

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Мячина Мария Андреевна

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

02.00.11 – коллоидная химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор Назаров В.В.

Москва – 2019

Оглавление

Введение.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1. Дисперсии молибденовых синей.....	9
1.1.1. Синтез дисперсий молибденовых синей	9
1.1.2. Свойства молибденооксидных кластеров	13
1.1.3. Методы анализа молибденооксидных кластеров и их дисперсий.....	16
1.2. Коллоидно-химические свойства дисперсий молибденовых синей.....	22
1.3. Мембранные катализаторы для высокотемпературных реакций в газовой среде.....	24
1.3.1. Классификация мембранных каталитических реакторов и мембранных катализаторов.....	24
1.3.2. Процессы массопереноса в пористой структуре мембранных катализаторов.....	32
1.3.3. Способы получения мембранных катализаторов	33
1.4. Золь-гель метод получения нанесенных материалов.....	38
1.4.1. Основные стадии золь-гель процесса	41
1.4.2. Влияние коллоидно-химических свойств зольей на характеристики конечного продукта.....	45
1.5. Выводы из литературного обзора	49
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	50
2.1. Материалы и реагенты	50
2.2. Методики синтеза и анализа дисперсий молибденовых синей ..	50
2.2.1. Синтез дисперсий молибденовых синей	50
2.2.2. Измерение значений рН и окислительно – восстановительного потенциала.....	50
2.2.3. Термогравиметрический анализ.....	51
2.2.4. Спектрофотометрический анализ	51
2.2.5. Фотон – корреляционная спектроскопия	51

2.2.6. Просвечивающая электронная микроскопия	52
2.2.7. Измерение реологических свойств	53
2.3. Методики синтеза и анализа структурированных носителей и мембранных катализаторов.....	53
2.3.1. Приготовление структурированных носителей.....	53
2.3.2. Синтез мембранных катализаторов	54
2.3.3. Методика оценки взаимодействия частиц молибденовых синей с поверхностью носителя	54
2.3.4. Рентгенофазовый анализ	55
2.3.5. Сканирующая электронная микроскопия	55
2.3.6. Расчет пористых характеристик образцов	56
2.4. Методики каталитических испытаний	57
2.4.1. Определение каталитической активности порошкообразных образцов в реакторе со стационарным слоем.....	57
2.4.2. Определение каталитической активности мембранных катализаторов в мембранном реакторе – контакторе.....	57
2.4.3. Хроматографический анализ	60
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСИЙ МОЛИБДЕНОВЫХ СИНЕЙ	62
3.1. Формирование частиц молибденовых синей	62
3.2. Электроповерхностные свойства	74
3.4. Устойчивость дисперсий молибденовых синей	79
3.5. Реологические свойства	82
ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НОСИТЕЛЯ	87
4.1. Выбор условий получения дополнительного слоя.....	89
4.2. Характеристики носителя	95
ГЛАВА 5. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕМБРАННЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	102
5.1. Выбор условий получения	102
5.2. Оценка взаимодействия частиц дисперсной системы с поверхностью носителя	103

5.3. Влияние условий получения на характеристики мембранных катализаторов.....	113
5.4. Каталитические свойства мембранных катализаторов в реакции углекислотной конверсии метана.....	129
6. Выводы.....	142
7. Список литературы:	144

Введение

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

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

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

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

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

Цель работы: разработка коллоидно-химических основ золь-гель процесса синтеза нанесенных мембранных катализаторов на основе молибденовых синей.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

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

Научная новизна работы:

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

Практическая значимость работы:

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

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

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ в научных журналах и в сборниках трудов конференций, в том числе 3 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК. Основные этапы исследования вошли составной частью в работы, поддержанные грантами: соглашение с Министерством образования и науки РФ № 14.583.21.0064 «Проведение исследований в области повышения эффективности добычи нефти за счет циклической закачки пара с дымовыми газами, термогазохимического

воздействия и переработки попутных нефтяных газов» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58317X0064, 2017 – 2019 г.); проект РФФИ № 15-33-00958 «Синтез и исследование дисперсий молибденовых синей как коллоидных систем» (2018 – 2019 г.).

Вклад автора заключался в постановке задач диссертационной работы, подборе и анализе литературных источников, проведении экспериментальной работы и обсуждении полученных результатов. Автор принимал непосредственное участие в подготовке публикаций и презентации докладов на конференциях.

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

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

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

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Дисперсии молибденовых синей

1.1.1. Синтез дисперсий молибденовых синей

Термин «молибденовые сини» был впервые предложен Карлом Шееле в 1783, однако, в течение длительного времени их состав и структура не были определены. Основной проблемой при определении их состава являлось выделение молибденоксидных соединений из водных систем. Из современных исследователей наибольший вклад в решение этой проблемы внес Ахим Мюллер. В его работах [1 – 3] было получено и описано большое число соединений, в том числе соединения, содержащие кольцеобразные анионы типа $\{Mo_{154}\}$ и $\{Mo_{176}\}$. Выделение молибденоксидных кластеров из дисперсионной среды в кристаллической форме было проведено путем введения в систему значительного количества электролитов, приводящее к разрушению гидратных оболочек кластеров и последующей кристаллизации.

В современной химии такой объект, как молибденовые сини, может быть отнесен к уникальному классу неорганических соединений – полиоксометаллатным комплексам (ПОМ) [4]. Этот тип структур представляет значительный практический интерес, поскольку развитие химии ПОМ позволит создать новые биомедицинские препараты, катализаторы, сенсоры, магнитные материалы и многое другое.

Дисперсии молибденовых синей образуются при действии органических и неорганических восстановителей (муравьиная кислота, этанол, аскорбиновая кислота, гидрохинон, глюкоза, сахароза, SO_2 , H_2S , Zn, Al, Sn, Cd, H_2 , CO и др.) на растворы молибденовой кислоты или кислые растворы молибдатов. Образование молибденовых синей можно также наблюдать при электрохимическом и фотохимическом восстановлении [5].

Для формирования молибденоксидных кластеров ключевыми являются два фактора: наличие в системе соединений Mo (V) и присутствие кислоты в дисперсионной среде (см. рис. 1.1).

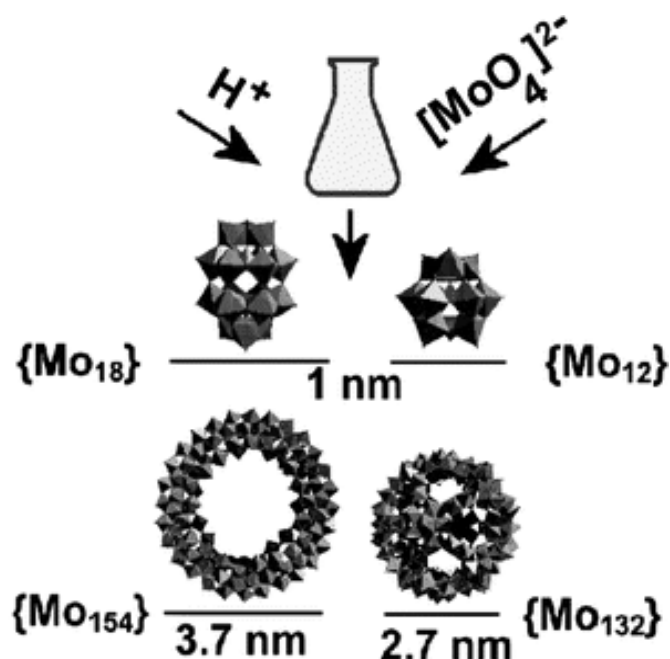


Рис. 1.1. Схема формирования молибденокисдных кластеров различного состава при использовании неорганического восстановителя [5].

В работах, посвященных получению молибденокисдных кластеров в кристаллическом состоянии, обычно используют неорганические восстановители, в первую очередь дитионит натрия и гидразин сульфат. Эти восстановители являются достаточно сильными и продукты их окисления практически не оказывают влияния на свойства молибденокисдных структур.

В работах [6,7] кристаллические структуры из молибденокисдных сферических кластеров $\{Mo_{132}\}$ и тороидальных кластеров $\{Mo_{138}\}$ формировали за счет воздействия сульфата гидразина на водные растворы гептамолибдата аммония в присутствии уксусной кислоты. Образование осадка происходит в темноте в течение 2 – 3 недель.

Одним из методов синтеза является восстановление кислых растворов гептамолибдата раствором, содержащим молибден в степени окисления +3 [8]. Такой раствор имеет характерную зеленую окраску и может быть получен путем пропускания кислого раствора гептамолибдата аммония через редуктор Джонса (стеклянную трубку, заполненную амальгамой цинка). Синтезированные молибденовые сини агрегативно не устойчивы, но

преимуществом такого метода синтеза является отсутствие восстановителя в финальной системе.

Как было показано в работе [9], для получения устойчивых дисперсных систем на основе молибденовой сини необходимо введение стабилизаторов. В качестве стабилизаторов могут использоваться полимеры и поверхностно-активные вещества. Проведение синтеза с использованием органических восстановителей (глюкоза, аскорбиновая кислота, гидрохинон, мочевины), продукты окисления которых могут выступать в качестве стабилизаторов, может значительно упростить процесс синтеза устойчивых дисперсий.

В работе [10] дисперсии молибденовых синей получали путем восстановления гептамолибдата аммония в кислой среде глюкозой. При этом массовая концентрация дисперсной фазы в золях составила 2,5% масс. в пересчете на MoO_3 , которую в случае необходимости можно увеличить до 8-10% масс. При синтезе величина pH должна лежать в интервале от 1,0 до 2,8, так как при меньших значениях pH частицы молибденовой сини коагулируют и образуют гелеобразный осадок, а при больших значениях pH происходит растворение частиц. Авторами этой работы были приведены данные о размерах и форме частиц. Частицы по форме близки к сферическим, и их размер не превышает 3 нм. Тип восстановителя практически не влияет на эти параметры.

Вторым фактором, оказывающим значительное влияние на формирование молибденосидных кластеров, является значение pH системы. Как известно, в кислых растворах молибдатов протекают процессы поликонденсации, стадии которых представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Некоторые уравнения поликонденсации молибдатов [11]

№	Ион	Схематические уравнения реакций образования
1	HMoO_4^-	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HMoO}_4^-$
2	H_2MoO_4	$\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{MoO}_4$
3	H_3MoO_4^+	$\text{MoO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ = \text{H}_3\text{MoO}_4^+$
4	$\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$	$2\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Mo}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
5	HMo_2O_8^-	$2\text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HMo}_2\text{O}_8^-$
6	$\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$	$4\text{MoO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ = \text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
7	$\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_6^{2-}$	$4\text{MoO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ = \text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_6^{2-}$
8	$\text{Mo}_4\text{O}_{14}^{4-}$	$4\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = \text{Mo}_4\text{O}_{14}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$
9	$\text{Mo}_6\text{O}_{20}^{4-}$	$6\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ = \text{Mo}_6\text{O}_{20}^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$
10	$\text{HMo}_6\text{O}_{20}^{3-}$	$6\text{MoO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ = \text{HMo}_6\text{O}_{20}^{3-} + 4\text{H}_2\text{O}$
11	$\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}$	$6\text{MoO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ = \text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-} + 3\text{H}_2\text{O}$
12	$\text{HMo}_6\text{O}_{21}^{5-}$	$6\text{MoO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ = \text{HMo}_6\text{O}_{21}^{5-} + 3\text{H}_2\text{O}$
13	$\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{4-}$	$6\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{4-} + 3\text{H}_2\text{O}$
14	$\text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{3-}$	$6\text{MoO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ = \text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$
15	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	$7\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ = \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$
16	$\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$	$7\text{MoO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ = \text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-} + 4\text{H}_2\text{O}$
17	$\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$	$7\text{MoO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$
18	$\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$	$7\text{MoO}_4^{2-} + 11\text{H}^+ = \text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-} + 4\text{H}_2\text{O}$
19	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	$8\text{MoO}_4^{2-} + 12\text{H}^+ = \text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-} + 6\text{H}_2\text{O}$
20	$\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}$	$8\text{MoO}_4^{2-} + 13\text{H}^+ = \text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-} + 6\text{H}_2\text{O}$
21	$\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$	$8\text{MoO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = \text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26} + 6\text{H}_2\text{O}$
22	$\text{H}_7\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{3-}$	$12\text{MoO}_4^{2-} + 21\text{H}^+ = \text{H}_7\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{3-} + 7\text{H}_2\text{O}$
23	$\text{H}_7\text{Mo}_{24}\text{O}_{78}^{5-}$	$24\text{MoO}_4^{2-} + 43\text{H}^+ = \text{H}_7\text{Mo}_{24}\text{O}_{78}^{5-} + 18\text{H}_2\text{O}$
24	$\text{H}_9\text{Mo}_{24}\text{O}_{78}^{3-}$	$24\text{MoO}_4^{2-} + 45\text{H}^+ = \text{H}_9\text{Mo}_{24}\text{O}_{78}^{3-} + 18\text{H}_2\text{O}$
25	$\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$	$36\text{MoO}_4^{2-} + 64\text{H}^+ = \text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-} + 32\text{H}_2\text{O}$

Наибольшая степень поликонденсации достигается при значениях рН, лежащих в диапазоне 1,0 – 2,0. Переход в более кислую область приводит к формированию положительно заряженных ионов, как это видно из

распределения гидролизированных форм молибдена, представленного на рисунке 1.2.

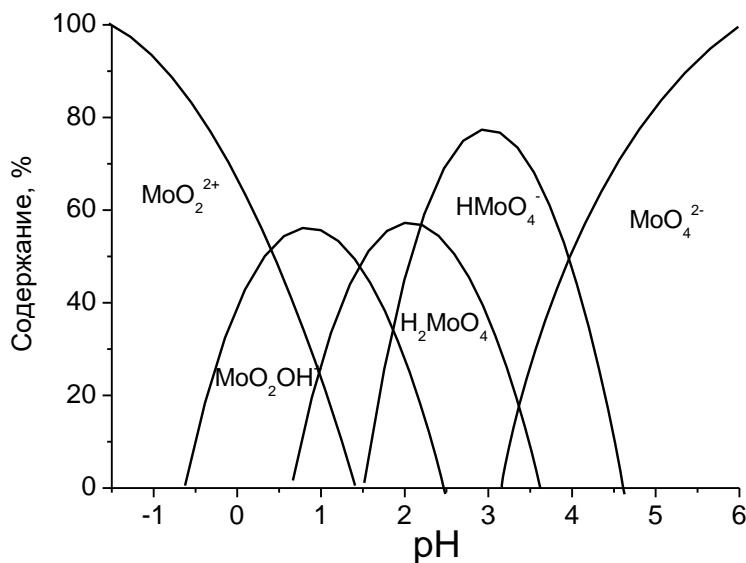


Рис. 1.2. Распределение гидролизированных форм молибдена в зависимости от величины pH [12].

Как было показано в работе [13], для формирования крупных кластеров необходимо присутствие в системе изополимолибдата $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{-8}$, обычно обозначаемого как $\{\text{Mo}_{36}\}$, максимальная концентрация которого достигается при величине $\text{pH} = 1,6$.

1.1.2. Свойства молибденокисдных кластеров

Отличительной особенностью молибденокисдных кластеров является их значительный размер, превышающий 1 нм. На сегодняшний день получены кластеры сферической, тороидальной и лимоноподобной формы. Их схематическое изображение представлено на рис. 1.3. Кластер лимоноподобной формы $\{\text{Mo}_{368}\}$ обладает максимальным размером 5,5 нм, в то время как размеры сферического и тороидального кластеров составляют 2,5 и 3,5 нм соответственно [14]. Данные размеры первоначально были получены расчётным путем, исходя из строения кластеров, но в дальнейшем были подтверждены данными сканирующей туннельной микроскопии.

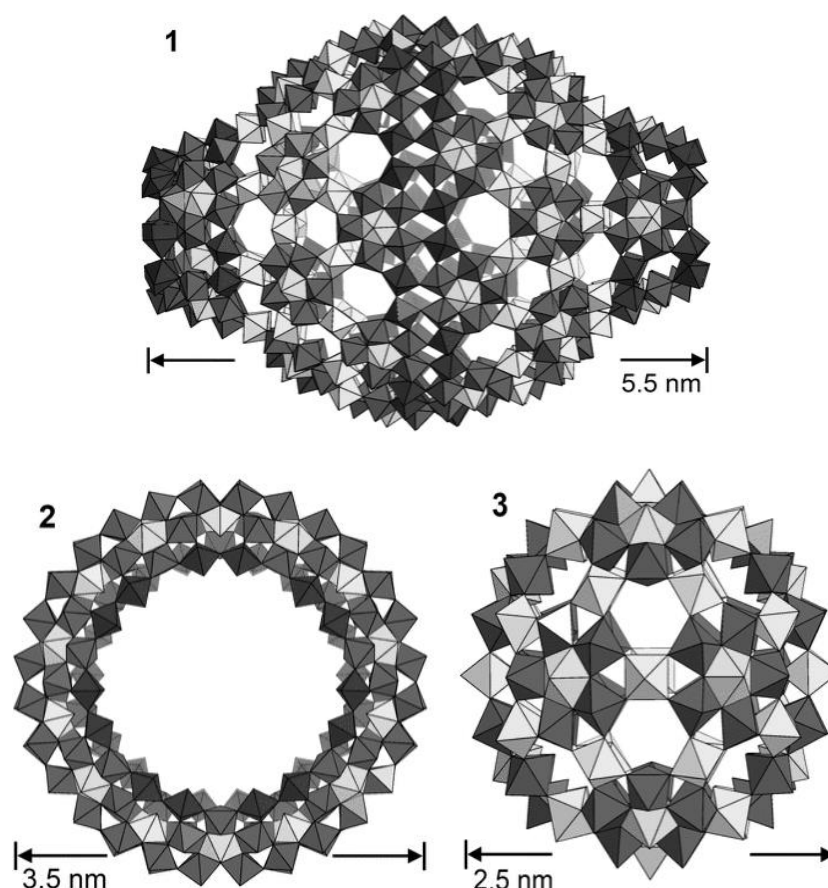


Рис. 1.3. Форма и размер некоторых молибденоксидных кластеров: 1 – лимоноподобная форма, кластер $\{\text{Mo}_{368}\}$; 2 – торообразная форма, кластер $\{\text{Mo}_{154}\}$; 3 – сферическая форма, кластер $\{\text{Mo}_{132}\}$ [14].

Характерные размеры молибденоксидных кластеров позволяют рассматривать данные объекты одновременно как комплексные ионы, так и как коллоидные частицы. С одной стороны, гигантские полиоксимолибдатные комплексы подвергаются диссоциации в водной среде с образованием полианионов, с другой стороны, данные полианионы настолько велики, что не могут быть приняты в качестве точечных зарядов. Исходя из этого, подходы к исследованию молибденоксидных кластеров базируются в равной мере на принципах химии комплексных соединений и коллоидной химии.

Можно выделить следующие характерные особенности молибденоксидных кластеров [15]:

1. На поверхности кластеров/частиц присутствует гидратная оболочка значительной толщины.

2. Тороидальные кластеры подвержены агрегации в процессе старения.
3. Наличие наноразмерных полостей в структуре молибденокисдных кластеров, в частности, в структуре сферических и тороидальных кластеров.

В настоящее время работы, связанные с молибденовыми синями, в значительной мере посвящены использованию их в аналитической химии для качественного и количественного анализа различных соединений [16].

Из литературных данных известно [17,18], что соединения, включающие молибден в степени окисления 5+, потенциально могут быть использованы, как химиотерапевтические и противораковые средства.

К соединениям такого типа, способных вызывать гибель опухолевых клеток, можно отнести кластер Mo_{132} , содержащий молибден в степени окисления +5. В работе [19] установлено, что соединение состава $[\text{NH}_4]_{12}\text{H}_2[\text{Eu}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{MoO}_4)_4 (\text{Mo}_7\text{O}_{24})_4] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ является также противовирусным средством.

Одним из возможных направлений применения полиоксомолибдатных кластеров является использование их в качестве средств адресной доставки лекарственных веществ. Исследования в этой области показали возможность проникновения полиоксомолибдатов в организм животных через кожный барьер под действием электрического поля, методом электрофореза [20 – 22]. При введении данных частиц в организм путем электрофореза или другими методами (например, при помощи инъекций) не происходит накопления их компонентов в различных тканях и органах.

К преимуществам ПОМ, как транспортных единиц или терапевтических средств в живых средах, можно отнести способность к постепенному разложению на более простые соединения, которые способны участвовать в качестве микроэлементов в ферментативных процессах, которые выводятся из организма в результате естественного метаболизма.

Для увеличения времени сохранения стабильности водных систем молибденокисдных кластеров в работе [23] было предложено вводить в

качестве стабилизаторов биосовместимые полимеры, в том числе поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВП) и полиэтиленгликоль (ПЭГ). Данные полимеры обладают способностью находиться в организме человека, не вызывая воспалительные процессы, что позволяет на их основе создавать композиции для адресной доставки лекарств.

Активно развивающейся областью применения молибденооксидных кластеров является гомогенный и гетерогенный катализ. К примеру, в работе [24] коллектив авторов показал высокую каталитическую активность молибденовых синей в химической реакции окисления циклогексана до циклогексанола и циклогексанона. Более того, авторы работы [25] показали возможность использования молибденовых синей в качестве прекурсора катализаторов реакций окисления, в том числе реакции окисления сульфидов до сульфоксидов.

