молибден-вольфрамовых мембранных катализаторах, обусловленный образованием твердых растворов карбидов W и Mo и проявляющийся в увеличении активности МК с двойными карбидами в сравнении с индивидуальными. При этом МК с барьерным слоем MoO_2 проявляют большую удельную активность по сравнению с образцами с немодифицированной мембраной, т.к. в первом случае образование твердых растворов происходит полнее. В ходе кинетического эксперимента и анализа установлены основные кинетические параметры процесса УКМ. Вид кинетической модели показал, что скорость углекислотной конверсии метана описывается общей системой дифференциальных уравнений как для образцов с двойными, так и индивидуальными карбидами. Анализ модели показал, что CO и H_2 образуются не в результате прямого взаимодействия метана и углекислоты, а вследствие каталитического разложения метана с последующими реакциями Белла-Будуара, взаимодействия H_2 с исходным CO_2 , и реакцией газификации углерода, приводящей к образованию целевых продуктов. Последнее взаимодействие наиболее заметно ускоряется катализатором.

Практическая значимость

Установлено, что наибольшую удельную производительность (~ 24500 мл \cdot ч $^{-1}$ г $_{\text{кат}}^{-1}$) обеспечивает катализатор с соотношением Mo₂C/WC $\sim 85/15$ масс. %.

Высокая эффективность УКМ в присутствии МК предполагает конструирование пилотных образцов реакторов на их основе с использованием предложенной кинетической модели.

Применение метода кинетического моделирования в условиях кнудсеновского транспорта может быть распространено на другие реакции с принудительным транспортом реагентов через поры катализатора. Способ синтеза катализаторов на основе совместно-осажденных оксидов может оказаться эффективным при создании традиционных катализаторов.

Апробация работы и публикации

Результаты диссертационной работы были представлены на российских и международных конференциях: VI Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Химия и современные технологии» (Днепропетровск, Украина, 2013 г.), II Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2013 г.), XI Международная конференция молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2014 г.), X Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «USChT-2014» (Москва, 2014 г.), 69-ая Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ – 2015» (Москва, 2015 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016» (Москва, 2016 г.), Юбилейная 70-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ – 2016» (Москва, 2016 г.), I Всероссийская молодёжная школа-конференция «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2016 г.), III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород, 2017 г.) и других.

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

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Классификация и определение мембран, мембранных катализаторов и реакторов

Для понимания используемых в работе терминов сперва стоит описать следующие обозначения.

Катализатор (рекомендации IUPAC) – вещество, увеличивающее скорость химической реакции без модифицирования изменения общей стандартной энергии Гиббса реакции, в ходе которой это вещество не расходуется.

Мембрана (номенклатура IUPAC по мембранам и мембранной технологии) – устройство, имеющее размер в одном измерении (толщину) значительно меньший, чем в двух других измерениях, через которое под действием различных движущих сил может осуществляться массоперенос вещества (рисунок 1): ΔC , Δp , ΔT , ΔE [3].

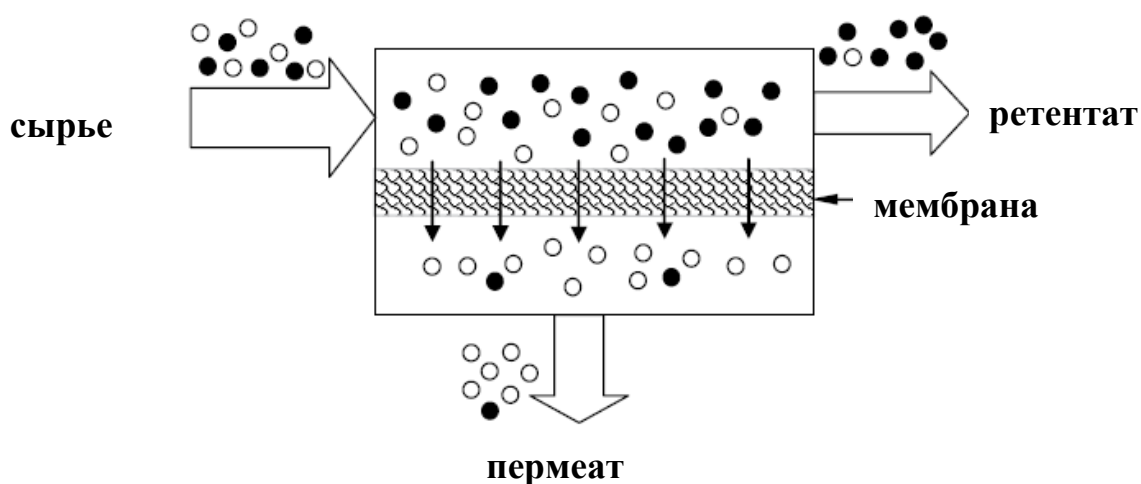


Рисунок 1 – Процесс мембранного разделения

Асимметричная мембрана (номенклатура IUPAC) – мембрана, состоящая из двух или более структурно неоднородных слоев одинакового состава, отличающихся морфологией [3].

Композиционная мембрана (номенклатура IUPAC) – мембрана, состоящая из химически и структурно различающихся слоев [1–6].

Согласно приведенной схеме, мембраны классифицируются по своей природе, геометрии, режиму разделения (рисунок 2).

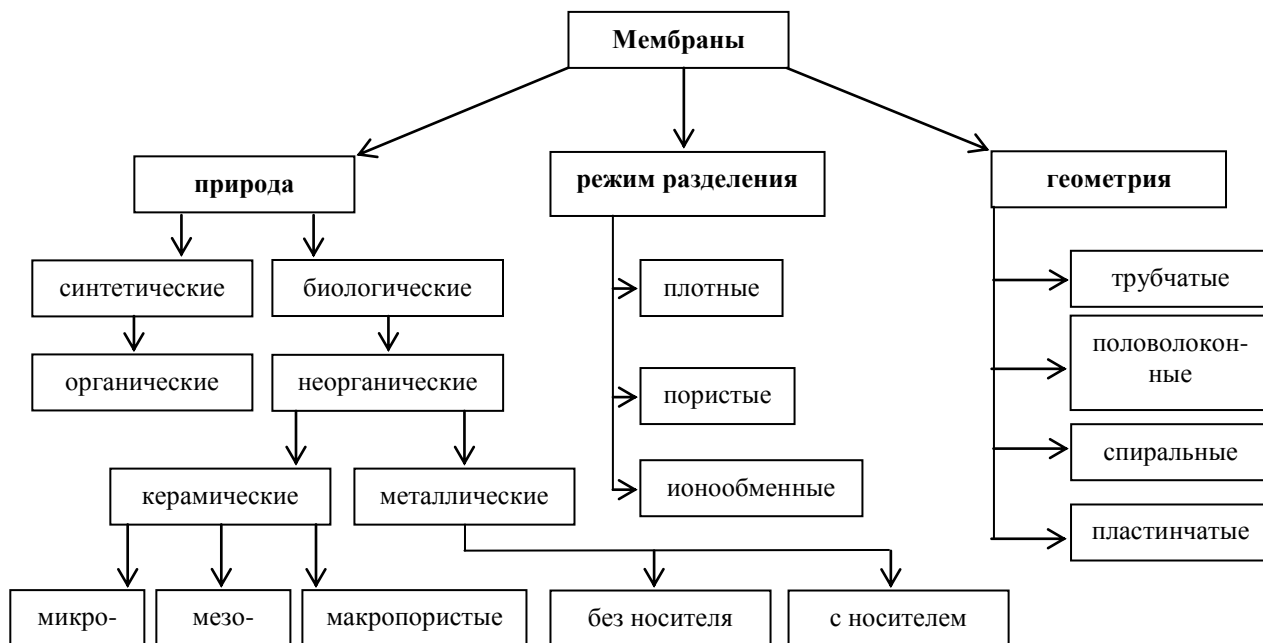


Рисунок 2 – Общая классификация мембран

Мембранный катализатор (МК) – устройство, представляющее собой мембрану [4], на которой распределено вещество, возбуждающее или существенно ускоряющее термодинамически разрешенную реакцию, конструкция (рисунок 3) которого позволяет осуществлять массоперенос через его поровую структуру под действием различных движущих сил.

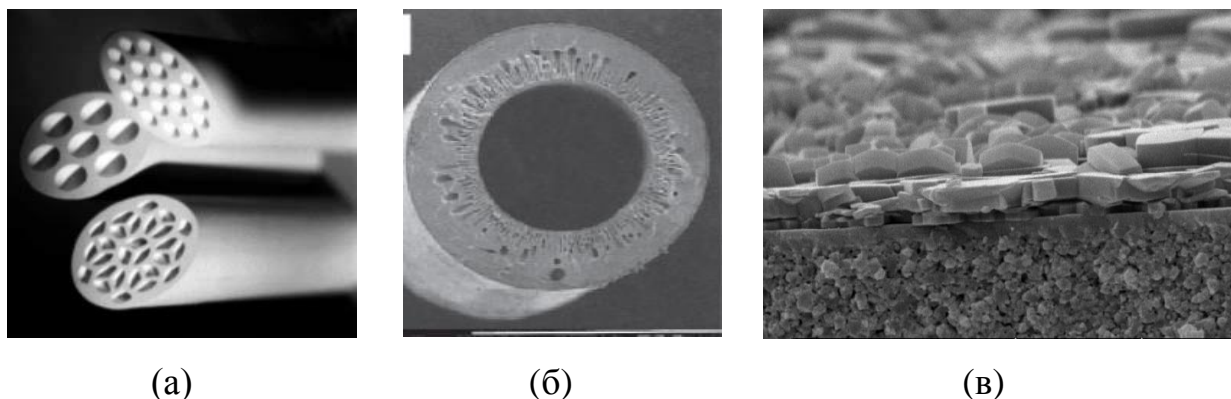


Рисунок 3 – Примеры мембранных катализаторов различной конфигурации: а) трубчатой формы, б) половолоконные («пустотелые»), в) пластинчатые (плоские)

Мембранный каталитический реактор (в соответствии с номенклатурой IUPAC) – устройство, где одновременно протекают мембранный процесс и химическая реакция. Примечательно, что данное определение было дополнено авторами Sanchez Marcano и Tsotsis словами “... интегрирование которых приводит к синергизму” [4].

В работах, связанных с мембранными реакторами, можно встретить классификацию данных устройств по различным признакам [1–23]. Так, в основе классификации К.К. Sirkar и др. [23] заложены функции, которые может выполнять мембрана в каталитическом реакторе. Но данное описание и систематика оказались сложными и весьма неудобными. В предложенной S. Miachon, J.-A. Dalmon классификации мембранные каталитические реакторы сгруппированы по реализуемым в них комбинациям мембраны и катализатора [25]. Авторы полагали, что катализатор в виде стационарного или псевдооживленного слоя частиц и мембрана присутствуют в реакторе как независимые элементы, и могут быть интегрированы в одной конструкции – каталитической мембране. В результате этой классификации появились основные типы мембранных реакторов – экстрактор, дистрибьютор и контактор. Другие исследователи также придерживаются данной классификации [1; 2; 24]. В работе А. Seidel-Morgenstern [10] эта классификация уточнена и дополнена еще тремя типами реакторов: реактор для гомогенной реакции, в котором мембрана препятствует удалению катализатора из реакционного объема; реактор, предназначенный для одновременного осуществления экзо- и эндотермической реакций; реактор, обеспечивающий удаление промежуточного целевого продукта из реакционной зоны.

Все перечисленные режимы можно осуществить в одном и том же мембранном реакторе, изменяя способ подвода исходных реагентов и отвода из реактора продуктов реакции, тип мембраны (активная, селективная, инертная), внося традиционный катализатор или оставляя незанятой им все или часть реакционного пространства. Поэтому логичнее было бы говорить не о типах мембранных реакторов, а режимах его эксплуатации [18].

Реактор-экстрактор. Это самый распространенный режим работы мембранных реакторов, идея которого заключается в непрерывном селективном удалении одного или нескольких продуктов из реакционной зоны и повышении степени превращения исходных веществ (схема работы реактора представлена на рисунок 4) [26–30]. Если реакция лимитируется термодинамическим равновесием, то данный режим позволяет увеличить гипотетическую равновесную степень превращения за счет уменьшения активности продукта.

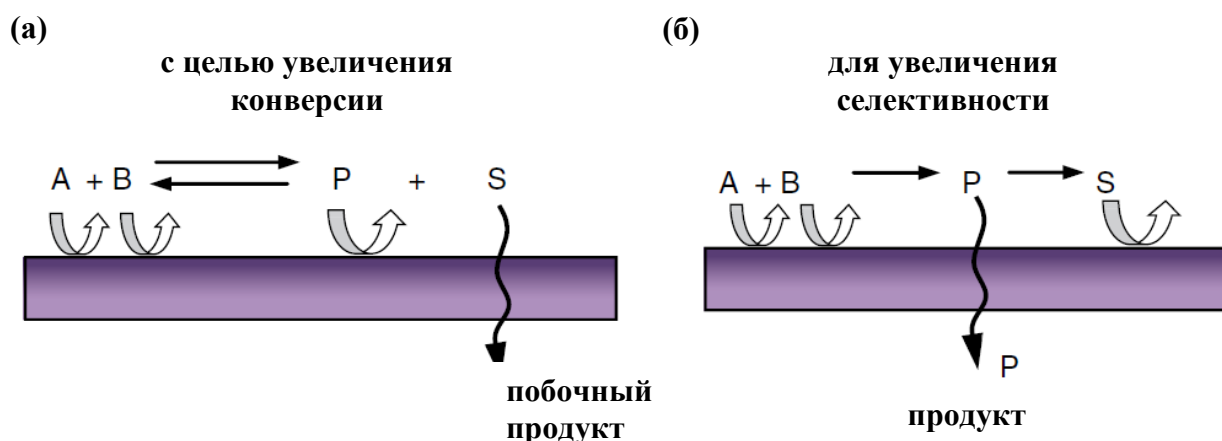


Рисунок 4 – Варианты проведения химических реакций в мембранном реакторе-экстракторе

Кроме сдвига равновесия, в реакторах-экстракторах возможно подавление нежелательных или побочных реакций [2]. Если скорость побочной реакции выше основной, то селективность реакции значительно возрастает при удалении промежуточных продуктов. Если один из продуктов действует как ингибитор, то его удаление сильно повысит производительность реактора. Преимущество селективного удаления также заключается в возможности избежать дальнейшей сепарации продуктов или хотя бы уменьшить стадии разделения путем увеличения концентрации продукта. Основными трудностями эксплуатации мембранных реакторов в данном режиме являются диффузионные ограничения, сложность получения селективного слоя и появление зон локального перегрева.

Подавляющее большинство работ по селективным мембранным катализаторам посвящено изучению мембран из палладия. За рубежом их начали использовать еще в 1939 г. К. Вагнер и К. Хауффе на примере присоединения к

этилену водорода, проникающего через стенку нагретой палладиевой трубки. В России разработки мембранных катализаторов, проницаемых для водорода, в основном связаны с трудами В.М. Грязнова, начиная 1960 годов. В последние годы ведутся работы по повышению механической прочности, проницаемости и селективности мембран путем добавления различных металлов в состав [16].

Помимо дегидрирования данный тип реакторов применяют в процессах дегидрогенизации бутена, парового риформинга, получения изопрена, изомеризации, превращения диметилнафталина в нафталин [11; 31].

Реактор-дистрибьютор. При данном режиме работе мембранного реактора один реагент специально добавляется через мембрану в реакцию смесь, а сама мембрана выполняет две абсолютно различные функции (рисунок 5).

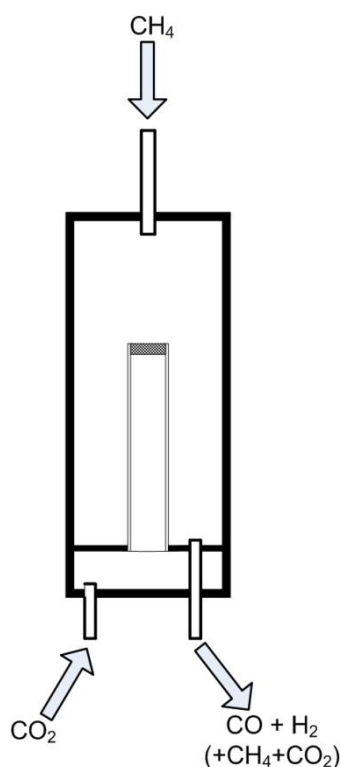


Рисунок 5 – Схема работы мембранного каталитического реактора-дистрибьютора (МКР-д) для процесса УКМ

Распределение реагента по длине мембраны может предотвратить образование зон перегрева и побочных реакций. С другой стороны мембрана может селективно дозировать добавление реагента из смеси (например, кислорода

из воздуха). В последнем случае объединение сепарации и реакции увеличивает движущую силу проникания, т.к. пермеат реагирует непосредственно после проникания [2; 10].

Применение данного типа реакторов связано с окислительным дегидрированием пропана, с превращением акролеина в аллиловый спирт, эпоксицированием этилена, окислением бутана в малеиновый ангидрид.

Реактор-контактор. При данном режиме работы реактора мембрана интенсифицирует контакт между реагентами (рисунок 6).

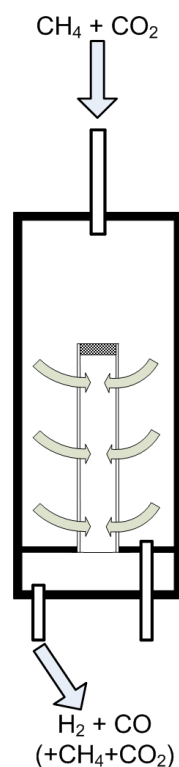


Рисунок 6 – Схема работы мембранного каталитического реактора-контактора (МКР-к) для процесса углекислотной конверсии метана

За счет того, что мембрана имеет две стороны, появляется возможность приведения в контакт реагентов различными способами. По способу подведения исходных веществ реакторы-контакторы можно подразделить на проточные каталитические мембранные реакторы и межфазные контакторы [4; 9].

Межфазные контакторы. Добавление реагентов с разных сторон мембраны позволяет вести независимый контроль потока каждого вещества. Чаще всего межфазные контакторы применяют при разделении водоорганических и

газожидкостных систем (очистка сточных вод путем окисления примесей органики, селективное окисление легких алканов и др.) [1–4].

В случае межфазных контакторов два реагента с разных сторон подаются пока не достигнут каталитически-активных центров в поровой структуре мембраны. При этом наличия у мембраны селективных свойств не требуется. Если скорость реакции выше массопереноса, то образуется фронт реакции, который предотвращает проникание непрореагировавших веществ. Поэтому данный режим наиболее интересен для систем с изменением концентрации веществ.

Проточные каталитические мембранные реакторы. В данном режиме работы мембранного реактора исходные вещества принудительно продавливают через неселективную мембрану со слоем массивного или нанесенного катализатора. Функция мембраны заключается в интенсификации контакта реагентов при малом времени контакта и обеспечении высокого выхода целевых продуктов.

Проточные каталитические мембранные реакторы лишены проблем, характерных для традиционных, о которых упоминалось выше. Но при выборе размера пор мембранного катализатора возникает компромисс между интенсивным контактом и низким перепадом давления.

Такие реакторы применяют в реакциях окисления CO, сгорания летучих органических соединений, изомеризации бутена, гидрирования алкенов, парциального окисления, фотокаталитического окисления метанола [2; 32].

1.2. Мембранная технология и традиционные реакторы

Большинство пилотных и лабораторных исследований УКМ связано с проведением данного процесса в реакторах с неподвижным и “кипящим” (псевдооживленным) слоем катализатора (рисунок 7).

Так, в работе Dissanayaki [33] говорится об использовании в качестве неподвижного слоя катализатора Ni/Al_2O_3 , разделенного на три части. Первые две состоят из $NiAl_2O_4$ и NiO/Al_2O_3 , отвечающие за разложение метана. Третья часть

(никель в металлическом состоянии) обладает селективностью по отношению к образованию целевых продуктов.

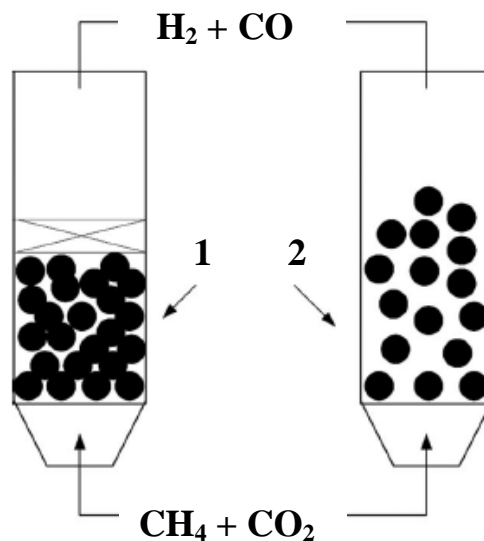


Рисунок 7 – Варианты осуществления УКМ в реакторе с неподвижным (1) и псевдооживленным слоем (2) катализатора

Стабильность работы и высокую скорость массопереноса возможно достичь в реакторах с псевдооживленным слоем катализатора. В состоянии “кипящего слоя” происходит восстановление окисленного катализатора и регенерация активных центров, т.к. идет циркуляция частиц через зону восстановления (верхний слой) и наоборот.

Осуществление углекислотной конверсии метана в традиционных реакторах с неподвижным слоем катализатора сопряжено с рядом проблем: а) используемые катализаторы склонны к закоксуыванию активной поверхности; б) для достижения высоких степеней превращения требуется большая масса катализатора; в) степень использования внутренней поверхности пор катализатора крайне мала (для паровой конверсии метана она составляет порядка 2%, а для углекислотной конверсии – 5,7%) [34].

Преимущества же мембранных реакторов заключаются в большей производительности (таблица 1), меньших производственных и эксплуатационных затратах, компактной модульной конструкции и простоте масштабирования установок [2; 3; 12; 35], возможности сочетания разделения и проведения реакции в одной установке.

Таблица 1 – Преимущество использования мембранных реакторов в различных процессах

Процесс	Рост производительности по сравнению с традиционным процессом
Паровой риформинг природного газа	20–50%
Автотермический риформинг	5–20%
Реакция сдвига водяного газа	7–10%
Крекинг сероводорода	10–200%
Дегидрирование алканов	50–300%

При этом, несмотря на то, что идея мембранных реакторов известна достаточно давно, в литературных данных авторами не предлагается методики объективной количественной оценки таких преимуществ.

1.3. Транспорт реагентов в пористой среде мембранного катализатора

В зависимости от характеристик и свойств как мембраны, так и газовой смеси при рабочей температуре и давлении вклад каждого из механизмов транспорта может различаться (таблица 2) [36–47].

Когда радиус поры намного больше длины свободного пробега молекул газа ($r/\lambda > 3$), то вязкостный поток имеет место быть при градиенте давлений. Длина свободного пробега (λ) определяется как:

$$\lambda = \frac{RT}{2^{0,5} \cdot \pi d^2 N_A p} \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная,

T – температура,

d – диаметр поры,

N_A – число Авогадро,

p – давление газа.

Поток при вязкостном течении описывается уравнением Хагена – Пуазейля (вязкостный поток также называется потоком Пуазейля):

$$J_V = - \frac{r^2}{8\mu} \frac{p}{RT} \frac{dp}{dx} \quad (2)$$

где r – радиус поры,

μ – динамическая вязкость,

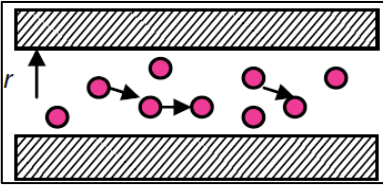
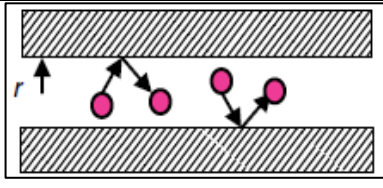
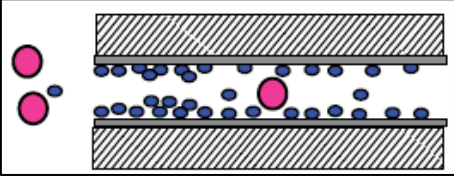
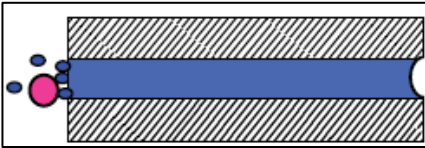
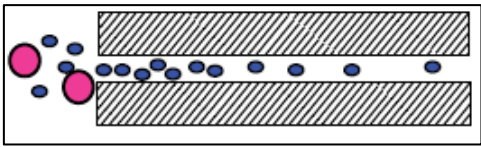
p – давление газа,

R – универсальная газовая постоянная,

T – температура,

dp/dx представляет собой градиент давления.

Таблица 2 – Механизмы транспорта газа в порах мембран

Механизм транспорта		Диаметр пор, нм	Мембрана
вязкостный поток		>50	подложка
кнудсеновская диффузия	поверхностная диффузия	2–50	мезо- и микропористая
поверхностная диффузия		<2	мезо- и микропористая
капиллярная конденсация		1-2	микропористая
молекулярное просеивание		<1	микропористая

При отношении $r/\lambda \leq 0.05$ молекулы чаще сталкиваются со стенкой пор, чем друг с другом, и тогда имеет место быть диффузия по Кнудсену (которую также принято называть свободномолекулярным течением или эффузией) [37]. Данный механизм превалирует в случае мезо- и микропористых мембран. Легкие газы при этом быстрее проникают в поры, чем тяжелые. Ключевым безразмерным параметром описания взаимодействия молекул газа друг с другом и со стенкой

пор считается число Кнудсена (Kn), которое является отношением длины свободного пробега молекулы к геометрическому размеру – диаметру поры:

$$Kn = \frac{\lambda}{d} \quad (3)$$

где λ – длина свободного пробега молекулы,
 d – диаметр поры.

Газовый поток в узкой длинной поре при этом описывается уравнением Кнудсена:

$$J_K = -\frac{2}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0,5} \frac{r}{RT} \frac{dp}{dx} \quad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная,

T – температура,

M – молекулярная масса газа,

r – радиус поры,

dp/dx представляет собой градиент давления.

При кнудсеновской диффузии $Kn \geq 10$.

Отнесенная на единицу площади плотность потока вещества при диффузии по Кнудсену также может быть описана уравнением Фика:

$$J_i^K = -\bar{D}_i^K R^{-1} T^{-1} \nabla p_i \quad (5)$$

где \bar{D}_i^K – коэффициент стесненной кнудсеновской диффузии,

R – универсальная газовая постоянная,

T – температура.

Коэффициент кнудсеновской диффузии – это параметр, учитывающий все особенности массопереноса в пористом теле (пористость, извилистость, периодическое изменение геометрической формы каналов пор, а также наличие тупиковых пор):

$$\bar{D}_i^K = D_i^K \frac{\Pi_S}{\xi_K} \quad (6)$$

где \bar{D}_i^K – коэффициент стесненной кнудсеновской диффузии,

Π_S – пористость,

ξ_K – коэффициент сопротивления кнудсеновской диффузии.

Как известно, коэффициент кнудсеновской диффузии обратно пропорционален молекулярной массе газообразного компонента [44]. Поэтому, при установлении механизма переноса через пористую среду МК дополнительным фактом подтверждения кнудсеновской диффузии является линейная зависимость проницаемости от обратного квадратного корня молекулярной массы протекающих газов (рисунок 8). Это означает, что более тяжелый газ имеет меньшую скорость проникания.

В промежуточной области ($0.05 < r/\lambda \leq 3$) молекулы газа сталкиваются друг с другом после последнего столкновения со стенкой пор. В результате скорость молекул газа у поверхности стенки отлична от нуля. Механизм транспорта, объединяющий кнудсеновскую диффузию и вязкостный поток, называется потоком скольжения ($0.01 \leq Kn \leq 0.1$).

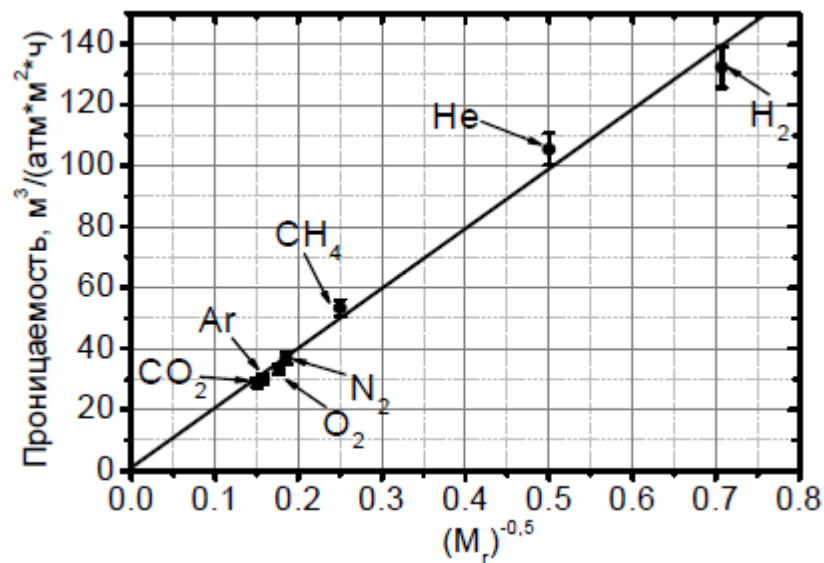


Рисунок 8 – Пример зависимости проницаемости от молекулярной массы различных газов мембранного катализатора Pt/анодный- Al_2O_3 толщиной 135 мкм и со средним диаметром пор 115 нм при 25 °С

Особенно он становится значимым при приближении радиуса поры к длине свободного пробега. При этом для описания вязкостного потока относительно скорости у стенки пор вводится корректировка:

$$J_s = -\frac{r}{2} \left(\frac{\pi}{8MRT} \right)^{0.5} \frac{dp}{dx} \quad (7)$$

где r – радиус поры,

M – молекулярная масса газа,

R – универсальная газовая постоянная,

T – температура,

dp/dx представляет собой градиент давления.

В общем виде уравнение, объединяющее в себе кнудсеновский и вязкостный потоки, имеет вид [43; 45–47]:

$$A = \beta \bar{P} + B \quad (8)$$

где β – проницаемость по вязкостному потоку,

\bar{P} – среднее давление в мембране,

B – проницаемость по Кнудсену.

Используя данное уравнение, можно оценить вклад каждого потока в результирующий (рисунок 9).

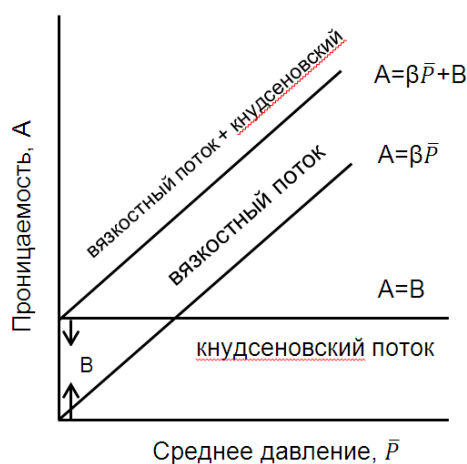


Рисунок 9 – Количественная оценка вклада кнудсеновской диффузии и вязкостного потока

В режиме кнудсеновской диффузии и в случае бездефектной мембраны проницаемость остается неизменной с ростом давления в мембране. С ростом диаметра пор (и уменьшением длины свободного пробега молекул) возрастает доля вязкостного потока.

Поверхностный поток в направлении уменьшения концентрации на поверхности появляется при сильной адсорбции молекул газа на стенках пор (Фолмеровская диффузия). Обычно это происходит с газами, которые легко

конденсируются при умеренной температуре и давлении. Поток в этом случае выражается через закон Фика:

$$J_{surf} = -\rho_{mem} D_s \frac{dq}{dx} \quad (9)$$

где ρ_{mem} – плотность пористой мембраны,

D_s – коэффициент поверхностной диффузии,

q – адсорбционная способность.

Обычно коэффициенты поверхностной диффузии лежат в пределах от 1×10^{-3} до 1×10^{-4} см²/с.

Кроме перечисленных выше механизмов существуют и другие режимы переноса газовой смеси через пористую среду мембраны (например, капиллярный перенос конденсированной фазы в анизотропных мембранах, молекулярное просеивание и т.д.) [40; 41]. В целом транспорт реагентов осуществляется параллельно несколькими механизмами переноса, которые не равнозначны по своему вкладу в результирующий поток, проходящий через поровую структуру. Поэтому важно при расчетах коэффициентов проницаемости устанавливать доминирующие режимы переноса вещества. В зарубежной литературе при моделировании и описании реакторов с мембранными катализаторами используют так называемую модель “пыльного газа” (Dusty-Gas-Model), которая помимо диффузии по Кнудсену включает в себя вязкостный механизм, поверхностную диффузию и конвективный транспорт. Впервые ее предложили с коллегами Evans и Mason [40] в 1961 г:

$$\sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{x_j J_j - x_j J_i}{P D_{ij}} - \frac{J_i}{P D_{iK}} = \frac{1}{RT} \nabla x_i + \frac{J_i}{PRT} \left(\frac{B_0 P}{\mu D_{iK}} \right) \nabla P; \quad (i = 1 \dots n) \quad (10)$$

где D_{ij} – эффективный коэффициент диффузии компонентов i и j (который включает в себя пористость ε и извилистость пор τ мембраны),

R – универсальная газовая постоянная,

T – температура,

∇x_i , – градиент концентраций соответственно,

J_i – плотность потока,

P – давление,

B_o – коэффициент проницаемости для конвективного потока,

μ – вязкость,

D_{iK} – эффективный коэффициент кнудсенновской диффузии,

∇P – градиент давления,

Согласно данной модели, пористая среда рассматривается как огромные молекулы, зафиксированные и однородно распределенные в пространстве. Одной из трудностей модели “Dusty-Gas-Model” является то, что все параметры D_{ij} , D_{iK} , B_o – эмпирические величины, зависящие от структуры пористого слоя.

О сочетании диффузии с конвективным массопереносом при принудительном транспорте реагентов через каталитический слой мембраны говорится в работах E. Nagy, который разработал математическую модель описания процессов в проточных мембранных реакторах, адекватно согласующуюся с экспериментальными данными [41].

В некоторых работах исследователи отмечают, что именно организация свободномолекулярного течения вещества дает увеличение скорости реакции (как следствие степени превращения исходных веществ) за счет роста числа столкновений молекул газов исходных веществ со стенкой пор [39; 43]. Так, в исследовании [39] предложено использование мембранного реактора в режиме контактора для осуществления сгорания летучих органических соединений на нанесенных мембранных катализаторах Pt/ γ -Al₂O₃. После нанесения 4,9 масс.% γ -Al₂O₃ при определении проницаемости, поток практически не зависит от среднего давления, что говорит о режиме Кнудсена.