Дисперсии молибденовых синей, синтезированные с использованием органических восстановителей, позволяют получать нанесенные катализаторы на основе карбида молибдена золь-гель методом. Например, в работе [26] показана возможность получения этим методом карбида молибдена – активного компонента катализатора углекислотной конверсии метана, в одну стадию без дополнительной стадии температурно-программируемого карбидирования.

1.1.3. Методы анализа молибденооксидных кластеров и их дисперсий

Особенность структуры молибденооксидных кластеров приводит к тому, что для анализа их структуры, состава, формы и размера требуется применение комплекса различных методов физико-химического анализа. Эти методы могут быть подразделены на две группы: анализ твердофазных и жидкофазных объектов. Поскольку данный обзор посвящен, в первую

очередь, дисперсиям молибденовых синей, то наиболее подробно будут рассмотрены методы анализа жидкофазных систем.

Фотон – корреляционная спектроскопия

Фотон-корреляционная спектроскопия (ФКС) широко используется для определения размеров кластеров в различных средах. На рис. 1.4 приведена автокорреляционная функция и расчетное распределение молибденосидных кластеров по временам релаксации [27]. Полученные результаты ФКС показали, что кластеры агрегируют с формированием частиц, гидродинамический радиус которых не превышает 40 нм.

Основным преимуществом ФКС можно считать возможность наблюдения за размерами кластеров в течение различного времени, как это видно из рис. 1.5. Определение гидродинамического радиуса частиц и сопоставление с данными, полученными при помощи просвечивающей и сканирующей туннельной электронной микроскопии, позволяет оценить значение толщины гидратных оболочек.

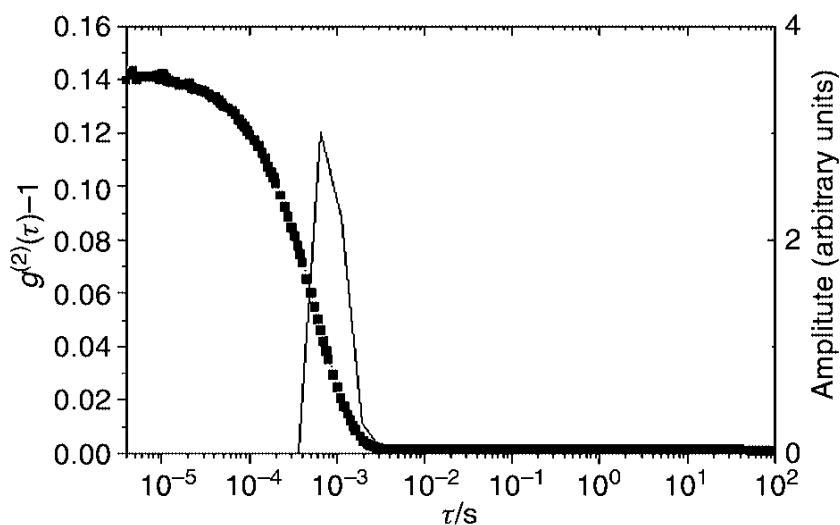


Рис. 1.4. Автокорреляционная функция и расчетная кривая распределения молибденосидных кластеров в метаноле по временам релаксации [25].

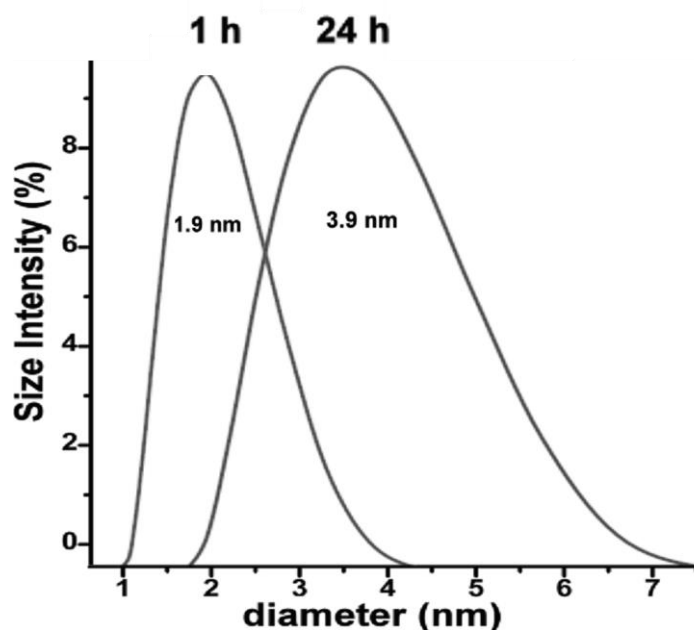


Рис. 1.5. Дифференциальные кривые распределения частиц по гидродинамическому диаметру, определенные методом ФКС [25].

Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) также относится к одному из методов анализа размера и формы частиц молибденовых синей. На рис. 1.6 представлены ПЭМ-изображения молибденкоксидных суперкластеров – агрегатов, состоящих из тороидальных кластеров.

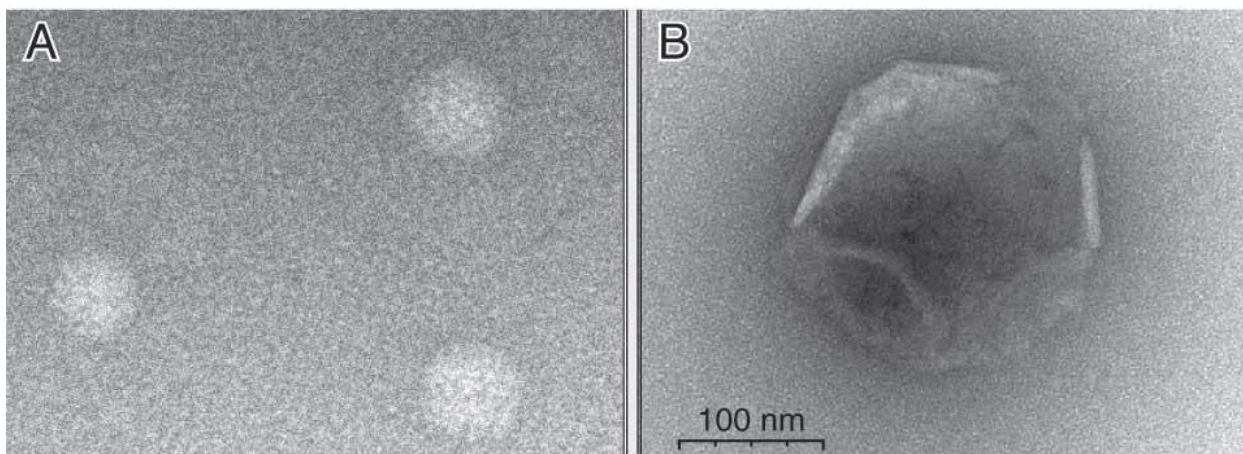


Рис. 1.6. ПЭМ-изображения молибденкоксидных суперкластеров [28].

Однако из-за малого размера кластеров (порядка 3 – 5 нм) этот метод не всегда позволяет точно оценить размер и форму частиц.

Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) позволяет получить изображения кластеров с более высоким разрешением по сравнению с ПЭМ. На рисунке 1.7 представлено изображение тороидальных кластеров, подтверждающее сам факт их существования. Однако пробоподготовка в методе СТМ является технически более сложной, по сравнению с ПЭМ, что не делает данный метод базовым методом анализа формы и размера молибденооксидных кластеров.

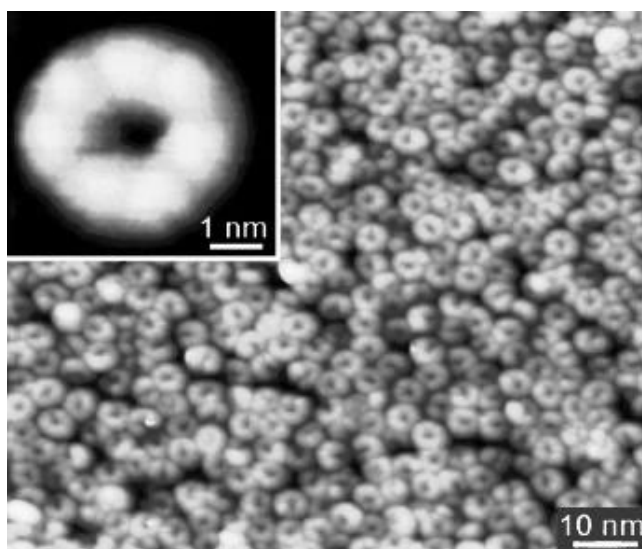


Рис. 1.7. Изображение торообразных кластеров $\{Mo_{154}\}$ на поверхности Au-подложки, полученное с использованием сканирующей туннельной микроскопии [29].

Спектрофотометрический анализ

Рассмотренные выше методы относятся к методам дисперсионного анализа, что не позволяет с их помощью определить структуру и состав молибденооксидных кластеров.

В качестве базового метода количественного и качественного анализа наиболее часто используется оптическая спектрофотометрия.

Характерные электронные спектры поглощения дисперсий молибденовых синей содержат две полосы, одна из которых находится в видимой, а другая - в ближней ИК-области спектра. Первая полоса идентифицируется как d-d переходы на Mo^{5+} . Вторая полоса обусловлена

переходами с переносом заряда между Mo^{5+} и Mo^{6+} через кислородную связь [30]. На рис. 1.8. представлены характерные спектры поглощения водных систем молибденооксидных кластеров с максимумом поглощения при длине волны 750 нм.

В ходе исследований установлено, что оптическая плотность свежеполученных водных систем молибденовых синей практически линейно зависит от концентрации Mo_{132} , а положение максимума поглощения не изменяется с течением времени в ходе деструкции полиоксометаллата [21].

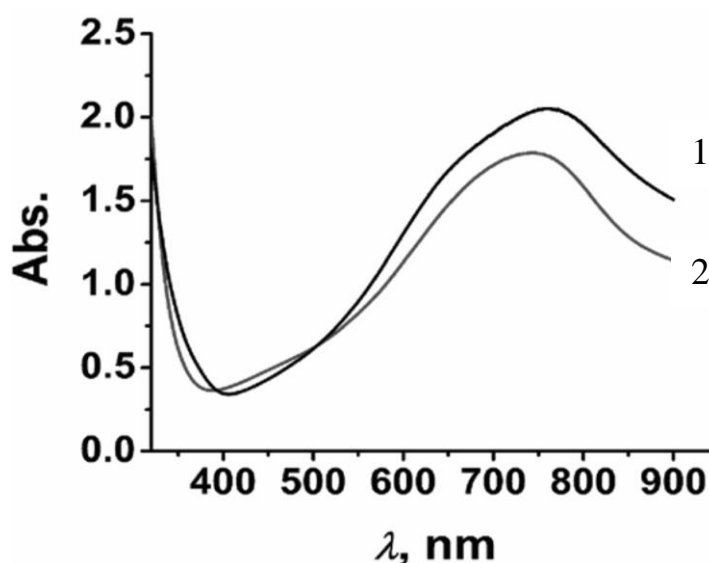


Рис. 1.8. Электронные спектры поглощения водных систем кластеров $\{\text{Mo}_{150}\}$ (1) и $\{\text{Mo}_{186}\}$ (2) [13].

Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (спектроскопия КРС) может применяться для качественного анализа большого числа молибденооксидных кластеров, поскольку позволяет однозначно определить, к какому типу структуры относится исследуемый объект. В литературе [13, 14] представлены КР-спектры практически для всех кластеров, предварительно аттестованных с использованием рентгеноструктурного анализа. К примеру, на рис. 1.9 приведены спектры для выделенных в твердом виде полиоксомолибдатов состава $\{\text{Mo}_{36}\}$, $\{\text{Mo}_{150}\}$ и $\{\text{Mo}_{186}\}$, характеристические полосы которых значительно отличаются.

Таким образом, при синтезе молибденооксидных кластеров и дисперсий на их основе появляется возможность оценить их структуру и состав только на основании спектров комбинационного рассеяния.

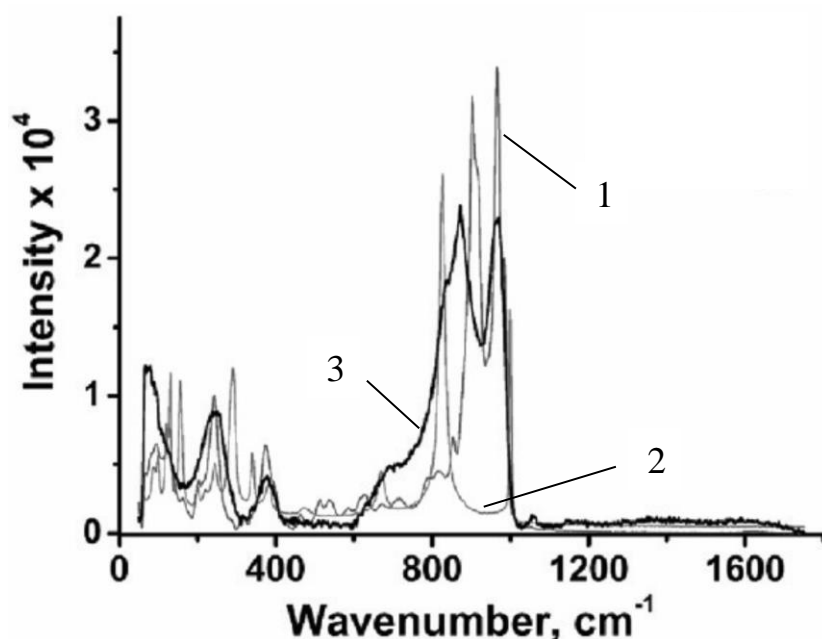


Рис. 1.9. Спектры комбинационного рассеяния кластеров: $\{Mo_{36}\}$ (1), $\{Mo_{150}\}$ (2) и $\{Mo_{186}\}$ (3) [13].

ИК – спектроскопия

ИК-спектры, также, как и КР-спектры, высокоспецифичны для каждого представителя молибденооксидных кластеров. Пример ИК-спектра для торообразного кластера состава $\{Mo_{138}\}$ приведен на рис. 1.10.

Однако ИК-спектроскопия чаще всего применяется при анализе твердофазных объектов. В отличие от КР-спектроскопии, в водных системах молибденооксидных кластеров значительное поглощение ИК-излучения молекулами воды делает ИК-спектры менее информативными [31].

Другими методами для исследования формирования дисперсий молибденовых синей являются гель-электрофорез и масс-спектрометрия [32]. Сочетание двух этих методов позволило определить условия образования кластеров различного состава, включая мольное соотношение Мо и восстановителя (дитионита натрия) и значение рН.

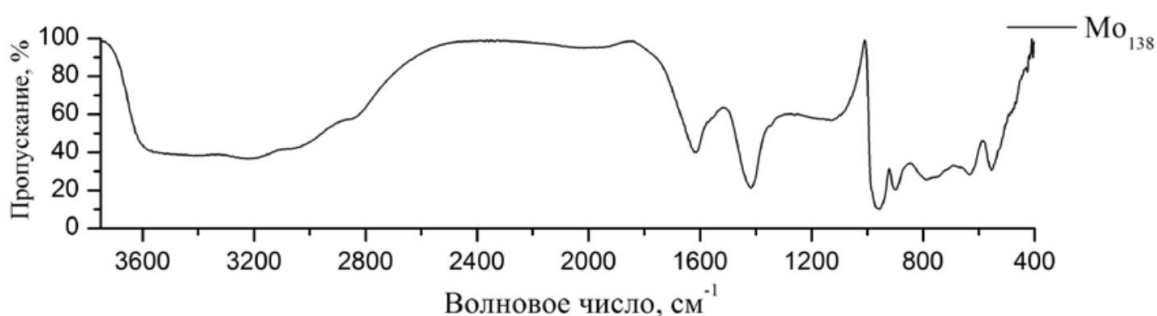


Рис. 1.10. ИК-спектр кластера состава $\{Mo_{138}\}$ [33].

1.2. Коллоидно-химические свойства дисперсий молибденовых синей

Водные системы молибденооксидных кластеров могут быть отнесены к дисперсным системам по двум признакам: дисперсности и гетерогенности. Дисперсность молибденовых синей была рассмотрена выше в разделе, посвященном свойствам молибденооксидных кластеров.

На коллоидно-химическую природу молибденовых синей указывает и наличие на поверхности кластеров двойного электрического слоя (ДЭС), одной из характеристик которого является знак и величина электрокинетического потенциала (ζ -потенциала). На рис. 1.11 представлена зависимость знака и величины ζ -потенциала молибденооксидных кластеров от концентрации катионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) в водной среде. Как видно из этого рисунка, введение катионного ПАВ (тридецилпиридиний хлорида) приводит к перезарядке поверхности кластера за счёт избирательной адсорбции органических молекул.

В свойствах и поведении дисперсий молибденовых синей можно выделить следующие особенности:

– Деструкция кластеров в разбавленных системах

Во многих работах [30,32,34] установлено, что в разбавленных системах происходит постепенная деструкция кластеров с образованием молибдатов. В проведенных исследованиях были установлены константы скорости деструкции кластеров, индукционные периоды и влияние различных компонентов на процесс деструкции.

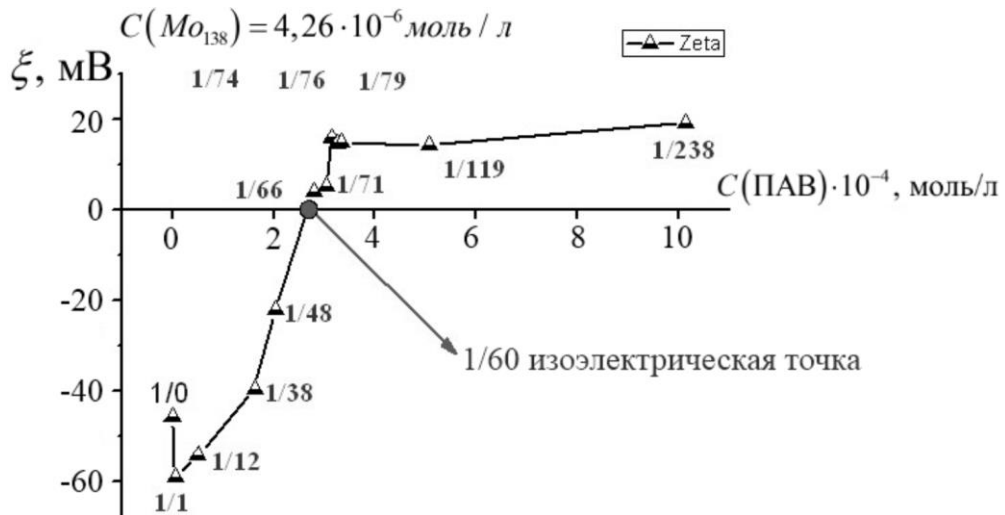


Рис. 1.11. Зависимость электрокинетического потенциала кластеров $\{\text{Mo}_{138}\}$ от концентрации катионного поверхностно-активного вещества (тридецилпиридиний хлорид) [35].

– *Агрегация кластеров с формированием суперкластеров*

С другой стороны, в концентрированных системах происходит агрегация кластеров с образованием сферических глобул, размер которых лежит в диапазоне от 50 до 500 нм (см. рис. 1.12). Формирование сферических глобул или, по – другому, суперкластеров, было обнаружено с использованием фотон–корреляционной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Стоит отметить, что к агрегации наиболее склонны кластеры тороидальной формы. Суперкластер образуется за счет водородных связей без непосредственного контакта между кластерами.

– *Наличие развитых гидратных слоев*

Одной из проблем, которая была решена коллективом во главе с профессором А. Мюллером, было выделение молибденоксидных кластеров в кристаллической форме. Выделить синтезированные полиоксиметаллатные комплексы из водной среды удалось только путем введения в систему значительных количеств электролита.

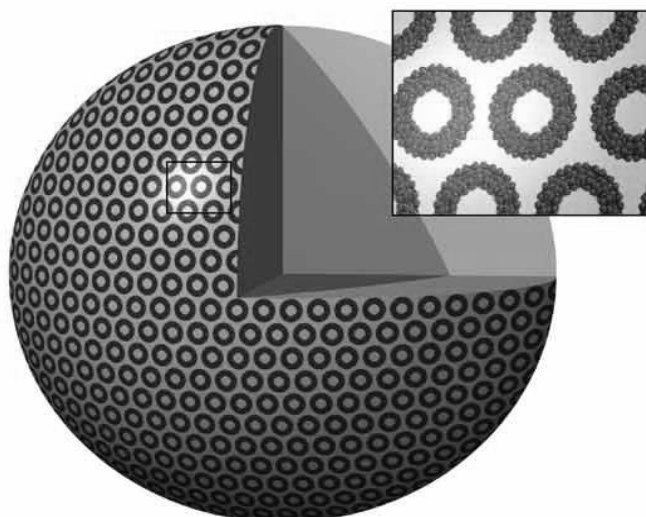


Рис. 1.12. Схема суперкластера, образованного из торообразных кластеров [36].

При увеличении содержания электролита, сопровождающегося значительным повышением ионной силы, происходит разрушение гидратной оболочки. Наличие развитых гидратных слоев не только на внешней поверхности, но и во внутренних полостях кластеров определяет во многом поведение данных частиц в водной среде.

1.3. Мембранные катализаторы для высокотемпературных реакций в газовой среде

1.3.1. Классификация мембранных каталитических реакторов и мембранных катализаторов

Мембранный каталитический реактор (МКР) относится к отдельному классу каталитических реакторов. Ключевым элементом данного типа реактора является мембранный катализатор. В соответствии с номенклатурой IUPAC, мембрана – объект, через который осуществляется массоперенос под действием различных сил, причем один размер (толщина) данного объекта значительно меньше двух других [37].

По своему химическому составу выделяют, в первую очередь, органические и неорганические мембраны. Первые чаще всего используются в низкотемпературных процессах, что связано с их невысокой

термостабильностью. Однако данные мембраны могут обладать высокой селективностью по отношению ко многим компонентам [38].

Мембраны на основе неорганических материалов представляют большой интерес в области высокотемпературных процессов, в том числе для высокотемпературных превращений углеводородов. Данные мембраны могут быть однородными в объёме или асимметричными, гомогенными или композиционными материалами. Одним из наиболее распространенных вариантов является использование асимметричной мембраны, состоящей из подложки и слоя, обладающего разделительными и/или каталитическими свойствами.

В качестве подложки используется керамика различного состава, металлы, стекло, углеродные материалы и др. [39].

Помимо различного химического состава мембраны могут иметь различную геометрическую форму, включая плоские диски, многоканальные керамические элементы, сквозные или закрытые с одной стороны трубчатые элементы, спираль или фольгу. Последние два варианта характерны для мембран на основе металлов.

Выбор формы и материала мембраны определяется условиями проведения каталитического процесса, а также исходя из экономических причин [40]. Наиболее распространенными мембранами для высокотемпературных процессов являются керамические мембраны, что обусловлено их низкой стоимостью, значительной термостабильностью и возможностью создания различной пористой структуры.

Проведенные исследования в области мембранного катализа привели к формированию общепринятой классификации мембранно-каталитических систем. В качестве отличительного признака рассматривают функцию, которую выполняет мембрана в реакторе. Функция мембраны определяет способ организации потоков исходных веществ и продуктов реакции. Можно выделить три основных режима (см. рис. 1. 13):

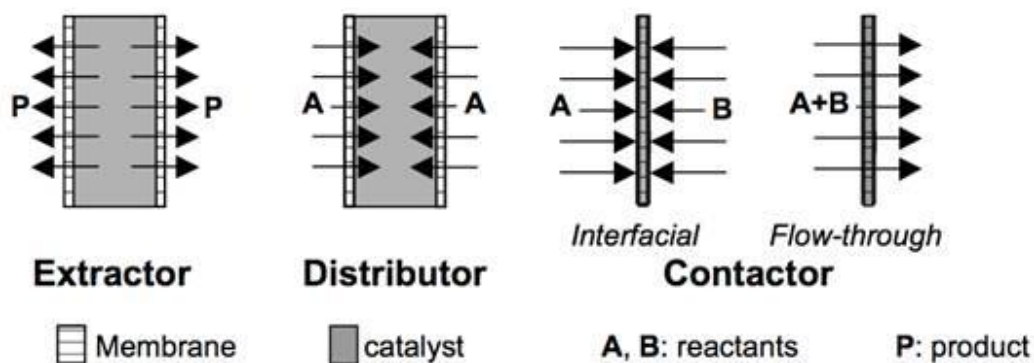


Рис. 1.13. Типы режимов в мембранно-каталитическом реакторе [40].

Реактор-экстрактор

В случае реактора-экстрактора основной функцией мембраны является селективный отвод одного из продуктов. Данный тип реактора использовался в наиболее ранних исследованиях мембранно-каталитических реакторов. Первые работы по мембранному катализу, выполненные коллективом авторов во главе с В.М. Грязновым, были посвящены дегидрированию алканов с использованием мембран на основе Pd [41].

Отвод одного из продуктов из зоны реакции приводит к смещению равновесия химической реакции в сторону продуктов, что позволяет увеличить степени превращения исходных веществ [42, 43]. Большинство процессов, проводимых в реакторе-экстракторе, связаны с образованием водорода (см. рис. 1.14). Среди данных процессов стоит выделить следующие:

- паровая конверсия метана;
- деструкция сероводорода и иодоводорода;
- конверсия водяного газа.

В качестве мембран обычно используются плотные ион/протонпроводящие композиционные мембраны на основе металлов платиновой группы, перовскитов различного состава, иттрий-стабилизированного диоксида циркония и других материалов [44]. Основным недостатком, несмотря на высокую селективность по отношению к водороду,

является низкая проницаемость и невысокий ресурс работы при высоких температурах.

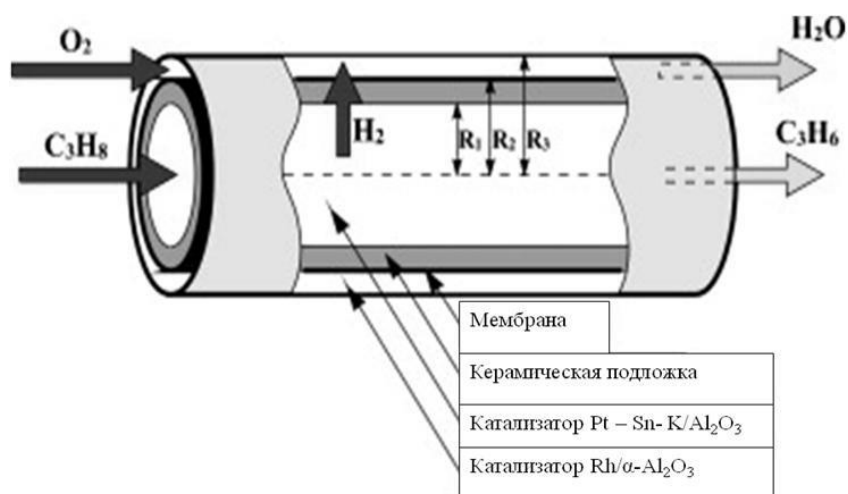


Рис. 1.14. Схема реактора-экстрактора для дегидрирования пропана [45].

Несмотря на это, были разработаны некоторые технологические схемы, в частности, парового риформинга метана с использованием реактора-экстрактора и мембран на основе Pt.

Существуют работы, посвященные мембранно-каталитическим реакторам, работающим в режиме экстрактора, с селективным отводом кислорода. Соответственно, для таких целей применяются мембраны, обладающие высокой проницаемостью по отношению к кислороду [46].

Реактор-дистрибьютор

Основная функция мембраны в реакторе-дистрибьюторе заключается в контролируемом подводе одного из реагентов. Данная мембранно-каталитическая система предполагалась, в первую очередь, для проведения последовательно-параллельных реакций, включая парциальное окисление и окси-дегидрогенизацию углеводородов [47].

Контролируемый подвод одного из реагентов, чаще всего кислорода, позволяет избежать протекания побочных реакций и значительно увеличить селективность. Разработанные установки парциального окисления метана с использованием воздуха используют высокотемпературные плотные ион-проводящие мембраны [48] (см. рис. 1.15).

Стоит отметить, что в отличие от реактора-экстрактора, в случае реактора-дистрибьютора наличие селективных свойств у мембраны не обязательно. Контролируемая подача кислорода или другого реагента может осуществляться не только за счет ионной или протонной проводимости, но также за счет повышения температуры или давления.

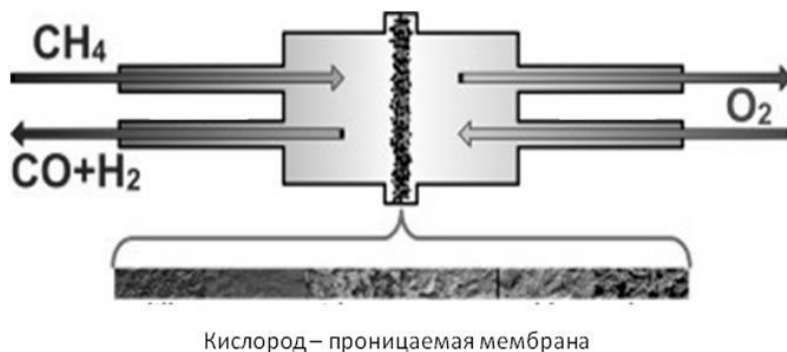


Рис. 1.15. Схема реактора-дистрибьютора для парциального окисления метана [49].

Реактор-контактор

Функция мембраны в реакторе-контакторе (активном контакторе) заключается в интенсификации взаимодействия между исходными реагентами и катализатором при малом времени контакта и узком распределении времени пребывания [50].

В рассматриваемом случае мембрана не должна обладать селективными свойствами, наоборот, в пористой структуре необходимо наличие крупных транспортных пор (см. рис. 1.16). В этом случае основным механизмом транспорта газа в пористой структуре является диффузия.

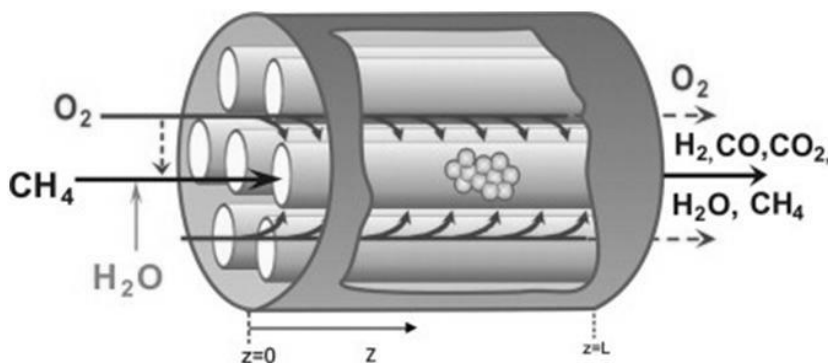


Рис. 1.16. Схема реактора-контактора для проведения автотермической конверсии метана [51].

Двухсторонняя геометрия мембраны позволяет привести в контакт исходные реагенты различными способами (см. рис.1. 17):

- мультифазный контактор (multi-phase contactor);
- неселективный межфазный контактор (unselective interfacial contactor);
- проточный реактор-контактор (forced flow-through contactor).

В первом случае контакт осуществляется между различными фазами: газ, жидкость и твердое. Наиболее часто мембрана осуществляет разделение между газовой/жидкой или водной/органической средой. Обычно жидкая фаза под действием капиллярных сил проникает в каталитический слой, газовая фаза же диффундирует в пористую структуру мембраны и растворяется в жидкой фазе, и таким образом взаимодействие происходит на активных центрах внутри пористой структуры мембраны. Данный режим работы мембранного реактора предлагается для проведения селективного окисления алканов и жидкофазного гидрирования [52].

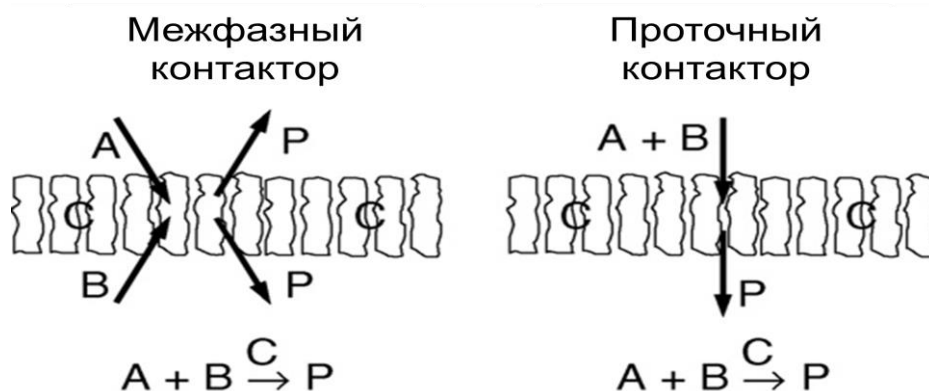


Рис. 1.17. Основные варианты реактора-контактора [50].

В случае межфазного контактора реакционная зона находится внутри пористой структуры мембраны, где происходит взаимодействие реагентов на активных центрах. Если реакция протекает быстрее, чем массоперенос в мембране, то фронт реакции предотвращает проникновение не прореагировавших веществ через всю пористую структуру мембраны. Данная особенность межфазного реактора-контактора позволяет

использовать его в процессах с изменяющимися концентрациями веществ, к примеру, в контролируемом каталитическом горении для регенерации энергии.

В концепции проточного мембранного реактора-контактора используется мембрана, заглушенная с одной стороны, через пористую структуру которой происходит транспорт исходных веществ. В классическом реакторе со стационарным слоем катализатора превращение исходных веществ часто лимитируется диффузией исходных веществ в порах. Принудительный транспорт исходных веществ через поры, на поверхности которых расположены каталитически активные центры, приводит к более полному использованию каталитической поверхности, и, соответственно, высокой каталитической активности [53].

Проточный мембранный реактор-контактор используется, в первую очередь, для быстрых газофазных реакций, включая конверсию CO, изомеризацию бутена-1, деструкцию летучих органических соединений, конверсию метана [51, 54].

Помимо классических каталитических компонентов, разработаны способы получения фотокаталитических покрытий, в том числе на основе диоксида титана. Эти мембранные катализаторы активно используются в процессах фотокаталитического окисления летучих органических соединений [55].

Можно выделить три основные группы процессов, для которых ведутся разработки в области мембранного катализа:

- *высокотемпературные превращения углеводородов в газовой фазе;*

В данную область входят процессы дегидрирования алканов, парциального окисления углеводородов и различные конверсии метана и легких углеводородов с получением синтез-газа. Эта область является наиболее развитой в плане создания различных конфигураций мембранно-каталитических систем и мембранных катализаторов.

- *трехфазные реакции (газ/жидкость/твердое);*

Данная область развивается с применением мембранных реакторов-контакторов. Среди трехфазных процессов особый интерес представляют процессы окисления жидких углеводородов и очистки воды, а также жидкофазное гидрирование и окисление алканов [56].

- *биокаталитические процессы;*

Область применения мембранных реакторов для получения различных биологических компонентов постоянно расширяется, включая получение и очистку глицерина и конверсию глюкозы/фруктозы до глюконовой кислоты и маннита [57].

С развитием мембранного катализа возникло и новое понятие - мембранный катализатор. Современный термин «мембранный катализатор» обозначает устройство, обладающее как каталитическими свойствами, так и способствующее интенсификации массообменных процессов [58].

Взаимное расположение каталитического слоя и мембраны является отличительным признаком классификации мембранных реакторов (см. рис. 1.18).

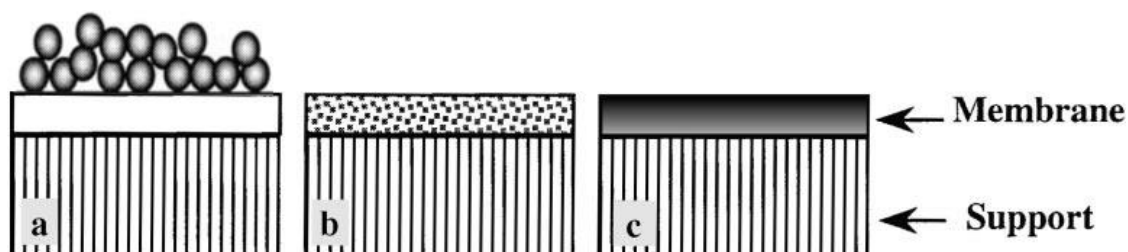


Рис. 1.18. Варианты расположения мембраны и катализатора [59].

В зависимости от взаимного расположения катализатора и мембраны различают три конфигурации мембранного реактора [39]:

- *Инертный мембранный реактор*, в котором слой катализатора располагается на инертной мембране (см. рис. 1.18,a);
- *Каталитический мембранный реактор*, в котором катализатор рассредоточен по поверхности (внутренней) мембраны (см. рис. 1.18,b);

- *Каталитический мембранный реактор*, в котором мембрана по существу является катализатором (см. рис. 1.18,с).

Конфигурация мембранного катализатора, включающая мембрану и закрепленный на ней каталитический слой, является более гибкой с точки зрения создания катализатора для конкретного процесса.

1.3.2. Процессы массопереноса в пористой структуре мембранных катализаторов

В значительном количестве работ [43 – 53] было показано, что проведение каталитических процессов в мембранных реакторах позволяет существенно интенсифицировать процесс по сравнению с традиционными каталитическими реакторами.

Интенсификация может быть обусловлена несколькими причинами. Во-первых, в случае реакторов-экстракторов происходит селективное выделение продуктов, что позволяет достигнуть высоких конверсий исходных веществ. Во-вторых, при принудительном транспорте реагентов через пористую структуру каталитического слоя удается наиболее полно использовать поверхность катализаторов.

Мембраны могут значительно различаться по своим пористым характеристикам. Разработаны способы получения плотных и пористых материалов. Выбор пористой структуры является крайне важным фактором для применения мембраны в конкретном процессе, поскольку именно пористая структура определяет механизм транспорта.

Плотные мембраны обычно обладают высокой селективностью по отношению к водороду или кислороду, что определяет их область применения. Механизм транспорта в плотных мембранах связан с ионной и/или электронной проводимостью. Для создания подобных проводящих мембран применяют специальные материалы, в том числе перовскиты, платину и сплавы на её основе [60].

Механизм транспорта газа в пористых мембранах определяется соотношением между длиной свободного пробега молекул газа и размером пор [52]. Выделяют следующие механизмы: вязкий поток (макропоры, мезопоры), капиллярная конденсация (мезопоры), кнудсеновская или молекулярная диффузия (мезопоры), поверхностная диффузия и активированная диффузия в микропорах (микропоры) [61, 62].

В работе [63] было показано, что именно в случае кнудсеновской диффузии поверхность катализатора используется наиболее полно, и высокие показатели каталитического процесса могут быть достигнуты при более низких температурах.

Факторами, которые определяют механизм транспорта, помимо размера пор, являются температура и давление внутри мембранно-каталитического реактора. Анализ пористой структуры мембранных элементов и определение механизмов транспорта газовых потоков является необходимым этапом при проектировании мембранно-каталитических реакторов и поиске оптимальных режимов проведения каталитического процесса [64].

1.3.3. Способы получения мембранных катализаторов

При выборе метода получения мембранного катализатора основным фактором является характеристика получаемого слоя, то есть его толщина, равномерность, плотность, наличие дефектов и влияние их на свойства мембранного катализатора. Также необходимо учитывать химические свойства наносимого материала, природу и пористую структуру подложки [65].

Метод пропитки

Метод пропитки является одним из самых распространенных методов получения нанесенных катализаторов. Связано это с простотой аппаратного оформления и широкими возможностями данного метода. Основными стадиями являются насыщение пористой структуры носителя раствором прекурсора, сушка и прокаливание. Одним из существенных

недостатков метода пропитки можно указать низкое содержание активного компонента после одного цикла пропитка – сушка. Для решения данной проблемы обычно проводят несколько циклов для достижения необходимого содержания.

Возможность изменения основных условий пропитки позволяет получать различные типы нанесенных катализаторов (см. рис. 1.19), отличающихся равномерностью распределения активного компонента по сечению слоя носителя [66].

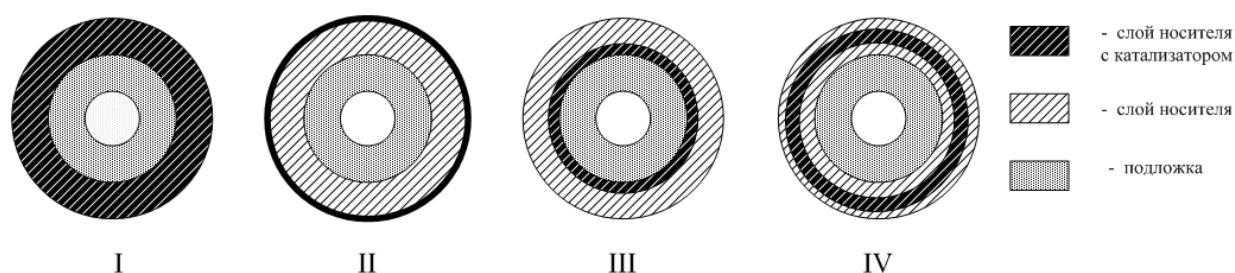


Рис. 1.19. Типы нанесенных мембранных катализаторов: I – с равномерным распределением, II – «корочковый», III- «яичный желток», IV-«яичный белок».

– Равномерное распределение (I)

В катализаторах такого типа активный компонент распределен по всему объему носителя. Использование катализаторов с равномерным распределением целесообразно в медленных реакциях, протекающих в кинетической области.

–Корочковое распределение (II)

Активный компонент сосредоточен во внешнем слое носителя. Катализатор с корочковым распределением эффективен в быстрых реакциях, протекающих во внутридиффузионной области, когда внутренняя поверхность не используется.

–Распределение «яичный желток» (III)

В данном типе распределения активный компонент сконцентрирован на границе промежуточного слоя носителя и подложки. Катализаторы такого

вида используются в медленных реакциях, в случае абразивного износа гранулы или при отравлении ядами.

–Распределение «яичный белок» (IV)

Активный компонент находится в средней области носителя. Данный тип распределения полезен, если не используется внутренняя поверхность из-за диффузионных ограничений, а внешняя часть подвергается интенсивному истиранию или отравлению.

Экспериментально определить тип катализатора возможно, используя метод ЯМР-томографии или метод энергодисперсионного анализа.