Таким образом, транспорт реагентов в мембранном катализаторе может осуществляться параллельно несколькими механизмами переноса. Изменяя поровую структуру мембраны, можно регулировать характеристики массопереноса через пористую среду мембраны. Так, при кнудсеновском режиме возрастает число столкновений между молекулами и стенками пор в мембране.

При этом увеличение каталитической активности мембранного катализатора по сравнению с традиционными катализаторами может быть связано с изменением режима течения реагентов через поровую структуру.

1.4. Методы получения синтез-газа

Синтез-газом называется смесь CO и H₂ различного состава, являющаяся исходным полупродуктом для синтеза многих органических соединений (рисунок. 10) [48].

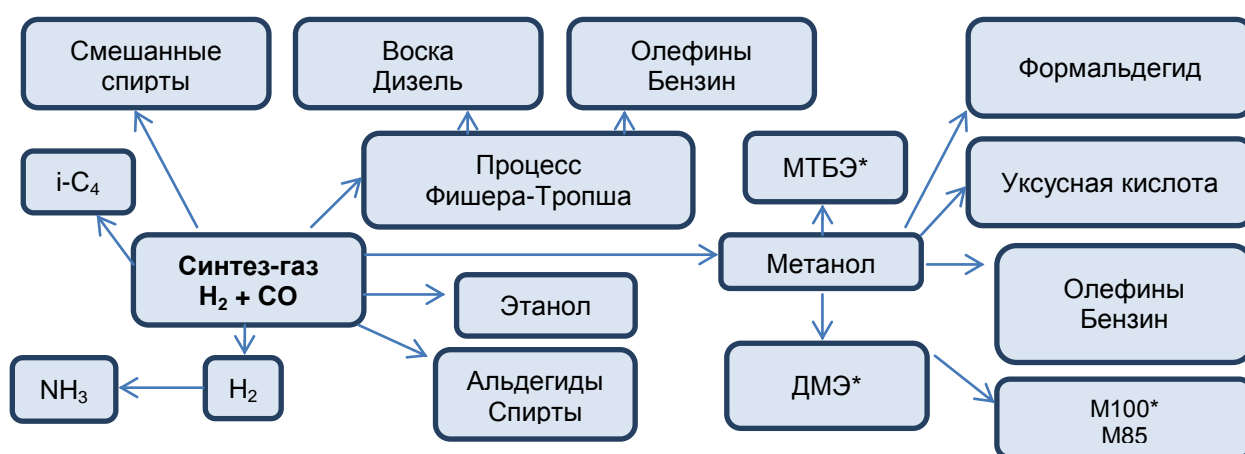
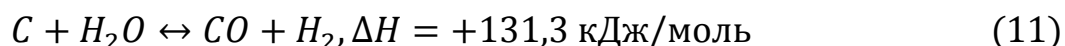


Рисунок 10 – Использование синтез-газа в химической промышленности (* ДМЭ – диметилловый эфир, МТБЭ – метилтретбутиловый эфир, М100 – чистый метанол, М85 – смесь бензина с метанолом (15 %))

1.4.1. Газификация каменного угля

Газификация каменного угля – первый известный способ получения синтез-газа, разработанный в Англии в тридцатых годах прошлого века [49; 50].

Основной реакцией процесса является взаимодействие угля с водяным паром в псевдооживленном слое в газогенераторах Винклера:



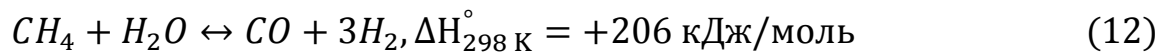
Данная реакция эндотермическая, равновесие сдвигается вправо при температурах 900–1000 °С. К недостаткам метода Винклера относят необходимость очистки газа от большого количества пыли, большие размеры газогенератора и его металлоемкость, высокое содержание углерода в золе (до 5%) при сухом золоудалении.

Другим процессом газификации является способ Копперс-Тоцека, где в качестве исходного вещества используют пылевидное топливо. Стоит отметить, что и он имеет ряд минусов, таких как затраты на тонкий помол топлива, необходимость непрерывной подачи топлива (вследствие угрозы возникновения взрывоопасных смесей при избытке кислорода при малых временах контакта), большой унос сырья и необходимость очистки от него продуктов реакции.

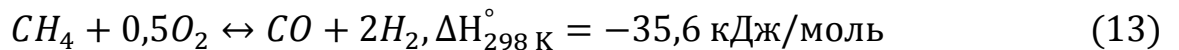
Вышеуказанные процессы газификации кратко отмечены с целью показать альтернативные способы получения синтез-газа и подчеркнуть проблемы их осуществления. Ни в коем случае они не относятся к процессам переработки метана.

На сегодня синтез-газ получают различными окислительными превращениями метана, коих можно выделить три [48; 51; 52]:

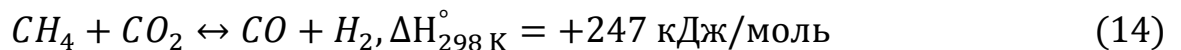
1) паровая конверсия или паровой риформинг



2) парциальное окисление



3) углекислотная или «сухая» конверсия



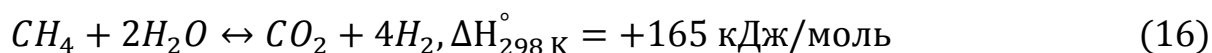
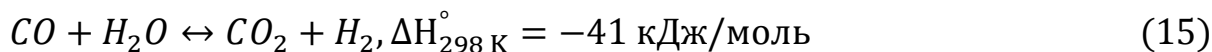
1.4.2. Паровая конверсия метана

Основным методом получения водорода и синтез-газа в промышленности остается паровая конверсия метана (ПКМ).

Реакцию проводят в основном на никелевом катализаторе [51] (рисунок 11) при температуре 700–900 °С и давлении 21–35 бар в трубчатом реакторе, обогреваемом огневыми горелками. Повышение давления необходимо в связи с тем, что последующие процессы переработки синтез-газа проводятся при повышенных давлениях.

Обычно работают при соотношении $H_2O/CH_4 = 1:3$ с получением $(H_2 + CO_2)/(CO + CO_2)$ близким к 3, пригодным для синтеза аммиака. Но в полученном

синтез-газе содержится также несколько процентов CO_2 , получающегося по реакциям:



Поэтому водорода получается больше, чем это следует из стехиометрии [53].

Главные недостатки паровой конверсии следующие [51; 52]: 1) образование значительных избыточных количеств CO_2 ; 2) высокая стоимость перегретого водяного пара; 3) получаемый синтез-газ состава $\text{H}_2/\text{CO} = 3:1$ удобен для синтеза аммиака, но не подходит для синтеза метанола, уксусной кислоты и углеводородов по методу Фишера-Тропша; 4) дорогостоящее и громоздкое оборудование.

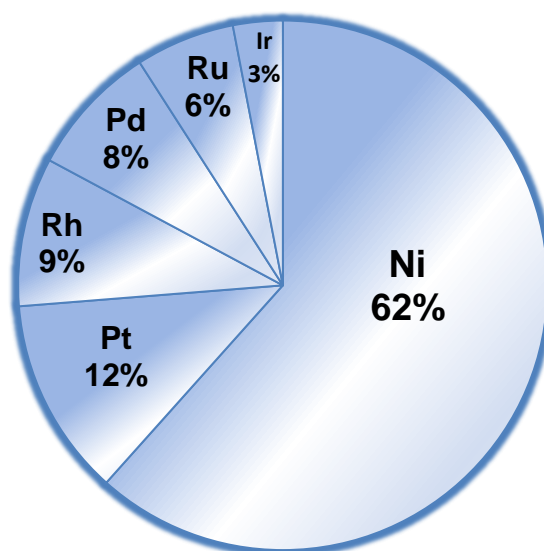


Рисунок 11 – Процентное распределение различных типов катализаторов, используемых в процессе ПКМ

Основной упор в развитии данного процесса на сегодняшний момент ставится на улучшение свойств самого катализатора, повышение эксплуатационных характеристик материала реактора, подверженного высоким напряжениям и температуре, и переход к проведению этой реакции в мембранных реакторах и аппаратах с псевдооживленным слоем катализатора [9].

1.4.3. Парциальное окисление метана

На основе данной реакции разработаны варианты технологических процессов, протекающих в присутствии (730–930 °С) и отсутствии катализатора при очень высоких температурах (1130–1300 °С) и давлении (50–70 атм). Реактор обычно состоит из зоны горения (безкаталитический вариант) или зоны смешения со слоем катализатора, а также зоны с теплообменником. По данной реакции получается синтез-газ состава $H_2/CO = 2/1$, который подходит для получения метанола и синтеза по Фишеру-Тропшу.

В мире существует несколько установок по его реализации. Производство в г. Бинтулу (Shell, Малайзия) после аварии частично восстановилось к 2000 г. А в 2011 г. та же компания Shell дала промышленный старт технологии «gas-to-liquid» (из газа в жидкость) в Катаре по получению жидких углеводородов, где первой стадией получения синтез-газа является парциальное окисление метана [54].

По некоторым оценкам себестоимость получения синтез-газа таким способом в 1,5 раза ниже паровой конверсии метана [55]. Но ей присущи следующие недостатки: 1) высокая стоимость кислорода, составляющая примерно половину общей стоимости производства синтез-газа; 2) радикально-цепной механизм реакции окисления метана осложняет контроль процесса и потому его реализация в традиционном проточном реакторе серьезно увеличивает риск взрыва; 3) возможность разрушения катализатора за счет локальных перегревов; 4) возможность образования углерода за счет газофазных реакций; 5) эффективность процесса снижается из-за содержания в конечном продукте остаточного азота и его оксидов [52].

Осуществление данного процесса в мембранных реакторах затруднено ввиду ряда причин, связанных с механической прочностью мембран [56]. В реакторе могут возникать большие градиенты концентрации ионов кислорода, а также негерметичность соединения МР с металлическими элементами установки ввиду разницы коэффициентов термического расширения керамики и металла.

Автотермический риформинг – другой пример совмещения процесса паровой конверсии и парциального окисления, полная энтальпия которого близка к нулю. Эта технология была разработана компанией Haldor Topsoe в 1990-х гг., а промышленная эксплуатация идет с 2002 г. Идея заключается в использовании в одном устройстве разнозначных тепловых эффектов указанных видов конверсии с целью получения энергетически самодостаточного процесса.

Основными элементами такого реактора являются топка и слой катализатора (рисунок 12).

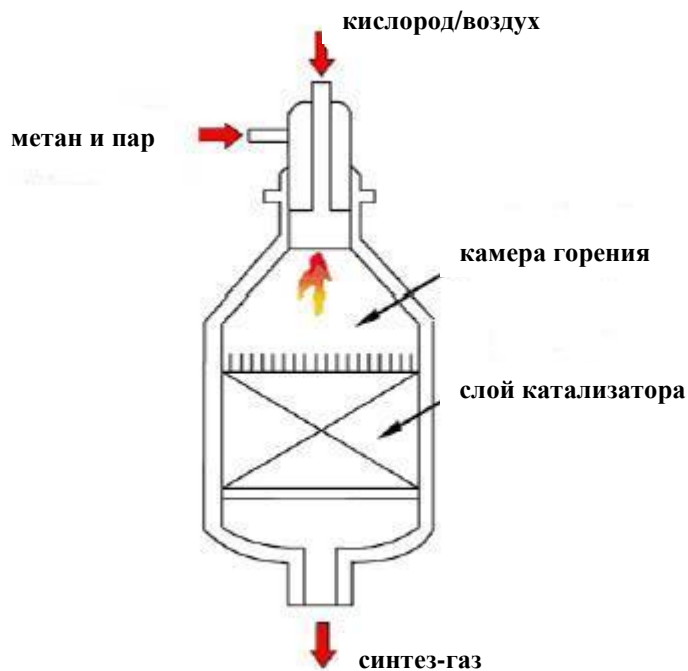


Рисунок 12 – Схема реактора автотермического риформинга метана

Камера горения обеспечивает смешение потоков сырья и протекание реакции парциального окисления. Далее смесь газов поступает на неподвижный слой катализатора, где идет паровая конверсия. Получаемый состав синтез-газа может различаться в зависимости от соотношения кислорода, пара и метана. Температура синтез-газа на выходе из реактора – 900–1100 °С, давление – от 0,1 до 8 МПа. Процесс зачастую ведут после паровой конверсии или проводят совместно в одну стадию [57].

Таким образом, при сравнении способов получения синтез-газа можно сделать следующие выводы:

а) максимальные расходы пара и кислорода происходят при паровой конверсии и парциальном окислении соответственно;

б) максимальное соотношение H_2/CO получается при паровой конверсии, при этом состав синтез-газа годен для получения аммиака, но не для производства продуктов по Фишеру-Тропшу;

в) максимальное содержание остаточного CH_4 наблюдается при паровой конверсии;

г) с увеличением производительности относительная стоимость установок паровой конверсии заметно выше;

д) к недостаткам парциального окисления метана следует отнести необходимость использования кислорода (а не воздуха) для снижения разбавления азотом получаемого синтез-газа. В свою очередь это ведет к росту стоимости получаемого продукта и увеличению капитальных затрат, а также взрывоопасности при образовании смесей метана и кислорода.

1.4.4. Углекислотная конверсия метана (УКМ)

Первые исследования углекислотной конверсии метана были проведены Фишером и Тропшем в 1928 г. на никелевых катализаторах [56; 57]. Большое число публикаций посвящено этому типу конверсии метана и других легких углеводородов. На это есть несколько причин.

Получаемый синтез-газ имеет низкое отношение H_2/CO (≤ 1), что позволяет использовать его для синтеза продуктов Фишера-Тропша [58], а также, получения высокочистого оксида углерода, водорода, диметилового эфира (ДМЭ), уксусной кислоты, альдегидов при взаимодействии с олефинами, этиленгликоля через формальдегид. Что касается ДМЭ, то в паровой конверсии невозможно его получить из-за высокого соотношения продуктов H_2/CO . Синтез диметилового эфира термодинамически выгоднее, чем синтез метанола, и не требует столь высоких давлений. ДМЭ можно рассматривать как перспективную альтернативу бензину и дизельному топливу без переделки самих двигателей, обладающий уникальными экологическими характеристиками («топливо 21 века» [56]), а также

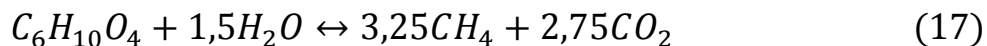
как сырье для производства других высокооктановых добавок к бензинам – оксигенатов.

В данном процессе утилизируются сразу два парниковых газа (CO_2 и CH_4): есть предложения использовать этот процесс для улучшения качества окружающей среды. В связи с мировой тенденцией уменьшения выбросов парниковых газов актуальность проведения УКМ со временем будет только расти.

В качестве исходного сырья можно использовать CH_4 из месторождений с высоким содержанием углекислого газа (например, месторождения Эмори в США (CO_2 – 4,8 об.%) и Лак во Франции (CO_2 – 9,7 об.%) и технологические смеси метана и диоксида углерода, образующиеся в различных промышленных процессах, что позволяет избежать дорогого и сложного этапа отделения углекислого газа.

Также данный процесс позволяет использовать в качестве сырья биогаз (40–70% CH_4 и 30–60% CO_2), образующийся при анаэробном перегнивании растительных субстратов (например, кукурузы), навоза, отходов лесопиления и деревообработок. На момент 2009 г. в одной ФРГ находились уже 23 биогазовых установок, еще 36 находятся на стадии строительства [59]. В Малайзии из года в год растет количество отходов при производстве пальмового масла и как следствие при их переработке – объемы биогаза. Процессы конверсии метана при данном сырье остаются единственной реакцией, не требующей очистки биогаза [60].

Углекислотная конверсия как перспективное направление в области энергосбережения за счёт альтернативного потребления органического сырья может являться процессом переработки “мусорного газа” в синтез-газ [61]. Так, в США в течение года в расчете на 1 человека образуется примерно 1 тонна твердых бытовых отходов, брутто-реакция анаэробного разложения которых имеет следующий вид:



В результате образуется смесь метана и углекислого газа практически состава 1:1, а также небольшое количество органических соединений.

В целом по подсчетам экспертов операционные затраты при проведении углекислотной конверсии метана на 20% меньше, чем для других процессов конверсии [62].

Большие трудности в практическом осуществлении УКМ связаны со значительным тепловым эффектом: эндотермичность реакции создает проблему подвода тепла. Иными словами, высокие энергозатраты. Это одна из главных проблем внедрения УКМ в промышленность. Изменение стандартной энергии Гиббса становится равной нулю для УКМ при температуре около 644 °С. Поэтому для достижения высоких степеней превращения процесс следует проводить при больших температурах. Что касается уменьшения энергозатрат, то основным подходом к решению этого вопроса является разработка различных комбинаций УКМ с экзотермическими реакциями, чаще всего с парциальным окислением метана или с полным окислением метана до CO_2 и H_2O .

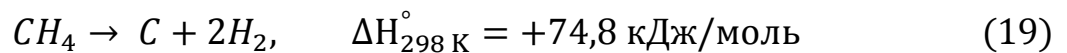
С повышением температуры выход H_2 и CO в реакции УКМ возрастает, достигая предела вблизи 900 °С. С ростом давления равновесная конверсия уменьшается.

Побочные реакции, возможные в процессе проведения углекислотной конверсии метана [56; 62]:

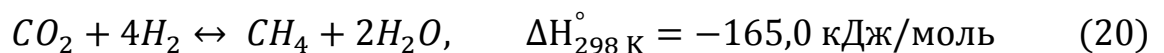
а) реакция, обратная реакции водяного газа:



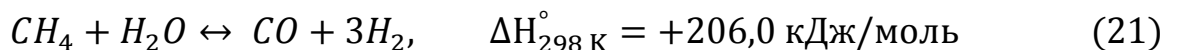
б) диссоциация метана:



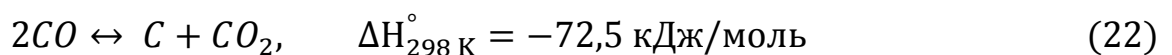
в) реакция метанирования:



г) паровая конверсия метана:



д) реакция Будуара:



В действительности реакции коксообразования протекают при разных температурах: реакция (19) – преимущественно при высоких температурах, а реакция (22) – при низких температурах, и в реальных условиях кокс почти всегда образуется. Согласно термодинамическим соображениям суммарное “углеотложение” должно снижаться с повышением температуры. Действительно, эксперимент [56] подтверждает, что основное количество углерода образуется по реакции (19), а не (22).

Удаление углеродистых отложений может быть осуществлено двумя способами:



В первом случае процесс удаления происходит в результате реакции газификации, но для процесса УКМ она имеет маловажное значение и может быть применена при сильном закоксовывании катализатора. Вторая реакция является реакцией Белла, обратной реакции Будуара, и также может быть применена для удаления кокса с поверхности катализатора.

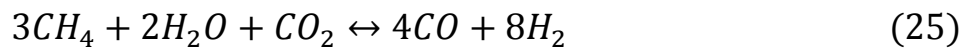
Получение чистого H_2 по реакции УКМ не имеет большого будущего с практической точки зрения как показано в работе [63], поскольку идет побочная реакция (18).

Благодаря высокой эндотермичности процесс УКМ подходит для хранения солнечной или ядерной энергии в системах переноса химической энергии [61]. Большая теплота от источника солнечной или ядерной энергии используется для приведения обратимой эндотермической реакции конверсии в равновесие. Газообразные продукты затем можно хранить или транспортировать к прилегающим объектам. При необходимости энергии обратная экзотермическая реакция проводится для получения тепла. Продукты этой реакции могут быть возвращены в исходный реактор, где снова будет проведена реакция УКМ. Аналогичный процесс под названием Eva-Adam (вместо УКМ – паровая конверсия) был изучен еще в СССР, Германии, США и Израиле. Но преимущество углекислотной конверсии метана в данном случае заключается в

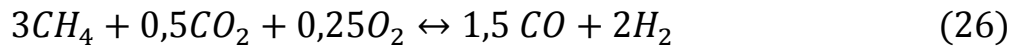
том, что почти все соединения находятся в газовой фазе при атмосферном давлении, что делает транспорт и рециклинг намного проще.

1.4.5. Совмещенные с процессом УКМ варианты получения синтез-газа

Уже в течение многих лет в промышленности проводится объединенный процесс паровой и углекислотной конверсии метана [64–66]. Данный процесс получил название бириформинга и выгоден с точки зрения использования природного газа (или биогаза) с повышенным содержанием CO_2 с получением синтез-газа состава $\text{H}_2/\text{CO} = 2$:



Некоторые авторы предлагают сочетать УКМ с парциальным окислением метана (термонеutralная конверсия). Идея состоит в компенсации теплотрат, требующихся при реализации углекислотной конверсии, за счет экзотермической реакции парциального окисления:



Варьируя соотношение исходных веществ возможно получить синтез-газ стехиометрического состава при сохранении термонеutralности [56].

Интегрирование паровой конверсии с парциальным окислением и УКМ может обеспечить уменьшение образования углеродных отложений и продлить срок службы катализатора [67]. Кроме того, введение кислорода в данный процесс повышает энергоэффективность. Процесс может быть осуществлен при использовании природного и дымового газов и тепла электростанций.

1.4.6. Перспективы применения УКМ в промышленности

Существует два перспективных метода осуществления углекислотной конверсии метана – процессы Calcor и SPARG (рисунок 13), которые уменьшают проблему с отложениями углерода [68; 69]. Первый проводится при низком давлении и высокой температуре. Процесс углекислотной конверсии метана при этом оптимизируется для уменьшения содержания водорода в продукте. Реакция проводится при избытке углекислого газа и “обессеренном” сырье, которое пропускают через нагретые трубки (наполненные катализатором) реактора. Поток исходных веществ распыляют через горелку для обеспечения теплоты ввиду сильной эндотермической реакции. Пламя образуется за счет горения топлива (метана) и остаточного газа от очистки CO. Синтез-газ затем может быть сжат, а CO – очищен через мембраны. Состав синтез-газа на выходе – $H_2/CO = 0,42/1$.

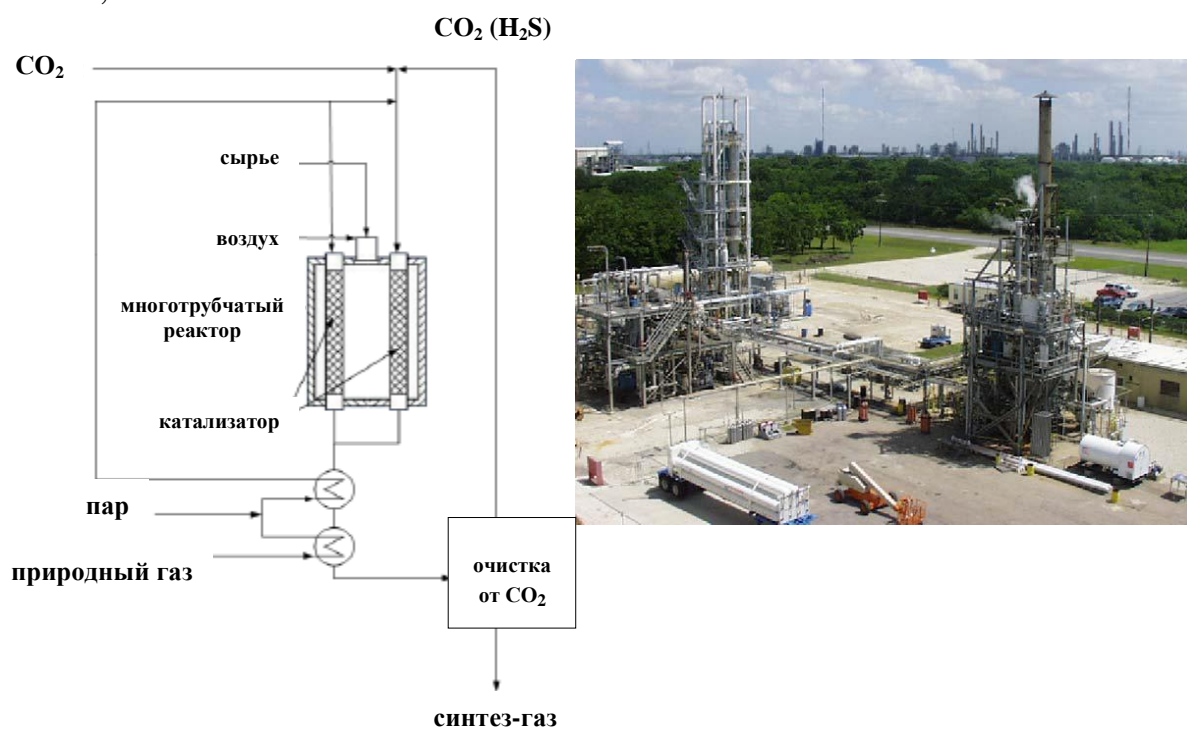


Рисунок 13 – Упрощенная схема процесса SPARG и опытно-промышленная установка в г. Хьюстон

Процесс SPARG (опытно-промышленная установка находится в г. Хьюстон (США), разработанный компанией Haldor-Topsoe, работает по принципу

“промотирования путем отравления” и включает в себя реакцию углекислотной конверсии метана [68].

Отложения углерода на $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ подавляются путем пассивации H_2S , который подается в поток. Считается, что сера препятствует образованию больших ансамблей углерода и тем самым замедляет процесс углеобразования сильнее, чем реакцию УКМ. Поток нагревается при сгорании топлива и остаточного газа с воздухом. Параллельно добавляется пар для контроля коксоотложения и соотношения H_2/CO от 0,7 до 1,9. Процесс применяется для получения синтез-газа, обогащенного CO , и восстановления железных руд.

1.5. Обзор разрабатываемых катализаторов углекислотной конверсии метана

По данным международной системы Web of Science в период с 1987 г. по настоящее время число публикаций, посвященных УКМ, неуклонно растет и их общее количество превышает 2000. Наиболее высокоцитируемыми работами в данной области являются исследования авторов Wang (результаты пилотных установок), Ross и Verykios (фокусируются на типе катализаторов), Bradford (использование Rh и Ni катализаторов), Armor (паровая и углекислотная конверсия метана), Rostrup-Nielsen (катализаторы на основе благородных металлов, пассивированные серой никелевые катализаторы, в том числе для компании Haldor-Topsoe) и др. [70–73].

1.5.1. Катализаторы на основе никеля, кобальта, благородных металлов, перовскитов

Считается, что наиболее активными и селективными по отношению к синтез-газу в реакции УКМ являются катализаторы на основе Ni и Co. Основными причинами быстрой дезактивации подобных катализаторов можно назвать их закоксовывание и спекание металлической фазы. Тип и природа углеродных отложений сильно зависят от используемого металла, температуры реакции и во многих случаях от типа используемой подложки. Поэтому в

настоящее время ведутся активные разработки по модификации носителя Ni и Co катализаторов, промотированию активного компонента (в том числе использование редкоземельных элементов) [74].

В работе [75] УКМ проводили в проточном кварцевом реакторе в присутствии катализатора на основе Ni на цеолитном носителе Silicalite-1, который отличается низкой кислотностью и высокой термостабильностью. Условия проведения реакции: $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ при 1 атм, расход эквимолярной ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$) исходной смеси 100 мл/мин, продолжительность процесса – 10 ч, масса катализатора – 0,2 г.

Стабилизация процесса произошла через час после начала, степени превращения и состав синтез-газа оказались следующими: по метану 74% и по углекислоте 83% (что достаточно велико для относительно невысокой температуры проводимого процесса), $\text{H}_2:\text{CO} = 1,04$. Количество образовавшегося углерода в виде пористых агломератов подсчитывалось термогравиметрическим методом и составляло 4,2 масс.% от массы катализатора.

Авторы также отмечают, что высокое содержание групп $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ на поверхности носителя защищает катализатор от сильного осаждения углерода.

При использовании в качестве носителей Ni-катализаторов MgO и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ также отмечается образование углерода на поверхности [76]. Подходящим температурным интервалом оказалась область 800–850 $^\circ\text{C}$ с получением $\text{H}_2/\text{CO} = 1,85\text{--}2,0$. Степени превращения по метану и CO_2 на обоих катализаторах составили 99 и 60% соответственно. Было обнаружено, что предпочтительней использовать катализатор Ni/MgO, чем Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ввиду более низкого количества образовавшегося углерода.

Что касается благородных металлов, то в работе [77] отмечается, что в ряду Ru, Pd, Rh, Pt, Ir родий является одним из наиболее активных. Авторы предложили использование катализатора Rh/ Al_2O_3 , промотированного частицами TiO_2 и V_2O_5 , который был более активен по сравнению с аналогичным катализатором без добавок вследствие образования свободных вакансий кислорода. При 500 $^\circ\text{C}$ наблюдались низкие степени превращения по CO_2 и CH_4 –

18,5 и 11%, и высокое отношение $H_2:CO > 2$, которое авторы объясняют протеканием побочных реакций взаимодействия водорода с CO , CO_2 и сдвига водяного газа. Стоит отметить, что в процессе отмечалось небольшое количество образовавшейся воды, которое не подсчитывалось.

При использовании смешанных $Rh-Ni$ катализаторов на $CeO_2-\alpha-Al_2O_3$ носителях высокая каталитическая активность связана с взаимодействием Rh и Ce [78]. Улучшается дисперсия родия и увеличивается поверхность катализатора. Также добавки родия повышают устойчивость к дезактивации при отложении углерода. Исследуемый температурный интервал 650–750 °С. Стоит отметить, что указанная авторами стабильность катализатора в течение 15 ч не полностью соответствует действительности: активность медленно, но падает со временем для всех использованных катализаторов.

Среди отечественных работ стоит выделить исследования сотрудников Российского университета дружбы народов [79], разрабатывающих сложные перовскитоподобные оксиды золь-гель методом и по керамической технологии [80]. Наибольшую каталитическую активность проявляют образцы $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$ (где $x = 0,3$).

Резюмируя вышесказанное, можно сказать, что усилия исследователей направлены на поиски путей снижения коксообразования на поверхности катализаторов на основе никеля и благородных металлов (таблица 3).

Таблица 3 – Примеры применения катализаторов на основе никеля, кобальта, благородных металлов, перовскитов в УКМ

Катализатор	Температурный интервал, °С	Комментарии	Ссылки
<i>Катализаторы на основе никеля</i>			
Ni/La_2O_3	550–750	La_2O_3 активирует CO_2 и способствует удалению C из Ni	[70]
Ni/Al_2O_3 $Ni-K/Al_2O_3$	700–900	При допировании K наблюдается наименьшая скорость закоксовывания	[73]
$Ni/CaO-Al_2O_3$	750	Содержание Ca влияет на количество C на поверхности катализатора и морфологию Ni	[70]
Ni/MgO Ni/SiO_2	790	Наиболее эффективен катализатор на основе твердого раствора Ni/MgO , MgO ингибирует реакцию Будуара	[70]

Продолжение Таблицы 3

Ni/ZrO ₂ -CeO ₂	500–800	CeO ₂ стабилизирует тетрагональный ZrO ₂ и ускоряет обратную реакцию сдвига водяного газа	[73]
Ni-Co/La-Sr-O	600–800	В перовскитах на основе данной системы наноразмерные кристаллиты стабильны в условиях УКМ	[70]
Ni-Co/MgAlO _x	750	Не наблюдается дезактивации катализатора после 2000 ч работы	[74]
<i>Катализаторы на основе кобальта</i>			
Co/SiO ₂	600	Более устойчивые катализаторы, чем никелевые	[72]
Co-Mo/ZrO ₂	850	Подавление коксообразования при нанесении металла на носитель с высокой основностью по Льюису	[72]
<i>Катализаторы на основе благородных металлов</i>			
Rh/Al ₂ O ₃	750–900	Проведено более 60 циклов конверсии метана	[72]
Ru, Rh, Ir, Pt, Pd/MgO	600–900	Активность катализаторов растет в ряду: Ru, Rh > Ir > Pt, Pd	[77]
Pt/ZrO ₂ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃	550–800	Pt на носителе ZrO ₂ более стабильна по отношению к отложениям твердого углерода	[71]
Pt/ZrO ₂ /SiO ₂	600	Наибольшая стабильность и активность при соотношении ZrO ₂ /SiO ₂ = 4/1	[74]
Pt/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	450–600	CeO ₂ улучшает дисперсию платины и повышает активность	[71]
<i>Катализаторы на основе перовскитов</i>			
La _{1-x} Sr _x NiO ₃	600–900	La ₃ O ₃ – центр адсорбции CO ₂ , Ni активирует CH ₄ ; максимальная активность у La _{0,9} Sr _{0,1} NiO ₃	[74]
LaNi _x Fe _{1-x} O ₃	800	Образование сплава предотвращает отравление катализатора углеродом благодаря торможению диффузии C сквозь частицы Ni	[74]

Решением данного вопроса может быть повышение дисперсности металлов (в том числе путем приготовления наноструктурированных катализаторов) и применение основных носителей или металлов-промоторов, снижающих растворимость углерода.

1.5.2. Карбиды молибдена и вольфрама

Впервые карбид вольфрама был синтезирован в 1893 г. Массовое производство твердых сплавов на основе WC началось через 20–25 лет после его открытия, а активные исследования его физико-химических и каталитических свойств и применение в нанокристаллическом состоянии ведутся последние 30–40 лет [81].

С позиции физико-механических свойств карбиды переходных металлов VI группы известны как материалы, имеющие уникальные свойства, такие как высокая твердость, высокая температура плавления, превосходная электро- и теплопроводность, хорошая коррозионная устойчивость и др. Модуль упругости у Mo_2C – 54400 кгс/мм², у WC – 71000 кгс/мм², твердость по минералогической шкале в у.е. $\text{Mo}_2\text{C} > 7$, WC > 9 . Также известно, что Mo_2C разлагается под действием хлора при 1000 °С, WC до 600 °С при этом устойчив. Плотность WC – 15,77 г/см³, Mo_2C – 9,18 г/см³ [82–84].

В отличие от никелевых катализаторов карбиды вольфрама и молибдена не склонны к спеканию, закоксовыванию и отравлению сернистыми соединениями (если дезактивация и имеет место, то она обратима [85]). Активность данных карбидов при 850–950 °С была не ниже таковой для нанесенных Ir- и Ru-катализаторов в реакции УКМ, а также они не уступают в активности благородным металлам благодаря сходству электронного строения (таблица 4) [86–87]. Так, в работах Levy и Boudart показано [88], что α -WC изоэлектронен с платиной и проявляет схожую каталитическую активность в реакции изомеризации неопентана.