В том случае, если пропитка осуществляется в капиллярном режиме и не сопровождается процессом адсорбции растворенного вещества, регулирование можно осуществить, рассчитав характерное время капиллярного всасывания t_k (характерное время всасывания, при котором пропиточный раствор заполняет все пористое пространство носителя) по следующему уравнению Уошборна [66]:

$$t_k = \frac{4\eta h^2}{\sigma d \cos\theta}, \quad (1.1)$$

где: h – глубина проникновения раствора в пористую структуру; η – вязкость раствора; d – средний диаметр пор; σ – поверхностное натяжение; θ – краевой угол.

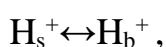
Таким образом, равномерное распределение будет наблюдаться при времени нанесения, превышающем время капиллярного всасывания. В противном случае распределение будет неравномерным [66].

В работах [67, 68] основной целью было получение нанесенных катализаторов с различными распределениями Mo на носителе (γ -оксиде алюминия) с помощью контроля значения pH, времени пропитки и концентрации исходного раствора. В работе [67] были получены «корочковое» и равномерное распределения, в работе [68] «желток» и

«белок». Было рассмотрено влияние следующих параметров на получаемое распределение:

1) Влияние рН

С изменением рН от 4 до 10 корочковый тип трансформируется в равномерный тип. Механизм заряда поверхности γ -оксида алюминия может быть описан, используя следующее равновесие протонирования – депротонирования:



где: AlOH , AlOH_2^+ , AlO^- – нейтральный, протонированный, депротонированный поверхностный гидроксил; H_s^+ , H_b^+ – поверхностный и из объема раствора водородные ионы соответственно, K_1 – константа равновесия протонирования – депротонирования.

Исходя из равновесия видно, что повышение значения рН должно понизить содержание протонированных поверхностных гидроксильных групп, которые отвечают за формирование адсорбционных центров. Таким образом, повышение рН приводит к уменьшению числа адсорбционных центров, и «корочковый» тип трансформируется в равномерное распределение.

2) Влияние температуры

Исходя из поверхностного механизма протонирования – депротонирования видно, что концентрация протонированных гидроксильных групп, а значит и число адсорбционных центров, может быть увеличено с помощью уменьшения значений константы K_1 . С повышением температуры пропитывающего раствора с 25 °С до 55 °С происходит образование «корочкового» типа распределения с хорошо различимой границей между слоем активного компонента и носителем.

Золь-гель метод

Золь-гель метод, так же, как и метод пропитки, относится к жидкофазным методам получения нанесенных катализаторов. Основным отличием является использование золь вместо растворов прекурсоров.

Несмотря на то, что стадия синтеза золя является технически более сложной по сравнению с приготовлением растворов, золь-гель метод позволяет варьировать свойства нанесенных катализаторов в более широком диапазоне [54]. К примеру, получение различных типов распределения активного компонента можно достигнуть не только путем изменения pH системы, времени контакта, но также изменяя реологические свойства золя. Более подробно особенности золь-гель синтеза нанесенных катализаторов будут рассмотрены в разделе 1.4.

Химическое осаждение из газовой фазы

При использовании метода химического осаждения из газовой фазы (*Chemical Vapor Deposition – CVD*) покрытия образуются в результате химических реакций, протекающих вблизи от поверхности, на поверхности или в приповерхностном слое подложки, под воздействием того или иного вида энергии (температуры, плазмы газового разряда, электронного луча, радиоактивного излучения). CVD-метод заключается в пропускании паров различных летучих соединений–прекурсоров (например, металлоорганических или металлокомплексных соединений) над нагретой подложкой. В результате термического разложения прекурсора на подложке образуется тонкая пленка соответствующего соединения [69]. К тому же, в отличие от метода магнетронного распыления, метод CVD позволяет получать слои нанесенного материала, как на внешней, так и на внутренней стороне трубчатой подложки.

Метод магнетронного распыления

Метод магнетронного распыления основан на бомбардировке мишени, выполненной из наносимого вещества, быстрыми частицами, которые выбивают частицы из мишени. Эти частицы в виде потока осаждаются на поверхности подложки в качестве тонкой пленки. Данный метод позволяет

получить равномерные покрытия с хорошей адгезией к поверхности, с высокой чистотой, а также с высоким коэффициентом использования исходного материала. Недостатком данного метода является невозможность использования магнитных материалов и материалов с низкой теплопроводностью. Метод магнетронного распыления на данный момент является промышленным методом получения покрытий на различных типах подложки [70].

Электрохимическое осаждение

Электрохимическое осаждение – один из основных способов нанесения металлических слоев на проводящие поверхности. При использовании непроводящих подложек им придаются электропроводящие свойства. Существует методика электрохимического осаждения пленок Pd и Pd-Fe, не имеющих трещин, образованных частицами от 10 до 40 нм [65].

Метод молекулярного наслаивания

Метод основан на последовательном нанесении на поверхность подложки ряда монослоев заданного состава путем необратимой химической сорбции молекул, реагирующих только с подложкой. Достоинством данного метода является возможность получения слоев с высокой точностью регулирования толщины на поверхностях подложек различной формы, в том числе дисперсных систем и синтеза мультислоев, состоящих из слоев различного состава, порядок расположения которых задается программой синтеза. [71, 72].

1.4. Золь-гель метод получения нанесенных материалов

Золь-гель метод является одним из современных методов получения неорганических материалов. Данный метод синтеза позволяет создавать материалы различного назначения, включая покрытия, монолиты, волокна и порошки.

В основе метода лежит переход золя (свободнодисперсной системы с размером элементов дисперсной фазы от 1 до 100 нм) в гель (связнодисперсную систему) [73, 74].

Основными стадиями золь-гель процесса обычно являются синтез золя, гелеобразование, старение геля, сушка и прокаливание. Последовательность и число стадий процесса, а также методика их проведения определяются назначением синтезируемого материала. К примеру, различные условия сушки позволяют получить как плотные материалы на основе ксерогелей, так и высокопористые материалы на основе аэрогелей.

Преимуществами золь-гель метода можно считать следующие его особенности [75, 76]:

- возможность обеспечить высокую чистоту получаемого продукта;
- возможность регулировать свойства материала (удельная поверхность, размер пор, форма и размер частиц) на различных стадиях процесса;
- возможность синтеза монодисперсных материалов с размером частиц, не превышающим 1 мкм;
- возможность синтеза многокомпонентных систем;
- возможность получения как кристаллических, так и аморфных частиц.

В качестве недостатков золь-гель метода можно считать следующие [77]:

- значительное количество стадий процесса;
- высокая стоимость исходных материалов в случае использования в качестве прекурсоров алкоксидов кремния, алюминия и др.

Некоторые разработанные золь-гель технологии уже довольно давно используются в промышленности для получения готовых продуктов. Среди самых востребованных можно выделить [78]:

- коррозионно-защитные покрытия для металлов;
- гидрофильные покрытия с противотуманным эффектом;
- самоочищающиеся покрытия, работающие на основе фотокаталитического эффекта;
- покрытия, устойчивые к истиранию и царапинам;
- защитные покрытия для стекла, пластика и металлов с высокой способностью к очищению.

Отдельным классом выступают работы, посвященные получению нанесенных катализаторов золь-гель методом, поскольку требования, предъявляемые к каталитическим покрытиям, могут существенно отличаться от требований к другим типам покрытий [79 – 81]. Многие каталитические покрытия должны обладать развитой пористой структурой, а также быть устойчивыми к действию каталитических ядов.

В обзоре [82] рассматриваются каталитические покрытия на основе щелочных металлов и стекла, полученные золь-гель методом. Эти системы способны уже при 300 °С окислять сажу, отлагающуюся на поверхности катализатора, до углекислого газа.

Помимо покрытий на основе диоксида кремния, существует большое число запатентованных разработок нанесенных катализаторов, полученных золь-гель методом [83, 84]. Такие каталитические системы состоят из носителя, представленного обычно Al_2O_3 , ZrO_2 или SiO_2 , и каталитически активного компонента, представленного различными металлическими и металлоксидными системами. [85, 86]. Для получения катализатора используется смесь металлоорганических прекурсоров Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , выступающих в роли носителя, и прекурсоров металлов группы Pt и Fe – каталитически активных компонентов. Выбранный состав смеси, состоящей

из прекурсора носителя и активного компонента, подвергается гидролизу с получением золя. После этого золь сушится до получения ксерогеля, который представляет собой конечный нанесенный катализатор [87 – 89].

Данные системы обладают большей каталитической активностью в сравнении с нанесенными катализаторами, полученными пропиткой носителя растворами солей металлов. Это в основном связано с тем, что активный компонент находится в более высокодисперсном состоянии, и сам катализатор может быть получен с развитой поверхностью [90].

В патентах [91, 92] представлен способ получения катализаторов на основе Pt и Pd. В качестве промоторов выступают оксиды CeO_2 , Al_2O_3 , которые смешиваются с активными компонентами и псевдобемитом или тетраалкоксисиланом. Вся эта смесь в дальнейшем наносится на сталь, которая и является носителем. Такая каталитическая система может использоваться в процессе парциального окисления углеводородов в синтез-газ.

1.4.1. Основные стадии золь-гель процесса

Золь-гель метод получения нанесенных материалов является многостадийным, из которых можно выделить несколько основных:

1. Синтез золя

Основой синтеза золя обычно является проведение химической реакции, протекающей в растворе с образованием малорастворимого соединения. Существуют различные варианты проведения конденсации, но самыми распространенным являются следующие [74]:

– *Гидролиз соли металла;*

Одним из примеров использования этого метода является синтез золя гидроксида железа (III). Раствор хлорида железа (III) подвергается гидролизу при повышенной температуре, что приводит к образованию кислородсодержащих частиц Fe^{3+} .

Другим вариантом данного метода является гидролиз соли металла с последующим промыванием и пептизацией осадка, что приводит к образованию стабильного гидрозоля. К примеру, такой подход используется для синтеза золей ZrO_2 - CeO_2 [93]. Осадок, получающийся в ходе реакции, промывается от электролитов и в дальнейшем подвергается пептизации. В качестве пептизаторов выступают сильные неорганические кислоты, ПАВ и полимеры.

– *Гидролиз металлоорганических соединений (алкоксидов и др.);*

Синтез систем на основе SiO_2 , TiO_2 , $AlOON$ часто проводится с использованием алкоксидов. Данные соединения вступают в реакцию гидролиза и дальнейшей поликонденсации с образованием полиядерных гидрооксокомплексов (ПЯГК).

- *Восстановление соединений в среде стабилизатора.*

Данный вариант проведения конденсации подразумевает, что восстановление растворимых прекурсоров при определенных условиях приводит к формированию частиц. Введение в реакционную среду стабилизатора до осаждения позволяет получить агрегативно устойчивые дисперсные системы. В качестве примера можно привести метод получения водной дисперсии наночастиц серебра при восстановлении глюкозой. Глюкоза выступает не только в качестве восстановителя, но также является стабилизатором [94].

Стадия синтеза золя очень важна, поскольку именно на ней определяются размер частиц дисперсной фазы и их форма [95].

2. Нанесение дисперсной системы на носитель

В литературе, посвященной технологии получения покрытий и пленок, описано большое количество методов нанесения жидкой дисперсной системы на поверхность твердого носителя. Среди этих методов можно выделить следующие [82]:

– Нанесение путем погружения носителя в дисперсную систему (*dip-coating*)

Данный метод технологически является одним из самых простых. Важными параметрами процесса помимо времени нанесения являются скорость погружения и скорость подъема образца. Процессы, протекающие при вытягивании образца носителя из дисперсной системы, представлены на рис. 1.19.

– Формирование слоя путем нанесения дисперсной системы на вращающийся носитель (*spin-coating*)

Вариант такого нанесения обычно используется в случае плоских носителей. Преимуществом является возможность регулировать толщину слоя с высокой точностью.

– Нанесение путем распыления жидкой дисперсной системы на поверхность носителя (*spray-coating*)

Для проведения такого нанесения необходимо использовать специальные устройства – распылители, которые позволяют получить равномерное покрытие на различных носителях.

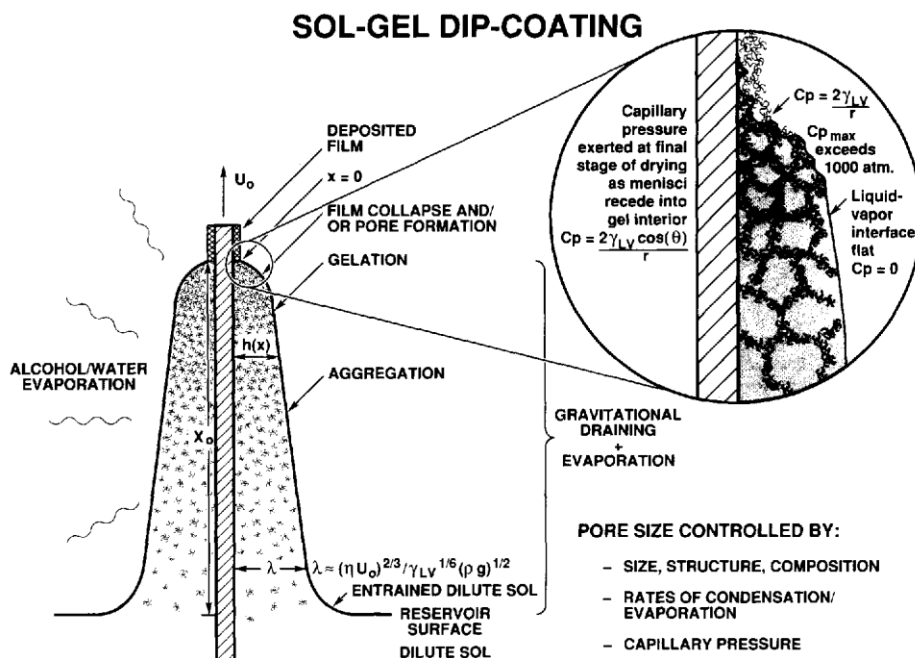


Рис. 1.19. Схема процесса нанесения покрытия из жидкой фазы путем погружения (*dip-coating*) [96].

3. Сушка

В ходе сушки происходит удаление растворителя и формирование пористой структуры нанесенного слоя. Основной проблемой, которая возникает в процессе сушки нанесенного материала, является возникновение трещин и деформаций в покрытии. Это связано с тем, что гель, образующийся при нанесении, с течением времени переходит в ксерогель, и этот процесс сопровождается возникновением значительных напряжений в слое, которые и ведут к образованию трещин и деформаций [97].

В литературе описано два варианта решения этой проблемы. Во-первых, в дисперсную систему возможно введение дополнительных добавок – химических агентов, контролирующих сушку (ХАКС), которые при сушке препятствуют возникновению значительных напряжений в слое.

Во-вторых, цикл нанесение-сушка-прокаливание можно повторять несколько раз. Это позволяет получить каждый слой малой толщины и избежать его деформации. Однако такой подход существенно увеличивает число стадий процесса получения нанесенного материала, что значительно повышает стоимость готового продукта.

5. Прокаливание

Прокаливание является зачастую необходимой стадией получения нанесенных материалов по причине того, что большинство из них в дальнейшем используются в высокотемпературных процессах. Обработка материала при высоких температурах позволяет закрепить нанесенный слой на поверхности носителя.

Выбор температуры, режима и среды процесса прокаливания зависит от свойств прекурсора и того, какими свойствами должен обладать прокаленный материал. Под этими свойствами в первую очередь необходимо понимать характеристики пористой структуры материала (удельная поверхность, объем пор, распределение пор по размерам), фазовый состав материала и морфологию получаемой поверхности [98].

1.4.2. Влияние коллоидно-химических свойств золей на характеристики конечного продукта

Одним из самых важных преимуществ золь-гель метода является возможность регулировать свойства получаемого материала на стадии синтеза золя, нанесения и сушки. Изучение влияния коллоидно-химических свойств золя на характеристики нанесенного материала позволяет определить условия получения образцов с различными свойствами.

– Электроповерхностные свойства

Традиционным способом получения нанесенных катализаторов является метод пропитки носителя растворами солей. Значительное количество работ посвящено рассмотрению механизма такой пропитки [99]. Одним из важных параметров являются электроповерхностные свойства носителя и рН пропиточного раствора.

Изменяя значение рН, можно значительно изменять количество нанесенного активного компонента и его распределение по объему носителя. Более того, в некоторых системах при определенных значениях рН активный компонент вообще не адсорбируется на поверхности носителя [100, 101] (см. рис. 1.20).

При нанесении золей будут иметь значение уже не только электроповерхностные свойства носителя, но и дисперсной фазы золя [102]. Взаимодействие частиц золя и поверхности носителя уже не может рассматриваться с использованием подходов, применяемых для описания пропитки из растворов [103, 104]. Для оценки того, каким образом величины и знак электрокинетического потенциала частиц и поверхности носителя влияют на характеристики полученных образцов, процесс нанесения можно рассматривать в рамках теории парного взаимодействия ДЛФО (Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека) [105, 106].

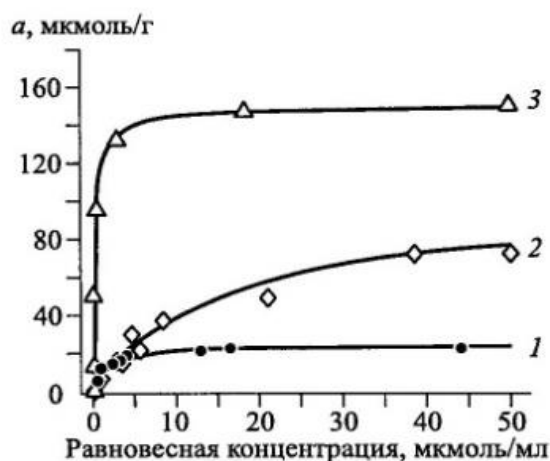


Рис. 1.20. Изотермы адсорбции H_2PtCl_6 на поверхности: 1 – γ - Al_2O_3 ($220 \text{ м}^2/\text{г}$), 2 – MgAl_2O_4 ($50 \text{ м}^2/\text{г}$), 3 – ZnAl_2O_4 ($14 \text{ м}^2/\text{г}$) [99].

– *Реологические свойства*

При нанесении дисперсной системы на носитель для получения слоя с заданными свойствами нужно учитывать реологические свойства наносимой системы [107]. Однако изучение исключительно вязкости системы без учета пористой структуры носителя не позволяет установить механизм нанесения.

В ранних работах по получению нанесенных материалов большинство исследователей использовали плотные непористые носители [108]. В этом случае толщина слоя, морфология поверхности и значение удельной поверхности во многом определялось исключительно реологическими свойствами золя. Увеличение динамической вязкости способствовало увеличению его толщины. Вязкость можно увеличить концентрированием дисперсной системы. Так, при нанесении золя бемита с вязкостью около $1000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ авторы работы [109] смогли получить покрытие толщиной 10 мкм , а использование системы с вязкостью $28 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ приводило к образованию слоя толщиной $1\text{-}2 \text{ мкм}$.

Введение специальных добавок – связующих, в качестве которых часто используется кукурузный крахмал или полимеры, также способствует увеличению вязкости. Однако такие соединения в процессе обжига подвергаются деструкции, что способствует увеличению пористости

полученных покрытий. Таким образом, связующие также регулируют характеристики пористой структуры нанесенных материалов [110].

Образование слоя на поверхности пористого носителя существенно отличается от случая с непористым носителем и может протекать по двум механизмам.

Первый механизм заключается в действии капиллярных сил, которые заставляют дисперсионную среду двигаться в объем пористого носителя. Если дисперсная система не обладает высокой вязкостью и значительной концентрацией дисперсной фазы, то объем пор носителя успевает заполниться золью до того, как частицы образуют слой на внешней поверхности носителя. В таком случае покрытие, как таковое, не образуется, поскольку золь заполняет поры носителя, избыточное давление в порах снижается, и процесс нанесения замедляется. При использовании высококонцентрированных дисперсных систем формирование слоя на поверхности может происходить одновременно с заполнением объема пористой структуры носителя.

Вторым механизмом формирования покрытия на поверхности носителя при использовании дисперсных систем является действие вязких сил. При извлечении носителя из золя на его поверхности за счет адгезионного взаимодействия остается часть дисперсной системы в виде тонкого слоя. С ростом вязкости системы вклад вязких сил растет, и появляется возможность создать слой с большой толщиной.

Важной реологической характеристикой, которая имеет большое значение при нанесении дисперсной системы, является наличие или отсутствие тиксотропии [111].

Особенностью многих дисперсных систем является то, что взаимодействие между частицами часто приводит к образованию трехмерной структуры [112]. При действии нагрузки такая структура, очевидно, разрушается, но для некоторых систем после снятия нагрузки структура может частично или полностью восстановиться по истечении определенного

времени, называемом временем релаксации. Именно такие системы обладают тиксотропными свойствами.

В работе [96] авторы используют специальную добавку – реагент на основе мочевины для того, чтобы увеличить вязкость золя SiO_2 и придать ему тиксотропные свойства. Это необходимо, поскольку нанесение проводится на макропористый носитель из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером пор более 80 – 100 нм. Тиксотропия препятствует проникновению частиц золя в поры носителя во время сушки, таким образом, процесс получения мембран на основе SiO_2 технологически упрощается.

Сопоставление реологических характеристик дисперсной системы, включая тиксотропные свойства и кривые течения и вязкости, со свойствами пористой структуры носителя позволяет определить механизм нанесения и условия получения, как плотных покрытий, так и пористых нанесенных материалов.

1.5. Выводы из литературного обзора

- Синтез мембранных нанесенных катализаторов с определенной пористой структурой позволяет значительно интенсифицировать каталитические высокотемпературные превращения углеводов.
- Дисперсии молибденовых синей представляют собой перспективный прекурсор для получения гомогенных и гетерогенных катализаторов, в том числе нанесенных мембранных катализаторов золь-гель методом.
- Для синтеза нанесенных катализаторов с воспроизводимым комплексом свойств золь-гель методом с использованием дисперсий молибденовых синей необходимы исчерпывающие данные об их коллоидно-химических свойствах. В доступной литературе такие данные либо отсутствуют, либо изложены очень фрагментарно.
- Для получения мембранных катализаторов с различными свойствами (тип распределения, характеристики пористой структуры, содержание активного компонента) необходима разработка стадий золь-гель процесса.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1. Материалы и реагенты

В качестве исходных реактивов в работе использовали следующие вещества: гептамолибдат аммония ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, х.ч.), соляная кислота (HCl , х.ч.), азотная кислота (HNO_3 , х.ч.), глюкоза кристаллическая ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, х.ч.), хлорид аммония (NH_4Cl , х.ч.), хлорид калия (KCl , х.ч.)

В качестве носителей (подложек) в работе использовали пористые трубчатые керамические асимметричные мембраны, изготовленные из корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Длина мембран составляла 12 см, наружный диаметр 10 мм, толщина стенки 1 мм. Для модифицирования носителя использовали порошок оксогидроксида алюминия $\gamma\text{-AlOOH}$ (бемит, массовая доля основного вещества составляет не менее 99,9 %), полученный гидротермальной обработкой алюминия [113].

2.2. Методики синтеза и анализа дисперсий молибденовых синей

2.2.1. Синтез дисперсий молибденовых синей

Дисперсии молибденовых синей получали путем восстановления водного раствора гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ глюкозой $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в кислой среде при комнатной температуре.

Концентрацию $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ варьировали от 0,01 до 0,05 М. Мольное соотношение [Глюкоза]:[Mo] при синтезах составляло 1:1; 2:1; 4:1; 5:1; 7:1; 9:1. В качестве регулятора кислотности использовалась соляная кислота при различном мольном соотношении кислоты и молибдена [H]:[Mo], равном 0,3:1; 0,5:1; 0,6:1; 0,7:1; 0,8:1; 1:1.

2.2.2. Измерение значений pH и окислительно – восстановительного потенциала

Определение значений pH и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) проводили на pH-метре–милливольтметре HI8417 (Hanna

Instruments, Германия) с использованием комбинированного и платинового электродов.

Погрешность прибора составляет $\pm 0,01$ единицы рН; ± 5 мВ.

2.2.3. Термогравиметрический анализ

Определение содержания дисперсной фазы в дисперсиях молибденовых синей проводилось термогравиметрическим анализом.

Образцы прокаливали при температуре 600°C в течение 1 часа (скорость нагрева составляла $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$).

Расчет содержания дисперсной фазы (в массовых процентах) в пересчете на MoO_3 в образце проводили по формуле:

$$\Delta m = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} \cdot 100\% , \quad (2.1)$$

где m_0 – масса тигля; m_1 – масса тигля с образцом до прокаливания; m_2 – масса тигля после прокаливания.

При последующем изложении также будут использоваться массовые проценты, если не указано иное.

Погрешность аналитических весов В6 (E. Mettler, Швейцария) составляет $\pm 0,0001$ г.

2.2.4. Спектрофотометрический анализ

Электронные спектры поглощения образцов были получены на сканирующем спектрофотометре Leki SS2110 UV (MEDIORA OY, Финляндия) в диапазоне длин волн от 200 до 900 нм с использованием кварцевых кювет (толщина кюветы – 10 мм).

Данный спектрофотометр характеризуется следующими параметрами: диапазон измерения оптической плотности 0 – 3, точность установки длины волны $\pm 0,3$ нм, , фотометрическая точность 0,3 %.

2.2.5. Фотон – корреляционная спектроскопия

Гидродинамический радиус частиц в дисперсиях молибденовых синей был определен методом фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС) на

приборе Photocor Compact-Z (ООО «Photocor», Россия). Время накопления сигнала составляло 30 минут при мощности лазера 20 мВт и длине волны 658 нм.

Электрофоретическая подвижность частиц ($u_{эф}$) была определена методом электрофоретического рассеяния света с использованием электрода из стеклоуглерода и при напряженности электрического поля от 3 до 20 В/см.

Электрофоретическая подвижность рассчитывалась по следующему уравнению:

$$u_{эф} = \frac{v}{E}, \quad (2.2)$$

где v – скорость движения частиц в электрическом поле, E – напряженность электрического поля.

Погрешность измерения электрофоретической подвижности составляет $\pm 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$.

Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) был рассчитан по формуле Генри [114]:

$$\zeta = \frac{3\eta u_{эф}}{2\varepsilon\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{f_1(ka)}, \quad (2.3)$$

где ζ – электрокинетический потенциал; $u_{эф}$ – электрофоретическая подвижность; ε – диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 – электрическая постоянная; η – вязкость дисперсионной среды; a – размер частиц; k – величина, обратная толщине диффузной части двойного электрического слоя.

Для расчёта функции $f_1(ka)$ использовалось соотношение Ошимы [115]:

$$f_1(ka) = 1 + \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{2,5}{ka[1+2\exp(-ka)]} \right) \right]^{-3} \quad (2.4)$$

2.2.6. Просвечивающая электронная микроскопия

Размер и форму частиц молибденовых синей исследовали с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на

микроскопе LEO 912AB Omega (Carl Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ.

2.2.7. Измерение реологических свойств

Исследования реологических свойств дисперсий молибденовых синей были проведены на реометре RheoStress RS 150 (Thermo Haake, Германия) в режиме CR в измерительной системе цилиндр – цилиндр и на ротационном вискозиметре Brookfield LV DV-II+PRO (Brookfield, США) с использованием шпинделя SC4-18.

Измерение динамической вязкости разбавленных дисперсий молибденовых синей проводили также с использованием капиллярного вискозиметра ВПЖ-3. Диаметр капилляра составлял 0,56 мм.

Все измерения проводили при температуре 20°C с использованием термостата ТС – 502 (Brookfield, США). Точность поддержания температуры составляла $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

2.3. Методики синтеза и анализа структурированных носителей и мембранных катализаторов

2.3.1. Приготовление структурированных носителей

Приготовление структурированных носителей заключалось в формировании дополнительного пористого слоя на внешней поверхности подложки – керамической трубчатой мембраны.

Для создания дополнительного слоя использовали суспензию с массовым содержанием бемита 5%, приготовленную смешиванием необходимого количества бемита с дистиллированной водой. После смешивания суспензия была обработана ультразвуком на установке УЗУ-0,25 (АО «УППО», Россия) в течение 5 мин. Для увеличения агрегативной устойчивости значение pH суспензии было изменено до величины 4,0 добавлением раствора азотной кислоты.

Предварительно подложка подвергалась сушке при температуре 250°C. Затем проводили нафилтрование частиц бемита на внешнюю поверхность

подложки при фиксированном значении перепада давления 400 мбар в течение 80 секунд. Слой сушили в течение 1 часа на воздухе в горизонтальном положении при вращении, затем без вращения – сутки. После этого образцы носителей прокачивали в муфельной печи в течение 1 часа при следующих температурах: 900, 1000, 1100°C (скорость нагрева составляла 5°C/мин).

2.3.2. Синтез мембранных катализаторов

Мембранные катализаторы были синтезированы золь-гель методом. В качестве метода формирования слоя был выбран метод погружения (dip-coating). Образцы структурированных носителей, загерметизированные с одной стороны, вертикально помещались в дисперсию молибденовой сини. Время контакта носителя с дисперсией варьировалось от 3 до 60 с, содержание дисперсной фазы в дисперсиях молибденовых синей составляло от 0,1 до 7,2% (в пересчете на MoO_3).

Полученные образцы сушили в течение 1 часа в горизонтальном положении при вращении, без вращения – сутки. Термообработку проводили в среде N_2 при температуре 900°C в течение 1 часа (скорость нагрева составляла 5°C/мин).

2.3.3. Методика оценки взаимодействия частиц молибденовых синей с поверхностью носителя

Для контроля процесса сорбции (гетероадагуляции) частиц молибденовых синей на поверхности носителя Al_2O_3 был использован спектрофотометрический анализ.

В качестве адсорбента использовались образцы микрофильтрационной мембраны на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и образцы композиционного носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для диапазона концентраций дисперсной фазы 0,05 - 0,5% были получены калибровочные графики при значениях pH дисперсионной среды 0,5, 2,0 и 3,0. Измерение оптической плотности проводили при длине волны

750 нм, соответствующей максимуму поглощения дисперсии молибденовой сини.

В пробу дисперсии различной концентрации и объёмом 30 мл вводили навеску адсорбента (α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ / α -Al₂O₃) массой 2 г, после чего образцы подвергались вакуумированию при остаточном давлении 400 мбар в течение 30 мин. Определение равновесной концентрации дисперсной фазы проводили через сутки после приведения в контакт носителей и молибденовой сини.

Гиббсовскую адсорбцию (г МоО₃/ г Al₂O₃) рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{c_0 - c}{m \cdot 100\%} \cdot \rho \cdot V, \quad (2.5)$$

где c_0 – концентрация дисперсной фазы молибденовой сини до сорбции, %; c – концентрация дисперсной фазы молибденовой сини после сорбции, %; m – масса адсорбента, г; ρ – плотность дисперсии молибденовой сини, г/см³; V – объём пробы, см³.

2.3.4. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (Япония) с CuK _{α} -излучением. Съёмка производилась в диапазоне углов 10 - 120° 2 θ с шагом 0,02°.

Идентификацию фаз, входящих в состав исследуемых объектов, проводили в соответствии с данными картотеки ICDD – PDF -2.

2.3.5. Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию носителей и катализаторов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Микрофотографии поверхности и скола образцов были получены на микроскопах JSM 6510 LV + SSD X-MAX в комплекте с приставкой зондового микроанализа и напылительной установкой (JEOL, Япония) и CAMSCAN S2 (Cambridge Instruments, Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

На образцы предварительно был нанесен токопроводящий слой Pd. Толщину каталитического слоя определяли по микрофотографиям поперечного сечения образцов с помощью программы Image Tool v.3.

Погрешность определения толщины слоя не превышает 5%.

Данные исследования были проведены в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева (Москва).

2.3.6. Расчет пористых характеристик образцов

Измерения низкотемпературной адсорбции азота на образцах проводились с помощью анализатора удельной поверхности и пористости Gemini VII 2390 (Micromeritics Instrument Corp., США). Предварительно измельченный образец подвергали дегазации при 350°C в течение 6 часов. Затем проводили низкотемпературную адсорбцию (77К), в качестве адсорбата использовали азот. Удельную поверхность определяли по уравнению БЭТ. Объем мезопор, распределение мезопор по размерам и значение наивероятнейшего диаметра пор рассчитывали методом ВЖ, объем микропор – по уравнению Дубинина – Радужкевича.

Расчет среднего диаметра пор проводили согласно уравнению:

$$\bar{d} = \frac{4V}{S_{\text{БЭТ}}} \quad (2.6)$$

где V – суммарный объем пор образца; $S_{\text{БЭТ}}$ – суммарная удельная поверхность образца, определенная методом БЭТ.

При расчете пористых характеристик (удельная поверхность, объем пор) нанесенного слоя было принято, что суммарная удельная поверхность и суммарный объем пор носителя/мембранного катализатора являются аддитивными по отношению к удельной поверхности и объему пор нанесенного слоя (слоя носителя/ каталитического слоя).

Адсорбционные измерения были проведены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева (Москва).

2.4. Методики каталитических испытаний

2.4.1. Определение каталитической активности порошкообразных образцов в реакторе со стационарным слоем

Исследование каталитической активности порошкообразных образцов проводилось в реакторе со стационарным слоем катализатора, схема которого представлена на рис. 2.1.

Состав исходной реакционной смеси: 50% CH₄, 50% CO₂. Объемная скорость газовой смеси составляла 30, 50, 70, 100, 150, 200 мл/мин. Конверсия проводилась при температурах: 830, 850, 870, 900° С.

Время контакта $\tau_{\text{конт}}$ (в секундах) рассчитывалось по формуле:

$$\tau_{\text{конт}} = \frac{V_{\text{кат}} \cdot 273}{F \cdot (t_{\text{р-ции}} + 273)} \cdot 60, \quad (2.7)$$

где $V_{\text{кат}}$ – объем навески катализатора (мл), F – объемный (мольный) расход реакционной смеси (мл/мин), $t_{\text{р-ции}}$ – температура реакции (°С).

2.4.2. Определение каталитической активности мембранных катализаторов в мембранном реакторе – контакторе

Исследование каталитической активности мембранных катализаторов проводилось в мембранном реакторе, работающем в режиме контактора (см. рис. 2.2). В зону реакции помещали мембранный катализатор. Состав исходной реакционной смеси: 50% CH₄, 50% CO₂.

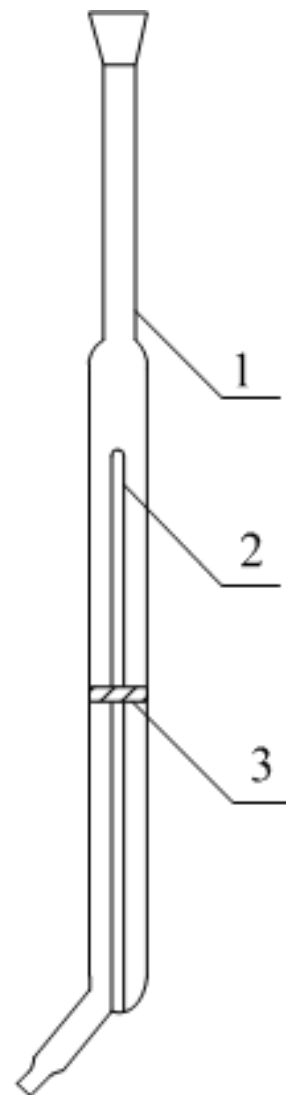


Рис. 2.1. Схема реактора со стационарным слоем катализатора: 1 – кварцевый реактор, 2 – термопарный чехол, 3 – кварцевая сетка для слоя катализатора

Объемная скорость составляла 30, 50, 70, 100, 150, 200 мл/мин. Конверсия проводилась при температуре 850° С.

Время контакта $\tau_{\text{конт}}$ (в секундах) рассчитывалось по формуле:

$$\tau_{\text{конт}} = \frac{V_{\text{кат}} \cdot 273}{F \cdot (t_{\text{р-ции}} + 273)} \cdot 60, \quad (2.8)$$

где $V_{\text{кат}}$ – объем мембранного катализатора (мл), F – объемный (мольный) расход реакционной смеси (мл/мин), $t_{\text{р-ции}}$ – температура реакции (°С).

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

$$V_{\text{кат}} = \frac{\pi \cdot (D^2 - d^2)}{4} \cdot h, \quad (2.9)$$

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:

$$X(\text{CH}_4) = \frac{F(\text{CH}_4)_0 - F(\text{CH}_4)}{F(\text{CH}_4)_0} \cdot 100\%, \quad (2.10)$$

$$X(\text{CO}_2) = \frac{F(\text{CO}_2)_0 - F(\text{CO}_2)}{F(\text{CO}_2)_0} \cdot 100\%, \quad (2.11)$$

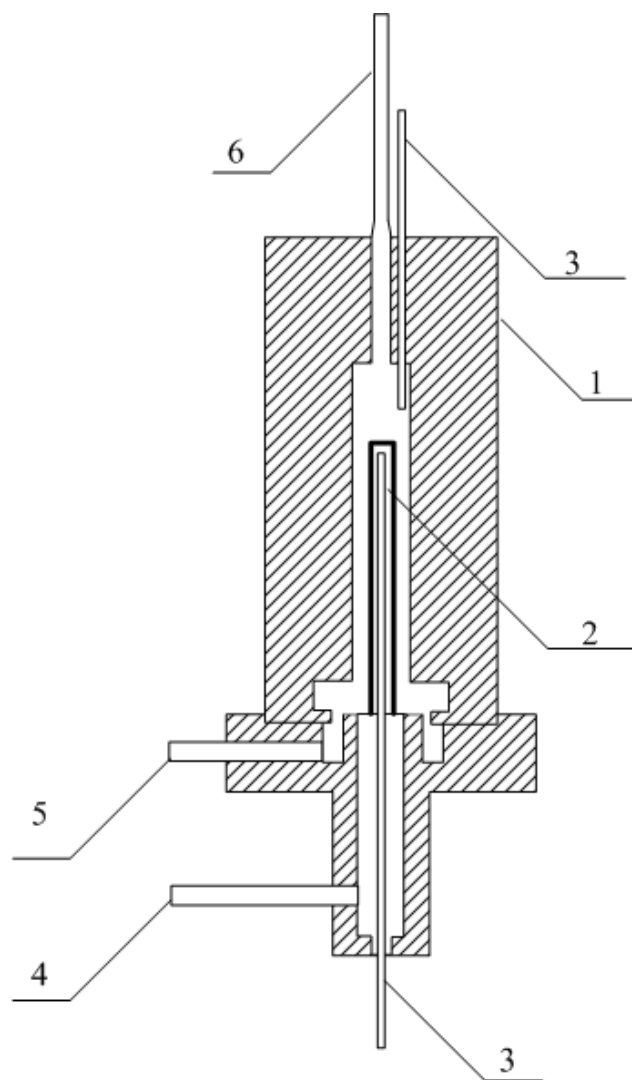


Рис. 2.2. Схема мембранно-каталитического реактора: 1 – стальной реактор, 2 – каталитическая трубчатая мембрана, 3 – термопарный чехол, 4 – канал пермеата, 5 – канал ретентата, 6 – входной канал

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).

Общая схема мембранно–каталитической установки представлена на рисунке 2.3. Расход метана и углекислоты устанавливался с помощью регуляторов расхода РРГ–12 («Элточприбор», Россия). Температурный режим проведения каталитического процесса задавался с использованием регулятора температуры ТЕРМОДАТ-17Е6 (ПП «Системы контроля», Россия). Расход смеси продуктов определялся измерителем расхода ADM G6691A (Agilent Tech., США).

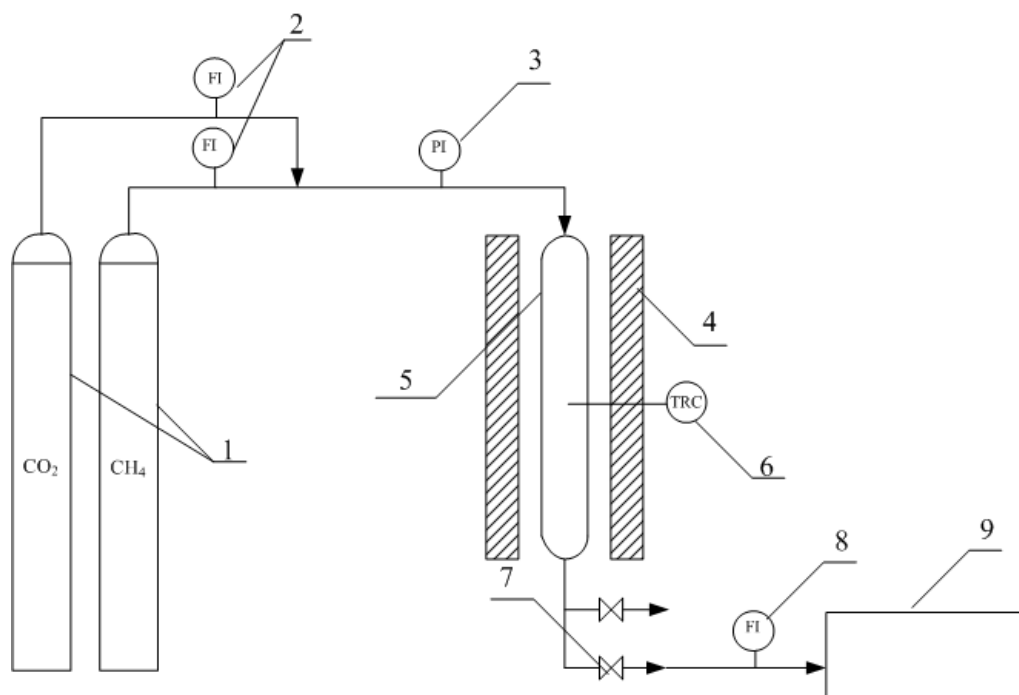


Рис. 2.3. Общая схема мембранно–каталитической установки: 1 – газовые баллоны, 2 – регуляторы расхода газа, 3 – манометр, 4- печь сопротивления, 5 – мембранно – каталитический реактор, 6 – регулятор температуры, 7 – кран, 8 – измеритель расхода газа, 9 – газовый хроматограф.

Для сопоставления каталитической активности образцов порошкообразных и мембранных катализаторов были рассчитаны константы скорости диссоциации метана (k), которая была принята в качестве лимитирующей стадии углекислотной конверсии метана [116]. Более подробно расчёт константы скорости диссоциации метана представлен в разделе 5.4.