Таблица 4 – Карбиды W и Mo, изоэлектронные d-элементам

Орбиталь	d ⁸
4	Pd – Mo_2C
5	Pt – WC

Кроме того, известно, что данные карбиды проявляют каталитическую активность в реакциях дегидрирования [89], изомеризации алканов [90], гидрообессеривания, риформинга метана, синтеза аммиака, ароматизации, разложения гидразина [80], в процессе Фишера – Тропша [4] и др. Их активность и селективность сопоставимы с таковыми для благородных металлов, однако карбиды более устойчивы к спеканию, закоксовыванию и воздействию каталитических ядов (например, серы) [88].

Еще в конце 20 века York и соавторы отметили, что карбиды данных металлов проявляют каталитическую активность во всех трех типах превращения метана в синтез-газ [70; 87]. LaMont и Thomson изучили влияние условий массопереноса на стабильность Mo_2C в УКМ для понимания влияния давления [91]. Было обнаружено, что катализаторы устойчивы только в условиях с низким коэффициентом массопереноса (к примеру при высоком давлении и низком расходе); в этих условиях уменьшение количества продуктов реакции (CO и H_2), остающихся около поверхности катализатора, предотвращает его окисление [92; 93]. Экспериментально было установлено, что устойчивость к окислению карбидных катализаторов можно поддерживать при определенном соотношении CO_2 и H_2O (R_S):

$$R_S = \frac{P_{\text{H}_2} + P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}} > 0.8, \quad (27)$$

где P_i – парциальное давление компонента.

При изучении стабильности вольфрам- и молибден-карбидных катализаторов исследователи зачастую ставят эксперимент на их длительное испытание [94; 95]. В работе использовали $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, $\alpha\text{-WC}$ и $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученные температурно-программируемым карбидированием соответствующих оксидов. Все катализаторы дезактивировались после 8 часов работы. По данным рентгеновской дифракции $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ окислялся до MoO_2 , у которого низкая активность в реакции УКМ. Причем данное превращение не наблюдалось при использовании смеси $\text{CO}/\text{H}_2=1/1$ вместо CH_4/CO_2 . При

небольшом повышенном давлении дезактивация не наблюдалась, активность была стабильной до 75 часов работы.

Для решения вопроса стабильности данных катализаторов либо изменяют природу носителя катализатора (подложки), либо промотируют активную фазу. В первом случае в исследованиях А.Ж. Brungs [94] говорится о преимуществе использования гамма-оксида алюминия в качестве носителя металл-карбидных катализаторов по сравнению с другими: SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 . Отмечается, что самую высокую каталитическую стабильность показал носитель Al_2O_3 . В работе [96] также показано, что самым активным носителем для молибден-карбидных катализаторов является оксид алюминия, но наибольшую стабильность имеет ZrO_2 . Авторы Tsuji и Naito [97] отмечают устойчивость $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ при низком содержании Мо (1 масс. %). Предполагается, что оксид циркония уменьшает сажеобразование, а активация CO_2 происходит на границе раздела металла и подложки, что уменьшает окисление карбида.

Модификация карбидных катализаторов проводится различными элементами. Так, авторы работ [98; 99] модифицируют WC кобальтом. Полученный $\eta\text{-Co}_6\text{W}_6\text{C}$ активен в реакции углекислотной конверсии метана, стабилен на протяжении 150 часов. Образование сажи не приводило к дезактивации катализатора. Условия проведения процесса были следующие: реактор из нержавеющей стали длиной 60 см и диаметром 13 мм с неподвижным слоем катализатора массой 0,3 г и удельной поверхностью $5 \text{ м}^2/\text{г}$; средний размер частиц $\eta\text{-Co}_6\text{W}_6\text{C}$ – 38 мкм; давление 5 атм, исследуемый температурный диапазон реакции – 600–850 °С. В данной работе стоит отметить важность кинетических исследований процесса УКМ, результаты которых будут обсуждаться позже.

Стабильность и каталитическая активность Mo_2C детально изучалась на Al_2O_3 , ZrO_2 и MgO носителях в присутствии промотирующих добавок Се, К, Zr при 900 °С (1 бар) и объемном расходе исходной смеси 3800 ч^{-1} [100]. Самой стабильной каталитической системой среди испытанных оказалась Се (3 масс.%)– $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Стабильность поддерживается как за счет термической

устойчивости носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, так и благодаря контролю окислительно-восстановительных свойств церия как добавки.

Промотирование молибден-карбидного катализатора также проводят при добавлении висмута [91]. Данный элемент влияет на окислительно-восстановительные свойства поверхностного Мо, что позволяет увеличить степень превращения на 20%. В тоже время при предварительных экспериментах непромотированный катализатор дезактивировался через шесть часов.

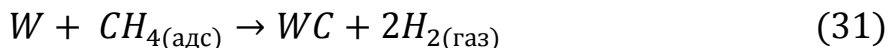
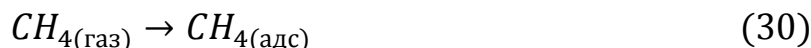
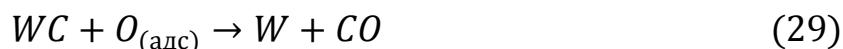
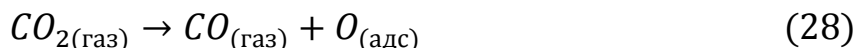
При введении никеля в состав Mo_2C и WC растет не только конверсия исходных веществ в реакции УКМ, но и повышается окислительная стойкость карбидов. При чем отмечается, что Ni-WC более стоек к объемному окислению и спеканию по сравнению с $\text{Ni-Mo}_2\text{C}$, а на Ni-WC образуется количественно меньше углеродных отложений в сравнении с системой Co-WC в УКМ. В данных каталитических системах никель инициирует разложение метана, а карбиды ответственны за активацию углекислого газа. Сочетание высокоактивного компонента (Ni) и стабильных соединений (WC , Mo_2C) делает катализаторы Ni-WC и $\text{Ni-Mo}_2\text{C}$ активными в реакции УКМ и устойчивыми к окислению, отравлению углеродистыми отложениями [101–106].

Из анализа литературных данных можно отметить недостаток исследований влияния фазового состава карбидных катализаторов на основные показатели УКМ, что не менее важно при выборе и разработке устойчивых и активных катализаторов. Так, авторы работы [106] утверждают, что оксикарбид активнее, чем карбид $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$. Эксперименты проводились в смеси $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ (33/1,1/65,9) при 700 °С. Максимальная степень превращения метана составила 73%. В исследовании [107] говорится о том, что $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$ активнее $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ и $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ в реакции УКМ при 700 °С.

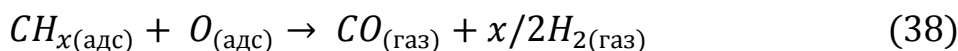
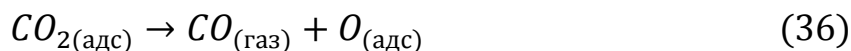
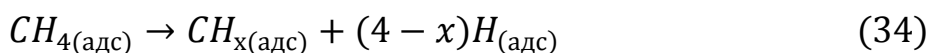
Для конверсии на карбидах вольфрама и молибдена предложено два различных механизма [108; 109]:

1) окислительно-восстановительный механизм (после адсорбции и диссоциации углекислого газа частицы кислорода реагируют с углеродом из карбида с образованием вакансии в решетке карбида и CO . Затем вакансии

заполняется углеродом из метана или кислородом из CO_2 , что ведёт к дезактивации катализатора):



2) механизм, аналогичный механизму, имеющему место на благородных металлах (в этом случае дезактивации через окисление не происходит). Метан адсорбируется на поверхности и разлагается на частицы CH_x и H . Углекислый газ также адсорбируется на поверхности и разлагается на CO и частицы O , далее адсорбированные частицы CH_x , H и O взаимодействуют с образованием конечных продуктов реакции:



В случае использования катализаторов с массивным слоем карбидов имеет место первый механизм. При использовании нанесённых катализаторов (например, нанесённых на $\gamma-Al_2O_3$) реакция УКМ протекает по второму механизму.

Подытожив вышесказанное, можно выделить несколько преимуществ использования каталитических систем на основе карбидов молибдена и вольфрама (таблица 5).

Таблица 5 – Основные достоинства и недостатки использования катализаторов на основе WC и Mo₂C

Достоинства	Недостатки
Доступность и относительная дешевизна	Низкая окислительная стойкость при пониженном давлении
Проявляют высокую каталитическую активность в широком круге реакций, служат заменой катализаторов на основе благородных металлов	Карбиды молибдена более активны в процессе УКМ, но менее устойчивы по сравнению с карбидами вольфрама
Высокая устойчивость к спеканию, закоксовыванию и отравлению сернистыми соединениями	
Обладают высокими физико-механическими характеристиками	
Для повышения основных показателей УКМ и стабильности работы катализаторов в качестве наиболее вероятного промотора подходит Ni, а носителя – Al ₂ O ₃ или ZrO ₂	

1.5.3. Применение мембранных катализаторов и реакторов в УКМ

Мембранные реакторы можно разделить на три типа по способу размещения в нем катализатора. Во-первых, в мембранном реакторе можно использовать традиционный катализатор (в виде стационарного слоя) в совокупности с селективной мембраной. Во-вторых, существуют мембранные реактора с псевдооживленным слоем катализатора для получения водорода, погруженным в узел водород-селективных мембран [9; 110]. Наконец, использование мембранного катализатора позволяет целенаправленно создавать и изменять различные по величине, природе и направлению движущие силы массообменных процессов в его поровой структуре, и тем самым оказывать влияние на протекание медленных стадий каталитического акта, интенсифицируя каталитический процесс в целом. Большинство публикаций, посвященных реализации УКМ в мембранных реакторах, связаны с первым способом размещения катализатора.

В мембранных реакторах со стационарным слоем катализатора обычно используют водород-селективные мембраны на основе Pd или SiO₂. Первые

являются дорогостоящими, быстро растрескиваются в условиях УКМ и чувствительны к примесям железа. Поэтому проводят их модификацию [111]. Эксперименты с мембранами из SiO_2 (обладающие высокотемпературной устойчивостью и химической инертностью) и насыпным слоем катализатора 0,1% Rh/SiO_2 проводились в условиях УКМ в температурном интервале 400–750 °С. При этом значения степени превращения и селективности по водороду исходных веществ были выше теоретических равновесных величин.

Конверсию биогаза ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 2,85$) осуществляли в мембранном реакторе с неподвижным слоем нанесенного катализатора $\text{Ni-3,31\%}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (масса 2 г) и Pd-Ag мембраной [112]. При 600 °С, атмосферном давлении и времени контакта 1,204 кг·с/м³ конверсия метана составила 83%, а выход водорода вырос на 113% по сравнению с проведением данного процесса без мембраны. В данном случае увеличение производительности авторы объясняют сдвигом равновесия в сторону образования продуктов реакции при селективном отводе продукта (водорода).

Совмещенную с УКМ паровую конверсию метана авторы работы [113] проводили также в мембранном реакторе с загруженным катализатором $\text{Ni-7.5\%}/\text{CeO}_2$ в водород-селективную мембрану из Pd-Ag . При объемном расходе смеси $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1/0.5/4) 1000 ч⁻¹, температуре 450 °С и повышении давления до 350 кПа удается повысить конверсию метана до 60%. Аналогичное объяснение увеличения производительности дают исследователи при использовании Pd-Ag мембраны и катализаторов $\text{Rh/La}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt/La}_2\text{O}_3$. При этом $\text{Rh/La}_2\text{O}_3$ выделяют как более устойчивый к углеродным отложениям и активный [114].

В нашей стране также проводятся разработки по использованию мембранных реакторов и катализаторов.

Так, в первых работах Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН по применению мембранно-каталитических систем на основе $[\text{La-Ce}]\text{-MgO-TiO}_2/\text{Ni-Al}$ и $\text{Pd-Mn-TiO}_2/\text{Ni-Al}$ в углекислотной конверсии метана (600–650 °С) достигнута производительность по синтез-газу 10500 и 7500 л/ч·дм³_{мембр.} соответственно с соотношением основных продуктов 0,63–1,25 при относительно невысокой степени превращения исходной смеси ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$) около 50% [74;

115]. В последующих трудах при использовании мембраны $\text{Ni-Co}_3\text{O}_4$ удалось достичь при объемном расходе смеси 4500 ч^{-1} и $800 \text{ }^\circ\text{C}$ конверсию метана более 90% [50]. В работе [116] к упомянутой мембране была интегрирована водород-селективная мембрана $\text{Pd}(94\%)\text{-Ru}(6\%)$, что позволило в режиме экстрактора одновременно получать синтез-газ и ультрачистый водород. Стоит отметить, что в отмеченных исследованиях наблюдалось различие на порядок в конверсии при проведении УКМ в мембранном реакторе с мембранными катализаторами и измельченным слоем того же катализатора. Полученный эффект авторы пытались объяснить более высокой доступностью пор мембранного катализатора и принудительным транспортом реагентов.

В монографии последних лет [9] также приведено много сравнений результатов УКМ в традиционном и мембранном реакторах. Различие исследователи объясняют либо с позиции термодинамики (сдвига равновесия), либо просто приводят количественное соотношение производительностей, степеней превращения исходных веществ и составов продуктов.

Таким образом, возможность увеличить эффективность использования катализатора является основанием для применения в углекислотной конверсии метана мембранных каталитических реакторов. При этом остается открытым вопрос об увеличении активности в мембранных катализаторах не селективных по одному из продуктов реакции.

1.5.4. Способы получения карбидов молибдена и вольфрама

Структура и удельная поверхность карбидов переходных металлов зависят от метода получения. Существует большое количество способов приготовления карбидов металлов: синтез из элементов, синтез из растворов в расплавах, электролиз расплавов и растворов в расплавах, металлотермическое восстановление оксидов металлов, газофазный синтез, восстановление оксидов и других соединений неметаллами. Для использования карбидов переходных металлов в качестве катализаторов необходимо, чтобы они имели развитую удельную поверхность. Однако известные методы (заимствованные из

металлургии) позволяют получить карбиды с невысокой удельной поверхностью, что затрудняет использование карбидов переходных металлов (металлоподобных соединений) в каталитических процессах. Также традиционный метод получения включает в себя реакции металлов, их оксидов или гидроксидов с определённым количеством графита в инертной или восстановительной атмосфере при достаточно высокой температуре (например, более 1500 °С для Mo_2C в течение 25 ч), что является достаточно сложным [117]. В этой же работе был разработан новый метод синтеза нанокристаллического $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ в реакции низкотемпературной реакции металлического порошка магния с MoO_3 и CH_3COOK в автоклаве при 600 °С. Сложность и многостадийность синтеза так же затрудняют использование карбидов в качестве катализаторов.

Одним из перспективных способов получения катализаторов является СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Данный метод был открыт еще в 1967 г. [118]. Основными преимуществами этого метода являются незначительные внешние энергетические затраты, простота оборудования, быстрота и безотходность процесса, высокая производительность.

В исследовании [119] сообщается, что возможно получение пленок Mo_2C на сапфировой подложке с помощью химического осаждения из газовой фазы с использованием C_{60} в качестве источника углерода. Получение карбида молибдена возможно и методом азотирования, используя 12,5% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в потоке NH_3 при температуре 700 °С, а затем карбидирование в потоке CH_4/H_2 (20/80%) при 700 °С в течение 3 часов [120].

Существует и одностадийный способ получения карбидов в CVD-реакторе с горячими стенками [121]. При 800 °С, использовании дорогостоящего аргона, карбидирующей смеси $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ и прекурсора в виде MoCl_5 в условиях пониженного давления удается получить различные формы карбида молибдена, в том числе $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$.

Карбиды вольфрама с высокоразвитой удельной поверхностью (около 140 $\text{m}^2/\text{г}$) можно получить в ходе сложного с технологической точки зрения синтеза

путем восстановления WCl_5 при добавлении к нему CBr_4 и комплексного краун-эффира в условиях вакуума и температуры – 30 °С.

Основными же способами получения карбидов молибдена и вольфрама в качестве катализаторов являются методы “синтеза в растворе” и температурно-программируемое карбидирование (ТПК). В первом случае происходит разложение смеси соли прекурсора, содержащего металл и источник углерода (это может быть сахар, мочевины, гексаметилентетрамин и т.д.). Образование карбидов при этом зависит от газовой атмосферы и конечной температуры синтеза. При этом существует трудность подбора соотношения металла и источника углерода. Кроме того, источник углерода служит и восстанавливающим, и карбидирующим агентом, а его избыток отрицательно сказывается на загрязнении поверхности катализатора углеродом. В частности, золь-гель метод при использовании молибденовых синей в качестве дисперсной системы позволяет получать мембранные катализаторы Mo_2C/Al_2O_3 без дополнительной стадии карбидирования. При этом образуется слой катализатора с высокой удельной поверхностью и значительным объемом пор, но в то же время суммарное количество времени на приготовление золя, нанесение и прокаливание занимает более 20 ч [123; 124].

Метод ТПК будет рассмотрен в следующем разделе.

1.5.5. Получение карбидов методом температурно-программированного карбидирования

Особого внимания заслуживает получение карбидов Mo и W методом карбидирования из газовой фазы. В этом случае получение карбидов осуществляется путем взаимодействия металла или его оксида со смесью водорода и углеродсодержащего газа (метана, этана, ацетилена, оксида углерода и др.) в условиях температурно-программированной реакции. Метод ТПК из газовой фазы в настоящее время является основным для получения карбидов переходных металлов [125].

Существует несколько факторов, влияющих на состав и свойства получаемых при ТПК карбидов: природа исходного прекурсора, состав и расход карбидирующей смеси, температурные и временные характеристики, наличие предварительной обработки прекурсора и добавок различных металлов.

Преобразования, через которые прекурсор переходит в карбид, влияют на конечное строение продукта и зависят от природы прекурсора, отражаясь на выборе температурного режима. Т.е. в зависимости от желаемого типа карбида (его фазового состава) следует учитывать и выбор прекурсора. Самыми популярными прекурсорами для получения карбидов вольфрама и молибдена являются триоксиды WO_3 и MoO_3 . Так, в работе [126] показано, что при карбидировании нестехиометрического $WO_{2,72}$ смесью CH_4/H_2 при $800\text{ }^\circ C$ образуется смесь карбидов WC и $\beta-W_2C$. В тех же условиях из WO_3 образуются аналогичные карбиды, но присутствует металлический W .

Выбор активирующих смесей влияет на удельную поверхность, морфологию и размер частиц образующегося карбида, а также в конечном счете на каталитическую активность. Известно, что размер частиц получаемого карбида вольфрама уменьшается при увеличении длины углеродной цепи карбидирующего агента. Обычно в качестве карбидирующей смеси используют смесь водорода и углеводорода. Реакционная способность используемых смесей влияет на выбор температуры карбидирования. С увеличением длины цепи углеводорода реакционная способность снижается, а также это ведет к образованию более низших и неустойчивых карбидов (таблица 6) [88].

Так, Wang и его коллеги в работе [127] показали, что в процессе ТПК и быстрого нагревания при использовании смеси C_3H_8/H_2 образуется $\eta-MoC_{1-x}$ с гранцентрированной кубической решеткой и $\beta-Mo_2C$ с гексагональной плотной упаковкой. При взаимодействии порошков MoO_3 с эквимольной смесью CH_4/H_2 при $950\text{--}1050\text{ }^\circ C$ образуется гексагональный темно-серый $\alpha-Mo_2C$ со средним размером кристаллитов $10\text{--}11\text{ нм}$ [128]. При карбидировании же смесью CO/H_2 конечным продуктом является MoC_{1-x} . Размер кристаллитов $\alpha-Mo_2C$ меньше, чем MoC_{1-x} , имеющего более крупные и грубые зерна.

Таблица 6 – Влияние состава карбидирующей смеси на примере образования карбидов молибдена

Источник углерода	Структура карбида молибдена	Номер картотеки базы данных PDF
CH ₄	гексагональный β-Mo ₂ C	03-065-8766
C ₂ H ₆	Гексагональный и кубический Mo ₂ C	-
C ₃ H ₆	кубический η-MoC _{1-x}	-
n-C ₄ H ₁₀	кубический η-MoC _{1-x}	-
C ₂ H ₂	MoC _{1-x}	-
n-гептан	кубический α-MoC _{1-x}	01-074-5548
толуол	кубический α-MoC _{1-x}	01-074-5548

Состав карбидирующей смеси и ее расход оказывают влияние на скорость реакции, степень чистоты поверхности и каталитическую активность продукта. Увеличение концентрации источника углерода в смеси выше определенного значения ведет к образованию углеродных отложений, что значительно снижает каталитическую активность карбида, но увеличивает удельную поверхность катализатора (наиболее высокая – при использовании этана по сравнению с др. углеводородами). Ввиду этого может потребоваться проведение дополнительной стадии – удаления углеродных отложений. Поэтому с термодинамической точки зрения, учитывая вышесказанное, обычно при карбидировании используют смесь 20% метана и 80% водорода. Роль водорода отводится к восстановлению прекурсора и удалению углеродных отложений с поверхности, в то время как углеводород играет роль карбидирующего агента.

Важным пунктом при проведении ТПК оксидов вольфрама и молибдена является правильность выбора режима изменения температур, который включает в себя скорость подъема температуры, выбор конечной температуры карбидирования и время выдержки при этой температуре [88]. Время проведения реакции не должно быть слишком большим, т.к. это ведет к уменьшению удельной поверхности вследствие спекания частиц карбидов. Поэтому слишком

медленный подъем температуры недопустим. О влиянии длительности выдержки при конечной температуре карбидирования в целом можно сказать, что оно зависит от толщины слоя исходного прекурсора (оксида).

Таким образом, для проведения ТПК необходим выбор оптимальных условий проведения, которые возможно установить для каждого конкретного соединения лишь экспериментально.

1.5.6. Получение биметаллических WC-Mo₂C катализаторов

При изучении тройной фазовой диаграммы Mo-W-C авторы работы [129] были первыми, кто открыл возможность образования твердых растворов между карбидами молибдена и вольфрама и синтеза бинарных карбидов (Mo,W)C и (Mo,W)₂C.

Основной проблемой синтеза биметаллических карбидов является получение смешанных карбидов с монофазой. Зачастую конечные биметаллические карбиды содержат кроме монокарбидов еще элементные металлы как примеси или металлические частицы на кристаллах монокарбидов, вместо того, чтобы быть включенными в кристаллическую решетку. В последнем случае это приводит к образованию цементированных карбидов, а не биметаллических.

В большинстве работ, посвященных синтезу карбидов, исходным веществом являются оксиды металлов. Поэтому первая стадия приготовления двойных карбидов – получение прекурсора, содержащего оба металла.

В случае биметаллических карбидов прекурсор двойных карбидов можно получить твердофазным путем. Смесь монооксидов обрабатывают под высоким давлением и температурой в течение длительного промежутка времени до получения однородного двойного оксида. В частности (Mo,W)₂C с различной формой частиц образуется в системе MoO₃-WO₃-C-H₂ ($S_{уд.} = 15 \text{ м}^2/\text{г}$) в зависимости от температуры восстановления и соотношения оксидов. Недостатками данного метода являются низкая воспроизводимость синтеза,

связанная с диффузионными проблемами (различие размеров частиц), и образование вторичных фаз [130].

В патенте [131] описывается получение твердого раствора $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{C}$, содержащего монокарбиды WC и MoC с гексагональной структурой. Синтез проходил в три стадии, начиная с приготовления смешанного раствора молибдата и вольфрама аммония, испарения раствора данной соли, прокаливания, восстановления в среде водорода, заканчивая прокаливанием полученной смеси порошка металлов с углеродным порошком.

Альтернативным методом является синтез биметаллических оксидов с использованием прекурсоров в растворе. Примерами являются золь-гель процесс и соосаждение [132]. Разновидностью данных методов служит процесс Печини, в основе которого лежит распределение катионов металлов во внутренней структуре полимера, полимеризация с образованием многокомпонентных оксидов и последующее прокаливание с получением карбидов. В данном процессе при равном количестве исходных соединений вольфрама и молибдена преимущественно образуются смешанные оксиды $\text{W}_{0.53}\text{Mo}_{0.47}\text{O}_3$ и $\text{W}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}\text{O}_3$.

Среди вышеперечисленных методов наиболее предпочтительным является метод соосаждения [133], при котором изменяя pH раствора, можно добиваться одновременного совместного осаждения металлов. Данный способ позволяет получать карбиды с большей удельной поверхностью, но не является универсальным.

Существует метод, позволяющий получать конечный продукт точно заданного состава с однородным распределением компонентов. Это замораживание капель раствора в жидком азоте, содержащего металлы. Твердый полупродукт затем сушат при замораживании. Конечной стадией получения также является карбидирование [134].

Несомненным преимуществом перечисленных методов является возможность получения катализаторов с высокой удельной поверхностью. Однако описанные методы являются многостадийными и времязатратными.

1.5.7. CVD-метод получения прекурсоров биметаллических катализаторов

Работ, посвященных химическому осаждению из газовой фазы $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$, немного. Контроль состава образующихся слоев затруднен разницей давлений насыщенных паров исходных соединений (карбонил вольфрама и молибдена) и различной скоростью разложения карбонил в. На структуру получаемых оксидов влияет температура осаждения, сублимации, газовая атмосфера, соотношение паров карбонил в и газа-носителя и другие параметры. Варьируя параметры процесса CVD, можно добиться получения прекурсоров заданного состава.

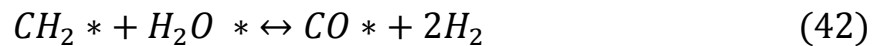
В работе [135; 136] отмечается, что в горизонтальном CVD-реакторе при температуре осаждения 150–200 °C в течение 12–40 мин удалось получить пленки $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ при атмосферном давлении, используя в качестве исходных веществ соответствующие карбонил в. Температура сублимации варьировалась от 75 до 90 °C. Исходное соотношение порошков карбонил в было $\text{Mo}(\text{CO})_6:\text{W}(\text{CO})_6 = 1:4$. При этом состав полученных смешанных оксидов, определенный методом электронной спектроскопии, оказался следующим: $\text{Mo}_{0.07}\text{WO}_{0.93}\text{O}_3$. Образование смешанных оксидов подтверждалось рамановской и ИК-спектроскопией.

На сегодняшний день не выявлено закономерности в получении двойных оксидов молибдена и вольфрама заданного состава в CVD-процессе, поэтому проблема с получением бинарных соединений является актуальной.

1.6. Кинетическое моделирование процесса углекислотной конверсии метана

Первые работы по кинетике УКМ были проведены Бодровым и др. в 1967 г. на никелевых пленках [61]. В предложенной модели знак «*» означает активный центр катализатора, « \rightarrow » соответствует необратимой медленной реакции, а « \leftrightarrow » обозначает квазиравновесную реакцию:





В соответствии с данной схемой водород получается при разложении метана и взаимодействии радикалов метана с водой, монооксид углерода – при взаимодействии радикала CH_2^* с водой.

Публикаций и исследований по изучению кинетики углекислотной конверсии метана в последнее время появилось достаточно много, однако каждая предложенная схема или конечное выражение скорости реакции имеют свои достоинства и недостатки. К последним можно отнести неясность нахождения парциальных давлений исходных веществ, не учет ряда побочных реакций и т.д. В работе [137] изучали катализатор на основе Mo_2C , допированный церием, в условиях УКМ в интервале температур 800–900 °С. После установления порядка по каждому компоненту было получено следующее общее уравнение скорости реакции:

$$r_{ref} = 2,21 \cdot 10^8 \cdot e^{-45,500/1,987 \cdot T} \cdot P_{CH_4}^{0,95} \cdot P_{CO_2}^{-0,18} \quad (44)$$

где P_{CH_4} – парциальное давление метана,

P_{CO_2} – парциальное давление углекислого газа.

Кинетическое моделирование углекислотной конверсии метана было проведено авторами [138] на биметаллическом катализаторе на основе карбидов вольфрама и кобальта в интервале температур 500–600 °С. Обнаружено, что скорость образования CO больше скорости накопления H_2 и H_2O , что авторы связывают с расходом твердого углерода по реакции Будуара.

В работе [139] кинетику процесса УКМ изучали на промышленном никелевом катализаторе MCD-1 в виде порошка (фракция 0,098–0,125 мм) и колец Рашига при избытке диоксида углерода ($CO_2/CH_4 = 1,7$). При определении порядков по компонентам, оказалось, что в обоих случаях скорость реакции определяется скоростью расходования метана. При соотнесении констант скоростей получилось, что фактор эффективности использования промышленного

катализатора в виде колец Рашига составляет всего 5,7%. При этом большую роль при использовании колец Рашига играют внутридиффузионные ограничения, т.к. полученное значение энергии активации (65,6 кДж/моль) почти в два раза меньше, чем при испытании порошкообразного катализатора (129,2 кДж/моль).

Выводы из литературного обзора

1. Актуальность процесса углекислотной конверсии метана (УКМ) заключается в получении синтез-газа состава ($H_2/CO = 1/1$), не требующего применения дополнительных стадий подготовки для процесса Фишера-Тропша, а также в нем потребляются парниковые газы. УКМ является высокотемпературной реакцией, протекает с высокой скоростью и испытывает значительное внутридиффузионное торможение. Основные усилия исследователей направлены на разработку катализаторов на основе благородных металлов и никелевых (склонных к дезактивации вследствие закоксовывания в процессе УКМ), промотированных различными соединениями. Применение данного процесса в промышленности также сдерживается отсутствием устойчивого к углеродным отложениям катализатора.

2. Карбиды молибдена и вольфрама являются одними из самых активных и устойчивых к закоксовыванию катализаторов в условиях углекислотной конверсии метана. Разработки и промышленное применение Мо- и W-карбидных каталитических систем сдерживаются возникновением внутридиффузионных ограничений в традиционных реакторах, которые могут быть преодолены увеличением количества карбидов, что, однако, приводит к росту относительной стоимости катализаторов. Тем самым интенсификация процесса УКМ возможна и при изменении состава мембранного катализатора. При этом карбиды молибдена склонны к окислению в условиях УКМ с последующей дезактивацией катализатора, а WC более устойчив, но менее активен в УКМ. Применение карбидов молибдена и вольфрама (в том числе двойных) позволяет ускорить многие реакции, но существующие способы получения бинарных соединений Мо

и W являются многостадийными и времязатратными. Совместное химическое осаждение из газовой фазы и метод ТПК дают возможность получать мембранные катализаторы на основе карбидов молибдена и вольфрама.

3. Возможность увеличить эффективность использования катализатора является основанием для применения в процессе УКМ мембранных каталитических реакторов с мембранными катализаторами.

4. В некоторых работах исследователи отмечают, что именно организация свободномолекулярного течения (режима Кнудсена) вещества дает увеличение скорости реакции (как следствие степени превращения исходных веществ) за счет роста числа столкновений молекул газов исходных веществ со стенкой пор. Вопрос о влиянии кнудсеновской диффузии на протекание процесса УКМ остается открытым при применении мембранных катализаторов.

5. Одним из важнейших вопросов, определяющих перспективы промышленного освоения УКМ, является количественное сопоставление мембранного и традиционного реактора со стационарным слоем катализатора. В опубликованных работах преимущества реакторов с мембранными катализаторами не всегда убедительно доказаны. Литературные данные о кинетических исследованиях УКМ в реакторах с мембранными катализаторами отсутствуют, не смотря на то, что в них можно было бы получить объективные количественные характеристики этого процесса в обоих реакторах.

Глава 2. Методики экспериментов

2.1. Материалы и реактивы

Газы:

азот – N_2 (марка А, 99,99%, ГОСТ 9293-74); метан – CH_4 (марка А, 99,9%, ГОСТ 5542-87); водород – H_2 (марка А, 99,99%, ГОСТ 3022-80); гелий – He (марка А, 99,99%, ТУ 0271-001-45905715-02); аргон – Ar (марка А, 99,99%, ТУ 6-21-12-94); углекислый газ – CO_2 (высший сорт, 99,9%, ГОСТ 8050-85).

Подложки

Для создания мембранных катализаторов в качестве подложек использовались трубчатые микрофльтрационные мембраны из корунда ($\alpha-Al_2O_3$) с наружным диаметром – 10 мм, толщиной стенки – около 1 мм, удельной поверхностью – $0,29 \text{ м}^2/\text{г}$ и объемом пор – $0,0011 \text{ мл/г}$ (при общей пористости около 40%), изготовленные ООО «Генос» в соответствии с ТУ 5754-001-02066492-01. Данные мембраны асимметричны – на основу из частиц корунда номинальным размером 20 мкм нафилтрованы более мелкие частицы (номинальным размером 2 мкм), образующие микрофльтрационный слой. Самый нижний слой состоит из крупных частиц. Его называют подложкой микрофльтрационной мембраны, и он обеспечивает прочность всей конструкции. Перед нанесением катализатора подложки подвергались выщелачиванию в соляной кислоте (0,1 н), промывке в дистиллированной воде и сушке.

2.2. Методика приготовления катализаторов

Каталитический слой биметаллических МК формировали в две стадии. Сначала на корундовую микрофльтрационную мембрану путем совместного химического осаждения из газовой фазы из гексакарбониллов молибдена и вольфрама и их смесей наносился слой MoO_2 и WO_2 (первая серия катализаторов). Как будет показано в ходе работы для второй серии

катализаторов предварительно на подложку наносили слой MoO_2 (1 масс.%), а затем уже смешанные оксиды.

Процесс осуществляли в инертной среде (азот) в CVD-реакторе проточно-циркуляционного типа с “холодными стенками” (рисунок 14) при атмосферном давлении, температурах патронного нагревателя 350 °С, сублиматора 75 °С и непосредственном времени осаждения 2,5 ч. В реакторе с “холодными” стенками нагревается подложка, а также стенки реактора – до температуры, предотвращающей десублимацию паров. Поэтому осаждение происходит в основном на подложке и, в меньшей степени, на стенках реактора (т.е. повышается эффективность осаждения).

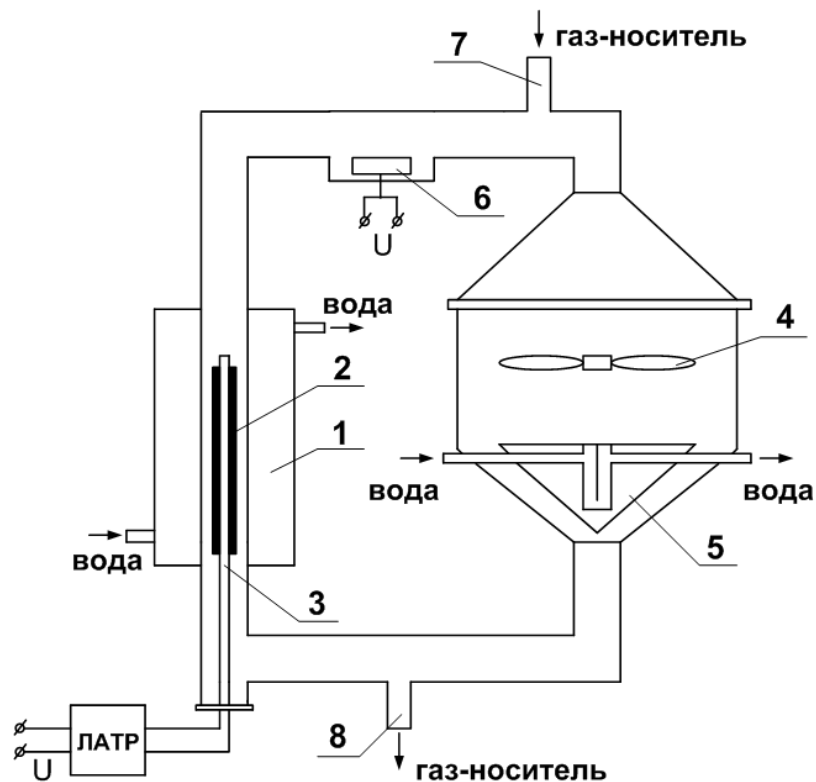


Рисунок 14 – Схема CVD-установки: 1 – CVD-реактор с "холодными" стенками и водяной рубашкой, 2 – подложка, 3 – нагреватель подложки, 4 – вентилятор ($Q_{\max} = 150 \text{ м}^3/\text{ч}$), 5 – пластинчатый теплообменник, 6 – сублиматор, 7-8 – штуцера для ввода (вывода) газа-носителя

Температура осаждения, сублимации и циркуляционного контура контролировалась с помощью хромель-алюмелевых термопар. Исходные соединения металлов (гексакарбонилы молибдена и вольфрама) в определенном

количестве помещают в сублиматор, который при нагревании до 75 °С обеспечивает переход порошкообразной смеси в газообразное состояние. Различное соотношение оксидов в каталитическом слое МК достигали путем изменения пропорции карбониллов (массой 1,5 г) в сублимируемой смеси. С помощью вентилятора устанавливали линейную скорость парогазовой смеси около 30 м/с. Описание процедуры подготовки реактора до его рабочего момента приведено в работе [126].

Мембранные катализаторы на основе WC, α -Mo₂C и двойных α -Mo₂C-WC были получены с различным массовым соотношением активных компонентов.

Оксиды переводили в карбиды, применяя температурно-программируемое карбидирование смесью CH₄ и H₂ (20/80 об.%) при конечной температуре – 870 °С в мембранном реакторе [12].

2.3. Методика определения каталитической активности мембранных катализаторов в мембранном реакторе

Мембранный катализатор с длиной рабочей поверхности 5.5 см (масса МК – 4.4 г, наружный диаметр – 10 мм и толщина стенки – 1 мм) длиной 5,5 см со слоем карбида(-ов) уплотняли высокотемпературным керамическим герметиком «Done Deal DD6785» с одной стороны и закрепляли в держателе внутри мембранного реактора. Реактор с установленным мембранным катализатором проверяли на герметичность путем подачи в систему технического азота при давлении 0,2 МПа. Реактор считали герметичным при отсутствии падения установленного в нем давления.

Каталитические свойства полученных мембранных катализаторов изучали в реакторе с МК в режиме проточного контактора при 850 °С [18]. Смесь диоксида углерода метана и подавали в мембранный реактор в кольцевое пространство между стенкой реактора и внешней поверхностью мембранного катализатора. Продукты реакции и непрореагировавшие вещества отводили через внутреннее пространство мембранного катализатора.

Температуру в реакторе контролировали с помощью ХА-термопары, установленной внутри мембранного катализатора, и поддерживали с помощью ПИД-регулятора ТЕРМОДАТ-17Е5 (ООО НПП “Системы контроля”, Россия) с точностью ± 2 °С с использованием хромель-алюмелевой термопары, установленной в печи сопротивления.

Расход (в диапазоне 50–320 мл/мин) исходной смеси ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1/1$) задавали с помощью двух контроллеров «EL-Flow» (“Bronkhorst High-Tech”, Нидерланды). Состав продуктов (CH_4 , CO_2 , CO и H_2) на выходе из реактора анализировали на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М» (ООО НФП “Мета Хром”, Россия). Пары воды, являющиеся промежуточным продуктом, количественно не представлялось возможным определить экспериментально. Расход реакционной смеси выходящего потока измеряли с помощью анализатора ADM-2000 (“Agilent Technologies”, США) с точностью ± 3 мл/мин.

Время контакта $\tau_{\text{конт}}$ (г·ч/моль) рассчитывалось по формуле:

$$\tau_{\text{конт}} = \frac{m \cdot 273 \cdot V_m \cdot 1000}{F \cdot (T_{p-\text{ии}} + 273) \cdot 60} \quad (45)$$

где m – масса каталитического слоя МК (г),

F – объемный (мольный) расход реакционной смеси (мл/мин),

$T_{p-\text{ии}}$ – температура реакции (°С),

V_m – молярный объем (л/моль).

Объем мембранного катализатора $V_{\text{кат}}$ определялся по формуле:

$$V_{\text{кат}} = \frac{\pi \cdot (D^2 - d^2)}{4} \cdot h, \quad (46)$$

где D – внешний диаметр трубчатого мембранного катализатора (см),

d – внутренний диаметр трубчатого мембранного катализатора (см),

h – длина трубчатого мембранного катализатора (см).

Основные показатели процесса углекислотной конверсии метана определялись по следующим формулам:

$$X(\text{CH}_4) = \frac{F(\text{CH}_4)_0 - F(\text{CH}_4)}{F(\text{CH}_4)_0} \cdot 100\% \quad (47)$$

$$X(\text{CO}_2) = \frac{F(\text{CO}_2)_0 - F(\text{CO}_2)}{F(\text{CO}_2)_0} \cdot 100\% \quad (48)$$

где $X(\text{CH}_4)$ и $X(\text{CO}_2)$ – степени превращения метана и углекислого газа (%),
 $F(\text{CH}_4)_0$ и $F(\text{CH}_4)$ – объёмные (мольные) расходы метана на входе в реактор и на выходе из него, соответственно (мл/мин),
 $F(\text{CO}_2)_0$ и $F(\text{CO}_2)$ – объёмные (мольные) расходы углекислого газа на входе в реактор и на выходе из него, соответственно (мл/мин).

При количественном сопоставлении реактора с МК и традиционного реактора процесс УКМ проводили следующим образом. В традиционном реакторе (кварцевый реактор с неподвижным слоем) исследовали измельченный мембранный и порошкообразный катализаторы. Масса порошкообразного WC составляла 1 г, а измельченного МК была эквивалентна массе (0,166 г) такого же катализатора, участвующего в реакции, осуществляемой в мембранном реакторе-контакторе (рисунок 15).

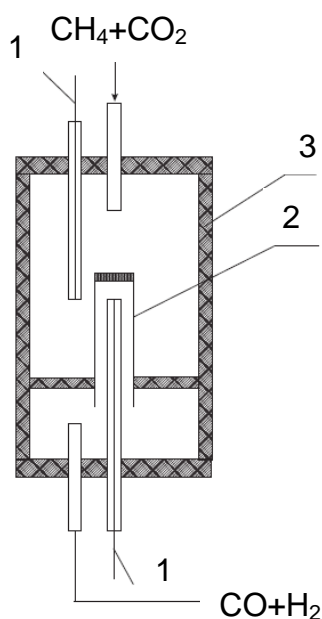


Рисунок 15 – Схема работы реактора с МК в режиме контактора: (1) термопара, (2) мембранный катализатор, (3) мембранный реактор

Методика испытания подробно описана в работах [124; 126]. Размеры частиц порошкообразного катализатора лежат в пределах от 80 до 200 нм, а измельченного не превышают 0,2 мм. Порошкообразный карбид вольфрама, как и измельченный МК смешивали с измельченным кварцевым стеклом перед

загрузкой в реактор. Для определения энергии активации мембранный катализатор испытывали в температурном интервале 835–900 °С, а порошкообразный – 900–975 °С.

2.4. Методика определения проницаемости мембранных катализаторов

Измерение проницаемости МК проводили на установке, задействованной для определения каталитической активности (рис. 14). При подаче определенных газов (N_2 , CH_4 , CO_2 , H_2) для каждого расхода газа измерялся перепад давлений, возникающий на МК, и объемный расход на выходе. Стоит отметить, что вне зависимости от температурного режима в реакторе объемный расход газа измерялся в нормальных условиях – при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Расчет проницаемости вели по формуле:

$$A_i = \frac{Q \cdot \delta}{\Delta P \cdot S_{\text{пов}}} \quad (49)$$

где: Q – поток вещества (моль/с),

δ – толщина селективного слоя мембраны (м),

ΔP – перепад давлений (Па),

$S_{\text{пов}}$ – площадь поверхности МК, через которую проходит поток (m^2).

2.5. Методика хроматографического анализа

Анализ продуктов реакции углекислотной конверсии метана проводили на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М» (ООО НФП «Мета Хром», Россия). Хроматограф снабжен двумя детекторами по теплопроводности – катарометрами, газовым краном с двумя петлями для отбора проб (объем петель 0,5 мл) и двумя хроматографическими колонками. Для обработки хроматограмм использовалась программа NetCrom v.2.1.

Разделение газовых смесей в хроматографе проводилось параллельно на двух колонках (длина 3 м, внутренний диаметр 3 мм), в качестве адсорбентов в них использовались карбосив G (анализ продуктов на ДТП-1, газ-носитель – гелий,

расход газа-носителя – 30 мл/мин) и цеолит (анализ продуктов на ДТП-2, газ-носитель аргон, расход газа-носителя – 30 мл/мин).

Хроматограф работал в следующем режиме:

- определяемые компоненты: N_2 , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 ;
- $T_{\text{колонок}} = 110\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{детектора}} = 150\text{ }^\circ\text{C}$;
- время анализа около 7 мин.

Расчет содержания углерода и водяных паров производился по независимым друг от друга системам уравнений, в которые входили экспериментально найденные концентрации компонентов реакционной среды (глава 4.2). В работе ввиду экспериментальных особенностей регистрацию данных промежуточных компонентов не вели из-за нескольких причин. При исследовании режимов мембранного реактора нами было сделано предположение о том, что углерод может образовываться не только каталитическим путем. Оценить вклад некаталитической реакции весовым методом было бы невозможно из-за того, что углерод может отлагаться частично и за пределами реакционного пространства. При экспериментальном определении концентрации паров воды исключить потери в газовых трактах хроматографа из-за разности температур вряд ли удалось бы полностью. При этом следовало бы учесть влияние водяных паров на сорбент, загруженный в хроматографические колонки.

2.6. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Исследования образцов проводили на дифрактометре «D/MAX 2500» (Rigaku, Япония) с CuK_α -излучением ($\lambda = 1,54\text{ \AA}$). Идентификацию фаз (исследуемая область $10^\circ < 2\theta < 130^\circ$) состава исследуемых катализаторов на основе карбидов вольфрама и молибдена (рисунок 16) проводили, анализируя интенсивности рефлексов и углы отражения лучей со стандартными образцами картотеки Powder Diffraction Files (PDF) Международного центра данных по дифракции (ICDD) и литературными данными.

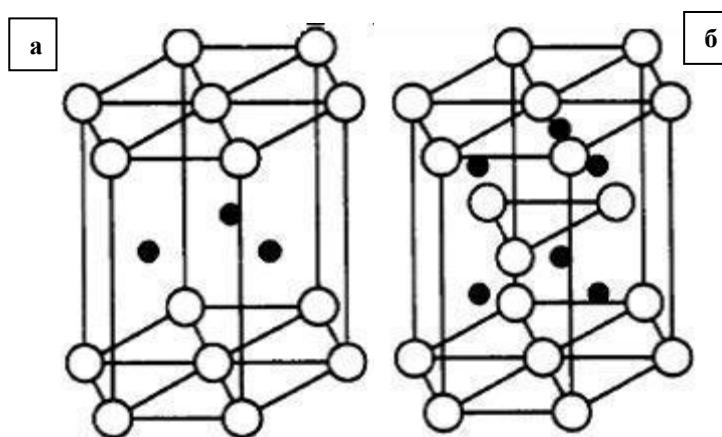


Рисунок 16 – Кристаллическая структура карбидов вольфрама и молибдена: а) гексагональная, б) гексагональная плотноупакованная кристаллическая решетка

2.7. Электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ

Энергодисперсионный анализ и электронно-микроскопические исследования и (EDS – Energy-dispersive X-ray spectroscopy или EDX) проводились на микронзондовом комплексе на базе растрового (сканирующего) электронного микроскопа «JSM-6408LV» (JEOL, Япония) с установкой энергодисперсионного спектрометра «Oxford Instruments X-MaxN-50» (ускоряющее напряжение 20 кВ, сила тока электронного зонда 1.4 нА, "живое" время накопления спектра 100 секунд ("мертвое" время 25 %), интенсивность 27 тыс. имп./сек.). Используя метод энергодисперсионного анализа, получали распределение соединений молибдена и вольфрама в поперечном сечении в режиме сканирования образцов по площади $3000 \mu\text{m}^2$ (по толщине стенки пористой микрофильтрационной мембраны) мембранных катализаторов. Полученные атомные соотношения элементов были пересчитаны в массовые доли соответствующих карбидов.

Максимальную глубину проникновения соединений в поры подложки определяли как расстояние от внешней поверхности подложки (соответствует точке ноль мкм) до пересечения кривой интенсивности сигнала соединений молибдена или вольфрама с линией фона (рисунок 17а).

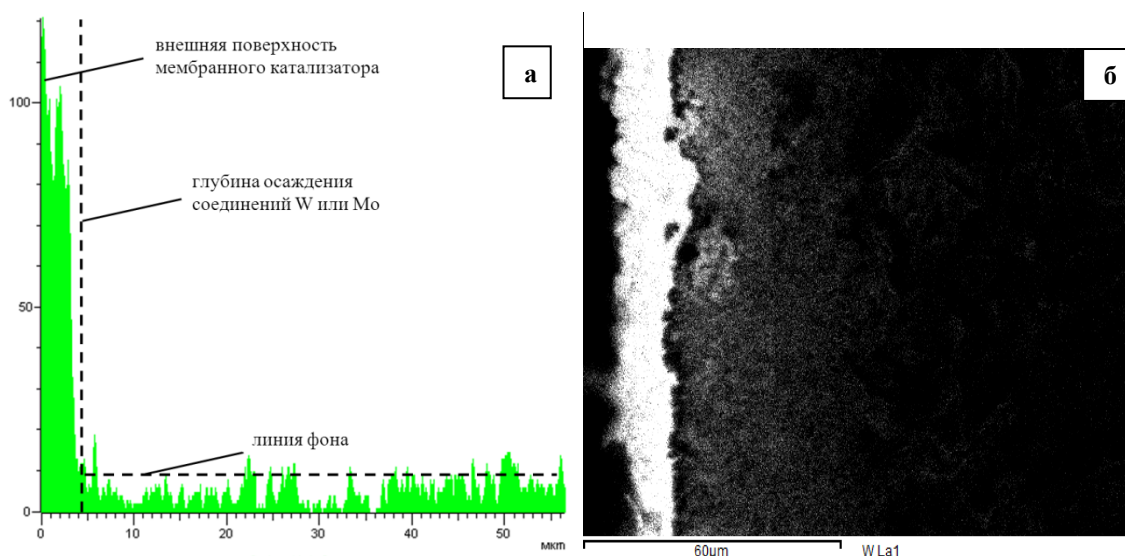


Рисунок 17 – Определение глубины проникновения соединений молибдена в поры подложки (а) и микрофотография в режиме фазового контраста (б)

Кроме метода энергодисперсионного анализа для распределения соединений вольфрама и молибдена также применяли метод электронной микроскопии в режиме фазового контраста. Засвеченные или светлые области соответствуют наличию исследуемого соединения, темные говорят об отсутствии такового (рисунок 17б).

Расчет среднего значения толщины каталитического слоя мембранных катализаторов по данным электронной микроскопии поперечного сечения образцов проводили с помощью программного обеспечения ImageTool ver. 3.0.

2.8. Адсорбционные измерения

Изучение поровых характеристик образцов проводилось с помощью низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пористости Gemini VII 2390t (“Micromeritics Instrument Corporation”, США). Удельная поверхность образцов ($S_{уд}^{обр}$) рассчитывалась по методу БЭТ, суммарный удельный объем пор ($V_{уд}^{обр}$) определялся при максимальном относительном давлении, равном 0,995. Объем мезопор ($V_{мезо}^{обр}$) рассчитывался методом ВЖН. Распределение пор по размерам рассчитывалось на основании уравнения Кельвина с учетом щелевой формы пор с использованием десорбционной ветви. Измерения выполняли на оборудовании Центра

коллективного пользования им. Д.И. Менделеева (Москва).

При расчёте удельной поверхности и объёма пор слоёв карбидов молибдена исходили из предположения, что общая удельная поверхность образца складывается из удельной поверхности подложки (которая постоянна и не изменяется в процессе термообработки и нанесения катализатора) и удельной поверхности слоя. Расчёт проводили по следующим формулам:

$$S_{\text{уд}}^{\text{слоя}} = \frac{S_{\text{уд}}^{\text{обр}} - S_{\text{уд}}^{\text{подл}}}{m}, \quad V_{\text{уд}}^{\text{слоя}} = \frac{V_{\text{уд}}^{\text{обр}} - V_{\text{уд}}^{\text{подл}}}{m}, \quad (50)$$

где $S_{\text{уд}}^{\text{слоя}}$ и $V_{\text{уд}}^{\text{слоя}}$ – удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$) и объём пор ($\text{мл}/\text{г}$) нанесенного слоя,

$S_{\text{уд}}^{\text{обр}}$ и $V_{\text{уд}}^{\text{обр}}$ – удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$) и объём пор ($\text{мл}/\text{г}$) образцов, определённые по адсорбционным данным,

$S_{\text{уд}}^{\text{подл}}$ и $V_{\text{уд}}^{\text{подл}}$ – удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$) и объём пор ($\text{мл}/\text{г}$) подложки, определённые по адсорбционным данным,

m – массовая доля соединения молибдена на подложке.

2.9. Методика измерения электросопротивления мембран

Для определения равномерности распределения каталитически-активных компонентов на внешней поверхности по длине катализатора измеряли сопротивление на нескольких участках образца с помощью цифрового мультиметра ИЕК Professional МУ62. Для этого всю длину мембранного катализатора (20 см) условно делили на 20 участков по 1 см и после прикладывания щупов мультиметра измеряли сопротивление каждого. Если рассматривать МК как трубчатый элемент, то можно понять, что важно знать однородность распределения катализатора не только по длине мембраны, но и по длине окружности внешней поверхности. Для этого образец переворачивали вдоль оси несколько раз и также измеряли сопротивление по всей длине МК. По измеренным значениям сопротивления по всей рабочей поверхности МК можно судить о равномерности распределения катализатора на поверхности мембраны.

Перед измерением устанавливали точный диапазон изменения определяемой величины. Для этого переключатель прибора выставляли именно на ближайшее большее положение, так как от этого зависит точность измерений. Чем выше предел измерений от номинала измеряемого сопротивления, тем большую погрешность может давать прибор. При соблюдении всех правил точность определения сопротивления составляла ± 3 Ом.

2.10. Кинетические расчеты

Для выявления основных реакций, определяющих состав реакционной смеси, применялась компьютерная программа UNISYS. Составлялась система дифференциальных уравнений расхода и накопления как исходных веществ, так и продуктов реакции. С помощью нелинейного численного метода Рунге-Кутты четвертого порядка с автоматическим выбором шага интегрирования подбирались параметры (константы скорости реакции). Затем, оптимизация (подбор) параметров системы уравнений проводилась методом максимального приближения расчетных данных к экспериментальным. Адекватным считалось то описание системы уравнений, в котором остаточная сумма квадратов ошибки лежала в пределах погрешности.

Глава 3. Приготовление мембранных катализаторов для углекислотной конверсии метана методом совместного осаждения из газовой фазы

3.1. Требования, предъявляемые к мембранным катализаторам

Мембранный катализатор можно рассматривать как устройство для осуществления каталитических реакций, которое состоит из мембраны с размещенным на ней каталитически активным веществом. Мембрана должна быть выполнена из вещества, устойчивого в условиях протекания химической реакции, и обладать высокой проницаемостью как для исходных веществ, так и для продуктов реакции, а также должна быть инертной в условиях УКМ. Наиболее подходящими для этих целей являются микро- и ультрафильтрационные мембраны плоской или трубчатой формы, которая упрощает размещение МК в реакторе и создает возможность сочетания различных движущих сил массопереноса в условиях каталитической реакции.

Микрофильтрационные мембраны выпускаются в промышленных масштабах и изготавливаются из высокотемпературной оксидной керамики, металлов или углеродных материалов. Углеродные мембраны не будут устойчивыми в метано-водородной среде из-за возможности процессов газификации. Кроме вышесказанного, для высокотемпературных процессов, таких как УКМ, пригодна лишь оксидная керамика. Полимерные, углеродные и металлические мембраны зачастую оказываются неустойчивыми при воздействии реакционной среды в условиях высоких температур.

Эффективность применения мембранного катализатора в значительной мере определяется его устройством, обеспечивающим возможность принудительного транспорта (рисунок 18). В этом случае трубчатая мембрана ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) выполняет функцию механической опоры, обеспечивает возможность нанесения активного компонента и разделяет объем реактора на две области, между которыми можно создавать различные движущие силы массопереноса.

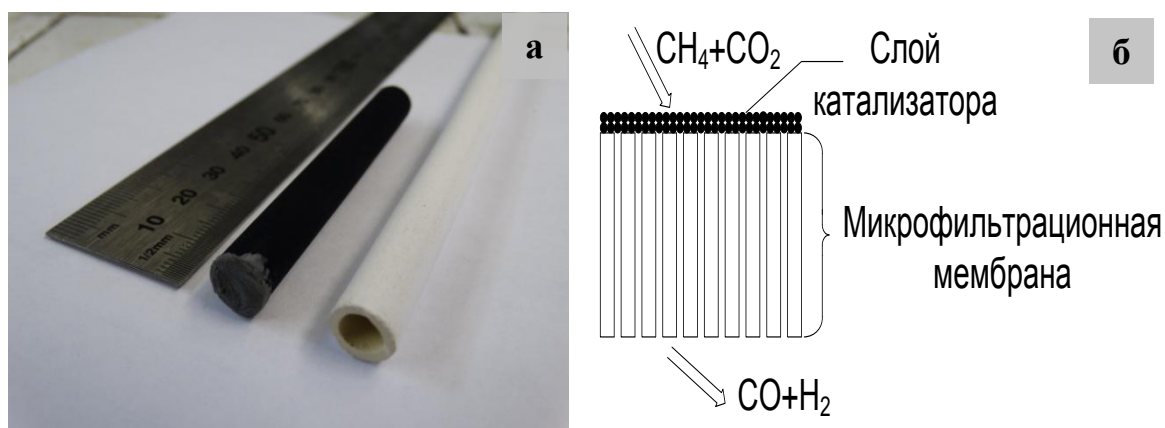


Рисунок 18 – Внешний вид мембраны и МК (а), схема работы мембранного каталитического реактора с МК (б) в режиме проточного контактора (flow-through) для процесса $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$

Согласно классификации мембранных процессов разделения газовых смесей Брыкова В.П. и др. [37] мембранный катализатор можно отнести к диффузионно-реакционным мембранам, где происходит сопряжение диффузии, сорбции и химических превращений. Массоперенос компонентов газовой смеси определяется не только внешними параметрами и особенностями структуры мембраны, но и химическими процессами, протекающими в ней. В общем случае движение компонентов смеси может быть вызвано одновременно несколькими механизмами массопереноса: конвективно-фильтрационным переносом, объемной, кнудсеновской, поверхностной диффузией и др.

Во многих работах при сравнении мембранных катализаторов и традиционных в виде неподвижного слоя катализатора [140; 141] авторы приводят следующие аргументы по применению первых. Использование мембранных катализаторов может сопровождаться уменьшением времени контакта и массы катализатора, необходимой для достижения той же скорости превращения, увеличением степени превращения, снижением температуры в мембранном реакторе, при которой достигаются одинаковые значения степени превращения в традиционном. Особенно это актуально для процесса углекислотной конверсии метана, которая является высокотемпературной, сильно эндотермической реакцией, протекает с высокой скоростью и испытывает значительное внутридиффузионное торможение. Применение данного процесса в

промышленности сдерживается отсутствием устойчивого к углеродным отложениям катализатора. Очевидно, что для таких катализаторов должен существовать ряд требований, которые будут определяться условиями эксплуатации УКМ.

На внешней поверхности мембраны (с одной или двух сторон) размещают катализатор в виде слоя. Для обеспечения высокой производительности каталитический слой должен быть пористым. Состав получаемого МК как одного из видов гетерогенных катализаторов должен обеспечивать устойчивость работы в условиях УКМ. Как известно, карбиды молибдена и вольфрама не чувствительны к таким ядам как серосодержащие соединения и углеродные отложения, образующиеся в процессе УКМ. Кроме того, карбиды Мо и W являются тугоплавкими соединениями и проявляют высокую термическую устойчивость и каталитическую активность. При этом Mo_2C является более активным, но менее устойчивым, чем WC. В то же время WC является широко используемым структурным промотором. Данное обстоятельство позволяет предположить, что при синтезе Мо–W-карбидных катализаторов можно получить стабильные и активные МК.

Как показано в наших работах [142], мембранные катализаторы со слоем карбидов вольфрама обладают поровой структурой такой, которая обеспечивает возникновение свободно-молекулярного транспорта (для всех компонентов реакционной среды число Кнудсена было заметно выше 10), увеличивающего доступность внутренней поверхности для исходных веществ и, как следствие, степень превращения исходных веществ. При этом средний диаметр пор для образцов составлял порядка 20–30 нм. Отсюда вытекает требование к размеру пор катализатора. Из анализа литературных источников [36–47] можно сделать вывод, что в целом кнудсеновская диффузия при обычном давлении обеспечивается при размере пор 2–100 нм. Дальнейшее уменьшение размера пор не имеет смысла, т.к. это приводит к росту сопротивления и смене механизма транспорта (в разных случаях это может быть молекулярное просеивание или капиллярная

конденсация). Кроме того, существенно уменьшается поток исходных веществ к внутренней поверхности пор.

Наиболее подходящим мембранным катализатором представляется такой, у которого каталитический слой имеет воспроизводимый химический состав и поровую структуру. Поэтому в эксперименте использован мембранный катализатор со слоем каталитически активного вещества на внешней поверхности микрофильтрационной мембраны (т.е. с массивным слоем из активного вещества катализатора), а не распределенного внутри пор подложки. Каталитический слой предпочтительнее располагать именно на внешней поверхности. Большая поверхность и поперечное сечение внешней стороны трубчатой мембраны (по сравнению с внутренней стороной мембраны) обеспечивают меньшее гидравлическое сопротивление, и в данном случае практически не существует ограничений по толщине (массе) нанесенного слоя. При этом толщина каталитического слоя является одной из величин, определяющей время контакта исходных веществ с катализатором. Неоднородность распределения каталитического слоя по длине м/ф-мембраны будет отрицательно сказываться на технологических показателях процесса – селективности и степени превращения. Помимо однородности распределения для многокомпонентного мембранного катализатора, очевидно, важное значение будет иметь однородность распределения всех его компонентов в массе слоя как в поперечном сечении, так и по всей длине мембраны.

Катализатор как в отношении механической прочности, так и химической активности не должен быть очень чувствительным к перегревам [143]. Желательно чтобы перегрев на 50–100 °С выше регламентированной температуры процесса УКМ не приводил к необратимой дезактивации катализатора.

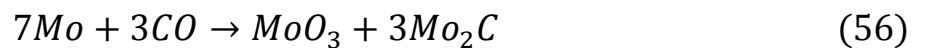
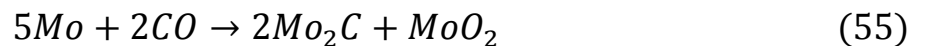
3.2. Осаждение смешанных оксидов вольфрама и молибдена на микрофльтрационную мембрану

Условия УКМ, которые определяют требования к используемым МК, диктуют в свою очередь и требования к методу получения – химическому осаждению из газовой фазы.

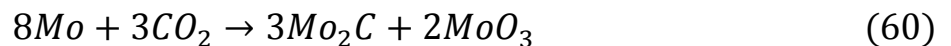
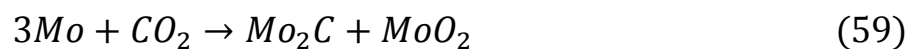
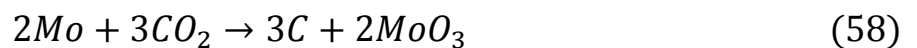
Мембранные катализаторы, использованные в данной работе, представляют собой пористую трубчатую микрофльтрационную мембрану из корунда, на внешнюю поверхность которой нанесен слой каталитически активного вещества.

При разложении гексакарбониллов Mo и W в CVD-реакторе возможно протекание следующих реакций (на примере $Mo(CO)_6$) [126]:

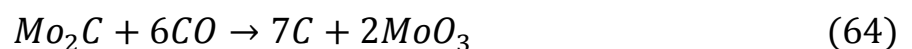
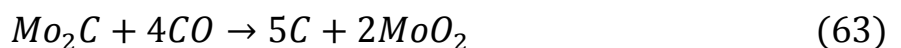
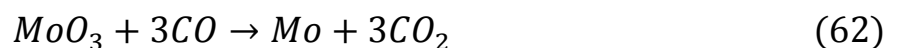
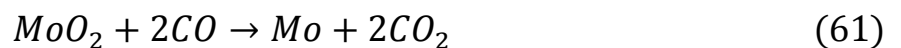
а) образование молибдена из карбонила и его взаимодействие с CO:



б) взаимодействие молибдена с CO_2 :



в) взаимодействие оксидов и карбидов молибдена с CO:



В данной работе осаждение оксидов вольфрама и молибдена проводилось в CVD-реакторе с "холодными" стенками, в котором нагревается только подложка,

при этом стенки реактора и реакционной среды остаются холодными относительно температуры процесса. Поэтому осаждение происходит в основном на микрофильтрационной мембране (в меньшей степени на стенках реактора), что способствует более рациональному расходованию исходного вещества для образования слоя оксидов при атмосферном давлении. Нагрев стенок реактора (до 60 °С) с помощью “водяной рубашки” проводится до температуры, исключающей десублимацию паров карбониллов. Стоит отметить, что CVD-метод обеспечивает равномерное покрытие подложек (которое определяется минимальной степенью превращения в реакционной зоне CVD-реактора), обладает хорошей воспроизводимостью и т.д.

Как отмечено в обзоре литературы (глава 1.5.7) исходные гексакарбониллы молибдена и вольфрама имеют различающиеся давления насыщенных паров и скорости разложения в одинаковых условиях. Кроме того молибденные массы карбониллов Mo и W значительно различаются. Поэтому для однородного распределения их паров в объеме газа-носителя необходимо интенсивно перемешивать. В связи с этим проблема с получением бинарных соединений Mo и W (оксидов) заданного состава на сегодняшний день не решена. При температуре 350 °С [126] основная часть оксидов Mo и W осаждается в приповерхностном слое подложки, наблюдаются максимальные значения удельной поверхности и объема мезопор, не происходит образования аморфных оксидов. При более низких температурах (менее 200 °С) пары проникают вглубь мембраны и осаждение оксидов идет внутри ее пористой структуры, что оказывает отрицательное воздействие на свойства мембранных катализаторов. Во-первых, изменение пористой структуры подложки увеличивает гидравлическое сопротивление. Во-вторых, количество наносимого катализатора ограничено объемом пор микрофильтрационной мембраны. Именно поэтому для формирования МК с массивным слоем смешанных оксидов была выбрана температура поверхности мембраны 350 °С.

Для получения прекурсоров (оксидов) МК на корундовую микрофильтрационную мембрану (таблица 7) с внешней стороны наносился

массивный слой MoO_2 и WO_2 путем совместного химического осаждения из газовой фазы как из индивидуальных карбониллов, так и из смесей.

Таблица 7 – Характеристики поровой структуры исходной микрофильтрационной мембраны

	Средний размер пор микрофильтрационного слоя, нм	$S_{\text{уд}}^{\text{обр}}$, м ² /г	$V_{\text{уд}}^{\text{обр}}$, см ³ /г
Подложка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (мембрана)	500–600*	0,29	0,001

* – размер пор определен при анализе фотографий электронной микроскопии на базе кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева

Характеристики полученных катализаторов сравнивались с образцами МК на основе индивидуальных карбидов. Изменяя соотношение смеси карбониллов Мо и W, были получены МК с практически одинаковым содержанием массы активного вещества в каталитическом слое, но с разным соотношением компонентов (таблица 8).

Таблица 8 – Исходный состав смеси карбониллов Мо и W и конечный состав поверхностного слоя прекурсоров с немодифицированной микрофильтрационной мембраной (время осаждения – 2 ч).

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

В работе образцы с двойными оксидами обозначены как КВР-1, КВР-2, КВР-3 и КВР-4 и два образца на основе индивидуальных оксидов – как К-1 и К-2. При этом составы полученных бинарных соединений в слое значительно отличаются от состава исходных смесей карбониллов.

В процессе химического осаждения из газовой фазы основная часть оксидов при 350 °С осаждается в приповерхностном слое подложки и на её поверхности (рисунок 19).