Удельная константа скорости, приведенная к единице массы активного компонента, была рассчитана делением константы k на массу активного компонента (Mo_2C):

$$k_m = k/m; \quad (2.12)$$

где m – масса активного компонента (Mo_2C).

Удельная константа скорости, приведенная к единице поверхности, была рассчитана делением константы k на площадь поверхности слоя катализатора:

$$k_s = k/(m \cdot S_{\text{уд}}), \quad (2.13)$$

где $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность каталитического слоя $\text{Mo}_2\text{C}/x\text{-Al}_2\text{O}_3$, где x – γ , δ или α .

Число Кнудсена (Kn) рассчитывалось для метана, находящегося при атмосферном давлении и температуре 850°C , по формуле [61]:

$$Kn = \frac{\lambda}{d} = \frac{k_B T}{4\sqrt{2}\pi r^2 P d}, \quad (2.14)$$

где λ – длина свободного пробега молекулы, k_B – константа Больцмана; T – температура газа; \bar{d} – средний диаметр пор образца; P – давление в реакторе; r – эффективный радиус молекулы метана (при 850°C величина эффективного диаметра молекулы метана составляет 1.5×10^{-10} м [118]).

2.4.3. Хроматографический анализ

Анализ газовых смесей проводился с использованием газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000» (СКБ «ХРОМАТЭК», Россия).

Хроматограф снабжен двумя детекторами по теплопроводности и двумя хроматографическими колонками:

1. Наполнитель – HayeSep R 80/100, газ-носитель – гелий, расход газа 20 мл/мин. Хроматографическая колонка используется для определения газов: CH_4 , CO , CO_2 .

2. Наполнитель – цеолит NaX 60/80, газ-носитель – аргон, расход газа – 15 мл/мин. Хроматографическая колонка используется для определения газов: H_2 , CH_4 , CO_2 , CO .

Анализ проводился при температуре колонок 80°C , детекторов по теплопроводности – 220°C . Скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСИЙ МОЛИБДЕНОВЫХ СИНЕЙ

3.1. Формирование частиц молибденовых синей

Молибденовые сини представляют собой нестехиометрические кислородсодержащие соединения молибдена, в которых его степень окисления меняется от +5 до +6. К молибденовым синям относятся в том числе системы, содержащие крупные молибденосодержащие кластеры различной формы, размер которых превышает 2 нм. Водные системы молибденосодержащих кластеров могут быть отнесены к дисперсным системам, поскольку им присущи два основных признака дисперсных систем – гетерогенность и дисперсность.

Образование дисперсий молибденовых синей является сложным процессом, протекающим во времени. Формирование частиц происходит при восстановлении раствора гептамолибдата аммония глюкозой в присутствии регулятора кислотности – соляной кислоты. В результате синтеза на 1 моль молибдена образуется 0,86 моля хлорида аммония, который остаётся в системе после синтеза.

Выбор глюкозы в качестве восстановителя был обусловлен рядом причин:

- использование органического восстановителя в дальнейшем позволяет получить карбид молибдена (активный компонент нанесенных катализаторов) в одну стадию при прокаливании ксерогеля молибденовых синей в инертной среде;

- предварительные эксперименты показали, что использование глюкозы в качестве восстановителя приводит к формированию агрегативно устойчивых дисперсий при определенном мольном соотношении восстановителя и молибдена;

- высокая растворимость глюкозы позволяет синтезировать дисперсии с более высокой концентрацией дисперсной фазой по сравнению с другими органическими восстановителями.

Для анализа процессов, приводящих к формированию частиц молибденовых синей, был проведен ряд экспериментов. Первый эксперимент заключался в контроле значений рН и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) платинового электрода в образцах, приготовленных смешением растворов гептамолибдата аммония (Мо) и глюкозы (R) при различном мольном соотношении R : Мо. Здесь необходимо отметить, что эти образцы были приготовлены без добавок кислоты. Полученные данные приведены на рис. 3.1.

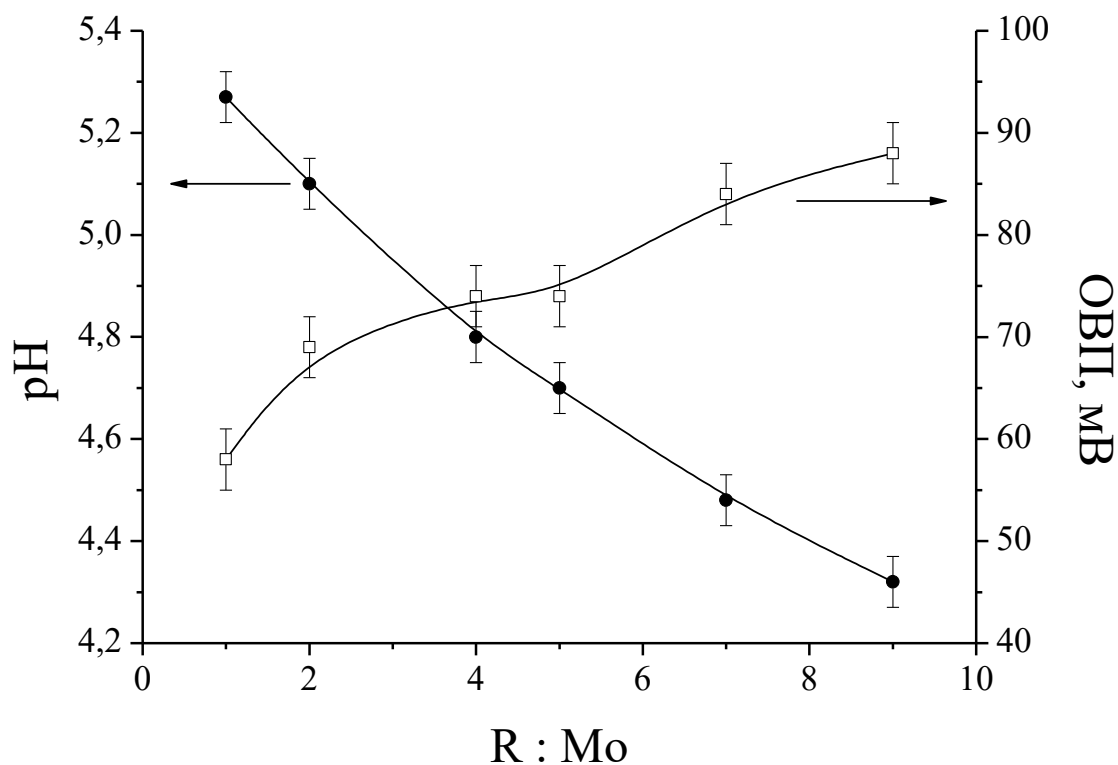


Рис. 3.1. Зависимость значения рН и окислительно-восстановительного потенциала от мольного соотношения R : Мо в приготовленных образцах.

Как видно из приведенных данных, с увеличением мольного соотношения восстановитель/молибден происходит закономерный рост окислительно-восстановительного потенциала. Значения рН снижаются от

5,4 до 4,2, что может быть связано с частичной диссоциацией функциональных групп глюкозы.

Следует отметить, что после смешения растворов молибдата и глюкозы не происходит мгновенного образования окрашенной системы. Только через сутки для соотношений R : Мо больше 5 происходит образование темно-зеленой окраски. При этом значения ОВП и рН для всех соотношений снижаются до 30 мВ и 3,4 соответственно. В дальнейшем изменения значений рН и ОВП не происходит, в отличие от интенсивности окраски системы.

Изменение интенсивности окраски находит свое отражение в электронных спектрах поглощения. На рис. 3.2. представлены электронные спектры поглощения смеси молибдата с глюкозой через 1 сутки и 14 суток после смешения. Как видно, с увеличением времени хранения увеличиваются значения оптической плотности, и появляется ярко выраженный максимум поглощения. Положение максимума поглощения при 810 нм свидетельствует о частичном восстановлении Mo^{+6} до Mo^{+5} . С другой стороны, положение максимума именно при 810 нм говорит о том, что образование молибденоксидных кластеров – дисперсной фазы молибденовых синей, не произошло, поскольку максимум поглощения для них находится при 750 нм [35].

Следует отметить, что положение максимума поглощения указывает не только на образование молибденоксидных кластеров, но и позволяет идентифицировать их форму. По литературным данным [34], для торообразных кластеров характерно положение максимума поглощения при 750 нм, а для сферических кластеров – при 450 нм.

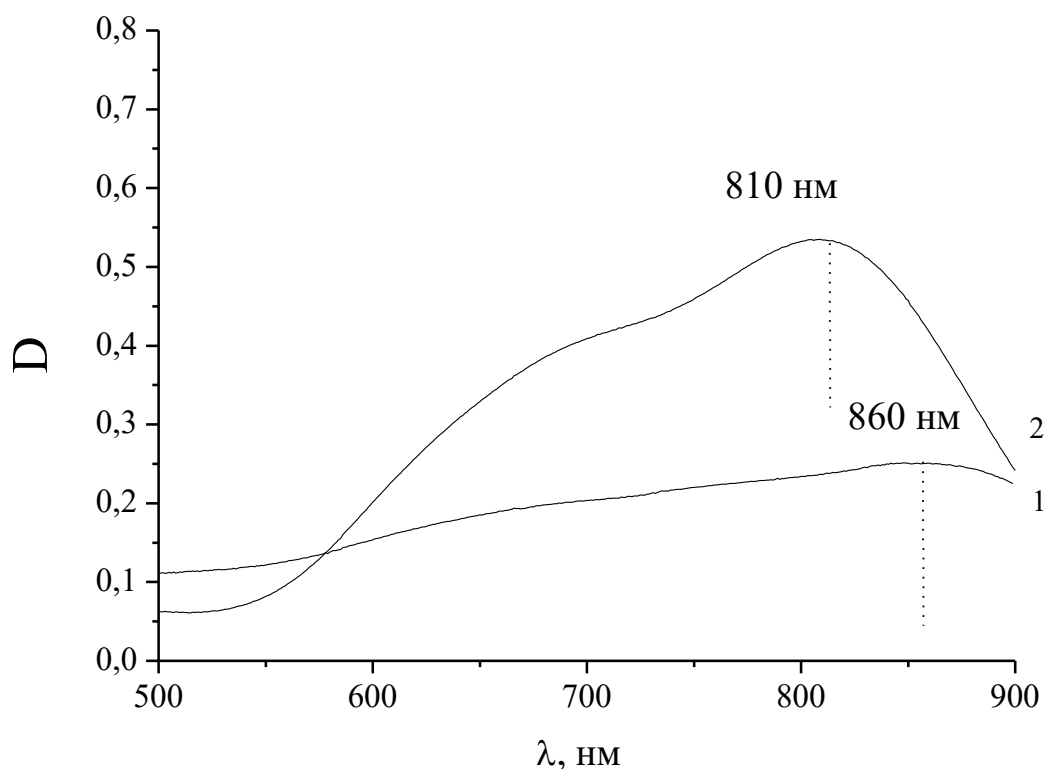


Рис. 3.2. Электронные спектры поглощения раствора смеси молибдата с глюкозой через 1 сутки (1) и 14 суток (2) после приготовления (соотношение R : Mo=7:1).

Данные фотон-корреляционной спектроскопии также подтверждают вывод о том, что в смеси раствора молибдата и глюкозы без добавок кислоты частицы молибденовых синей не образуются.

Увеличение интенсивности окраски смеси раствора молибдата и глюкозы может быть обусловлено формированием во времени окрашенных комплексов молибденокисдных структур с глюкозой и продуктами её окисления.

Таким образом, для образования частиц дисперсной фазы необходимо помимо восстановителя введение кислоты как участника окислительно-восстановительной реакции. В данной работе в качестве регулятора кислотности выступала соляная кислота. Была приготовлена серия образцов с постоянным соотношением R : Mo = 7, постоянной концентрацией молибдата (0,07 M), но различным мольным соотношением H : Mo. Значения

pH и окислительно-восстановительного потенциала для данной серии образцов представлены на рис. 3.3.

Из этих данных следует, что увеличение концентрации кислоты приводит к закономерному снижению величины pH и резкому увеличению значений ОВП сразу после смешения всех реагентов. При соотношении Н : Мо = 0,5, соответствующее значению pH = 2,2, значение ОВП достигает 370 мВ. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты практически не влияет на величину ОВП.

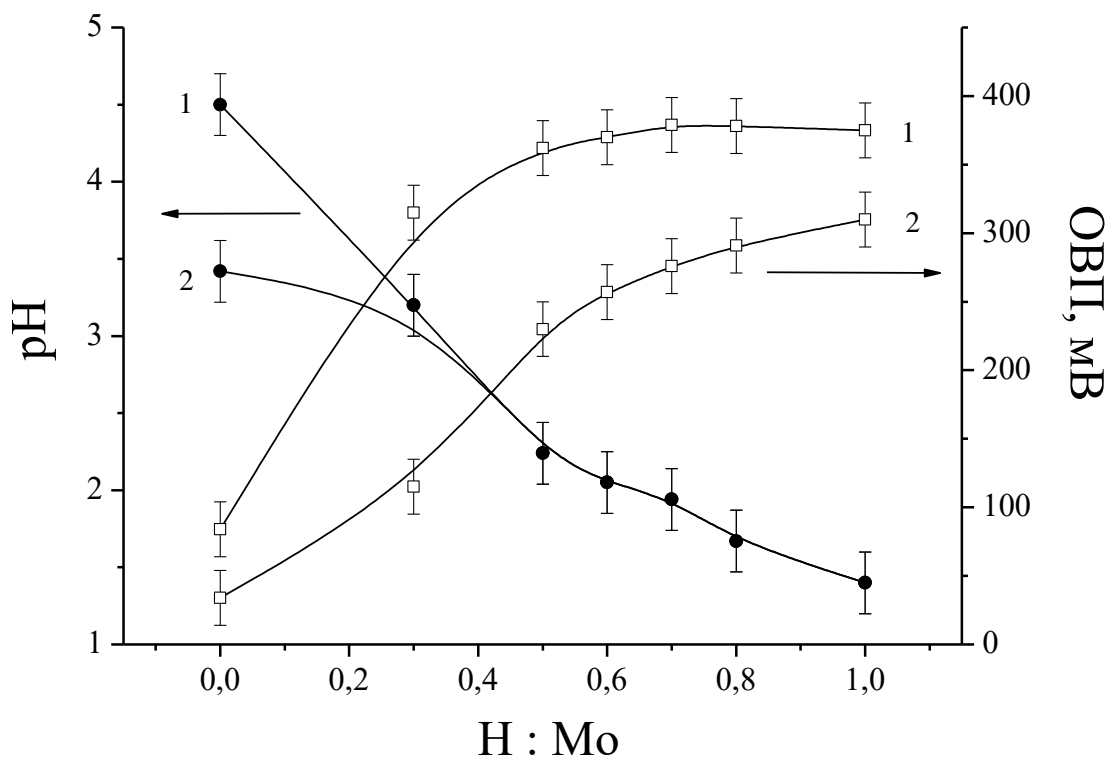


Рис. 3.3. Значения pH и окислительно-восстановительного потенциала образцов второй серии, измеренные сразу после смешения реагентов (1) и через 1 сутки (2).

Спустя сутки значения окислительно-восстановительного потенциала значительно снижаются и в дальнейшем практически не изменяются, как это видно из рис. 3.4. Исходя из этого можно предположить, что окислительно-восстановительный процесс в системе завершается в течение первых суток.

Следует отметить, что в образцах с соотношением $N : Mo$ выше 0,4 сразу после смешения происходит образование темно-синей окраски, интенсивность которой во времени нарастает.

Для более подробного рассмотрения процессов формирования дисперсий молибденовой сини использовался спектрофотометрический анализ. На рисунке 3.5 представлены электронные спектры поглощения систем с различным соотношением $N : Mo$, снятые в различное время после смешения исходных реагентов.

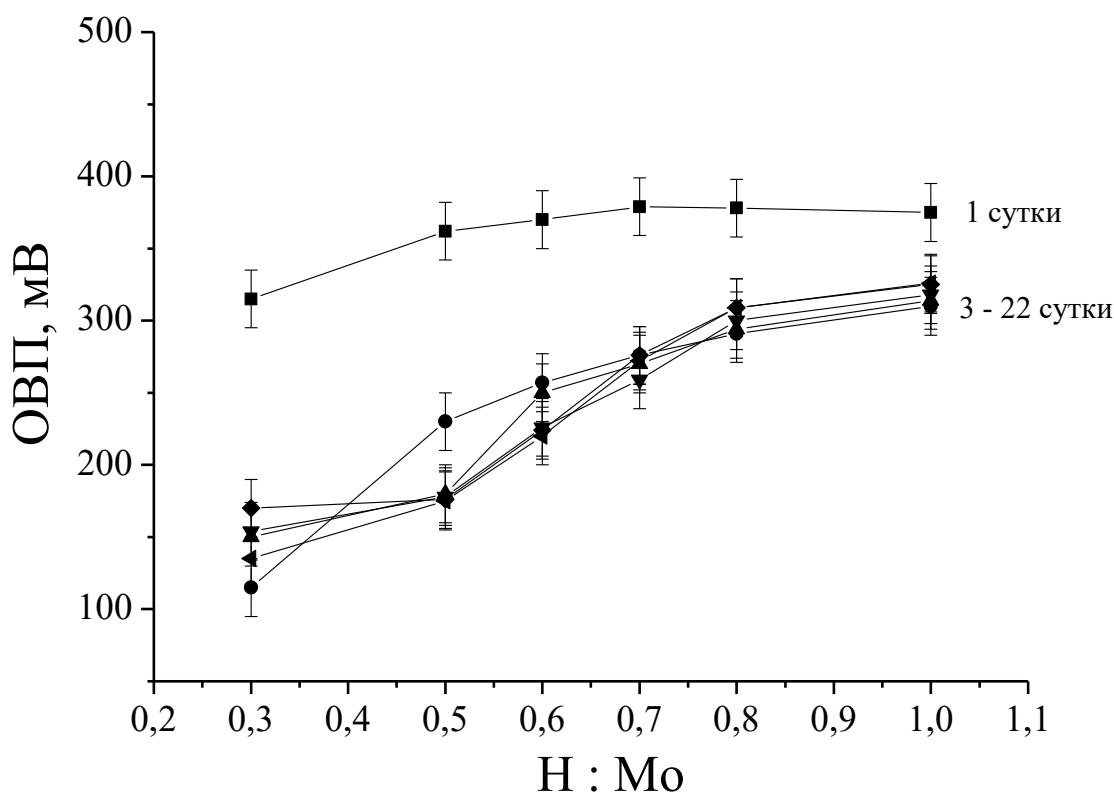
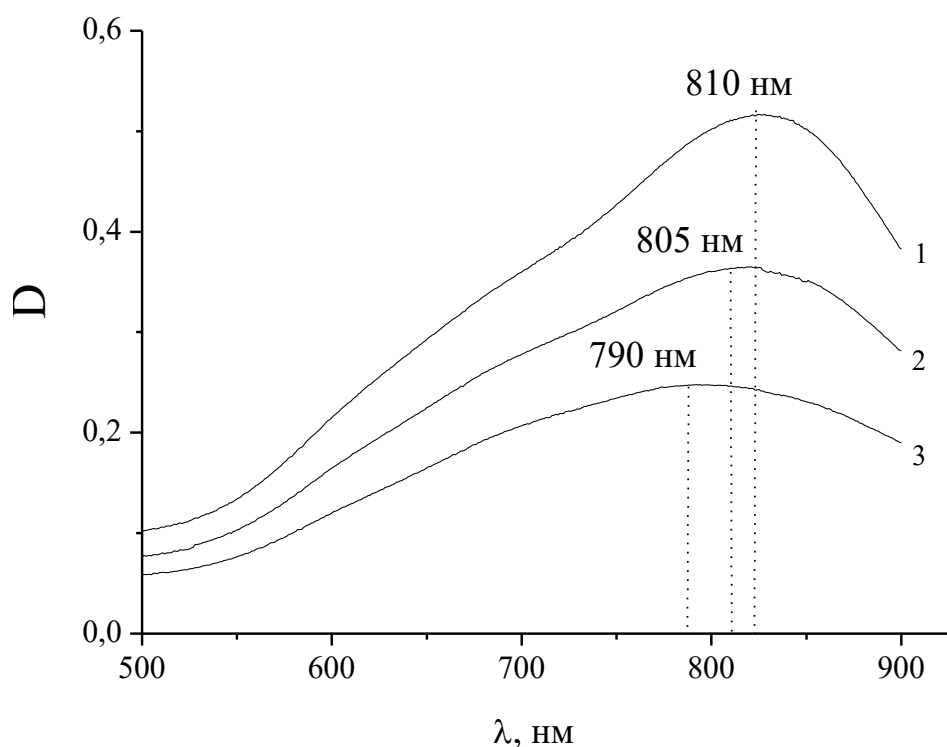


Рис. 3.4. Значения окислительно-восстановительного потенциала, измеренные через различное время после смешения компонентов.