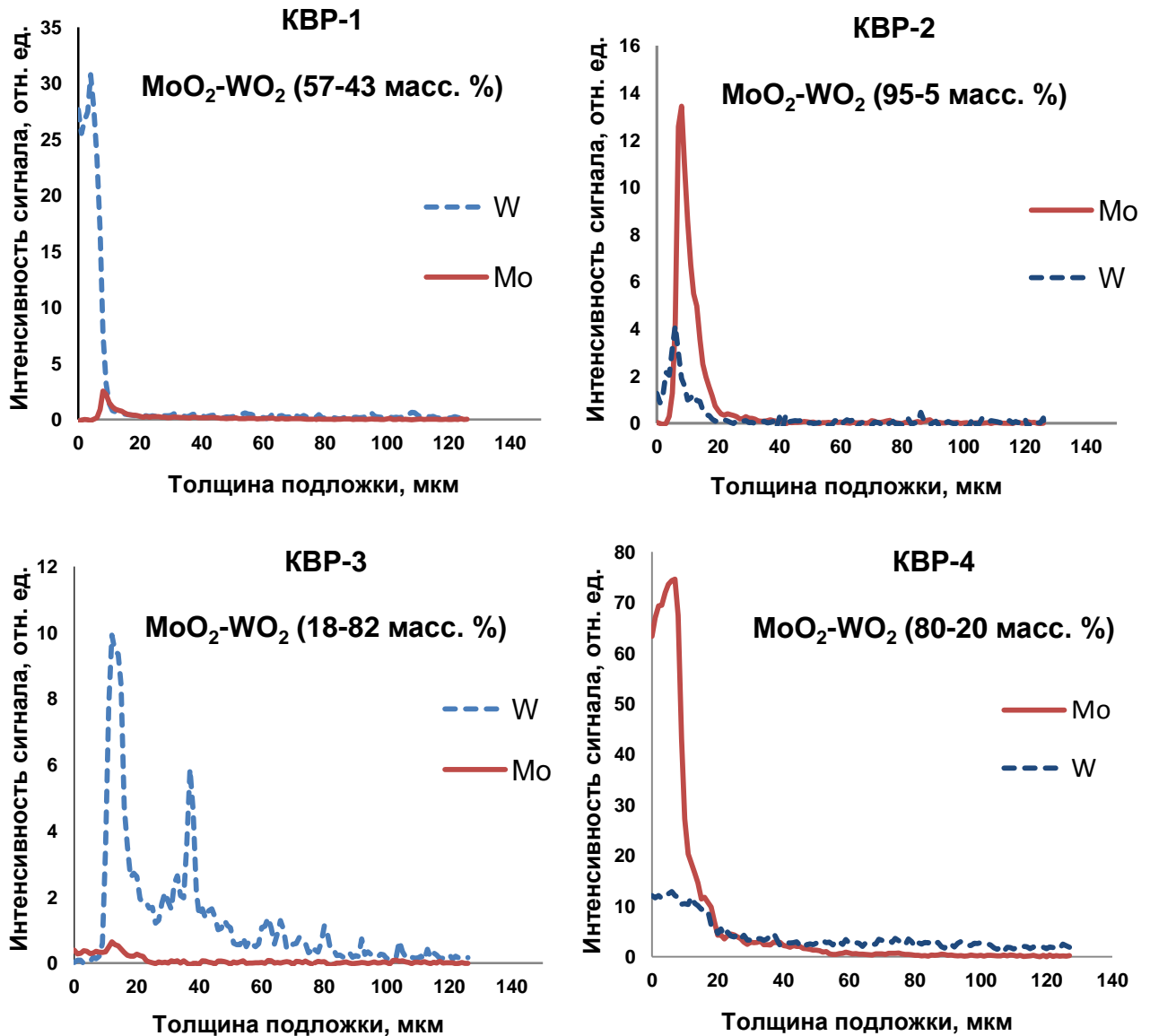


Рисунок 19 – Глубина распределения WO₂ и MoO₂ в поры м/ф-мембраны (результаты энергодисперсионного анализа)

Из данных энергодисперсионного анализа (рисунок 19) следует, что кривые распределения оксидов Mo и W в процессе совместного осаждения значительно отличаются, поэтому не все осажденные оксиды участвуют в образовании бинарных соединений. Оксиды молибдена распределяются на меньшую глубину (для всех образцов они распределены на глубине до 20-25 мкм), чем соединения вольфрама. Особенно это заметно в случае образца (рисунок 19) с избыточным количеством оксида вольфрама (KBP-3), где глубина проникновения достигает 100-120 мкм. Однако для всех полученных МК с двойными оксидами (и карбидами) есть области, где кривые распределения соединений Mo и W

перекрываются. Т.е. происходит наложение максимумов интенсивности сигналов по молибдену и вольфраму. Это создает необходимые условия для взаимодействия между ними. Соединения вольфрама и молибдена смешиваются, а не располагаются послойно.

Как видно на рисунке 20а, образовавшийся массивный слой расположен на внешней поверхности мембраны. Толщина каталитического слоя образца КВР-3 довольно заметно различается (как и для других образцов). Средняя толщина каталитического слоя в образце составила 16 мкм, ее минимальное значение – 14 мкм, а максимальное – 22 мкм, тогда как внешняя поверхность мембранного катализатора полностью покрыта бездефектным каталитическим слоем (рис. 20б), не имеющим каналов к поверхности м/ф-мембраны.

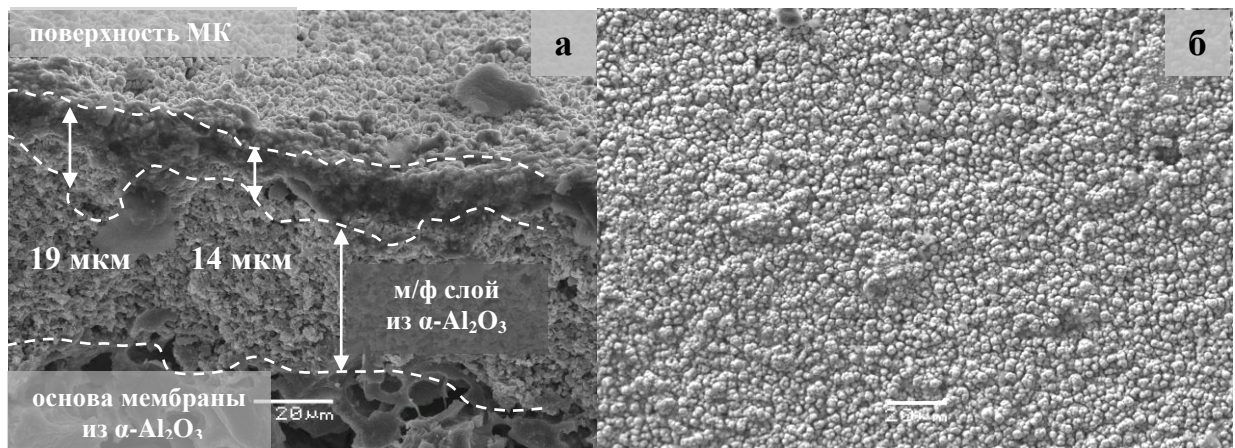


Рисунок 20 – Микрофотография поперечного сечения (а) и поверхности образца КВР-3 ($\text{MoO}_2\text{-WO}_2$ (18-82 масс. %))

Из полученных результатов энергодисперсионного анализа и электронной микроскопии стало ясно, что распределение каждого из оксидов происходит на разной глубине, при этом возникает трудность контролирования как состава получаемого катализатора, так и глубины распределения каждого активного компонента и толщины каталитического слоя. В результате не все оксиды участвуют в образовании бинарной системы.

Результаты, полученные в ходе совместного осаждения оксидов, показывают, что из-за разной проницаемости паров карбониллов Мо и W в поровую структуру поверхностного слоя мембраны, не удастся надежно

контролировать фазовый состав и массу активного слоя МК.

3.3. Получение смешанных оксидов и карбидов вольфрама и молибдена на мембранах с барьерным слоем

3.3.1. Формирование барьерного слоя на микрофильтрационной мембране

Одним из условий, обеспечивающих полноту взаимодействия оксидов на пористой поверхности мембраны, является снижение проницаемости паров в ее поровую структуру. Для этого необходимо либо существенно уменьшить диаметр внешних пор, например, заблокировать их таким материалом, который на следующих стадиях приготовления мембранного катализатора не оказывал бы отрицательного воздействия на свойства МК. Такими материалами в данном случае являются осаждаемые оксиды. Оксиды молибдена предпочтительнее, т.к. карбонил молибдена менее устойчив и разлагается при более низких температурах и с большей скоростью.

Известно, что оксиды молибдена и вольфрама, осаждаемые из карбониллов, обладают очень низкой пористостью [126]. Также из выполненных ранее работ [144] было известно, что глубина проникновения паров зависит от температуры CVD-процесса и химических свойств металла, входящего в соединение.

Как было показано выше (глава. 3.2), оксиды вольфрама распределяются на большую глубину подложки по сравнению с оксидами молибдена. Для контроля глубины осаждения (соответственно и состава) и равномерного распределения оксидов вольфрама и молибдена в приповерхностном слое подложки было решено предварительно наносить слой MoO_2 (1 масс. %) CVD-методом, т.е. для того, чтобы разложение исходных паров гексакарбониллов вольфрама и молибдена происходило в приповерхностном слое, а не в глубине мембраны, было предложено использовать барьерный слой MoO_2 (таблица 9).

Барьерный слой, который имеет следующие характеристики (массовое содержание – 1 масс.%, $d_{\text{cp}}=11,6$ нм, $S_{\text{уд}}=3,0$ м²/г), был сформирован при температуре осаждения 350 °С, температуре сублимации 75 °С и времени

осаждения 1 ч.

Таблица 9 – Характеристики поровой структуры микрофильтрационной мембраны с барьерным слоем MoO_2 *

	Средний размер пор, нм	$S_{уд}^{обр}$, м ² /Г	$V_{уд}^{обр}$, см ³ /Г	$S_{уд}^{слоя}$, м ² /Г	$V_{уд}^{слоя}$, см ³ /Г
Мембрана со слоем MoO_2	11,6	0,32	0,001	3,0	-

* – определены по данным низкотемпературной адсорбции азота

Средний размер пор данного слоя (11,6 нм) меньше, чем м/ф-мембраны (500–600 нм) из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (таблица 7), т.е. размер пор фактически уменьшается в 50 раз (соответственно уменьшается и проницаемость). Кроме того, данный слой обладает низкой пористостью, т.е. является плотным, что позволяет судить о возможности использования слоя MoO_2 в качестве барьерного. Зная глубину распределения оксидов молибдена при данной температуре (примерно до 25 мкм), появляется возможность синтеза МК с воспроизводимой толщиной каталитического слоя благодаря разложению паров гексакарбониллов в пределах барьерного слоя MoO_2 .

На рисунке 21а,б,г видно, что он сформирован на внешней поверхности мембраны и основная масса этого слоя распределена на глубине 20 мкм. Полученные данные согласуются с работой [126], где указано, что при увеличении температуры химического осаждения до 350 °С из газовой фазы образуются тонкие плотные слои в приповерхностном слое подложки и на ее поверхности. По результатам электронной микроскопии в обратно рассеянных электронах также видно образование тонкого слоя оксида молибдена (рисунок 21в).

По литературным данным нанесение 1 масс.% MoO_2 является достаточным для создания тонкого плотного массивного слоя по всей длине м/ф-мембраны [124]. Кроме того, при измерении проницаемости по азоту при комнатной температуре (таблица 10) немодифицированной м/ф-мембраны, мембраны с барьерным слоем MoO_2 и образца КВР-14 ($\alpha\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, после температурно-программируемого карбидирования) выяснилось следующее.

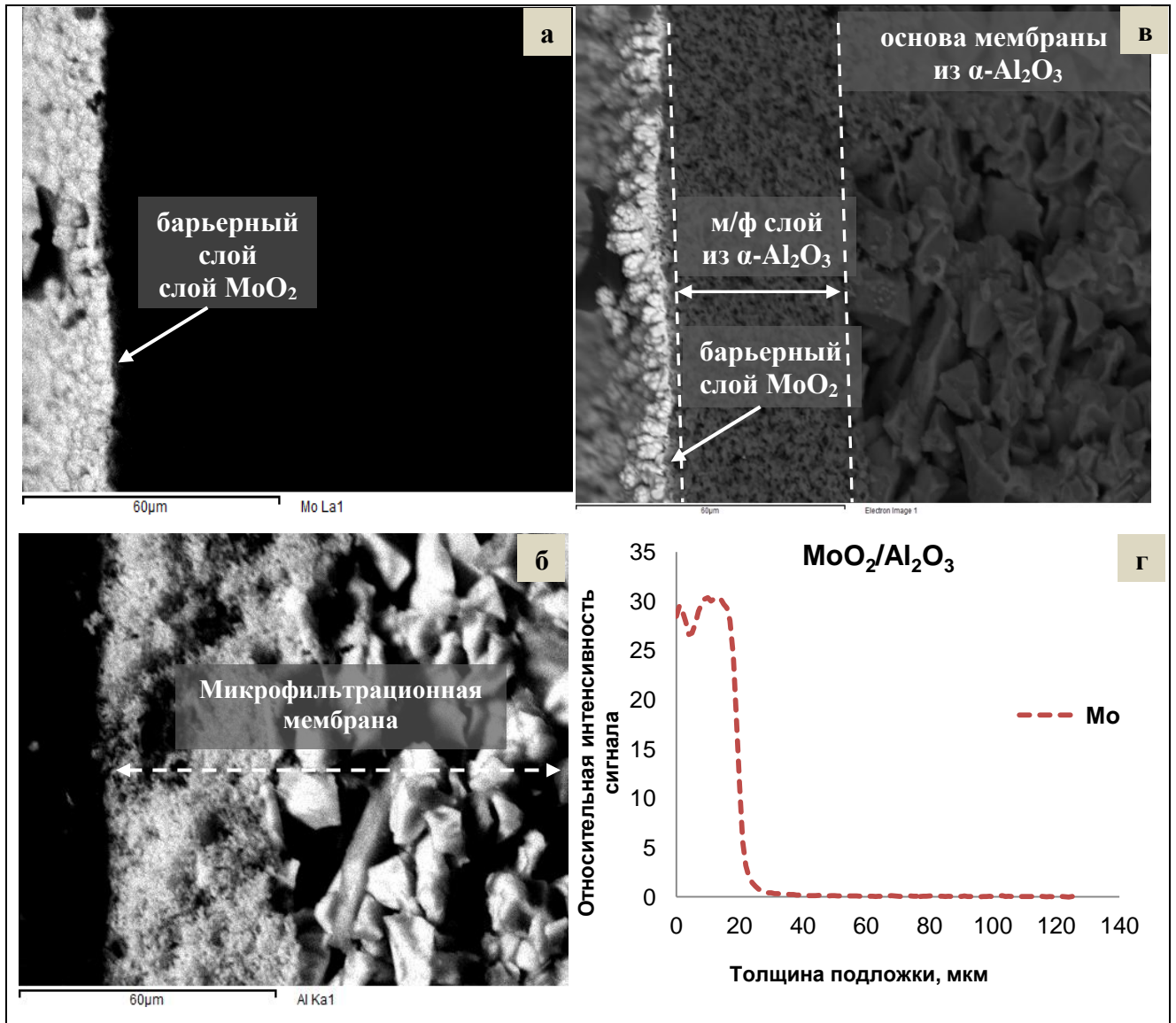


Рисунок 21 – Микрофотографии поперечного сечения в режиме фазового контраста (а, б) и в обратно-рассеянных (отраженных) электронах (в) и результаты энергодисперсионного анализа (г) образца с барьерным слоем MoO_2

Таблица 10 – Проницаемость по азоту немодифицированной м/ф-мембраны, м/ф-мембраны с барьерным слоем и готового катализатора при комнатной температуре и расходе азота 70 мл/мин

	Немодифицированная м/ф-мембрана (подложка)	М/ф-мембрана с барьерным слоем MoO_2 (1 масс.%)	Готовый катализатор, образец КВР-14, $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,49 масс.%)
Проницаемость по азоту, моль/с·Па·м	$6,7 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$8,4 \cdot 10^{-10}$

Проницаемость по азоту м/ф-мембраны с барьерным слоем MoO_2 почти в 2 раза больше, чем образца после карбидирования, и одного порядка при сравнении с немодифицированной м/ф-мембраной.

Полученные данные говорят о том, что нанесение барьерного слоя MoO_2 (1 масс.%) уменьшает (почти в 4 раза) проницаемость м/ф-мембраны по азоту при комнатной температуре.

3.3.2. Получение двойных оксидов и карбидов молибдена и вольфрама с использованием мембраны с барьерным слоем MoO_2

Модифицированные мембраны с барьерным слоем MoO_2 использовали для осаждения при $350\text{ }^\circ\text{C}$ как индивидуальных оксидов (образцы КВР-10, 14), так и смешанных оксидов вольфрама и молибдена с различным массовым соотношением (образцы КВР-11, 12, 13). Полученные атомные соотношения элементов в ходе энергодисперсионного анализа были пересчитаны в массовые доли соответствующих оксидов, а в дальнейшем и карбидов.

В таблице 11 приведен исходный состав смеси карбониллов Mo и W, а также конечный состав оксидов на синтезированных образцах.

Таблица 11 – Исходный состав смеси карбониллов Mo и W и конечный состав поверхностного слоя прекурсоров МК с барьерным слоем MoO_2

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

* Рассчитано по результатам энергодисперсионного анализа внешней поверхности МК

Для образца КВР-10 на подложку с барьерным слоем MoO_2 осаждали только оксид вольфрама, а образец КВР-14 получен только при осаждении оксида молибдена.

Соотношение Mo и W в совместно-осажденных на барьерном слое оксидах (КВР-11, 12, 13) линейно связано с соотношением в смеси карбониллов, откуда судить о верном выборе условий CVD-процесса при получении смешанных катализаторов, позволяющим получать образцы с заданным составом (рисунок 22).

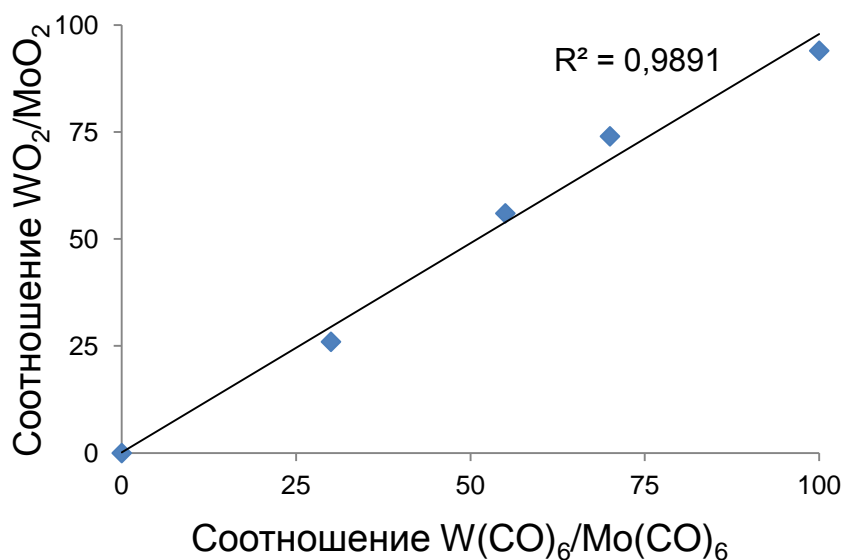


Рисунок 22 – Зависимость состава получаемых смешанных оксидов от соотношения исходных карбониллов

При этом массовое содержание осажденного вещества практически одинаково в полученных образцах МК при одинаковом времени осаждения (2 ч). Как видно из анализа поверхности образца КВР-10 (таблица 11) в составе присутствует небольшая доля барьерного слоя оксида молибдена, частицы которого осаждаются не только на глубине 25 мкм, но и на поверхности катализатора.

На рисунке 23 видно, что образовавшиеся оксиды Mo и W распределены в узком интервале по глубине мембраны, а большая масса компонентов находится на глубине 25 мкм (исходя из пиков интенсивности сигнала).

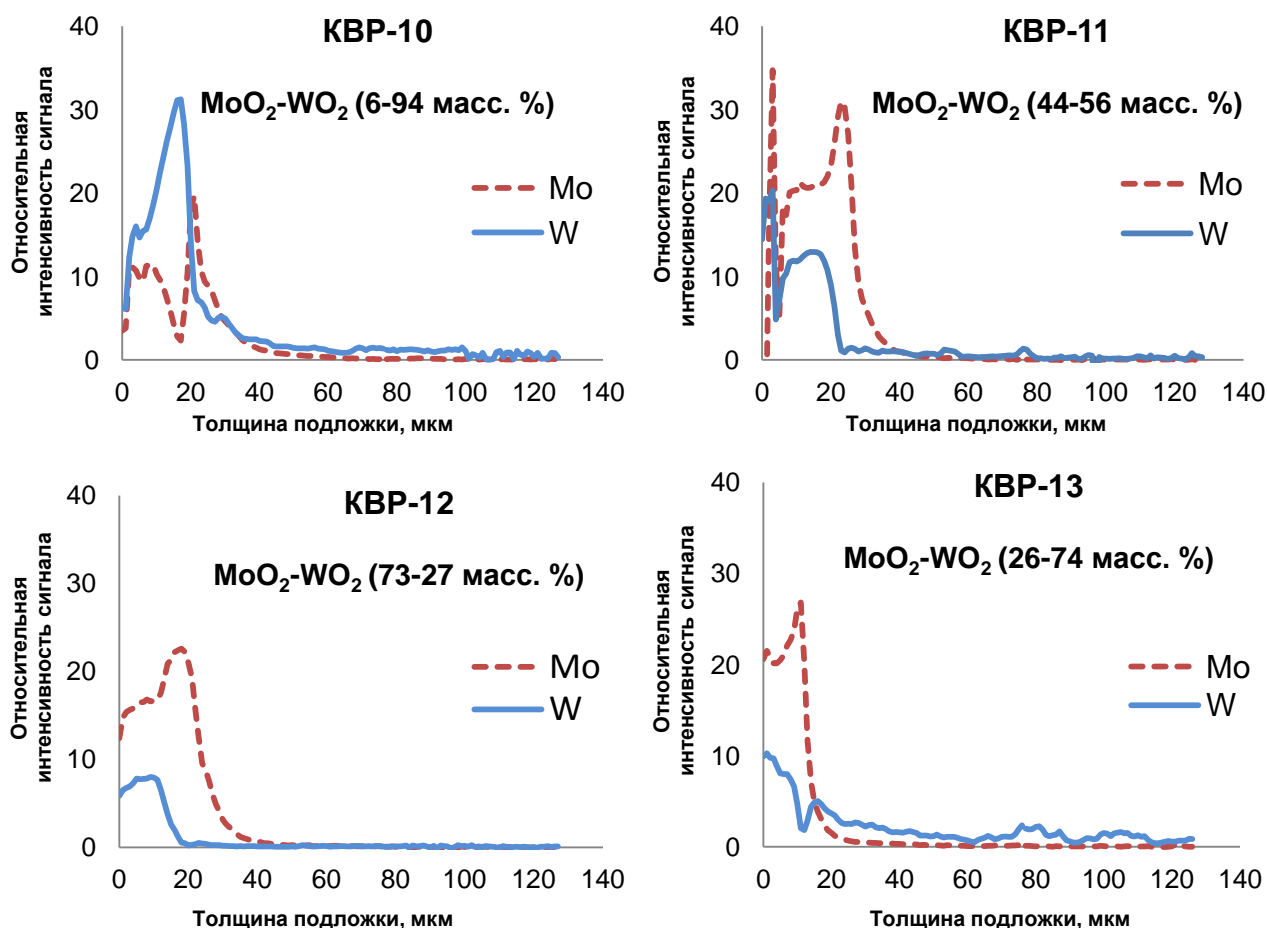


Рисунок 23 – Глубина распределения оксидов молибдена и вольфрама в порах м/ф-мембраны с барьерным слоем MoO₂ для различных образцов (данные энергодисперсионного анализа)

Для образца KBP-10 на слой MoO₂ был осажден только слой WO₂, поэтому среди всех образцов интенсивности характеристического излучения вольфрама максимальны и превосходят сигнал от молибдена. Как видно для всех образцов, основная часть оксида вольфрама распределена на глубине до 20 мкм, что позволяет говорить о ”барьерной“ роли оксида молибдена.

Для остальных образцов наблюдается аналогичная ситуация. В образцах KBP-11,12,13 смешанные оксиды осаждаются в приповерхностном слое и на поверхности мембраны (рисунок 23).

Толщина каталитического слоя является одной из важных характеристик поровой структуры, определяющей время контакта исходных веществ с катализатором. Неоднородность распределения каталитического слоя будет отрицательно сказываться на технологических показателях процесса –

селективности и степени превращения. На основе данных микрофотографий поперечного сечения МК было рассчитано среднее значение толщины каталитического слоя. Почти для всех образцов оно одинаково и составило 25 ± 4 мкм (таблица 12).

Таблица 12 – Расчет средней толщины каталитического слоя образцов с барьерным слоем

Образец	КВР-10	КВР-11	КВР-12	КВР-13	КВР-14
Средняя толщина каталитического слоя, мкм	26 ± 3	27 ± 1	24 ± 2	19 ± 1	20 ± 1

В выбранных условиях CVD-процесса на внешней поверхности мембраны формируется самостоятельный слой катализатора (рисунок 24а).

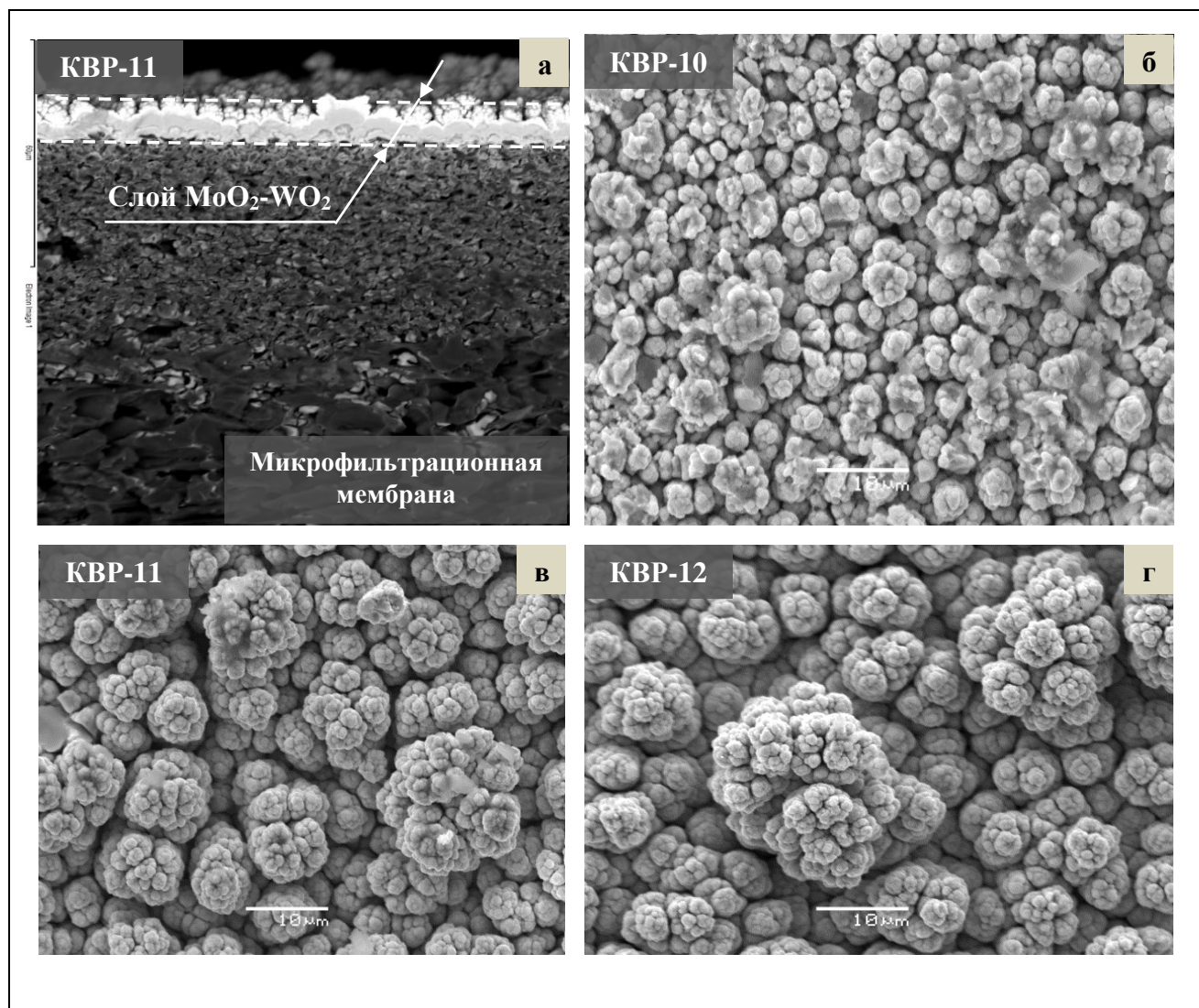


Рисунок 24 – Микрофотографии поверхности образцов МК с барьерным слоем MoO_2 во вторичных электронах

На рисунке 24 приведены микрофотографии поверхности полученных образцов. Как известно, частицы оксидов вольфрама и молибдена имеют сферическую форму и объединены в агрегаты (cabbage-like structure). Размер первых меньше (2-6 мкм), что подтверждается снимками для образца КВР-10 с преобладающей долей частиц оксида вольфрама (рисунок 24б). При увеличении доли оксидов молибдена (образец КВР-12) размер частиц увеличивается и достигает значений более 10 мкм (рисунок 24г). Сфероиды – это промежуточная форма, из которой образуется плотный непористый слой оксидов.

Кроме получения МК с заданной толщиной каталитического слоя, важно равномерное распределение катализатора на внешней поверхности мембраны по всей длине (20 см). Для этого проводили измерение электросопротивления образцов на нескольких участках после CVD-процесса (таблица 13) согласно методике, описанной ранее (глава 2.9).

Таблица 13 – Электросопротивление поверхности образца КВР-10 ($\text{MoO}_2\text{-WO}_2$ (6-94 масс. %))

Длина образца, см		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Сопротивление, Ом	R_1	33	30	29	27	33	28	26	27	27	30	24	24	27	27	26	27	28	24	30	31
	R_2	32	31	30	33	30	31	26	28	27	25	27	26	26	29	31	26	26	29	33	34
	R_3	29	32	32	30	33	32	27	31	34	29	31	25	26	29	25	26	25	24	29	30
	$R_{\text{ср}}$	31	31	30	30	32	30	26	29	29	28	27	25	26	28	27	26	26	26	31	32
	δ	2	1	2	3	2	2	1	2	4	3	4	1	1	1	3	1	2	3	2	2

$R_{\text{ср}}$ – среднее значение сопротивления (Ом), δ – стандартное отклонение (Ом)

Из результатов измерения электросопротивления на примере образца КВР-10 ($\text{MoO}_2\text{-WO}_2$ (6-94 масс. %)) видно, что средние значения электросопротивления по длине мембраны практически не отличаются (учитывая погрешность измерения ± 3 Ом). Таким образом, распределение оксидов по всей длине м/ф-мембраны в процессе химического осаждения из газовой фазы при выбранных условиях происходит довольно равномерно.

Проводя совместное химическое осаждение из газовой фазы оксидов молибдена и вольфрама при атмосферном давлении, можно получать смешанные оксиды заданного состава, изменяя как условия CVD-процесса, так и характеристики исходной мембраны. Нанесение барьерного слоя MoO_2 обеспечивает полноту взаимодействия оксидов Mo и W на пористой поверхности мембраны путем снижения проницаемости исходных паров гексакарбониллов в ее поровую структуру. На основе полученных данных разработана методика получения двойных оксидов как прекурсоров МК.

3.4. Формирование фазового состава и поровой структуры карбидов Mo и W в процессе температурно-программируемого карбидирования

Получение карбидов из индивидуальных и смешанных карбидов Mo и W осуществляли температурно-программируемым карбидированием, являющимся конечной стадией формирования активной формы МК. В ходе этого процесса нанесенные слои оксидов обрабатывали карбидирующей смесью CH_4/H_2 (20/80 об.%) при нагревании до $870\text{ }^\circ\text{C}$ (со скоростью подъема $800\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$ до $500\text{ }^\circ\text{C}$, от $500\text{ }^\circ\text{C}$ до $870\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $180\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$) в мембранном реакторе. После этого неактивные в УКМ оксиды молибдена и вольфрама переходили в соответствующие карбиды.

В таблице 14 представлены характеристики мембранных катализаторов, приготовленных осаждением индивидуальных и смешанных оксидов на немодифицированную микрофльтрационную мембрану, и после проведения температурно-программируемого карбидирования и каталитических испытаний.

Полученные атомные соотношения элементов (данные энергодисперсионного анализа) были пересчитаны в массовые доли оксидов, а затем и соответствующих карбидов. Как видно, массовое содержание карбидов в МК невелико и, за исключением образца КВР-1, его значения близки для всех образцов. Наибольшей удельной поверхностью каталитического слоя и объемом пор обладает образец КВР-1 с избытком карбида молибдена, и образец К-2 со слоем WC. Преобладающие диаметры пор в образцах также имеют близкие

значения.

Таблица 14 – Характеристики МК после температурно-программируемого карбидирования, полученных CVD-методом на немодифицированную микрофильтрационную мембрану

Обозначение	КВП-1	КВП-2	КВП-3	КВП-4	К-1	К-2
Характеристики						
Фазовый состав	$\alpha\text{-Mo}_2\text{C-WC}$ (70-30 масс.%) / Al_2O_3	$\alpha\text{-Mo}_2\text{C-WC}$ (97-3 масс.%) / Al_2O_3	$\alpha\text{-Mo}_2\text{C-WC}$ (28-72 масс.%) / Al_2O_3	$\alpha\text{-Mo}_2\text{C-WC}$ (87-13 масс.%) / Al_2O_3	$\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ / Al_2O_3	WC / Al_2O_3
Содержание активного компонента, масс.%	0,85	1,76	1,49	1,60	1,62	3,77
Удельная поверхность каталитического слоя, м ² /г (БЭТ)	14,5	4,2	5,2	8,2	6,2	6,8
Суммарный объем пор каталитического слоя, см ³ /г	0,2112	0,0750	0,0529	0,0101	0,0247	0,0990
Преобладающий диаметр пор, нм	3,7	4,0	3,4	3,0	2,7	4,5

Характеристики образцов, полученных на основе барьерного слоя, после проведения ТПК и каталитических испытаний представлены в таблице 15.

Из нее видно, что при близком содержании активного вещества (примерно 2,5 масс.%) в них заметно изменяются поровые характеристики. В зависимости от соотношения соединений Мо и W удельная поверхность изменяется в 1,5 раза, а удельный объем пор – до 30 раз. Наибольшую удельную поверхность каталитического слоя имеет образец КВП-11, в котором карбиды содержатся в примерно равных количествах. Образцы со смешанными карбидами также как и образцы первой серии имеют более высокую пористость. Увеличение содержания Mo_2C в этих образцах сопровождается ростом как удельной поверхности, так и его пористости. Полученные образцы МК обладают достаточно низкой удельной поверхностью и незначительным объемом мезопор.

Таблица 15 – Характеристики МК с различным массовым соотношением активных компонентов, полученных CVD-методом на мембрану с барьерным слоем MoO_2 и ТПК

Обозначение	КВР-10	КВР-11	КВР-12	КВР-13	КВР-14
Характеристики					
Фазовый состав	$\alpha\text{-Mo}_2\text{C-WC}$ (10-90 масс.%) / Al_2O_3	$\alpha\text{-Mo}_2\text{C-WC}$ (58-42 масс.%) / Al_2O_3	$\alpha\text{-Mo}_2\text{C-WC}$ (83-17 масс.%) / Al_2O_3	$\alpha\text{-Mo}_2\text{C-WC}$ (38-62 масс.%) / Al_2O_3	$\alpha\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$
Содержание активного компонента, масс.%	2.80	2.54	2.46	2.71	2.49
Удельная поверхность каталитического слоя, м²/г (БЭТ)	4.03	5.16	3.63	4.52	4.30
Суммарный объем пор каталитического слоя, см³/г	0.0496	0.1449	0.9057	0.0466	0.0367
Средний диаметр пор, нм	23.7	44.5	24.7	27.3	26.5
Число Кнудсена для CH_4 при 850 °С	15	8	14	13	13

Рассчитанные для условий УКМ при 850 °С значения числа Кнудсена (по формуле 3) для всех образцов ($\text{Kn} > 10$) указывают на возникновение кнудсеновской диффузии в порах МК. Можно сделать вывод, что в условиях УКМ на всех образцах будет одинаковый механизм транспорта, в условиях которого будет определяться и сравниваться активность катализаторов с различным соотношением двойных оксидов (карбидов) в каталитическом слое.

На примере получения образца КВР-14 видно, что его удельная поверхность каталитического слоя и суммарный объем пор до (так, для образца КВР-14 $S_{\text{уд.}} = 3,9 \text{ м}^2/\text{г}$) и после (для образца КВР-14 $S_{\text{уд.}} = 4,3 \text{ м}^2/\text{г}$) проведения температурно-программируемого карбидирования изменяются незначительно в результате увеличения доли мезопор. При этом морфология получаемых карбидов практически не изменяется для образцов как с двойными, так и с

индивидуальными карбидами. Частицы α - Mo_2C и WC , полученные из диоксидов, сохраняют форму и размер исходных сфероидов MoO_2 и WO_2 .

После химического осаждения из газовой фазы слой прекурсора МК состоит из оксидов MoO_2 - WO_2 по данным рентгенофазового анализа (рисунок 25а,б). На дифрактограмме видно (рисунок 25в,г), что после проведения температурно-программируемого карбидирования и каталитических испытаний МК состоит в основном из термодинамически стабильных карбидов молибдена и вольфрама с гексагональной плотноупакованной кристаллической решёткой.

Также присутствуют оксиды молибдена после каталитических испытаний. Их наличие можно объяснить результатом взаимодействия с реакционной средой в условиях углекислотной конверсии метана.

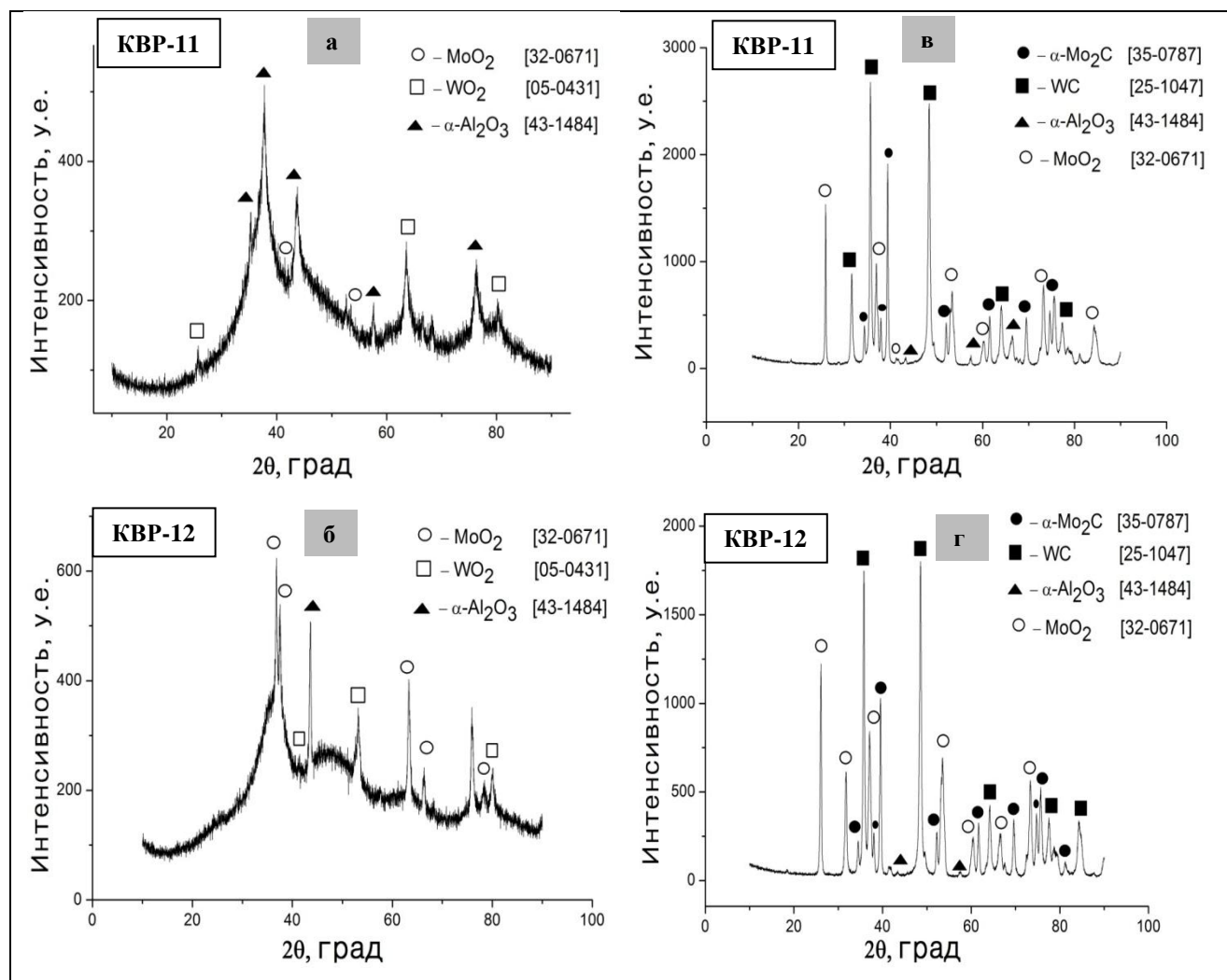


Рисунок 25 – Рентгенофазовый анализ образцов с барьерным слоем MoO_2 после CVD-процесса (а, б) и проведения каталитических испытаний (в, г)

Важно отметить, что на дифрактограммах для образцов с двойными карбидами положение дифракционных линий смещено в зависимости от отношения карбидов в образцах в сторону больших или меньших углов по сравнению с индивидуальными карбидами. Так, в образце КВР-4 (α - Mo_2C - WC (87-13 масс.%) с избытком карбида молибдена, наблюдается смещение вправо (в сторону больших углов) по отношению к дифракционным линиям индивидуального карбида молибдена (образец К-1). Для образца КВР-3 (α - Mo_2C - WC (28-72 масс.%) с избытком карбида вольфрама наблюдается противоположная картина. Параметр кристаллической структуры при этом, рассчитанный по методике [145] для гексагональной сингонии, изменился. Для индивидуального карбида молибдена (образец К-1 (α - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$) параметр кристаллической решетки $a=0,2999$ нм, в случае образца с избытком карбида молибдена КВР-4 (α - Mo_2C - WC (87-13 масс.%) параметр кристаллической структуры уменьшается до $a=0,2993$ нм.

При увеличении доли карбида вольфрама в образце КВР-3 (α - Mo_2C - WC (28-72 масс.%) значение параметра увеличивается до $a=0,3005$ нм. Это в свою очередь указывает на образование твердых растворов между карбидами молибдена и вольфрама. Очевидно, что образование бинарных смесей происходит интенсивнее в случае образцов МК с барьерным слоем, т.к. взаимодействие между исходными оксидами возможно только там, где они оба осаждаются одновременно. Для количественной оценки твердых растворов в образцах с немодифицированной мембраной и барьерным слоем требуется отдельное детальное изучение.

Таким образом, определены основные характеристики мембранных катализаторов и закономерности их изменения при варьировании соотношения активных компонентов после конечной стадии формирования активной формы мембранных катализаторов – температурно-программируемого карбидирования. Образование твердых растворов между карбидами молибдена и вольфрама может служить предпосылкой повышения активности МК на основе двойных карбидов по сравнению с индивидуальными карбидами.

Глава 4. Углекислотная конверсия метана на мембранных Мо- и W-карбидных катализаторах

4.1. Сравнение традиционного каталитического реактора и реактора с мембранным катализатором

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

Представленный в предыдущей главе подход к созданию мембранных катализаторов на основе карбидов Мо и W может рассматриваться как пример адаптации способов приготовления традиционных катализаторов для разработки новых каталитических систем.

4.1.1. Материальный баланс углекислотной конверсии метана

Углекислотную конверсию проводили в реакторе с МК в режиме проточного контактора и в традиционном каталитическом реакторе при 850 °С. На основании анализа литературных данных [9; 94; 100] был сделан вывод о том, что наиболее вероятными в процессе УКМ являются следующие реакции:



В ходе процесса визуально наблюдали образование воды и твердого углерода, однако из-за сложности экспериментального установления полного состава реакционной массы непосредственно в реакторе, количества образующейся воды и углерода находили расчетным путем по формулам,

выведенным из материального баланса для реакций, протекающих в процессе углекислотной конверсии метана (65-69):

$$F(H_2O) = 2 \cdot [F(CH_4)_o - F(CH_4)] - F(CO) \quad (70)$$

$$F(C) = [F(CO_2)_o - F(CO_2)] + [F(CH_4)_o - F(CH_4)] - F(CO) \quad (71)$$

где $F(CH_4)_o$ и $F(CH_4)$ – объемные расходы метана на входе и выходе из реактора (мл/мин),

$F(CO_2)_o$ и $F(CO_2)$ – объемные расходы диоксида углерода на входе и выходе из реактора (мл/мин).

При составлении баланса по элементам принимали во внимание, что мольный объем всех веществ одинаков. Отсюда следовало, что объемный расход любого компонента или смеси пропорциональны мольному расходу. Поэтому для удобства сравнения и анализа все мольные потоки в таблице 16 представлены в виде объемного расхода, рассчитанные на основании результатов экспериментального определения концентраций компонентов реакционной массы на выходе из мембранного реактора.

Таблица 16 – Концентрации всех компонентов реакционной смеси на выходе из мембранного реактора для образца КВР-1 (Mo_2C-WC (70-30 масс. %)) в условиях УКМ при температуре 850 °С при эквимолярном соотношении исходных веществ ($CH_4:CO_2=1:1$)

Расход исходной смеси, мл/мин	Время контакта, г·ч/моль	Концентрация веществ в об. %					
		CH_4	CO_2	CO	H_2	H_2O	Тв. углерод
320	0,010	36,7±0,1	30,8±0,4	15,9±0,2	4,4±0,1	8,7±0,4	3,1±0,1
200	0,015	30,6±0,1	24,5±0,1	20,5±0,1	6,7±0,1	12,7±0,1	5,0±0,1
150	0,021	28,5±0,2	21,8±0,2	24,3±0,1	9,1±0,2	12,4±0,4	3,8±0,2
100	0,031	21,1±0,2	14,8±0,2	29,1±0,1	14,4±0,1	14,5±0,2	6,0±0,1
70	0,044	12,6±0,1	8,4±0,1	28,3±0,1	17,7±0,1	19,7±0,1	13,3±0,1

В таблице 17 приведены зависимости концентраций исходных веществ и продуктов реакции с рассчитанным стандартным отклонением от времени контакта. Концентрации, представленные в таблице, соответствуют среднему значению для четырех замеров в условиях на момент времени, когда в реакторе

устанавливалось стационарное состояние процесса УКМ.

Исходя из равенства потоков по элементам на входе и выходе из реактора следует, что определенный экспериментально состав реакционной смеси достаточно полно учитывает все компоненты и материальный баланс в целом для процесса УКМ сходится (таблица 17).

Таблица 17 – Элементный баланс УКМ при использовании катализатора КВР-1 ($\text{Mo}_2\text{C-WS}$ (70-30 масс. %)) с учетом концентрации промежуточных продуктов

Расход исходной смеси	Время контакта	Приход			Расход			Дисбаланс		
		С	О	Н	С	О	Н	$\Delta(\text{C})$	$\Delta(\text{O})$	$\Delta(\text{H})$
мл/мин	г·ч/моль	мл/мин						%		
320	0,010	320	320	640	309	320	643	-3,4	0,0	0,5
200	0,015	200	200	400	188	200	392	-6,0	0,0	2,0
150	0,021	150	150	300	143	150	293	-4,7	0,0	2,3
100	0,031	100	100	200	92	150	194	-8,0	0,0	3,0
70	0,044	70	70	140	66	70	135	-5,0	0,0	3,6

Нулевой дисбаланс по кислороду связан с тем, что количество воды было расчетной величиной исходя из экспериментально определенного состава по элементам С и Н. Поэтому незначительный дисбаланс (С и Н) является следствием погрешности экспериментального определения основных продуктов (CO и H_2).

Предложенная схема превращений учитывает изменения концентраций всех продуктов, наблюдаемых в процессе УКМ. Полученные результаты позволяют приступить к кинетическому анализу и моделированию УКМ в мембранном каталитическом реакторе.

4.1.2. Кинетический эксперимент в традиционном каталитическом реакторе и реакторе с мембранным катализатором

При количественном сравнении реактора с МК и традиционного реактора объективно оценить каждый из реакторов можно на основании кинетического эксперимента, позволяющего определить активность катализатора.

Установление кинетических характеристик процесса УКМ для мембранного и традиционного реакторов в одинаковых условиях на катализаторе одного и того же состава является сутью данного эксперимента. В традиционном реакторе катализатор как правило применяется в виде совокупности отдельных элементов, в мембранном – в виде пластины или трубчатого носителя с нанесенным каталитически активным веществом. Поэтому ввиду различий устройства катализаторов появляется необходимость выбора эталонного катализатора. Сравнение МК с традиционным катализатором было бы обоснованным, если бы последний состоял из того же вещества, что и каталитический слой в мембранном катализаторе. Также такой эталонный катализатор должен обладать низким внутридиффузионным сопротивлением массопереносу [139] за счет низкой пористости и при минимально возможных размерах частиц катализатора. Этим условиям наиболее точно может удовлетворять порошкообразный катализатор. В качестве эталонного катализатора для традиционного реактора может быть выбран либо измельченный мембранный катализатор, либо активный компонент мембранного катализатора. По приведенным выше причинам МК сравнивали с двумя образцами традиционного катализатора: с порошкообразным WC и измельченным МК, используя значения константы скорости, отнесенной к массе и поверхности катализаторов.

В подтверждение эффективности применения реактора с мембранным катализатором активность МК (на примере образца К-2: WC/Al₂O₃) сравнивалась с таким же измельченным катализатором и порошкообразным катализатором, который полностью состоял из активного компонента (таблица 18). Суть эксперимента заключалась в установлении кинетических характеристик

исследуемой реакции для мембранного и традиционного каталитических реакторов на катализаторе одного и того же состава в одних и тех же условиях.

Порошкообразный катализатор получали в две стадии. В начале синтезировали частицы WO_3 золь-гель методом [124], затем подвергали их ТПК в условиях, описанных выше. Кинетические характеристики для порошкообразного катализатора были определены при конечном фазовом составе и в установившихся реакционных условиях.

Таблица 18 – Фазовый состав и удельная поверхность порошкообразного катализатора до и после реакции

Показатель	До реакции	После реакции
Фазовый состав*	WO_2, W, WC, C	WC, W, WO_2, C
Удельная поверхность, m^2/g	8,9	20,6

*Фазовый состав приведен в порядке уменьшения содержания фаз

При проведении УКМ качественный состав продуктов оказался одинаковым в обоих типах реакторов (рисунок 26). Изменение концентраций исходных веществ и целевых продуктов реакции от времени контакта оказалось больше в реакторе с МК по сравнению с показателями в обычном реакторе, в который загружали порошкообразный WC в виде неподвижного слоя. Под понятием времени контакта подразумевалось отношение массы каталитически активного компонента (слоя карбида) к объемному расходу смеси исходных компонентов.

Несмотря даже на то, что масса каталитически активного компонента в традиционном реакторе с порошкообразным WC была почти в 6 раз больше, чем в мембранном, достичь в нем значений концентраций исходных веществ и продуктов реакции, сопоставимых с мембранным реактором, не удастся. Для этого требуется большее на порядок время контакта.

Масса измельченного МК соответствовала массе, участвующей в реакции в мембранном реакторе, но изменение концентраций при одинаковых временах контакта оказалось заметно меньшим.

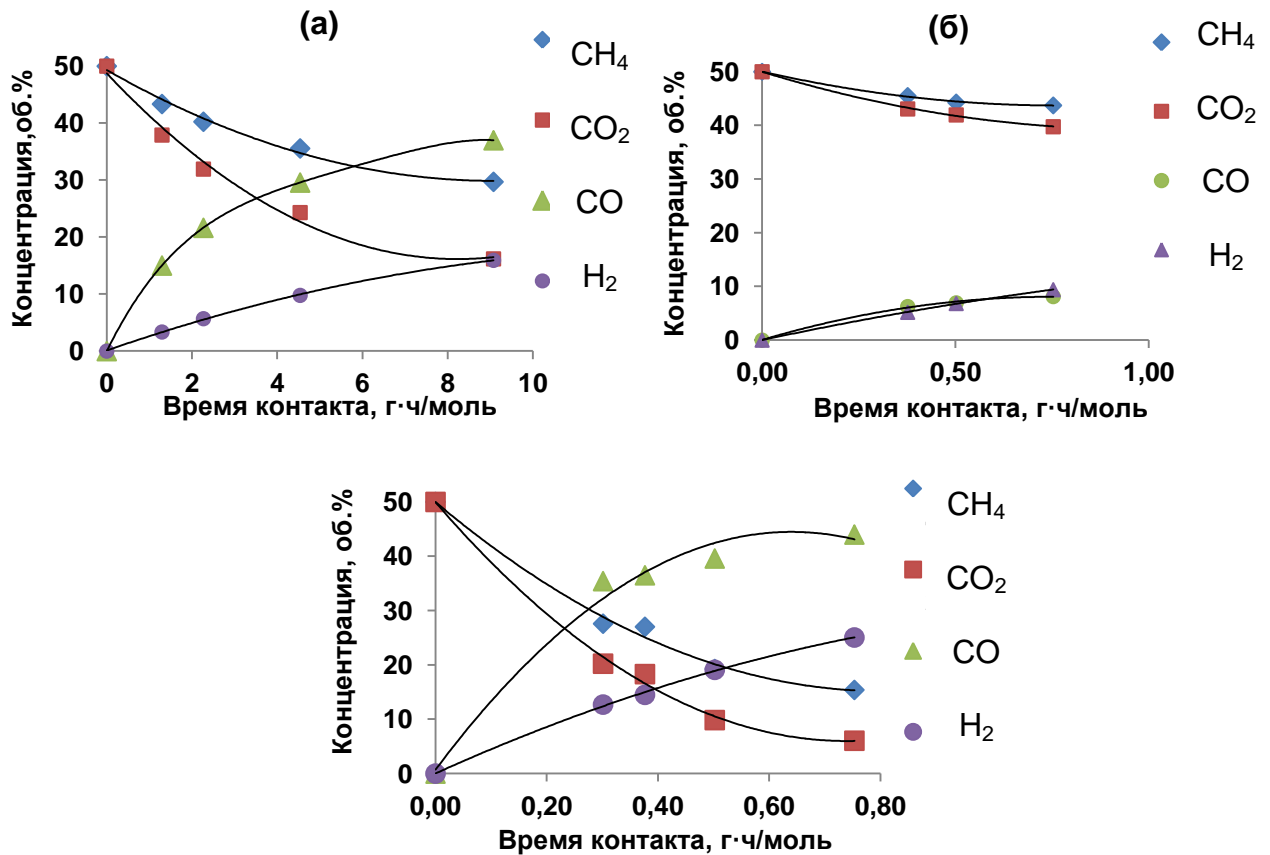


Рисунок 26 – Изменение концентраций исходных веществ и продуктов реакции от времени контакта в процессе УКМ при 900 °С в традиционном реакторе с порошкообразным катализатором (а), измельченным МК (б) и в реакторе с МК (в) в режиме контактора

Степень превращения в традиционном реакторе (рисунок 27) на измельченном МК в исследованном диапазоне времен контакта оказалась выше, чем на порошке карбида вольфрама. При сравнении различных типов катализатора конверсия метана на мембранном оказалась на порядок выше при одинаковых временах контакта.

Представленный выше кинетический эксперимент был выполнен для каждого катализатора при разных температурах. Для мембранного и полученного из него дроблением образца кинетический эксперимент проводили в интервале температур от 835 до 900 °С, а для порошкообразного – при 900 – 975 °С.

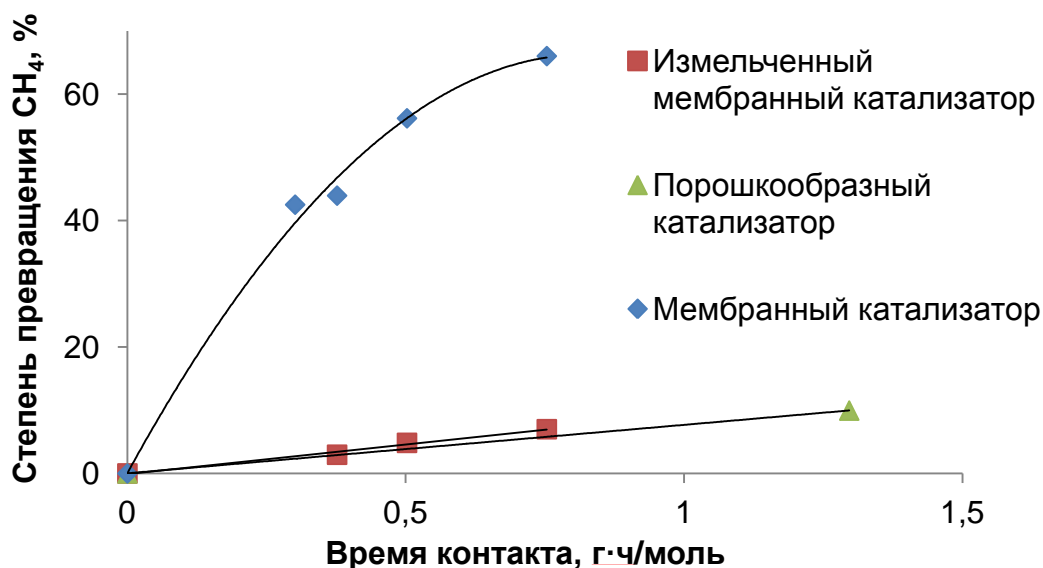


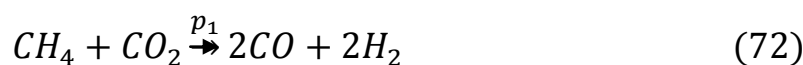
Рисунок 27 – Изменение степени превращения метана при проведении УКМ при 900 °С в мембранном реакторе и традиционном при использовании порошкообразного и измельченного МК

На основании полученных результатов определяли для каждого из образцов энергии активации и находили константы для всех реакций, участвующих в процессе углекислотной конверсии.

4.1.3. Кинетическое моделирование процесса УКМ в традиционном реакторе и реакторе с мембранным катализатором

Одной из наиболее существенных проблем, связанной с кинетическим моделированием УКМ, является неудовлетворительное состояние оценки скорости химических реакций, в чем можно убедиться по практически полному отсутствию исследований кинетики в опубликованных работах по применению МК.

Путем построения кинетической модели процесса УКМ можно определить конкретные протекающие побочные реакции. На основании анализа литературных данных в качестве основы были выбраны следующие реакции:





где p_1 - p_5 – параметры модели (константы скорости).

В начале кинетических исследований были определены порядки реакции по основным реагентам. Порядок реакции расходования как метана, так и углекислого газа оказался равен единице [22]. Поэтому кинетическая модель, отвечающая приведенной выше схеме превращений, будет иметь вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[CH_4]}{d\tau} = -p_1[CH_4][CO_2] - p_2[CH_4] \\ \frac{d[CO_2]}{d\tau} = -p_1[CH_4][CO_2] - p_3[CO_2][H_2] + p_5[CO] \\ \frac{d[CO]}{d\tau} = 2p_1[CH_4][CO_2] + p_3[CO_2][H_2] + p_4[H_2O] - 2p_5[CO] \\ \frac{d[H_2]}{d\tau} = 2p_1[CH_4][CO_2] - p_3[CO_2][H_2] + 2p_6p_2[CH_4] + p_4[H_2O] \\ \frac{d[H_2O]}{d\tau} = p_3[CO_2][H_2] - p_4[H_2O] \end{array} \right.$$

Предполагалось [22], что часть водорода метана не переходит в состав H_2O и H_2 , а остается в составе твердого углерода. Поэтому параметр p_6 вводили для учета содержания H_2 в твердом углеродном продукте. Параметры модели (таблица 19) подбирались путем минимизации остаточной суммы квадратов разности расчетных и экспериментальных значений концентраций веществ нелинейным методом наименьших квадратов после численного интегрирования приведенной выше системы дифференциальных уравнений.

При прямом сравнении скоростей превращения исходных веществ на катализаторе одного и того же состава, но разного устройства, видно различие на порядок при проведении УКМ в реакторе с МК (таблица 19). С ростом температуры скорость всех реакций увеличивается в обоих реакторах увеличивается, но в разной степени.

Таблица 19 – Результаты расчета параметров кинетической модели для образца К-2 (WC/Al_2O_3) в мембранном и традиционном каталитическом реакторах при различных температурах

Параметр кинетической модели	Мембранный катализатор		
	835 °С	850 °С	900 °С
p_1	0	0	0
p_2	$0.68 \pm 2.33 \cdot 10^{-3}$	$0.84 \pm 4.83 \cdot 10^{-3}$	$1.45 \pm 4.52 \cdot 10^{-3}$
p_3	$0.55 \pm 2.72 \cdot 10^{-2}$	$0.62 \pm 4.50 \cdot 10^{-2}$	$1.03 \pm 3.93 \cdot 10^{-1}$
p_4	$10.34 \pm 5.41 \cdot 10^{-1}$	$12.79 \pm 8.93 \cdot 10^{-1}$	$18.22 \pm 5.81 \cdot 10^{-1}$
p_5	$5.10 \pm 1.74 \cdot 10^{-1}$	$5.28 \pm 4.82 \cdot 10^{-1}$	$6.14 \pm 4.62 \cdot 10^{-1}$
p_6	$0.44 \pm 2.32 \cdot 10^{-2}$	$0.52 \pm 3.22 \cdot 10^{-2}$	$0.70 \pm 2.66 \cdot 10^{-2}$
	Измельченный мембранный катализатор		
	900 °С	950 °С	975 °С
p_1	0	0	0
p_2	$0.07 \pm 4.86 \cdot 10^{-3}$	$0.08 \pm 2.63 \cdot 10^{-3}$	$0.11 \pm 4.31 \cdot 10^{-3}$
p_3	$0.05 \pm 5.53 \cdot 10^{-3}$	$0.07 \pm 3.32 \cdot 10^{-3}$	$0.08 \pm 2.52 \cdot 10^{-2}$
p_4	$0.68 \pm 3.22 \cdot 10^{-2}$	$0.76 \pm 1.96 \cdot 10^{-2}$	$0.92 \pm 1.34 \cdot 10^{-2}$
p_5	$0.23 \pm 4.31 \cdot 10^{-2}$	$0.29 \pm 4.17 \cdot 10^{-2}$	$0.44 \pm 4.12 \cdot 10^{-2}$
p_6	$0.45 \pm 6.14 \cdot 10^{-2}$	$0.47 \pm 3.21 \cdot 10^{-2}$	$0.53 \pm 1.13 \cdot 10^{-2}$

С увеличением температуры процесса особенно увеличивается скорость газификации углерода как в мембранном реакторе, так и в традиционном каталитическом реакторе. При этом скорость реакции взаимодействия CO_2 с H_2 не так чувствительна к изменению температуры в традиционном реакторе.

При анализе параметров кинетической модели можно заметить, что параметр p_6 одинаков в обоих типах реакторов. Его постоянство свидетельствует о том, что количество H_2 , сохраняющегося в углеродном остатке на поверхности катализатора и стенках реактора, определяется термодинамическими условиями процесса диссоциации метана в газовой фазе. Параметры модели для остальных реакций возрастают при переходе к реактору с МК в разной степени. Так, в наибольшей степени ускоряется газификация углерода, приводящая к образованию целевых продуктов. Кроме того, CO и H_2 образуются не в результате прямого взаимодействия метана и углекислоты, а вследствие каталитического

разложения метана с последующими реакциями Белла-Будуара, взаимодействия H_2 с исходным CO_2 . Это предположение обусловлено тем, что параметр p_1 оказался незначимым по сравнению с остальными.

Применение метода кинетического моделирования дает возможность анализировать вклад каждого конкретного взаимодействия и его ускорение при изменении температуры процесса УКМ, что необходимо при проектировании пилотных и промышленных каталитических мембранных реакторов.

В таблице 20 приведены кинетические константы скорости по метану процесса углекислотной конверсии в мембранном и традиционном каталитических реакторах.

Таблица 20 – Сравнение кинетических параметров УКМ в двух типах реакторов

Тип реактора	Тип катализатора	$E_{акт}$, кДж/моль, (по CH_4)	Константа скорости, моль/(г·ч) (по CH_4)	Удельная константа скорости, моль/(г·ч·м ²) (по CH_4)	Отношение удельных констант $\frac{K_{мр}}{K_{о.р.}}$
Мембранный	Мембранный	78	1,59	1,40	1
Традиционный	Измельченный мембранный	156	0,096	0,085	17
	Порошкообразный	326	0.053	0.0026	540

Исходя из подобия паровой и углекислотной конверсии метана (близкие по величине тепловые эффекты реакций, одинаковые катализаторы, температурные диапазоны протекания реакций и т.д.) при анализе полученных результатов нужно принимать во внимание, что некоторые исследователи указывают на кинетические ограничения (внутридиффузионное торможение реакции) в данных высокотемпературных процессах [139].

Применяя классический подход к гетерогенно-каталитическому процессу в порах твердых частиц катализатора, можно сделать следующие выводы по оценке энергии активации в реакторах различного типа [146]. Наибольшее значение энергии активации для обоих исходных веществ в традиционном реакторе наблюдалось с порошкообразным WC (326 кДж/моль по CH_4) . В мембранном

реакторе оказалось наименьшее значение. При этом соотношение наблюдаемых энергий активации для порошкообразного и измельченного МК в традиционном реакторе примерно равно 2, что дает основание предполагать существенное диффузионное торможение УКМ при применении измельченного МК. Для порошкообразного WC и неизмельченного мембранного это соотношение достигает примерно 4. По самым низким значениям энергии активации для МК как в мембранном, так и в традиционном реакторе, можно судить о значительном лимитировании скорости процесса стадией диффузии. При этом скорость процесса на мембранном катализаторе выше, чем на порошкообразном WC, для которого энергия активации приближается к предельному значению по метану (350 кДж/моль [51; 56]), что характерно для реакции в кинетической области.

Отношение удельных констант скоростей расходования CH_4 в мембранном реакторе и традиционном изменяются в тех же пределах, что и коэффициент эффективности использования катализатора, указанный в работе [95].

В немногочисленных публикациях в области применения мембранных катализаторов высказывается предположение о том, что увеличение активности может быть связано с особенностями кнудсеновского механизма массопереноса в пористой среде [39; 43]. При этом столкновения молекул со стенками пор становятся преобладающим явлением. Газ утрачивает свойства сплошной среды, и молекулы получают возможность проникать в поры на большую глубину, увеличивая тем самым степень использования поверхности пор.

Основным безразмерным параметром, определяющим режим течения газа в поровой среде, является число Кнудсена, которое рассчитывается как:

$$Kn = \frac{\lambda}{l} \quad (77)$$

где Kn – число Кнудсена; λ – средняя длина свободного пробега молекулы между столкновениями (м) и l – характерный размер пор.

В качестве характерного размера в числе Кнудсена для пористого материала, характеризующегося некоторым распределением пор по размерам,

берут средний диаметр пор, полученный на основании адсорбционных измерений:

$$d_{\text{ср}} = \frac{4V_{\text{уд}}}{S_{\text{уд}}} \quad (78)$$

Среднюю длину свободного пробега молекулы можно рассчитать по формуле [37]:

$$\lambda = \frac{3\mu}{2P_{\text{ср}}} \cdot \left(\frac{\pi RT}{2M}\right)^{0,5} \quad (79)$$

где μ – динамическая вязкость (Па·с); $P_{\text{ср}}$ – среднее давление на мембране (Па); R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К); T – температура (К); M – молекулярная масса (кг/моль).

Среднее давление в порах мембранного катализатора находили по формуле:

$$P_{\text{ср}} = \frac{\Delta P}{2} + P_{\text{атм}} \quad (80)$$

где, $P_{\text{атм}}$ – атмосферное давление, Па; ΔP – перепад давления, создаваемый на мембране, Па.

В зависимости от значения числа Кнудсена выделяют следующие режимы течения газа: $\text{Kn} \leq 10^{-2}$ – режим непрерывного течения; $10^{-2} < \text{Kn} < 0,1$ – режим вязкого течения (Пуазейля); $0,1 < \text{Kn} < 10$ – режим переходного течения; $\text{Kn} \geq 10$ – режим Кнудсена [42].

Рассчитанные для условий углекислотной конверсии (таблица 14) при 850 °С значения числа Кнудсена ($\text{Kn} > 10$) действительно указывают на возникновение и преобладание кнудсеновской диффузии в порах мембранного катализатора.

Кроме того, определив проницаемость МК по индивидуальным газам и построив ее график зависимости от обратной молекулярной массы (рисунок 28), можно наблюдать прямолинейную зависимость, что свидетельствует о кнудсеновском режиме транспорта [42; 44].

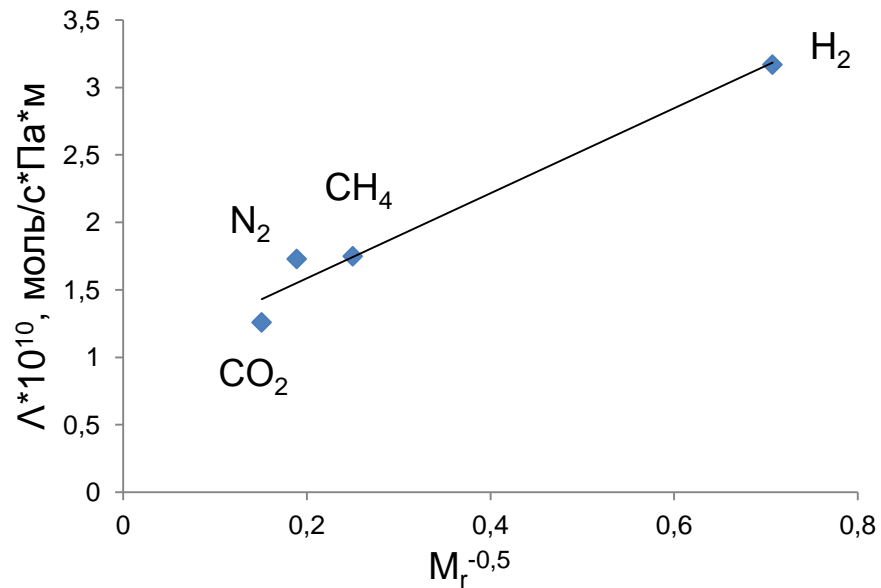


Рисунок 28 – Зависимость проницаемости индивидуальных газов от обратного квадратного корня их молекулярных масс для образца КВР-14 (α -Mo₂C/Al₂O₃ (2,49 масс.%)).