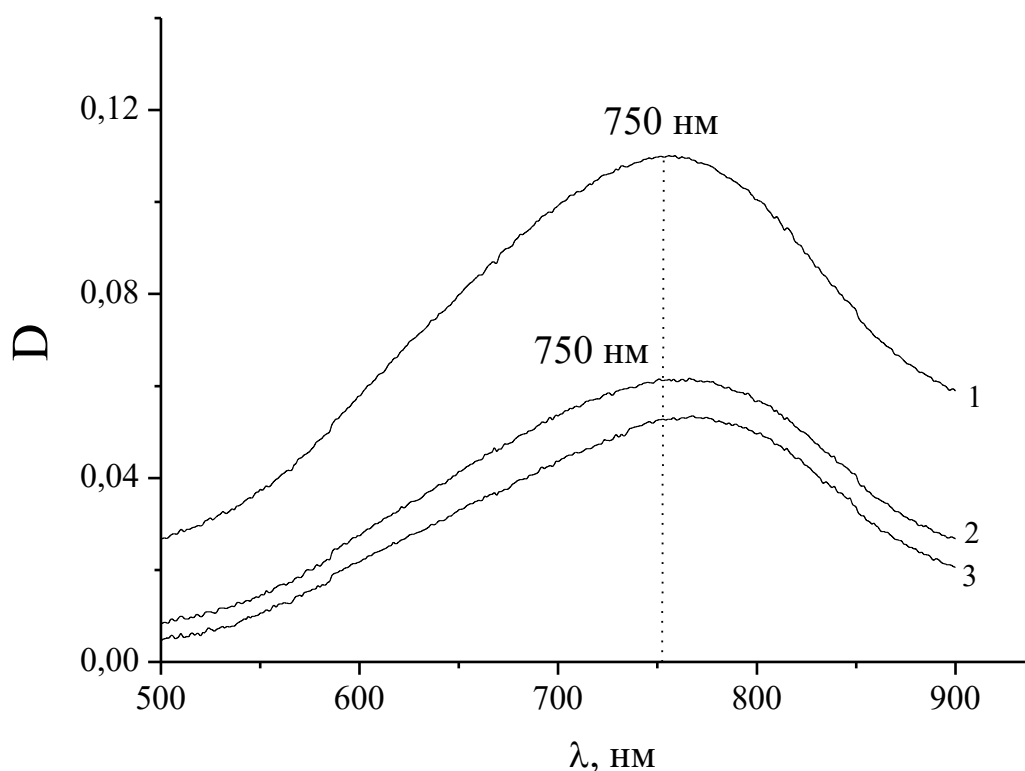
Как видно из данных этого рисунка, на спектрах, измеренных сразу после смешения реагентов, наблюдается смещение максимума поглощения от 810 нм к 790 нм при увеличении соотношения $N : Mo$. По прошествии 5 суток характер спектров меняется. во-первых, происходит значительный рост интенсивности поглощения, что вызывает необходимость разбавления

образцов в 125 раз перед измерениями оптической плотности. Во-вторых, положение максимумов поглощения для всех образцов совпадает и соответствует 750 нм. Дальнейший контроль образцов показал, что с течением времени происходит только рост оптической плотности без изменения положения максимума поглощения. Спектры для образца Н: Мо = 0,3 не приводятся, поскольку для данного образца максимумы оптической плотности в диапазоне 500 – 900 нм не наблюдались в течение всего времени наблюдения.

На рис. 3.6 представлена зависимость оптической плотности образцов с различным соотношением Н : Мо, измеренная при $\lambda = 750$ нм, то есть в максимуме поглощения, от времени, прошедшего после смешения реагентов.



а



б

Рис. 3.5. Электронные спектры поглощения образцов с разным значением $H : Mo$, измеренные сразу после смешения реагентов (без разбавления) (а), и через 5 суток (разбавление в 125 раз) (б): 1 – $H : Mo = 0,5$; 2 – $H : Mo = 0,6$; 3 – $H : Mo = 0,7$.

Из данных, приведенных на этом рисунке следует, что максимальное значение оптической плотности наблюдается у образца с соотношением $H : Mo = 0,5$, которое соответствует значению $pH = 2,2$. При этом стабилизация значений оптической плотности происходит спустя 21 сутки, что может свидетельствовать о завершении процессов формирования частиц молибденовых синей. Стоит отметить, что спектрофотометрия может использоваться не только для качественного анализа молибденоксидных кластеров, но и для количественного [35]. Значения оптической плотности при длине волны, соответствующей максимуму поглощения, находятся в линейной зависимости от концентрации кластеров. Отсюда следует, что при соотношении $H : Mo = 0,5$ в системе наблюдается максимальная концентрация частиц.

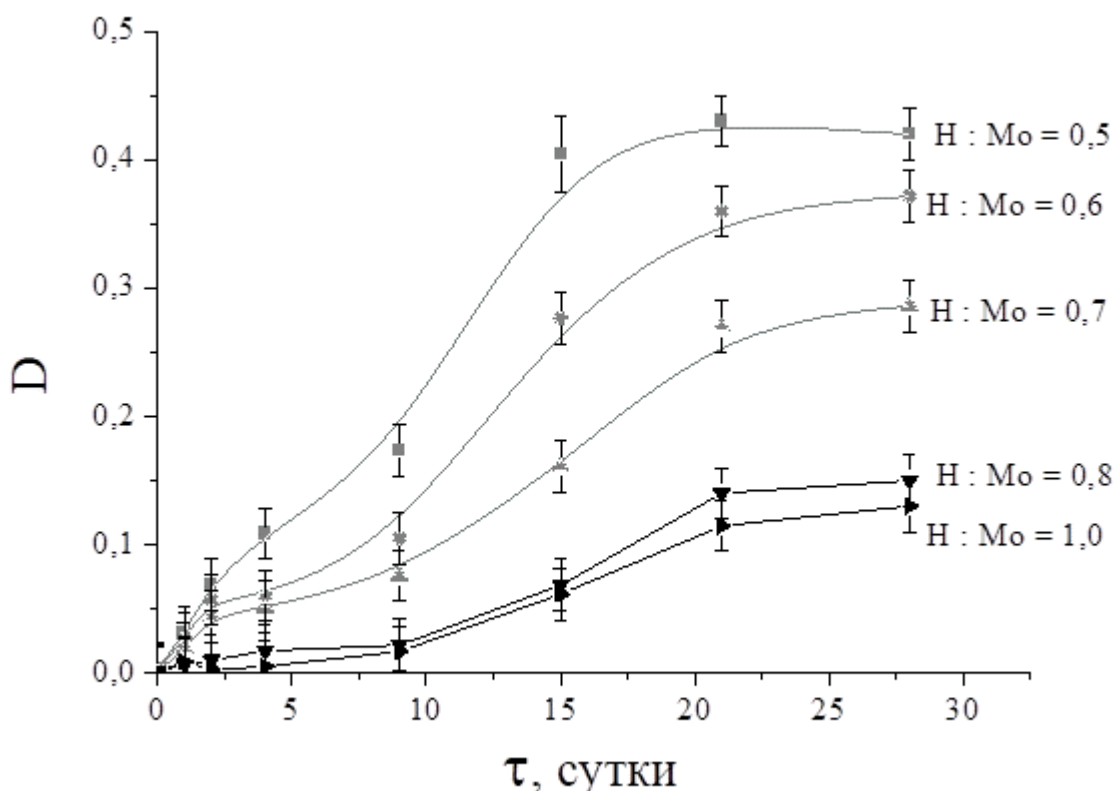


Рис. 3.6. Зависимость оптической плотности образцов от времени их хранения (измерено в максимуме поглощения при 750 нм).

В рассматриваемых образцах методом ФКС были также определены гидродинамические радиусы образующихся частиц/кластеров. Полученные результаты приведены на рис. 3.7 в виде зависимости гидродинамического радиуса от мольного соотношения H : Mo и времени хранения образцов.

Образование частиц происходит только на 2 суток после синтеза и при соотношениях H : Mo = 0,5 и 0,6, соответствующих значению pH 2,2 и 2,1. Формирование частиц во всех остальных образцах происходит через 5 суток, за исключением образца с соотношением H : Mo = 0,3 в котором частицы не образовались в течение всего периода наблюдения.

Через 10 суток после приготовления образцов значения гидродинамического радиуса становятся постоянными и равными 2 нм. Данное значение гидродинамического радиуса хорошо согласуется с размером торообразного молибденокисдного кластера {Mo₁₃₈}, диаметр

которого по данным химического конструирования составляет порядка 3,5 нм [1].

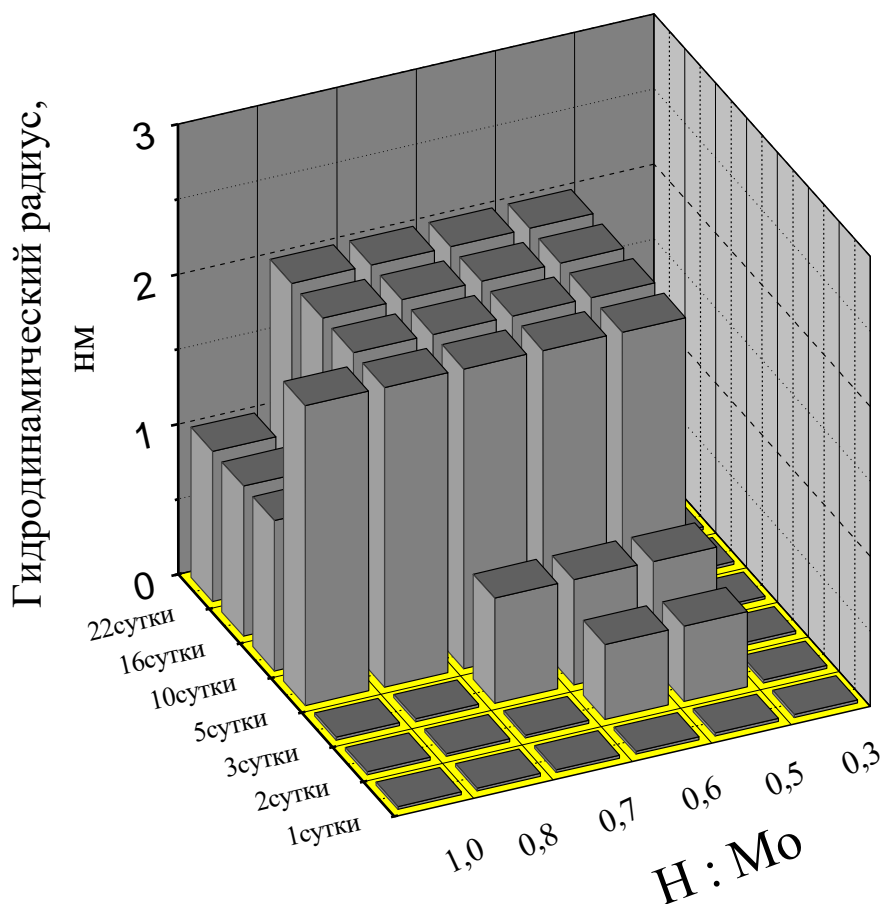


Рис. 3.7. Зависимость гидродинамического радиуса молибденоксидных кластеров от величины соотношения N : Mo и времени хранения образцов.

В системе с соотношением N : Mo = 1,0 происходит уменьшение значения гидродинамического радиуса спустя 10 суток, а также появлением второго наиболее вероятного размера частиц порядка 20 нм (не указанного на рис. 3.7.), что вероятно обусловлено агрегацией частиц с последующим образованием осадка.

Исходя из изложенного оптимальное соотношение N : Mo для синтеза дисперсий было принято равным 0,5, поскольку при этом значении N : Mo частицы образуются наиболее быстро, а их концентрация максимальна [118].

В дальнейшем синтез дисперсий для получения нанесенных катализаторов золь-гель методом проводился при соотношении N : Mo = 0,5. Однако представляло интерес установить, каким образом влияет изменение

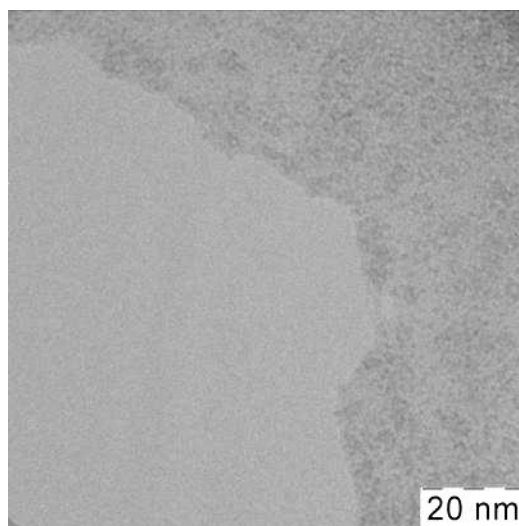
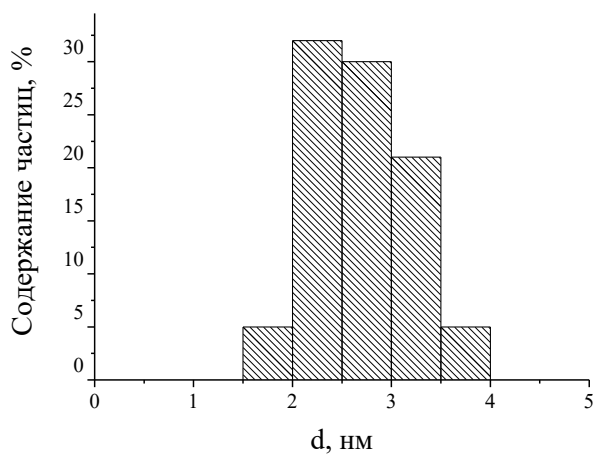
значения рН дисперсионной среды на уже сформированные частицы молибденовых синей. Для этого в системы с концентрацией дисперсной фазы 0,25%, синтезированные при соотношении $N : Mo = 0,5$, вводились дополнительно соляная кислота или гидроксид аммония для достижения определенного значения рН.

В этих образцах методом ФКС были измерены значения гидродинамического радиуса частиц в зависимости от величины рН дисперсионной среды. Из полученных данных следует, что величина гидродинамического радиуса кластеров составляла порядка 2 нм, соответственно, гидродинамический диаметр равен 4 нм. Размер частиц практически не зависит от значений рН дисперсионной среды, которые изменялись в интервале от 0,5 до 2,9.

Для определения размера частиц в зависимости от величины рН дисперсионной среды кроме фотон-корреляционной спектроскопии применялась просвечивающая электронная микроскопия. На рисунке 3.8. представлены ПЭМ-изображения молибденоксидных кластеров и гистограммы распределения их по размерам.

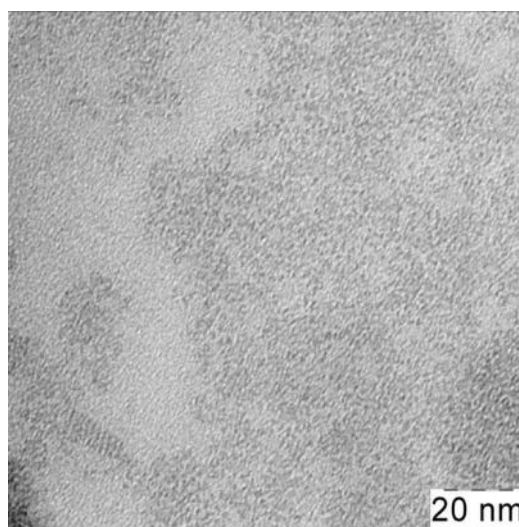
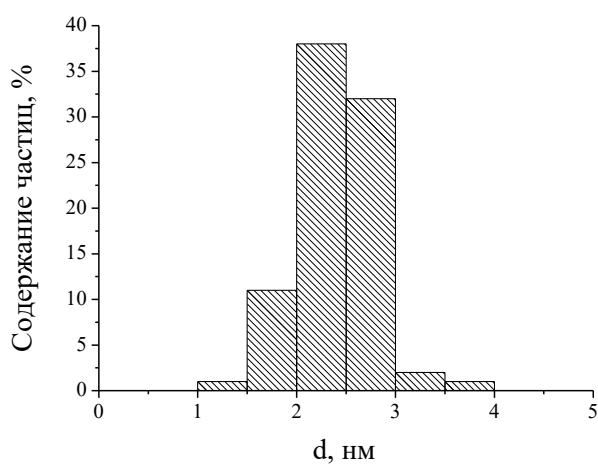
Преобладающий размер частиц в системе с величиной рН = 1,4 лежит в диапазоне 2 – 3 нм (см. рис. 3.8,а). Частицы представляют собой торы практически одного размера, что хорошо согласуется с предположением о том, что частицы синтезированных молибденовых синей представляют собой кластеры $\{Mo_{138}\}$ тороидальной формы (рис. 3.8,б).

Переход в более кислую область к значению рН = 0,8 не приводит к значительным изменениям в форме и размере частиц. Преобладающий размер торообразных частиц также лежит в диапазоне 2 – 3 нм (рисунок 3.8,в-г). При значении рН = 0,5 размеры частиц лежат в более широких пределах от 1 до 5 нм, преобладающий диаметр составляет 1,5 – 2 нм.



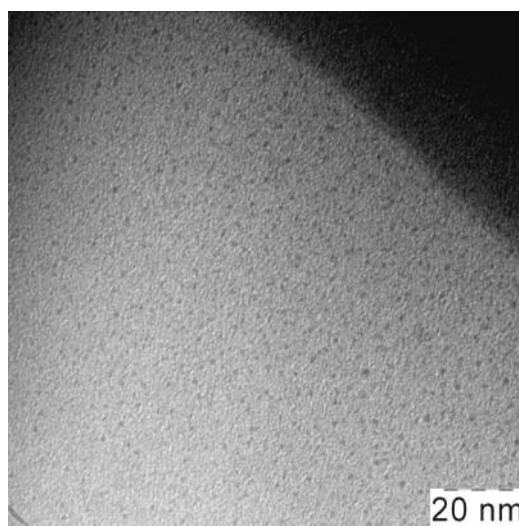
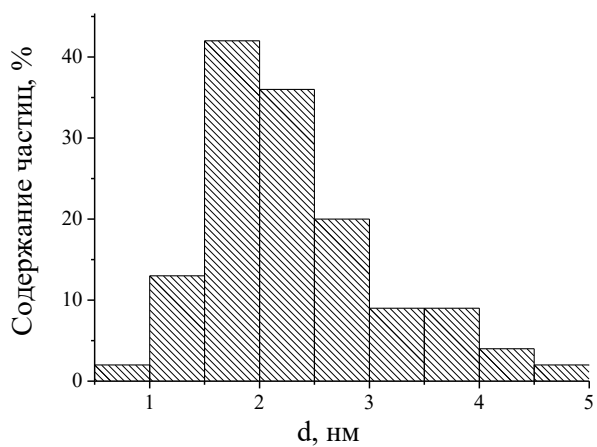
а

б



в

г



д

е

Рис. 3.8. Гистограммы распределения частиц молибденовых синей по размерам и ПЭМ-изображения частиц при величине рН дисперсионной среды:

а, б) рН = 1,4; в, г) рН = 0,8; д, е) рН = 0,5.

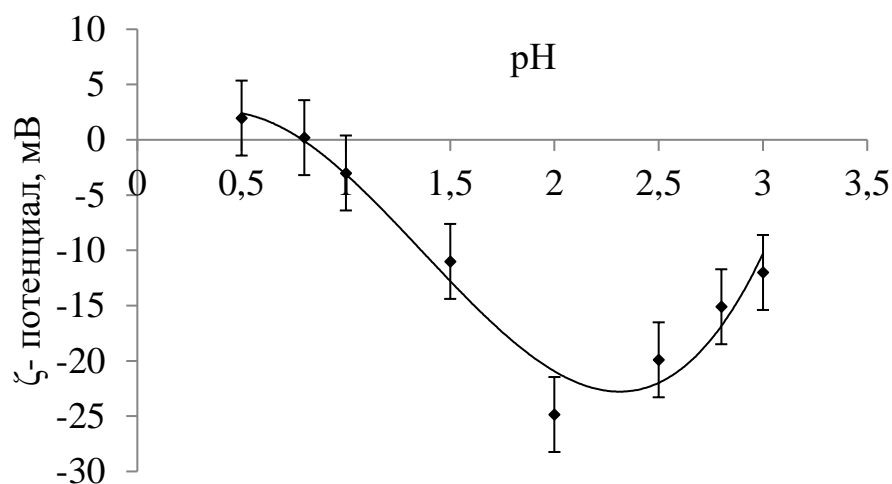
В целом изменение значения рН дисперсионной среды в исследованном интервале слабо влияет на форму и размер уже сформированных частиц. Однако при значении рН = 0,5 наблюдается переход практически монодисперсной системы к более полидисперсной, что может быть связано с потерей агрегативной устойчивости дисперсии молибденовых синей в данной области значений рН.

3.2. Электроповерхностные свойства

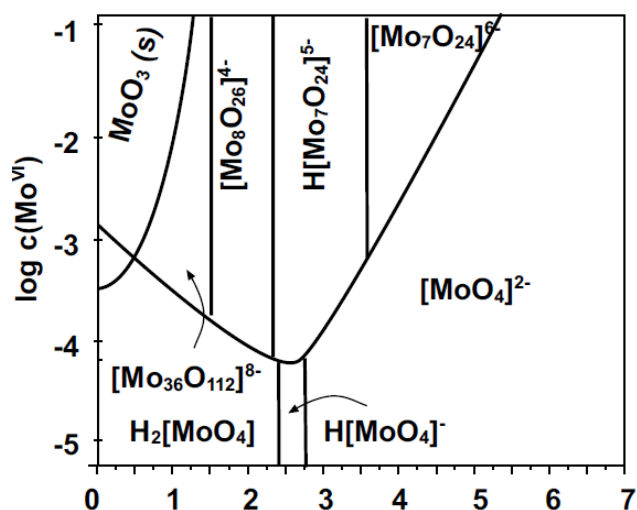
Как уже отмечалось, дисперсии молибденовых синей были синтезированы путем восстановления гептамолибдата аммония глюкозой в кислой среде. В результате процессов, протекающих при синтезе молибденосидных кластеров, в дисперсионной среде образуются хлорид аммония, глюконовая кислота, а также присутствует соляная кислота.