Кроме того, это дает возможность оценить поток любого компонента реакционной смеси в порах катализатора в изотермических условиях.

4.1.4. Расчет плотности потока в пористой среде мембранного катализатора

Для определения области протекания процесса УКМ в порах мембранного катализатора было проведено сравнение потока исходных веществ (метана), которое вступает в реакцию и которое может быть подведено к поверхности МК за счет диффузии.

Так как в пористой среде МК удается организовать свободномолекулярное течение газа, то проницаемость каждого компонента (газа) в изотермических условиях определяется структурными характеристиками (пористость, извилистость каналов и т.д.) МК, молекулярной массой газа и температурой.

Согласно методике [37], такой комплекс величин сохраняет постоянное значение при любой T и P и выражается через константу A^k :

$$A^k = \frac{8}{3} \cdot \frac{\Pi_s^2}{S_v \cdot \xi^k} \cdot \left(\frac{2}{\pi R}\right)^{0,5} \quad (81)$$

где P_s – поверхностная пористость, $\text{м}^2/\text{м}^2$;

S_v – поверхность, $\text{м}^2/\text{м}^3$;

ξ^k – коэффициент стесненной кнудсеновской диффузии.

Для испытанного мембранного катализатора К-2 ($\text{WC}/\text{Al}_2\text{O}_3$) характеристики поровой структуры имеют следующие значения, представленные в таблице 21.

Подставив данные таблицы 21 в формулу (81), получаем значение константы A^k , характеризующей транспорт в порах мембранного катализатора К-2 для компонентов реакционной массы в процессе УКМ:

$$A^k = 4,19 \cdot 10^{-10} \quad (\text{моль} \cdot \text{К}/\text{кг})^{0,5} \cdot \text{с} \quad (82)$$

Таблица 21 – Поровые характеристики катализатора К-2 ($\text{WC}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

$P_s, \text{м}^2/\text{м}^2$	$S_v \cdot 10^{-8}, \text{м}^2/\text{м}^3$	ξ^k
0,32	1,69	1,09
Удельная поверхность МК ($S_{уд.}$), $\text{м}^2/\text{г}$	Удельный объем пор МК ($V_{уд.}$), $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр пор МК, нм
0,53	0,0027	20,3

При найденном значении A^k можно рассчитать проницаемость любого компонента при любой температуре (температуре процесса УКМ):

$$\Lambda_i^k = \frac{A^k}{M_i^{0,5} \cdot T^{0,5}} \quad (83)$$

Полученные значения проницаемости для различных компонентов при температуре 850 °С представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Рассчитанные значения проницаемости с использованием константы A^k

Компонент	$\Lambda_i^k \cdot 10^{11}, \text{моль}/(\text{с} \cdot \text{Па} \cdot \text{м})$
N_2	7,42
CH_4	9,82
CO_2	5,92

Далее можно найти плотность потока любого компонента при данных условиях, подведенного за счет диффузии.

$$J_i = \frac{A_i^k \cdot \Delta p_i}{\delta_m} \quad (84)$$

где, δ_m – толщина мембраны, м.

Результаты расчета плотности потока по CH_4 по формуле (84) представлены в таблице 23 (при толщине каталитического слоя для образца К-2 ($\text{WC}/\text{Al}_2\text{O}_3$) 20 мкм по данным электронной микроскопии поперечного сечения).

Таблица 23 – Результат расчета плотности потока для образца К-2 ($\text{WC}/\text{Al}_2\text{O}_3$) по CH_4

Общий расход метана на входе в реактор, мл/мин	Перепад давления на мембране, Па	Плотность потока CH_4 , моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$)
100	9310	0,046
150	12250	0,062
320	27930	0,137

Построив зависимость плотности потока метана от общего расхода на входе в реактор (рисунок 29), можно найти значения плотности потока (таблица 24) при расходе метана (25 мл/мин) для сравнения с количеством вещества, которое вступило бы в реакцию при 850 °С при таком же расходе исходной смеси в изотермических условиях (кинетический эксперимент).

Теперь рассчитаем количество вещества, которое вступило в реакцию (кинетический эксперимент). Расчет плотности потока ($\text{моль}/\text{с} \cdot \text{м}^2$) проводится по формуле:

$$J_i = \frac{\dot{V}}{V_m S_{\text{раб}}} \quad (85)$$

где \dot{V} – объемный расход (л/с),

$S_{\text{раб}}$ – рабочая поверхность МК,

V_m – молярный объем, л/моль.

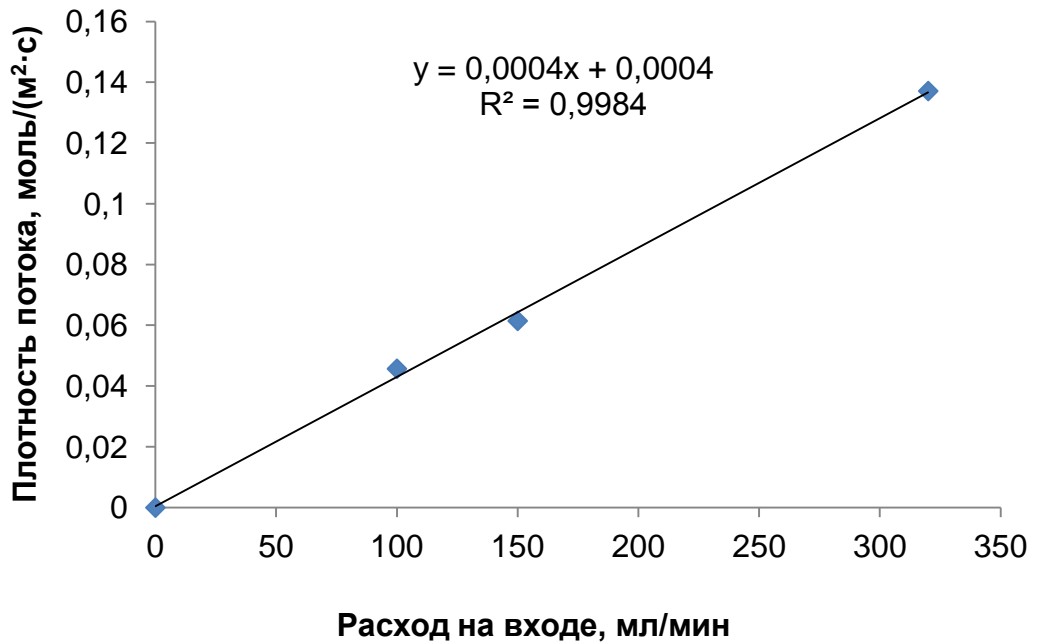


Рисунок 29 – Зависимость плотности потока метана от его расхода на входе в реактор

Таблица 24 – Рассчитанное значение плотности потока метана

Общий расход на входе, мл/мин	Плотность потока, моль/(м²·с)
25	$11,0 \cdot 10^{-3}$

Рабочая поверхность МК определяется по формуле (86) и при длине рабочей зоны 5,5 см будет иметь следующее значение:

$$S_{\text{раб}} = \pi \cdot d_{\text{м}} \cdot l = 3,14 \cdot 0,01 \cdot 0,055 = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \quad (86)$$

где $d_{\text{м}}$ – диаметр мембраны (м),

l – рабочая длина мембранного катализатора (м).

В случае кинетического эксперимента процесс УКМ проводили при 850 °С в реакторе с МК (также с образцом К-2 (WC/Al₂O₃). По полученным данным хроматографического анализа при таком же расходе исходной смеси объемный расход метана, вступившего в реакцию, составил 16,75 мл/мин и был рассчитан из разницы потоков CH₄ на входе и выходе из реактора. Причем расход CH₄ на входе в реактор был равен 25 мл/мин. При этом молярный объем ($V_{\text{м}}$) для CH₄ температуре 850 °С – 93,38 л/моль. Плотность потока по CH₄ рассчитывали по формуле (85):

$$J_{CH_4} = \frac{16,75}{1000 \cdot 60 \cdot 93,38 \cdot 1,7 \cdot 10^{-3}} = 17,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{м}^2} \quad (87)$$

Полученные значения плотности потока метана, определенные по результатам кинетического эксперимента и транспортным характеристикам поровой структуры мембранного катализатора, представлены в таблице 25.

При сравнении результатов кинетического эксперимента и расчета плотности потока по методике [37] видно, что количество вещества, которое вступило в реакцию углекислотной конверсии метана меньше на порядок, чем поток метана, который может достигнуть поверхности МК за счет диффузии. Полученные результаты свидетельствуют о внутрикинетическом режиме протекания процесса УКМ в порах МК.

Таблица 25 – Сравнение результатов расчета плотности потока по метану

Общий расход метана – 25 мл/мин	Рассчитанное значение (на условия УКМ) плотности потока CH ₄ , подведенного за счет диффузии	Для кинетического эксперимента
Плотность потока CH ₄ , моль/м ² ·с	11.0·10 ⁻³	17.6·10 ⁻⁴

Объяснить полученные результаты в таблице 20 можно следующим образом. В случае измельченного МК вероятность возникновения кнудсеновской диффузии остается такой же, как и в неизмельченном мембранном образце. Учитывая структуру частиц порошкообразного WC (малые размеры частиц – от 80 до 200 нм), можно предположить, что для них лимитирование скорости процесса стадией диффузии внутри пор оказывается незначительным. Аналогичный вывод в своей работе [139] приводят другие исследователи при проведении УКМ на никелевом катализаторе с размером частиц 98-125 нм. Таким образом, отмеченное выше несоответствие в соотношениях энергий активации и удельных констант скорости оказывается логичным. Более высокая скорость реакции на неизмельченном МК может быть объяснена также увеличением фактора эффективности использования катализатора в результате принудительного транспорта исходных веществ в мембранном катализаторе.

Интенсификация углекислотной конверсии метана при применении мембранного катализатора обусловлена кнудсеновской диффузией, которая возникает в результате нарушения сплошности потока в порах катализатора и приводит к увеличению доступной поверхности катализатора.

Важно отметить еще некоторые особенности кнудсеновской диффузии. Она характеризуется отсутствием межмолекулярного взаимодействия, которое приводит к перераспределению компонентов газовой смеси по скоростям в соответствии с их мольной массой. Кроме того, как известно процесс УКМ обладает сильным эндотермическим эффектом, вследствие которого возникает неизотермичность поверхности катализатора. В кинетическом эксперименте на внутренней поверхности пор мембранного катализатора возникал градиент температур, который выражался в снижении температуры в ходе проведения процесса в поровой среде от внешней поверхности каталитического слоя к его внутренней части.

Исходя из выводов авторов работы [42], такой градиент температур на поверхности поры в условиях кнудсеновского режима может вызывать увеличение исходного потока вещества в поры катализатора в результате возникновения явления, называемого тепловым скольжением («thermal creep»). При разнонаправленности градиентов давления и температуры происходит увеличение потока исходных веществ в поры катализатора (как в нашем эксперименте). Градиент температуры на поверхности поры в условиях нарушения сплошности (кнудсеновского режима транспорта) вызывает скольжение любого газа вдоль поверхности из «холодной» зоны в нагретую (рисунок 30).

Вследствие этого происходит рост давления в нагретом объеме и понижение в холодном. Возникающий градиент давлений вызывает встречный поток газа (метана, углекислого газа), движущийся по оси поры в обратном направлении от скользящего потока.

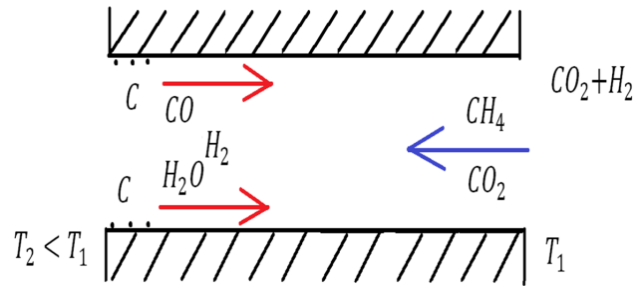


Рисунок 30 – Схематичное изображение явления теплового скольжения в поре МК в условиях УКМ

Для углекислотной конверсии метана, идущей с уменьшением объема, установившееся пониженное давление в порах должно положительно влиять на равновесие прямой и обратной реакций в углекислотной конверсии в сторону образования объема продуктов реакции.

4.2. Влияние состава мембранных катализаторов на показатели УКМ

Подбор состава активного компонента любого гетерогенного катализатора в конечном итоге направлен на достижение максимальных значений выхода целевых продуктов в реакции. Необходимым условием такого эксперимента является возможность осуществления каталитического процесса на исследуемом катализаторе в кинетическом режиме транспорта исходных веществ и продуктов в кинетическом режиме транспорта. Результаты, представленные в предыдущем разделе, свидетельствуют о том, что это условие для полученных катализаторов выполняется.

Влияние состава на каталитическую активность МК изучали при температуре 850 °С, эквимолярном составе исходной смеси ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=1/1$) и изменении объемного расхода смеси исходных веществ от 50 до 320 мл/мин.

Соотношение Mo и W (в пересчете на оксиды или карбиды) в образцах изменяется в пределах от 0 до 100 масс.% по каждому компоненту.

Из полученных экспериментальных данных на примере испытания образца КВР-10 ($\alpha\text{-Mo}_2\text{C-WC}$ (10-90 масс.%)) можно видеть, что конверсия как метана, так и углекислого газа в мембранном реакторе в режиме контактора закономерно растет с увеличением времени контакта (рисунок 31).

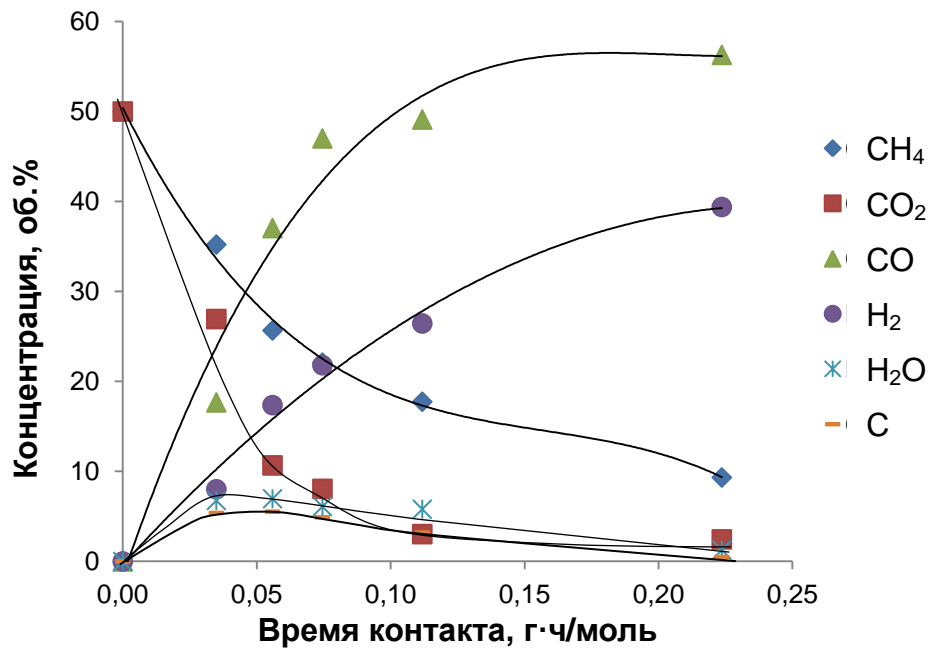


Рисунок 31 – Изменения концентрации исходных веществ и продуктов реакции от времени контакта в УКМ, $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1/1$

Количество образующегося монооксида углерода превосходит количество водорода ($\text{H}_2/\text{CO} < 1$), что можно отнести к протеканию побочных реакций. Концентрации водяных паров и углерода, изменяются в относительно узких интервалах, в отличие от водорода и монооксида углерода, что указывает на то, что эти компоненты реакционной смеси являются промежуточными продуктами. Присутствие данных компонентов в реакционном пространстве является неизбежным и должно учитываться при выборе состава катализатора. Последний должен быть стабильным в их присутствии достаточно долго по времени и сохранять свою активность.

В предварительных экспериментах при использовании МК на основе двойных карбидов Mo и W каталитическая активность образцов не падала после перегрева до $900\text{--}950\text{ }^{\circ}\text{C}$. О стабильности работы катализатора можно судить по зависимости степени превращения метана и углекислого газа в УКМ от времени испытания. Процесс проводился при $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ и расходе исходной смеси 50 мл/мин . Как видно из рисунка 32, после первых часов испытания конверсия исходных веществ МК со слоем, полученным из совместно-осажденных карбидов,

несколько падает (по CO_2 с 96% до 92% и по CH_4 с 78% до 73%) и далее практически не изменяется (в пределах 2-3%) на протяжении 45 ч.

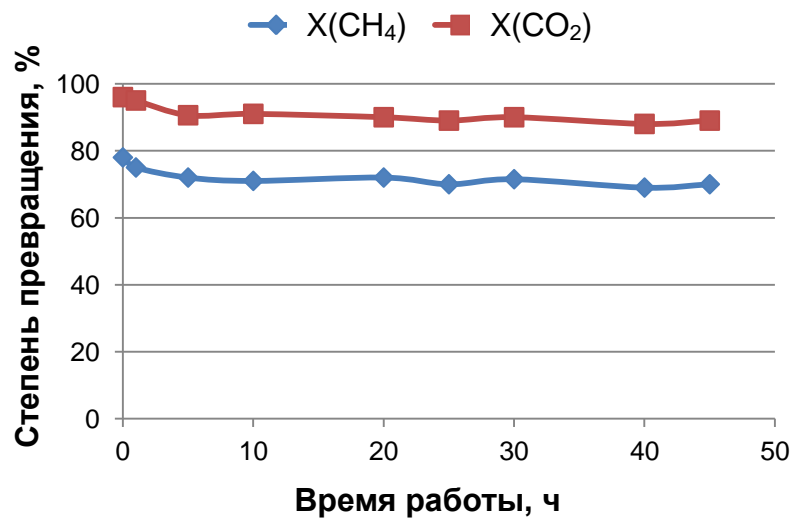


Рисунок 32 – Зависимость степени превращения исходных веществ от времени работы катализатора КВР-12 ($\alpha\text{-Mo}_2\text{C}\text{-WC}$ (83–17, масс. %)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Для выяснения причин начальной дезактивации катализаторов следует обратить внимание на результаты рентгенофазового анализа, представленного в главе 3. На рентгенограммах мембранных катализаторов после их испытания в условиях углекислотной конверсии метана, представленных на рис. наблюдается наличие исходных WC , $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, MoO_2 и отсутствие WO_2 в образцах с двойными карбидами. Карбид вольфрама не подвергается изменению в процессе конверсии.

Присутствие же MoO_2 можно связать с возможным окислительно-восстановительным механизмом реакции УКМ (глава 1.5.2) при использовании WC и Mo_2C [108; 109], когда вакансии в решетке исходного карбида молибдена заполняются не углеродом из метана, а кислородом из углекислого газа. Полной дезактивации карбида молибдена не происходит, т.к. большая часть карбида молибдена образует твердый раствор с карбидом вольфрама. Т.е. карбид вольфрама выполняет функцию структурного промотора в образцах с двойными карбидами, препятствуя полному окислению карбида молибдена стабильность и повышая в целом устойчивость катализатора.

При определении проницаемости по азоту при комнатной температуре МК на основе двойных карбидов было замечено, что проницаемость при одинаковом

перепаде давления на мембране до и после реакции практически не отличается, т.е. не происходят заметные изменения газотранспортных свойств МК (рисунок 33).

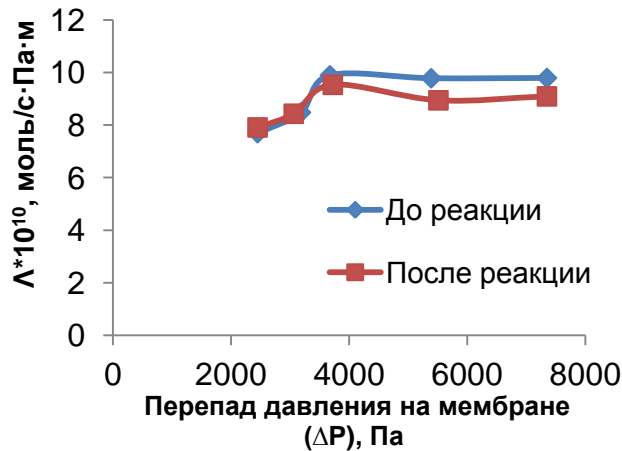


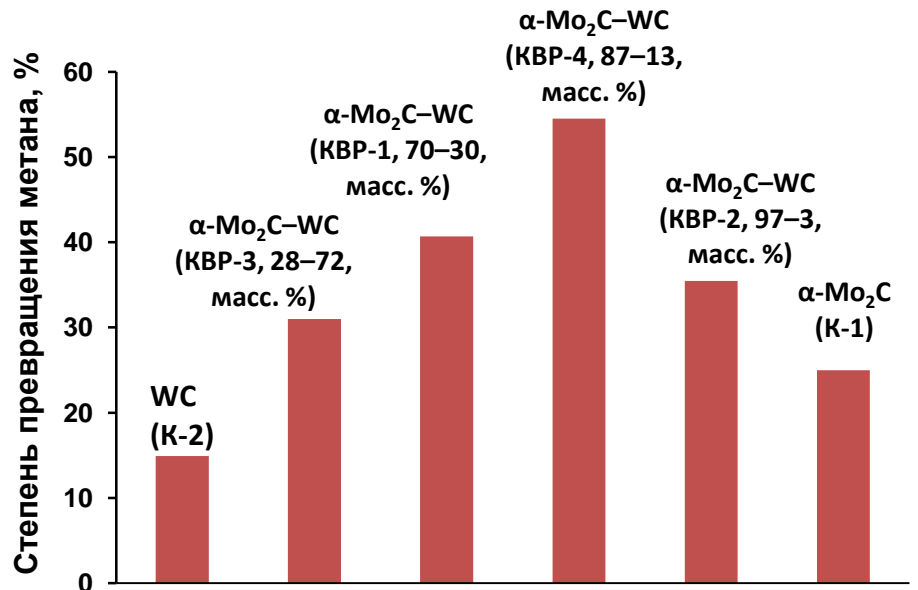
Рисунок 33 – Зависимость проницаемости по азоту при комнатной температуре от перепада давления на мембране для образца КВР-11 ($\text{Mo}_2\text{C-WC}$ (58-42 масс. %)) до и после проведения УКМ

Это в свою очередь свидетельствует о незначительной доле образования углеродных отложений.

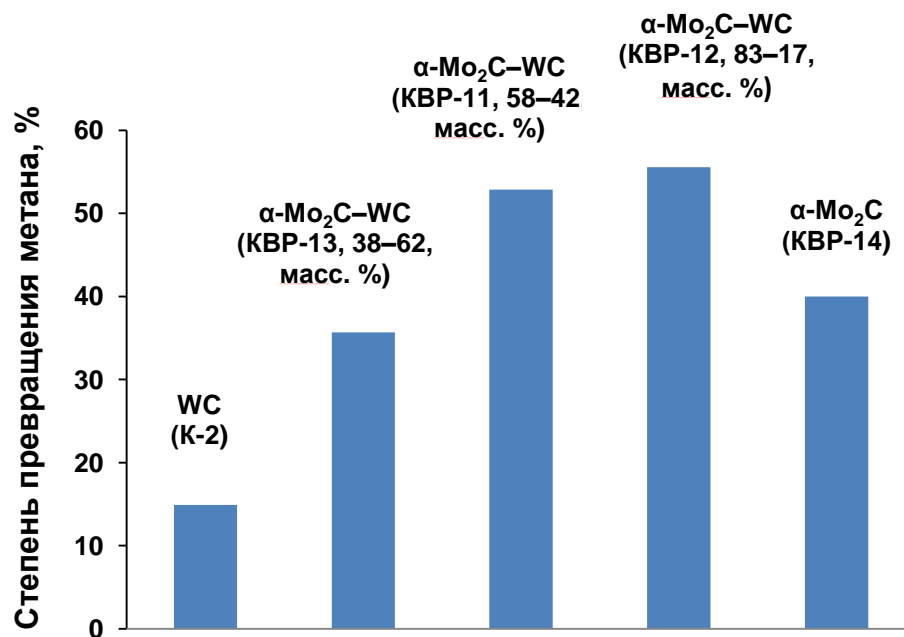
Каталитическая активность образцов, полученных как с использованием исходной мембраны (рисунок 34а), так и с нанесенным барьерным слоем (рисунок 34б), изучалась в процессе УКМ при 850 °С реакторе с МК в режиме контактора. При этом сравнивали степень превращения метана для катализаторов на основе двойных и индивидуальных карбидов.

При использовании комбинаций двойных карбидов молибдена и вольфрама наблюдается синергетический эффект как в случае образцов с исходной мембраной, так и нанесенным барьерным слоем. Данный эффект может быть связан с образованием твердых растворов между карбидами Мо и W, что было подтверждено результатами рентгенофазового анализа (глава 3.4). По мере увеличения доли карбида молибдена в образцах растет каталитическая активность и показатели степени превращения проходят через максимум. Роль карбида молибдена заключается в повышении активности каталитических систем на основе двойных карбидов в процессе УКМ. Образцы МК с исходной мембраной

отличались меньшим (примерно 1,5 масс.%) количеством активного компонента по сравнению с МК (примерно 2,5 масс.%) при использовании мембраны с барьерным слоем.



а



б

Рисунок 34 – Зависимости степени превращения метана от состава МК с исходной мембраной (масса каталитического слоя ~ 0,24 г) (а) и мембраной с барьерным слоем (масса каталитического слоя ~ 0,4 г) (б) в реакции УКМ при 850 °С и расходе исходной смеси 100 мл/мин

Несмотря на минимальное массовое содержание активного компонента в мембранном катализаторе, наивысшую степень превращения (как по метану, так и по углекислому газу) среди МК с исходной мембраной показал образец КВР-4 (α - Mo_2C - WC (87-13 масс.%) с избытком карбида молибдена. В случае образцов с барьерным слоем оксида молибдена наивысшую активность также проявил образец с избытком карбида молибдена (КВР-12 (α - Mo_2C - WC (83-17 масс.%)/ Al_2O_3)). Таким образом, состав каталитических систем на основе двойных карбидов при соотношении $\text{Mo}_2\text{C}/\text{WC}$ (~85/15 масс.%) проявляет наибольшую активность среди испытанных образцов.

Катализаторы на основе двойных карбидов также проявляют более высокую селективность по водороду по сравнению с индивидуальными карбидами и при малых временах контакта это значение достигает более 80% (рисунок 35).

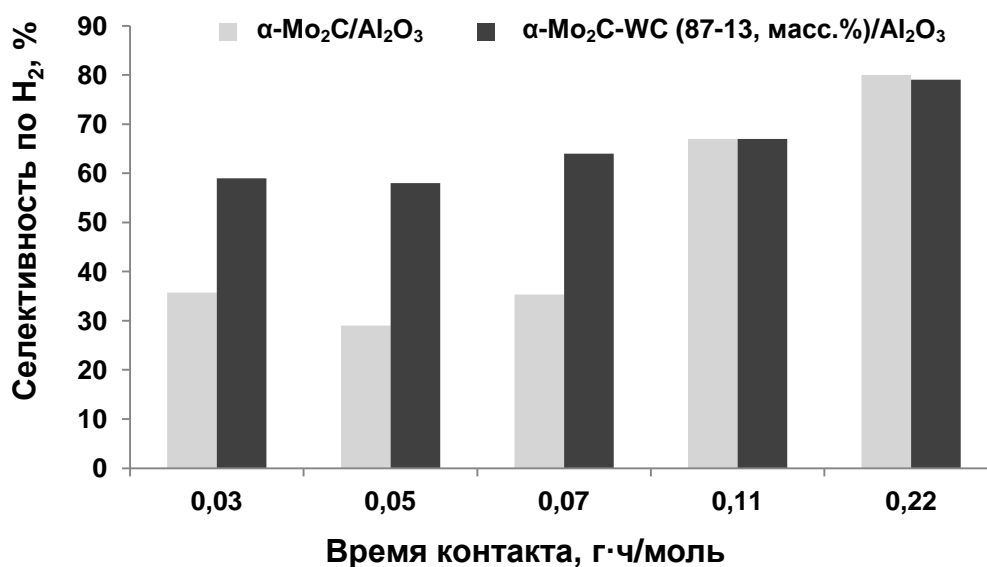


Рисунок 35 – Зависимость селективности по водороду от времени контакта в условиях УКМ при 850 °С для образцов КВР-14 (α - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$) и КВР-4 (α - Mo_2C - WC (87-13, масс.%) / Al_2O_3)

Кроме того, при увеличении расхода исходной газовой смеси (уменьшении времени контакта) снижается селективность по водороду, что можно объяснить увеличением вклада в общий процесс побочной реакции взаимодействия водорода и углекислого газа. Чем меньше степень превращения CO_2 , тем больше

его концентрация в реакционной смеси и интенсивнее его взаимодействие с образующимся H_2 , поэтому селективность по водороду падает [126].

Высокая каталитическая активность образцов с двойными карбидами при использовании мембраны с барьерным слоем подтверждается расчетом константы скорости (таблица 26).

Из полученных данных можно сделать несколько выводов. Во-первых, значения абсолютных и удельных величин константы скорости для всех образцов с двойными карбидами превосходят таковые для индивидуальных карбидов.

Кроме того, значения удельных констант скоростей для образцов с барьерным слоем выше, чем для МК с исходной микрофильтрационной мембраной (таблица 27). Увеличение активности при использовании двойных карбидов может быть связано с образованием твердых растворов между карбидами молибдена и вольфрама. Причем в случае МК с барьерным слоем образование твердых растворов происходит наиболее полно.

Таблица 26 – Результаты расчета констант скорости по метану для образцов МК с барьерным слоем

Образец МК	КВП-10 α -Mo ₂ C-WC (10-90 масс.%) /Al ₂ O ₃	КВП-11 α -Mo ₂ C-WC (58-42 масс.%) /Al ₂ O ₃	КВП-12 α -Mo ₂ C-WC (83-17 масс.%) /Al ₂ O ₃	КВП-13 α -Mo ₂ C-WC (38-74 масс.%) /Al ₂ O ₃	КВП-14 α -Mo ₂ C /Al ₂ O ₃
Константа скорости по CH ₄ , моль/г·ч	7.67	10.69	8.07	8.49	6.51
Удельная константа скорости по CH ₄ , моль/г·ч·м ²	16.70	16.97	18.16	16.76	12.62

Наибольшее абсолютное значение константы скорости по метану наблюдается для образца КВР-11 (α -Mo₂C-WC (58-42 масс. %)/Al₂O₃) с примерно равным соотношением активных компонентов. Для наиболее активного образца КВР-12 (α -Mo₂C-WC (83-17 масс. %)/Al₂O₃) в УКМ с избытком карбида молибдена наблюдается наиболее высокое значение удельной константы скорости, отнесенной к массе каталитического слоя и удельной поверхности.

Используя традиционный метод кинетического эксперимента, проведено кинетическое моделирование (таблица 28) на основе общей системы дифференциальных уравнений (приведенной ранее в главе 4.1.3) для образцов с двойными и индивидуальными карбидами.

Таблица 27 – Результаты расчета констант скорости по метану для образцов МК с исходной микрофильтрационной мембраной

Образец МК	КВР-1	КВР-2	КВР-3	КВР-4
	α -Mo ₂ C-WC (70-30 масс. %) /Al ₂ O ₃	α -Mo ₂ C-WC (97-3 масс. %) /Al ₂ O ₃	α -Mo ₂ C-WC (28-72 масс. %) /Al ₂ O ₃	α -Mo ₂ C-WC (87-13 масс. %) /Al ₂ O ₃
Константа скорости по CH ₄ , моль/г·ч	7.48	5.29	4.78	8.23
Удельная константа скорости по CH ₄ , моль/г·ч·м ²	13.54	16.36	13.93	15.21

Кинетическая модель позволила установить, что скорость углекислотной конверсии метана описывается общей системой дифференциальных уравнений как для образцов с двойными, так и с индивидуальными карбидами. Выбранная система уравнений для описания процесса УКМ учитывает изменения концентраций как исходных веществ и основных продуктов реакции, так и промежуточных соединений.

При изменении фазового состава (увеличении доли карбида молибдена до 83 масс.%) каталитически активного компонента, возрастают параметры модели при переходе от индивидуального карбида вольфрама к МК на основе двойных карбидов.

Таблица 28 – Результаты расчета параметров кинетической модели для образцов МК с индивидуальными и двойными карбидами

Параметр кинетической модели	К-2 (WC/Al ₂ O ₃)	К-1 α-Mo ₂ C (100 масс. %)/Al ₂ O ₃	КВР-12 α-Mo ₂ C-WC (83-17 масс. %)/Al ₂ O ₃	КВР-11 α-Mo ₂ C-WC (58-42 масс. %)/Al ₂ O ₃	КВР-13 α-Mo ₂ C-WC (38-74 масс. %)/Al ₂ O ₃
p ₁	0	0	0	0	0
p ₂	0.84 ± 4.81·10 ⁻³	3.02 ± 3.62·10 ⁻²	8.16 ± 3.52·10 ⁻²	10.57 ± 3.22·10 ⁻³	8.23 ± 6.31·10 ⁻³
p ₃	0.62 ± 4.53·10 ⁻²	2.08 ± 6.54·10 ⁻²	4.12 ± 2.62·10 ⁻²	3.80 ± 1.33·10 ⁻²	3.01 ± 3.62·10 ⁻¹
p ₄	12.79 ± 8.92·10 ⁻¹	18.37 ± 5.45·10 ⁻¹	31.27 ± 8.26·10 ⁻¹	29.85 ± 7.91·10 ⁻¹	26.80 ± 6.74·10 ⁻¹
p ₅	5.28 ± 4.82·10 ⁻¹	22.97 ± 2.82·10 ⁻¹	24.52 ± 5.83·10 ⁻¹	23.75 ± 6.71·10 ⁻¹	19.94 ± 4.90·10 ⁻¹
p ₆	0.52 ± 3.24·10 ⁻²	1.59 ± 2.01·10 ⁻²	3.49 ± 3.41·10 ⁻²	3.24 ± 2.60·10 ⁻²	2.45 ± 1.93·10 ⁻²

При этом максимальные значения скоростей всей реакции процесса УКМ наблюдаются при использовании образца КВР-12 (α-Mo₂C-WC(83-17 масс. %)) с избытком карбида молибдена.

4.3. Сравнение характеристик полученных в работе мембранных катализаторов УКМ с показателями традиционных катализаторов, опубликованными в различных изданиях

Для оценки удельной производительности наиболее активного полученного в работе образца КВР-12 (α-Mo₂C-WC (83-17 масс. %)), его каталитические свойства в реакции УКМ сравнивались с результатами разработок других исследователей. В таблице 29 значения степеней превращения исходных веществ представлены в начале и конце каталитических испытаний. Данные по объемной скорости подачи смеси (GHSV) приведены в расчете на массу каталитического слоя или активного компонента.

Видно, что высокая каталитическая активность в реакции УКМ присуща карбидам молибдена и вольфрама, особенно при промотировании их Се, Ni. Степени превращения на образце КВР-12 находятся на уровне карбидов с добавками никеля, но в случае последних они заметно снижаются после нескольких часов эксперимента.

Таблица 29 – Сравнение каталитической активности катализаторов на основе Mo_2C и WC в реакции УКМ

Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	Объемная скорость подачи смеси $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$ (GHSV), $\text{мл}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}$	$X(\text{CH}_4), \%$ (начальная / в конце эксперимента)	$X(\text{CO}_2), \%$ (начальная / в конце эксперимента)	Состав синтез-газа ($\text{H}_2 : \text{CO}$) в конце эксперимента	Литер. ссылки
$\alpha\text{-Mo}_2\text{C-WC}$ (83–17, масс. %)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	850	24510	72 / 70	90.6 / 89	0.83	Наст. работа
$\text{Mo}_2\text{C-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	900	2920	94.5 / 55.3	-	-	[100]
$\text{Mo}_2\text{C/ZrO}_2$	850	4800	41.8 / 37.6	57.05 / 52.09	0.61	[147]
$\text{Mo}_2\text{C-Ni}$	800	15000	78 / 57	-	-	[104]
WC-Ni	800	18000	58 / 52	71/-	-	[148]
$\alpha\text{-WC}$	850	8700	92 / -	93 / -	0.94	[95]

Активность данного катализатора в ходе процесса практически не изменяется, как уже было отмечено ранее. Достичь больших степеней превращения исходных веществ возможно при бóльших временах контакта (или малой скорости подачи сырья). Высокая каталитическая активность полученного в данной работе катализатора проявляется даже при больших значениях объемной скорости подачи исходных веществ (GHSV – 24510 $\text{мл}/\text{ч}\cdot\text{г}_{\text{кат}}$) в расчете на массу каталитического слоя) и, как следствие, для него характерна более высокая удельная производительность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование реактора с МК позволяет осуществлять внутрикинетический режим процесса УКМ в порах МК, который способствует ускорению процесса УКМ и в конечном счете приводит к повышению его основных показателей. Полученные результаты подтверждены расчетно-экспериментальными данными при сравнении с традиционным реактором. Применение мембранных катализаторов на основе двойных карбидов $\text{Mo}_2\text{C-WC}$ позволяет существенно повысить активность катализаторов в процессе УКМ при сохранении стабильности работы за счет образования твердых растворов между карбидами. Таким образом, обоснована эффективность применения реактора с МК на основе двойных карбидов и целесообразность создания на его основе устройства для промышленного применения.

По результатам работы можно сделать вывод о том, что интенсификация УКМ в реакторе с МК определяется двумя факторами: устройством реактора, позволяющим использование мембранного катализатора, а также химическим составом и транспортными характеристиками пористой структуры его каталитического слоя.

ВЫВОДЫ

1. При количественном сопоставлении реактора с МК и традиционного каталитического реактора выявлено, что в мембранном реакторе значение удельной константы скорости на порядок выше. Данное обстоятельство обусловлено достижением внутрикинетического режима – наиболее выгодной области для гетерогенно-каталитического процесса углекислотной конверсии метана.
2. Применение метода кинетического эксперимента в УКМ и определение транспортных характеристик МК позволяет объяснить интенсификацию процесса УКМ при изменении устройства катализатора. Ускорение процесса УКМ обусловлено кнудсеновской диффузией, которая возникает в результате диспергирования потока газа пористой средой МК, приводит к увеличению доступной поверхности пор для исходных веществ и обеспечивает скорость диффузии, превосходящую скорость химической реакции.
3. Выявлено, что интенсифицировать процесс УКМ возможно при изменении состава химического состава МК. Бинарные карбидные МК оказываются более активными, чем монокарбидные в результате образования твердых растворов между карбидами. Активность катализаторов зависит от состава двойных карбидов, при этом максимальное значение активности наблюдается при избытке карбида молибдена. Стабильность этих катализаторов подтверждена постоянством их активности после 45 ч испытаний.
4. Применение метода кинетического моделирования позволило проанализировать вклад каждого конкретного взаимодействия в процессе УКМ и его ускорение при изменении температуры УКМ и состава мембранных катализаторов, что необходимо при проектировании пилотных и промышленных каталитических мембранных реакторов. Анализ модели показал, что СО и Н₂ образуются вследствие каталитического разложения метана с последующими реакциями Белла-Будуара, взаимодействия Н₂ с исходным СО₂, и реакцией газификации углерода, приводящими к образованию целевых продуктов.

5. Разработана методика совместного химического осаждения из газовой фазы оксидов молибдена и вольфрама при атмосферном давлении, основанная на использовании барьерного слоя MoO_2 , который обеспечивает образование смешанных оксидов с заданным составом, толщиной и глубиной распределения. Изменение состава паров карбониллов в CVD-процессе, позволяет варьировать соотношение активных компонентов в получаемом мембранном катализаторе. Возможность управлять размером пор, их объемом и удельной поверхностью каталитического слоя можно рассматривать как одно из достоинств метода химического осаждения из газовой фазы при синтезе МК.

Список литературы

1. T. Westermann, T. Melin, Flow-through catalytic membrane reactors – principles and applications // *Chemical Engineering and Processing*. 2009. № 48. P. 17-28.
2. T. Westermann, Flow-through membrane microreactor for intensified heterogeneous catalysis, Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation, RWTH Aachen University, Germany, 2009, P. 181.
3. Marcello De Falco, Luigi Marrelli, Gaetano Iaquaniello, Membrane reactors for hydrogen production processes, Springer, 2011. P. 24.
4. Jose G. Sanchez Marcano, Theodore T. Tsotsis, Catalytic membranes and membrane reactors, Wiley-VCH, 2002. P. 252.
5. Anthony F. Sammells, Michael V. Mundschau, Nonporous inorganic membranes, Wiley-VCH, 2006. P. 292.
6. S. P. Nunes, K. V. Peinemann, Membrane technology in the chemical industry, Wiley-VCH, 2006, P. 358.
7. Victor Y., Advances in natural gas conversion technologies, SRI Consulting, 2010, P. 222.
8. Bhalchandra M. Bhanage, Masahiko Arai, Transformation and utilization of carbon dioxide, Springer, 2014, P. 390.
9. A. Basile, L. Di Paola, V. Piemonte, Faisal I. Hai, Membrane reactors for energy applications and basic chemical production, Woodhead Publishing, 2015, P. 661.
10. A. Seidel-Morgenstern, Membrane reactors. Distributing reactants to improve selectivity and yield, Wiley-VCH, 2010, P. 295.
11. A. Basile, F. Gallucci, Membrane for membrane reactors, Wiley, 2011, P. 646.
12. E. Drioli, E. Fontananova, M. Bonchio, M. Carraro, Catalytic membranes and membrane reactors: an integrated approach to catalytic process with a high efficiency and low environmental impact // *Chinese Journal of Catalysis*. 2008. Vol. 29, № 11. pp. 1152-1158.
13. K. Li, Ceramic membranes for separation and reaction, Wiley, 2007, P. 315.

14. J.M. Ribeiro de Sousa, Modelling and simulation of dense polymeric catalytic membrane reactors, Dissertation presented for the degree of Doctor in chemical engineering, University of Porto, Porto, 2005, P. 248.
15. K.V. Peinemann, S.P. Nunes, Membranes for energy conversion, Wiley-VCH, 2008, P. 305.
16. В.М. Грязнов, В.С. Смирнов, Два процесса в одном реакторе // Химия и химиики, 2009, № 7, С. 33–73.
17. Caro J. Catalysis in micro-structured membrane reactors with nanodesigned membranes // Chinese J. of Cat. 2008. Vol. 29. № 11. P. 1169-1177.
18. Т.В. Бухаркина, Н.Н. Гаврилова, В.В. Скудин, Реакторы с мембранными катализаторами: режимы работы, кинетический эксперимент // Катализ в промышленности, 2015, т. 15, № 4, С. 14–21.
19. V.N. Lukyanov, D.V. Andreev, V.N. Parmon, Catalytic reactors with membrane separation // Chemical Engineering Journal, 2009, Vol. 154. № 1-3. pp. 258-266.
20. G.Q. Lu, J.C. Diniz da Costa, M. Duke, S. Giessler, Inorganic membranes for hydrogen production and purification: a critical review and perspective // Journal of Colloid and Interface Science, 2007, № 314, P. 589–603.
21. M.G. Buonomenna, G. Golemme, Advanced materials for membrane preparation, Bentham Science Publishers, 2012. P. 53.
22. Т.В. Бухаркина, Н.Н. Гаврилова, В.В. Скудин, Мембранный каталитический реактор. Кинетическое моделирование углекислотной конверсии метана // Катализ в промышленности, 2015, т. 15, № 3, С. 54–59.
23. Sirkar K.K., Shanbhag P.V., Kovvali A.S. // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. V. 38. P. 3715.
24. Xiaoyao Tan, K Li, Inorganic hollow fibre membranes in catalytic processing // Chemical Engineering, 2011, № 1, P. 69–76.
25. Miachon S., Dalmon J.-A. // Topics in Catalysis. 2004. V. 29, № 1—2, P. 59.
26. L. Paturzo, F. Gallucci, A. Basile, A Pd/Ag tubular membrane reactor for methane dry reforming: a reactive method for CO₂ consumption // Desalination. 2006, № 200, P. 684–685.

27. S. Haag, M. Burgard, B. Ernst, Beneficial effects of the use of a nickel membrane reactor for the dry reforming of methane: comparison with thermodynamic predictions // *Journal of Catalysis*, 2007. № 252, P. 190–204.

28. W. J. Onstot, R. G. Minet, T. T. Tsotsis, Design Aspects of Membrane Reactors for Dry Reforming of Methane for the Production of Hydrogen // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, № 40, P. 242–251.

29. P. Ferreira-Aparicio, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, On the applicability of membrane technology to the catalyzed dry reforming of methane // *Applied Catalysis A: General*, 2002. № 237, P. 239–252.

30. F. Gallucci, S. Tosti, A. Basile, Pd–Ag tubular membrane reactors for methane dry reforming: a reactive method for CO₂ consumption and H₂ production // *Journal of Membrane Science*, 2008. № 317, P. 96–105.

31. N. Lu, D. Xie, Novel Membrane Reactor Concepts for Hydrogen Production from Hydrocarbons: A Review // *Int. J. Chem. React. Eng.* 2016. № 14(1), P. 1–31.

32. E.E. Iojoiu, E. Landrison, H. Raeder, E.G. Torp, S. Miachon, J.-A. Dalmon. The “Watercatox” process: Wet air oxidation of industrial effluents in a catalytic membrane reactor. First report on contactor CMR up-scaling to pilot unit // *Catalysis Today*. 2006. №118. P. 246–252.

33. Mun-Sing Fan, A. Z. Abdullah, S. Bhatia, Catalytic Technology for Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas // *ChemCatChem*. 2009, № 1, P. 192 – 208.

34. П. ван дер Остеркамп, Э. Вагнер, Дж. Росс // *Российский химический журнал*. 2000. Т.44. С. 34.

35. S. Miachon, V. Perez, G. Crehan, E. Torp, H. Raeder, R. Bredesen, J.-A. Dalmon, Comparison of a contactor catalytic membrane reactor with a conventional reactor: example of wet air oxidation // *Catalysis Today* 82 (2003) 75–81.

36. Xiaoyao Tan, K Li, *Inorganic membrane reactors*, Wiley, 2015, P. 307.

37. Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., *Мембранное разделение газов*. М.: Химия, 1991. – 344 с.

38. V.M. Zhdanov, V.I. Roldugin, M.G. Shalygin, Effect of the orientation of a bilayer catalytic membrane on the effective conversion // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2015, Vol. 49, № 1, pp. 10–20.

39. M.P. Pina, M. Menendez, J. Santamaria, The Knudsen-diffusion catalytic membrane reactor: an efficient contactor for the combustion of volatile organic compounds // *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, № 11, pp. 19–27.

40. Clifford K. Ho, Stephen W. Webb, Gas transport in porous media, ISBN 1-4020-3961-1, 2006, pp. 14–15.

41. E. Nagy, Diffusive plus convective mass transport through catalytic membrane layer with dispersed nanometer-sized catalyst // *International Journal of Composite Materials*, 2012, № 2(5), pp. 79–91.

42. G. Karniadakis, A. Beskok, N. Aluru, Microflows and nanoflows – fundamentals and simulation, Number 29 in *Interdisciplinary Applied Mathematics*. Springer, New York, 2005. ISBN 978-0-387-22197-7.

43. M. Kajama, N. Nwogu, E. Gobina, Propylene oxidation using Pt-alumina impregnated catalytic membrane reactor // *Proceedings of the World Congress on Engineering*, 2015. Vol. II, pp. 900–903.

44. Петухов Д. И., Булдаков Д. А., Азиев Р. В., Елисеев А. А., Газоселективные мембраны и мембранные катализаторы на основе пленок пористого оксида алюминия / Вторая выставка инновационных проектов, 24 ноября 2009г., сборник тезисов. М: МГУ, 2009 г.

45. K. Keizer, R.J.R. Uhlhorn, R.J. Van Vuren, A.J. Burggraaf, Gas separation mechanisms in microporous modified γ -Al₂O₃ membranes // *Journal of Membrane Science*, 1988, № 39, P. 285–300.

46. Sio-Iong Ao, Gi-Chul Yang, L. Gelman, *Transactions on Engineering Technologies*, Springer Science, 2016, P. 59–71.

47. M.M.Y. Motamedhashemia, F. Egolfopoulos, T. Tsotsis, Application of a flow-through catalytic membrane reactor (FTCMR) for the destruction of a chemical warfare simulant // *Journal of Membrane Science*, 2011. № 376, P. 119–131.

48. H. J. Gallon, Dry reforming of methane using non-thermal plasma-catalysis, A thesis submitted to the University of Manchester for the degree of Doctor of Philosophy in the faculty of engineering and physical Sciences, 2010, P. 243.

49. Гаврилов Ю. В., Переработка твердых природных энергоносителей: учебн. пособие / под ред. Н.Г. Дигурова. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2001. – 160 с. – Библиогр. С. 84 – 93. – ISBN 5-7237-0265-3.

50. Голубев К. Б., Конверсия продуктов биомассы и техногенных отходов в синтез-газ на пористых мембранно-каталитических системах: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. М.: Ин-т нефтехим. синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 2014, 145 с.

51. Крылов О. В. Гетерогенный катализ: учебное пособие для вузов / О. В. Крылов – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2004, 679 с.

52. Арутюнов В. С. Окислительные превращения метана / Арутюнов В.С., Крылов О. В.– М.: Наука.- 1998.- 350 с.

53. J. A. Liu, Kinetics, Catalysis and mechanism of methane steam reforming, Thesis submitted to the faculty of the Worcester Polytechnic Institute Department of chemical engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science in chemical engineering, 2006, P. 118.

54. Мамонтов Д., Голландский жемчуг // Популярная механика, 2014, С. 50–52.

55. Галактионова Л. В., Физико-химическое изучение интерметаллических систем на основе Ni и Al и их активность в реакции углекислотной конверсии метана в синтез-газ: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. М.: Томский государственный университет, Томск, 2009, 116 с.

56. Крылов О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Росс. Хим. журнал. 2000. Т. 44. № 1. С. 19-33.

57. T. L. Roussiere, Catalytic reforming of methane in the presence of CO₂ and H₂O at high pressure: Zur Erlangung des akademischen Grades eines doktors der naturwissenschaften. Karlsruher Institut für Technologie, Nantes, France, 2013, P. 238.

58. H. Er-rbib, C. Bouallou, F. Werkoff, Dry reforming of methane – review of feasibility studies // *Chemical Engineering Transactions*, 2012, № 29, pp. 163–168.

59. Gerber M.A., Review of novel catalysts for biomass tar cracking and methane reforming, Report of Pacific Northwest National Laboratory Richland, Washington prepared for the U.S. Department of Energy, 2007.

60. S. I. B. M. Ali, Biogas reformation over Pr-promoted Ni/MgO: Thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the award of the degree of Bachelor of Chemical Engineering, University Malaysia Pahang, 2014, P. 24.

61. N. W. Whitmore, Greenhouse gas catalytic reforming to syngas: a thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science. Columbia University, New York, USA, 2007, P. 135.

62. S. A. Ghoneim, R. A. El-Salamony, S. A. El-Temtamy, Review on innovative catalytic reforming of natural gas to syngas // *World Journal of Engineering and Technology*, 2016, № 4, P. 116–139.

63. S. Ted Oyama, Pelin Hacarlioglu. Dry reforming of methane has no future for hydrogen production: comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors / *International journal of hydrogen energy*. – 2012. – № 37. - P. 10444–10450.

64. C. R. V. Morgado, V. P. P. Esteves, CO₂ sequestration and valorization, *InTech*, 2014, P. 35–88.

65. Hamid A. Al-Megren, *Advances in Natural Gas Technology*, *InTech*, 2014, pp. 387–406.

66. P. Gangadharan, K. C. Kanchi, H. H. Lou, Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane // *Chem. Eng. Res. Des.*, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2012.04.008>.

67. F. Gallucci, M. Van Sint Annaland, J. A. M. Kuipers, Autothermal reforming of methane with integrated CO₂ capture in a novel fluidized bed membrane reactor. Part 1: experimental demonstration // *Top Catal.*, 2008, № 51, pp. 133–145.

68. Jens Rostrup-Nielsen, 40 years in catalysis // *Catalysis Today*, 2006, № 111, P. 4–11.

69. St. C. Teuner, P. Neumann, F. Von Linde, The Calcor standard and Calcor economy // OIL GAS European Magazine, 2001, № 3, P. 44–46.

70. Andrew P. E. York, Tian-cun Xiao, Malcolm L. H. Green, Methane Oxyforming for Synthesis Gas Production // Catalysis Reviews. 2011. P. 511–560.

71. D. Pakhare, J. Spivey, A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts // Chem. Soc. Rev., 2014, № 43, P. 7813–7837.

72. Mun-Sing Fan, A. Z. Abdullah, S. Bhatia, Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas // ChemCatChem, 2009, № 1, P. 192 – 208.

73. J.-M. Lavoie, Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation // Front. Chem., 2014, Vol. 2, № 81, P. 1–17.

74. Федотов А.С., Превращения метана и диоксида углерода на пористых каталитических мембранах, диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. М.: Ин-т нефтехим. синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 2009, 145 с.; ил. РГБ ОД, 61 10-2/80.

75. Frontera P. et al. Catalytic dry-reforming on Ni-zeolite supported catalyst // Catalysis Today. 2012. № 179. P. 52–60.

76. Y. J. Leea, Suk-In Hong, D. J. Moon. Studies on the steam and CO₂ reforming of methane for GTL-FPSO applications // Catalysis Today. 2011. №174. P. 31–36.

77. Sarusi I. et al. CO₂ reforming of CH₄ on doped Rh/Al₂O₃ catalysts // Catalysis Today. 2011. № 171. P. 132–139.

78. Ocsachoque M., Pompeo F., Gonzalez G. Rh–Ni/CeO₂–Al₂O₃ catalysts for methane dry reforming // Catalysis Today. 2011. № 172. P. 226–231.

79. Серов Ю.М., Композитные мембраны для извлечения водорода из газовых смесей, каталитические системы для паровой и углекислотной конверсии метана, детоксикации выхлопных газов и гидрогенизации оксидов углерода: автореф. дис. ... доктора химических наук: 02.00.04 / Серов Юрий Михайлович. - Москва, 1999. - 57 с.

80. Шешко Т.Ф., Крючкова Т.А., Серов Ю.М., Числова И.В., Зверева И.А., Новые смешанные перовскитоподобные катализаторы $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$ в углекислотной конверсии метана и производстве легких олефинов // Катализ в промышленности, 2017, № 1, С. 51–59.

81. Курлов А.С., Гусев А.И., Фазовые превращения в системе W–C и карбиды вольфрама // Успехи химии, 2006, № 75 (7), С. 687–708.

82. Панов В.С., Чувилин А.М., Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. Учебное пособие для вузов. - М.: МИСИС, 2001, 428 с.

83. Самсонов Г.В., Веницкий И.М., Тугоплавкие соединения. 2-е изд. М., «Металлургия», 1976, 560 с.

84. L. E. Toth, Transition metal carbides and nitrides, Academic Press, 1971, P. 279.

85. M. L. Pritchard, R. L. McCauley, B. N. Gallaher, W. J. Thomson, The effect of sulfur and oxygen on the catalytic activity of molybdenum carbide during dry methane reforming // Applied Catalysis A: General. 2004. № 275. P. 213–220.

86. Григорян Э.А., Мержанов А.Г., Катализаторы XXI века // Наука производству. 1998. №3 (5).

87. A. P. E. York, J. B. Claridge, A. J. Brungs, S. C. Tsang, M. L. H. Green, Molybdenum and tungsten carbides as catalysts for the conversion of methane to synthesis gas using stoichiometric feedstocks // Chem. Commun. 1997. P. 39-40.

88. A. Mehdad, Mixed metal carbides: understanding the synthesis, surface properties and catalytic activities, A dissertation submitted to the graduate faculty in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy, University of Oklahoma, 2015, P. 180.

89. Tian-cun Xiao, Andrew P. E. York, V. Cliff Williams, Preparation of molybdenum carbides using butane and their catalytic performance // Chem. Mater. 2000. № 12. P. 3896-3905.

90. A. Goguet, S. Shekhtman, F. Cavallaro, C. Hardacre, F. C. Meunier, Effect of the carburization MoO_3 -based catalysts on the activity for butane hydroisomerization // Applied Catalysis A: General. 2008. № 344. P. 30–35.

91. D. C. LaMont, W. J. Thomson, The influence of mass transfer conditions on the stability of molybdenum carbide for dry methane reforming // *Applied Catalysis A: General*. 2004. № 328. P. 173–178.
92. D. C. LaMont, W. J. Thomson, Dry reforming kinetics over a bulk molybdenum carbide catalyst // *Chemical Engineering Science*. 2005. №60. P. 3553–3559.
93. A. R. S. Darujati, D. C. LaMont, W. J. Thomson, Oxidation stability of Mo_2C catalysts under fuel reforming conditions // *Applied Catalysis A: General*. 2003. № 253. P. 397–407.
94. Brungs A.J., York A.P.E., Claridge J.B., Marquez-Alvarez C., Dry reforming of methane to synthesis gas over supported molybdenum carbide catalysts // *Catal. Lett.*, 2000, № 70, P. 117–122.
95. Claridge J. B. et al. New catalysts for the conversion of methane to synthesis gas: molybdenum and tungsten carbide // *Journal of Catalysis*, 1998, № 180, P. 85–100.
96. D. Treacy, J.R.H. Ross, Carbon dioxide reforming of methane over supported molybdenum carbide catalysts. Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 2004, № 49 (2), P. 643-644.
97. Tsuji, M., Miyao, T., Naito, S. *Catal. Letters*, 69 (2000) 195.
98. M. V. Iyer, L. P. Norcio, E. L. Kugler, D. B. Dadyburjor, Kinetic modeling for methane reforming with carbon dioxide over a mixed-metal carbide catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. № 42. P. 2712-2721.
99. H. Shao, E. L. Kugler, W. Ma, D. B. Dadyburjor, Effect of temperature on structure and performance of in-house cobalt–tungsten carbide catalyst for dry reforming of methane // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44 (14), P. 4914–4921.
100. A. R. S. Darujati, Oxidation stability and activity of bulk, supported and promoted molybdenum carbide catalysts for methane reforming, A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor philosophy, Washington state university, 2005, P. 141.
101. Yao Z. et al. Insights into the deactivation mechanism of metal carbide catalysts for dry reforming of methane via comparison of nickel-modified molybdenum and tungsten carbides // *RSC Adv.*, 2016, № 6, P. 19944–19951.

102. H. Shao et al. Correlating NEXAFS characterization of Co–W and Ni–W bimetallic carbide catalysts with reactivity for dry reforming of methane // *Applied Catalysis A: General* 356, 2009, P. 18–22.

103. Shi C., Guo J., Zhang A.J., Zhu A.M., *Advances in CO₂ conversion and utilization* // American Chemical Society: Washington, DC, 2010.

104. Shi C., Zhang A.J., Li X.S., Zhang S.H., Ni-modified Mo₂C catalysts for methane dry reforming // *Applied Catalysis A: General*, 2012, № 431, P. 164–170.

105. Shi C., Zhang S.H., Li X.S., Zhang A.J., Shi M., Qiu J.S., Au C.T. // *Catalysis Today*, 233, 2014, № 46.

106. T. Hirose, Y. Ozawa, M. Nagai. Preparation of a Nickel Molybdenum Carbide Catalyst and Its Activity in the Dry Reforming of Methane // *Chinese journal of catalysis*. 2011. № 32. pp. 771–776.

107. K. Oshikawa, M. Nagai, S. Omi, Characterization of molybdenum carbides for methane reforming by TPR, XRD and XPS // *J. Phys. Chem. B*, 2001, № 105, pp. 9124–9131.

108. H. Tominaga, M. Nagai, Theoretical study of methane reforming on molybdenum carbide // *Applied Catalysis A: General*. 2007. №328. pp. 35–42.

109. Sh. Naito, M. Tsuji, T. Miyao, Mechanistic difference of the CO₂ reforming of CH₄ over unsupported and zirconia supported molybdenum carbide catalysts // *Catalysis Today*. 2002. №77. pp. 161-165.

110. Gallucci F., Fernandez E., Corengia P., Annaland M.S. Recent advances on membranes and membrane reactors // *Chemical Engineering Science*, No. 92, 2013. pp. 40-66.

111. Ioannides T., Verykios X. E. Application of a dense silica membrane reactor in the reactions of dry reforming and partial oxidation of methane // *Catalysis Letters*, 1996, № 36, pp. 165–169.

112. F. S. A. Silva, M. Benachour, C. A. M. Abreu, Evaluating hydrogen production in biogas reforming in a membrane reactor // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 32, № 01, pp. 201–210.

113. S. M. Jokar et al. Pure hydrogen production in membrane reactor with mixed reforming reaction by utilizing waste gas: a case study // *Processes*, 2016, № 4, pp. 1–15.

114. J. Múnera, S. Irusta, L. Cornaglia, E. Lombardo, CO₂ reforming of methane as a source of hydrogen using a membrane reactor // *Applied Catalysis A: General*, 2003, № 245, pp. 383–395.

115. M. V. Tsodikov et al. Dry reforming of methane on porous membrane catalytic systems // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2011, Vol. 60, № 1, pp. 55–62.

116. Антонов Д. О., Превращение биосубстратов и ДМЭ на гибридном мембранно-каталитическом конвертере с целью получения синтез-газа и водорода: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. М.: Ин-т нефтехим. синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 2017, 120 с.

117. Y. Chen et. al. Facile synthesis and thermal stability of nanocrystalline molybdenum carbide // *Materials Sciences and Applications*, 2011, № 2, p. 1313–1316.

118. Мержанов А.Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса. Черногловка: Территория, 2003.

119. L. Norin, U. Jansson, J.-O. Carlsson, Chemical vapour deposition of molybdenum carbides using C₆₀ as a carbon source // *Thin Solid Films*, 1997, Vol. 293, № 1, pp. 133–137.

120. T. Miyao et. al. Preparation and characterization of alumina-supported molybdenum carbide // *Applied Catalysis A: General*, 1997, Vol. 165, No. 1-2, pp. 419–428.

121. J. Lua, H. Hugosson, O. Eriksson, L. Nordstrom, U. Jansson, Chemical vapour deposition of molybdenum carbides: aspects of phase stability // *Thin Solid Films*, 2000, № 370, pp. 203–212.

122. J.A. Nelson, M.J. Wagner, High surface area Mo₂C and WC prepared by alkalide reduction // *Chem. Mater.*, 2002, № 14, p. 1639–1642.

123. Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Крыжановский А.С., Назаров В.В., Скудин В.В., Витязь П.А., Судник Л.В. // Хим. промышленность сегодня, 2014, № 1, С. 4.

124. Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров, В.В. Скудин, Синтез мембранных катализаторов на основе Mo_2C // Кинетика и катализ, 2015, том 56, № 5, с. 679–689.

125. S. Jujjuri, F. Cardenas-Lizana, M. A. Keane, Synthesis of group VI carbides and nitrides: application in catalytic hydrodechlorination, Journal Material Science, 2014, № 49, pp. 5406–5417.

126. Шульмин Д.А., Углекислотная конверсия углеводородов с использованием мембранных катализаторов, диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. 177 с.; ил. РГБ ОД, 61 12-2/18.

127. X. Wang, H. Hao, M. Zhang, W. Li, K. Tao, Synthesis and characterization of molybdenum carbides using propane as carbon source // Journal of Solid State Chemistry, 2006, № 179, pp. 538–543.

128. L. Covington, K. Munirathinam, A.W. Islam, K.L. Roberts, Synthesis and characterization of nanostructured molybdenum and tungsten carbide materials, and study of diffusion model // Polish Journal of Chemical Technology, 2012, № 14(1), pp. 28–34.

129. H. J. Albert and J. T. Norton, Isothermschnitte in den Systemen Molybdän–Wolfram–Kohlenstoff und Molybdän–Titan–Kohlenstoff. Planseeber // Pulver-metall, 1956, № 4, P. 2–6.

130. Kh. B. Kushkhov, A. L. Kardanov, M. N. Adamokova, Electrochemical synthesis of binary molybdenum–tungsten carbides $(\text{Mo,W})_2\text{C}$ from tungstate–molybdate–carbonate melts // Russian Metallurgy (Metally), 2013, Vol. 2013, № 2, pp. 79–85.

131. Patent US4330332 Process for the preparation of molybdenum-tungsten carbides / Applied 09.04.1978, issued 18.05.1982.

132. L. C. A. Bastos et al, Preparation and characterization of Mo/W bimetallic carbides by using different synthesis methods // *Catal. Lett.*, 2008, № 120, pp. 48–55.

133. L. Leclercq, M. Provost, H. Pastor, J. Grimblot, A. M. Hardy, L. Gengembre, G. Leclercq, Catalytic properties of transition metal carbides: I. Preparation and physical characterization of bulk mixed carbides of molybdenum and tungsten, *Journal of Catalysis*, 1989, № 117, pp. 371–383.

134. A. El-Himri et al, Synthesis of new molybdenum-tungsten, vanadium-tungsten and vanadium-molybdenum-tungsten oxynitrides from freeze-dried precursors // *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, № 177, pp. 2423–2431.

135. T. Ivanova, K.A. Gesheva, A. Szekeres, Structure and optical properties of CVD molybdenum oxide films for electrochromic application // *J. Solid State Electrochem.*, 2002, № 7, pp. 21–24.

136. T. Ivanova, K.A. Gesheva, G. Popkirov, M. Ganchev, E. Tzvetkova, Electrochromic properties of atmospheric CVD MoO_3 and $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ films and their application in electrochromic devices // *Materials Science and Engineering B*, 2005, № 119, pp. 232–239.

137. A.R.S. Darujati, W.J. Thomson, Kinetic study of a ceria-promoted $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst in dry-methane reforming // *Chemical Engineering Science*, 2006, № 61, pp. 4309–4315.

138. Mahesh V. Iyer, Lawrence P. Norcio, Edwin L. Kugler, Dady B. Dadyburjor, Kinetic modeling for methane reforming with carbon dioxide over a mixed-metal carbide catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, № 42, pp. 2712–2721.

139. T. Song-Bai, Q. Fa-Li, L. Shao-Jie, Kinetic studies on methane reforming with carbon dioxide // *Journal of Natural Gas Chemistry*, 1997, Vol. 6, № 1, pp. 51–59.

140. Karim A., Bravo J., Gorm D., Conant T., Datye A. // *Catalysis Today*. 2005. V. 110. P. 86.

141. Haag S., Burgard M., Ernst B. // *J. Catalysis*. 2007. V. 252. P. 190.

142. А.В. Александров, Н.Н. Гаврилова, В.Р. Кислов, В.В. Скудин, Сравнение мембранного и традиционного реакторов в условиях углекислотной конверсии метана // *Мембраны и мембранные технологии*, 2017, т. 7, № 4, С. 293-302.

143. Иоффе И.И., Письмен Л. М. Инженерная химия гетерогенного катализа. – Москва: Химия. 1965. – 456 с.: ил.

144. Стрельцов С. Г., Получение и применение каталитических мембран дегидрирования пропана, диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. 118 с.; ил.

145. Определение индексов отражающих плоскостей: Описание лабораторной работы по курсу «Рентгеноструктурный анализ» / Сост.: Т.В. Панова, В.И. Блинов. – Омск: Омск. гос. ун-т, 2004. – 20 с.

146. Бухаркина Т. В. Основы кинетического моделирования и обработки экспериментальных данных: учебные пособия / Т. В. Бухаркина, Н. Г. Дигуров, А. Б. Юмашев. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. - 84 с.

147. Du X., France L.J., Kuznetsov V.L., Xiao T., Edwards P.P., Al Megren H. // Appl. Petrochem. Res. 2014. № 4. P. 137.

148. Zhang A., Zhu A., Chen B., Zhang S., Au C., Shi C. // Catal. Commun. 2011. № 12. P. 803.

Благодарности

Автор выражает особую благодарность профессору кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов (РХТУ им. Д.И. Менделеева), кандидату технических наук Скудину Валерию Всеволодовичу за научное руководство и всестороннюю помощь в научной работе. Искреннюю благодарность выражаю ведущему инженеру кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов Шамкиной Наталии Александровне за наставления в работе и помощь в аспирантской жизни.

Выражаю благодарность кандидату химических наук, доценту кафедры коллоидной химии (РХТУ им. Д.И. Менделеева) Гавриловой Наталье Николаевне за помощь в определении поровых характеристик полученных образцов.

Выражаю глубокую признательность кандидату геолого-минералогических наук, ведущему научному сотруднику лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ им. М.В. Ломоносова Япаскурту Василию Олеговичу за помощь в проведении рентгеноспектрального микроанализа образцов.

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