Несмотря на то, что в дисперсионной системе присутствует значительное количество электролита, дисперсии молибденовых синей длительное время сохраняют агрегативную и седиментационную устойчивость [10].

Одним из возможных факторов, обеспечивающих агрегативную устойчивость рассматриваемой дисперсионной системы, может являться электростатический. Представляло интерес определить знак и величину электрокинетического потенциала частиц сини при различных значениях рН. На рисунке 3.9 представлены зависимость величины электрокинетического потенциала частиц молибденовых синей от значения рН дисперсионной среды и, для сопоставления, распределение гидролизованых форм молибдена как функция рН раствора. Измерения дзета-потенциала проведены при концентрации молибденовой сини, равной 0,001% (в пересчете на MoO_3).



а



б

Рис. 3.9. Зависимость электрокинетического потенциала частиц молибденовой сини (а) и относительной концентрации гидролизованных форм молибдена (б) от величины рН среды [119]

В области значений рН 0,8 – 3,0 частицы молибденовых синей заряжены отрицательно, абсолютные значения ζ-потенциала лежат в диапазоне от 0 до – 25 мВ (рисунок 3.9,а). Максимальное (по абсолютной величине) значение дзета-потенциала достигается при рН = 2,0 и составляет – 25 мВ. При величине рН ~ 0,8 наблюдается изоэлектрическая точка. Переход в более кислую область при величине рН менее 0,8 приводит к перезарядке частиц молибденовой сини. Значения ζ-потенциала в области рН < 0,8 лежат в диапазоне от 0 до 3 мВ.

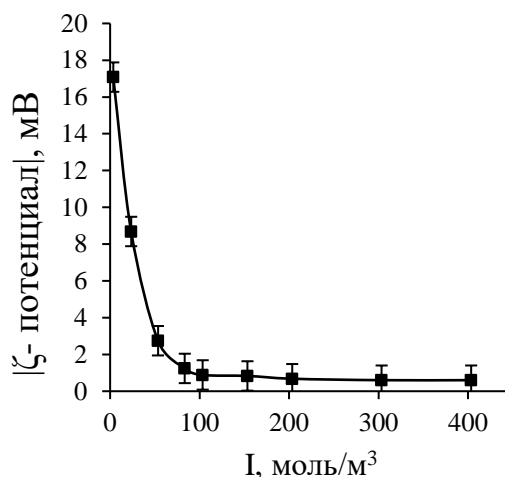
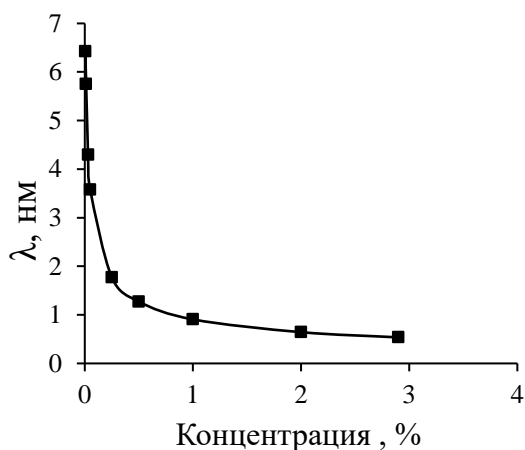
Полученная зависимость знака и величины электрокинетического потенциала от значения рН хорошо согласуется с литературными данными о распределении гидролизированных форм молибдена, приведенными на рисунке 3.9,б. Из этих данных видно, что в области рН 0,8–3,0 в растворе преобладают нейтральные и анионные формы молибдена.

В области значений рН 0,5 – 0,8 в растворах молибдатов происходит образование катионных форм молибдена. Таким образом, при значении рН 0,8 достигается изоэлектрическая точка для частиц молибденовых синей. Переход к значению рН = 0,5 приводит к формированию положительного заряда на частицах дисперсной фазы за счет преобладания в системе положительно заряженных потенциалопределяющих ионов.

Рассмотренная зависимость электрокинетического потенциала от величины рН среды была получена при исследовании дисперсной системы с крайне малым содержанием дисперсной фазы, что было обусловлено методикой проведения эксперимента. Разбавление системы приводило к снижению ионной силы за счет снижения концентрации хлорида аммония. Введение дополнительного электролита во всех экспериментах с разбавленными системами не производилось, поскольку предполагалось, что это приведет к смещению равновесия растворенные формы \leftrightarrow кластер. Кроме того, из литературных данных [32] известно, что хлорид аммония вероятно участвует в процессе образования молибденосидных кластеров, а также в формировании надкластерных структур.

При рассмотрении электроповерхностных свойств частиц молибденовых синей необходимо учитывать концентрацию электролита в дисперсионной среде. В результате типичного синтеза молибденовой сини образуется система с концентрацией дисперсной фазы ~2,8%. Этой концентрации соответствует значение ионной силы порядка 300 моль/м³ (без учета ионных растворимых форм молибдена в дисперсионной среде). Данному значению ионной силы соответствует значение толщины диффузного слоя ДЭС менее 1

нм (рис. 3.10,а). Данные по знаку и величине электрокинетического потенциала были получены для системы, значение ионной силы для которой составляет менее 30 моль/м³. Расчетное значение толщины диффузного слоя в таком случае составляет порядка 6 нм.



а

б

Рис. 3.10. Зависимость толщины диффузного слоя от концентрации молибденовой сини (а) и зависимость величины электрокинетического потенциала от значения ионной силы (б).

Таким образом, ионная сила дисперсионной среды исходной системы (после синтеза), которая в дальнейшем используется для получения нанесенных катализаторов, примерно в 10 раз больше ионной силы системы, для которой проводились измерения дзета-потенциала.

Для того чтобы оценить величину электрокинетического потенциала в исходной системе, в разбавленную систему дополнительно вводился электролит – хлорид аммония. Зависимость величины ζ -потенциала от ионной силы, создаваемой дополнительно введенным электролитом, при постоянном значении рН = 2,8 приведена на рисунке 3.10,б.

Как видно, абсолютное значение ζ -потенциала резко снижается с ростом ионной силы. При значении ионной силы 300 моль/м³, которое соответствует исходной дисперсной системе, величина электрокинетического потенциала близка к нулю. Таким образом, для частиц молибденовых синей в

области концентраций более 0,5% характерны крайне низкие абсолютные значения электрокинетического потенциала.

Приведенная на рисунке 3.10,а зависимость является расчетной. Введение дополнительного электролита в разбавленную систему приводит к сжатию диффузионной части ДЭС и резкому снижению абсолютной величины электрокинетического потенциала, однако, как было отмечено выше, увеличение концентрации электролита может приводить к процессам, влияющим и на состав частиц.

Для подтверждения того, что абсолютные значения электрокинетического потенциала частиц молибденовой сини зависят от концентрации самой дисперсной системы (так как синтез сини сопровождается образованием электролитов) измерения ζ -потенциала частиц были проведены при двух концентрациях молибденовой сини (см. рис. 3.11). Как видно из этого рисунка, при концентрации 0,005 % наблюдается зависимость, близкая по форме к приведенной на рис. 3.9,а. Увеличение концентрации в 2 раза приводит к тому, что абсолютные значения электрокинетического потенциала резко снижаются и измеряются с большой относительной ошибкой. Исходя из приведенных данных, можно полагать, что в концентрированных системах диффузный слой действительно развит слабо. А это, в свою очередь, указывает на то, что электростатический фактор не является основным фактором, обеспечивающим агрегативную устойчивость молибденовых синей.

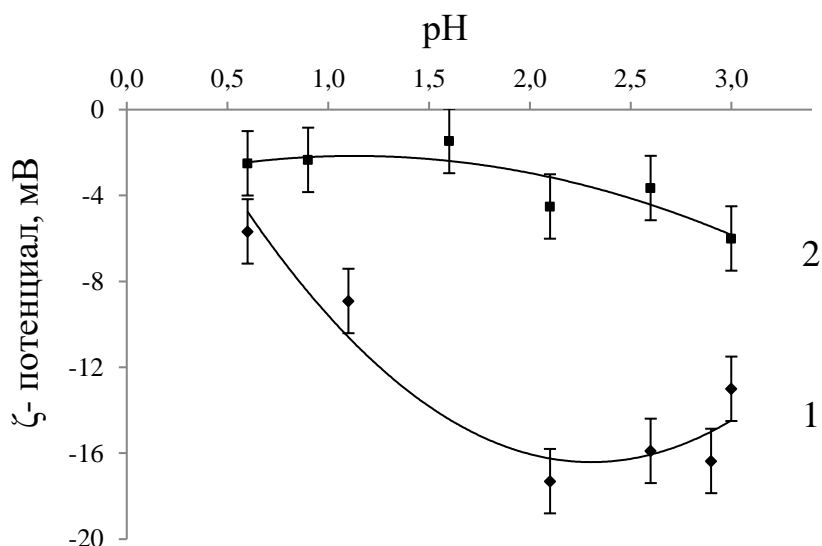


Рис. 3.11. Зависимость электрокинетического потенциала от величины рН при концентрациях дисперсий молибденовых синей: 1 – 0,005 %, 2 – 0,01 %.

3.4. Устойчивость дисперсий молибденовых синей

Известно, что дисперсии молибденовых синей обладают устойчивостью к добавкам электролитов [1 – 5]. Поскольку данных по агрегативной устойчивости дисперсий, полученных с использованием глюкозы, в литературе не было обнаружено, логичным было определить критическую концентрацию электролита, при которой происходит образование агрегатов в такой системе.

Для этого в пробы дисперсий молибденовых синей с постоянной концентрацией вводился электролит. Сразу после смешения проводились измерения оптической плотности во времени при длине волны, соответствующей минимуму поглощения дисперсии молибденовых синей (390 нм). Начиная с определенных концентраций хлорида калия, на концентрационных зависимостях оптической плотности наблюдался резкий рост оптической плотности с последующим выходом на постоянное значение. За критическую концентрацию, близкую к порогу быстрой коагуляции, принимали минимальную концентрацию электролита, обеспечивающую выход на плато рассматриваемой зависимости.

На рисунке 3.12 представлена типичная зависимость оптической плотности дисперсий, измеренная при длине волны, соответствующей минимуму поглощения, от концентрации электролита – хлорида калия. Измерения проведены через 10 с после добавления электролита при концентрации молибденовой сини равной 0,035 %. Как видно, в исследуемых условиях резкий рост оптической плотности, вызванный коагуляцией частиц, наблюдается при концентрации KCl, превышающей 0,3 моль/л. С учетом электролита, образующегося при синтезе сини, суммарная концентрация одно-одновалентных электролитов в дисперсионной среде может быть принята равной примерно 0,377 моль/л.

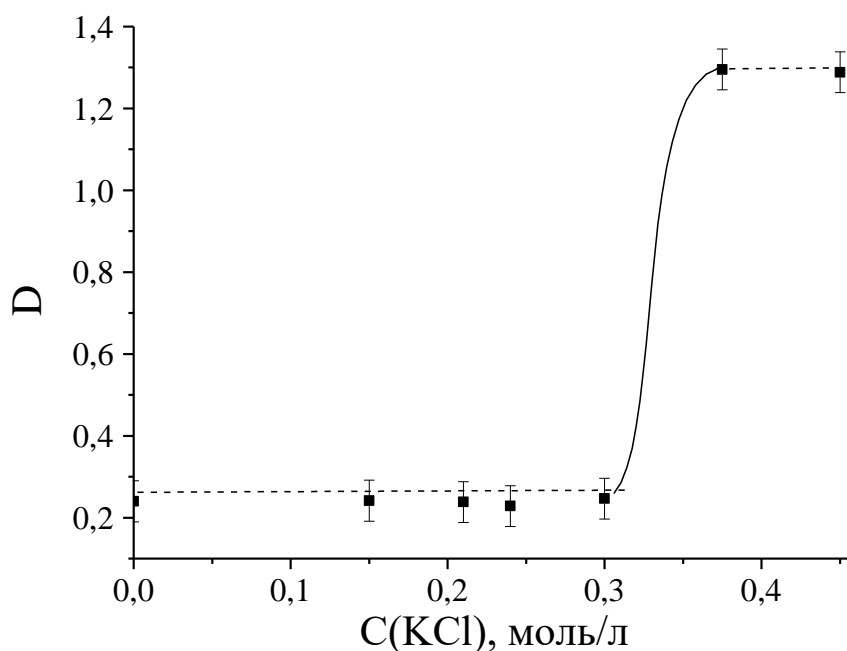


Рис. 3.12. Зависимость оптической плотности при $\lambda = 390$ нм от концентрации электролита (KCl) при величине рН = 2,0.

Следует отметить, что величина дзета-потенциала частиц в исходной системе еще до введения электролита составляет порядка – 25 мВ, а после доведения вводимого электролита до концентрации 0,3 моль/л его абсолютное значение должно снизиться вообще до величины порядка 0,5 мВ. Эти результаты лишней раз подтверждают высказанное ранее предположение о том, что в рассматриваемых системах агрегативную

устойчивость обеспечивает не электростатический, а скорее сольватный фактор. Вероятно, глюкоза и продукты её окисления также оказывают влияние на агрегативную устойчивость дисперсий молибденовых синей.

С точки зрения факторов, обеспечивающих агрегативную устойчивость молибденовых синей, представляло интерес определить, способны ли частицы молибденовых синей к редиспергированию/пептизации после коагуляции. Для этого осадок, полученный в результате коагуляции, был промыт от электролита и повторно помещен в исходную дисперсионную среду. Способность к самопроизвольному диспергированию оценивалась на основании электронных спектров поглощения, представленных на рисунке 3.13.

Как видно, спектр поглощения для повторно диспергированной системы очень близок к спектру исходной системы. Электролитная коагуляция частиц не привела к разрушению структуры торообразных кластеров, о чём говорит сохранение положения максимума поглощения при 750 нм.

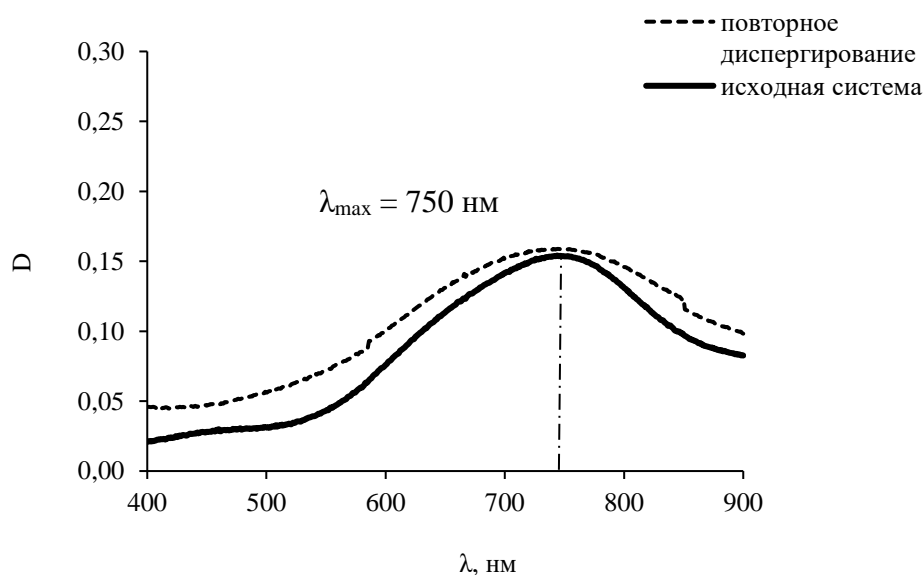


Рис. 3.13. Электронные спектры поглощения исходной дисперсии и после ее редиспергирования: концентрация 0,2% , рН = 2,0.

3.5. Реологические свойства

При разработке золь-гель технологии нанесенных материалов изучение реологических свойств используемой системы является необходимой стадией процесса создания материалов с заданными свойствами.

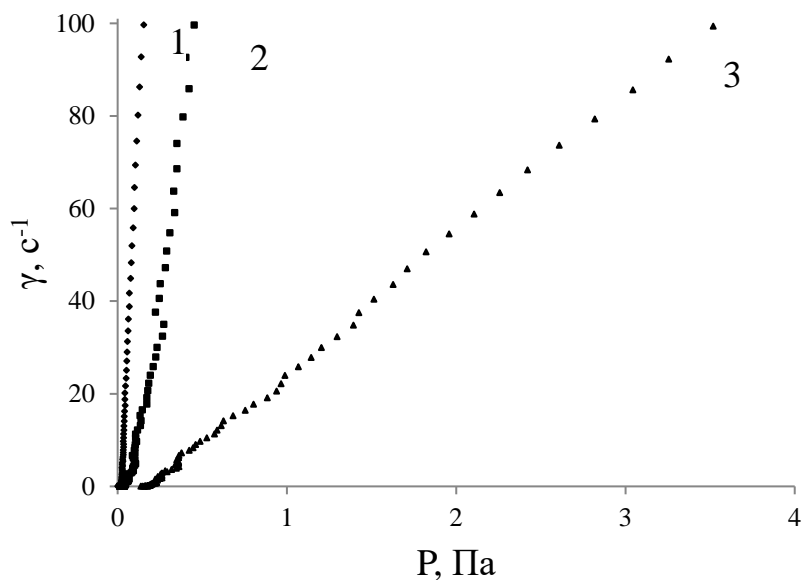
Первым этапом в изучении реологических свойств было измерение кривых течения с использованием ротационного вискозиметра в измерительной системе цилиндр – цилиндр в режиме CR (измерение напряжения сдвига при заданной скорости деформации).

На рис. 3.14 представлены кривые течения для дисперсий молибденовых синей с различной концентрацией дисперсной фазы, а на рис. 3.15 – соответствующие им кривые эффективной вязкости. Диапазон концентраций дисперсной фазы составлял от 0,75 до 7,5 %.

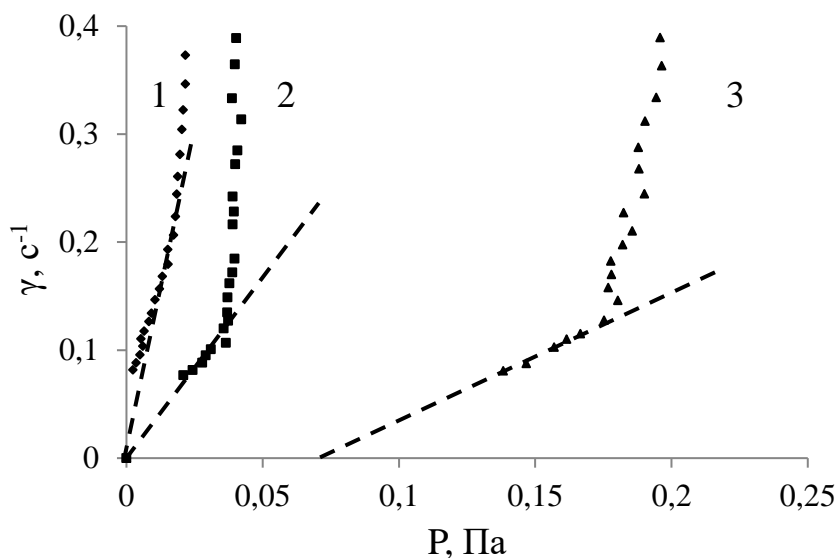
Из данных, приведенных на этих рисунках следует, что исследуемые системы ведут себя подобно структурированным дисперсным системам с коагуляционной структурой. Есть начальный участок ползучести, указывающий на тиксотропию систем, затем идет участок прогрессирующего разрушения структуры и завершаются кривые течения участками, соответствующими полному разрушению структуры и постоянному значению вязкости. При этом разрушение структуры сопровождается падением вязкости на несколько порядков.

Размер элементов дисперсной фазы в исследуемых системах настолько мал, что говорить о наличии второго минимума на потенциальной кривой парного взаимодействия частиц, обусловленного балансом сил электростатического и молекулярного взаимодействий, говорить вряд ли возможно. Здесь только можно высказать гипотезу о том, что при высокой ионной силе дисперсионной среды, если и возможно возникновение вторичного минимума, то только из баланса структурной и молекулярной составляющих расклинивающего давления. Альтернативой этому может быть образование водородных связей между гидратированными

молибденооксидными кластерами, что, в частности, наблюдается при образовании суперкластеров [1, 34].



а



б

Рис. 3.14. Кривые течения дисперсий молибденовых синей при концентрациях дисперсной фазы: 1 – 0,75 %; 2 – 4,4 %; 3 – 7,5 % (а – общий вид, б – начальный участок для образцов 1,2,3).

Обращает на себя внимание тот факт, что полное разрушение структуры даже при достаточно высокой концентрации дисперсной фазы происходит при очень малых напряжениях сдвига, что не может не вызывать вопрос о

природе контактов между частицами дисперсной фазы в этих структурированных системах.

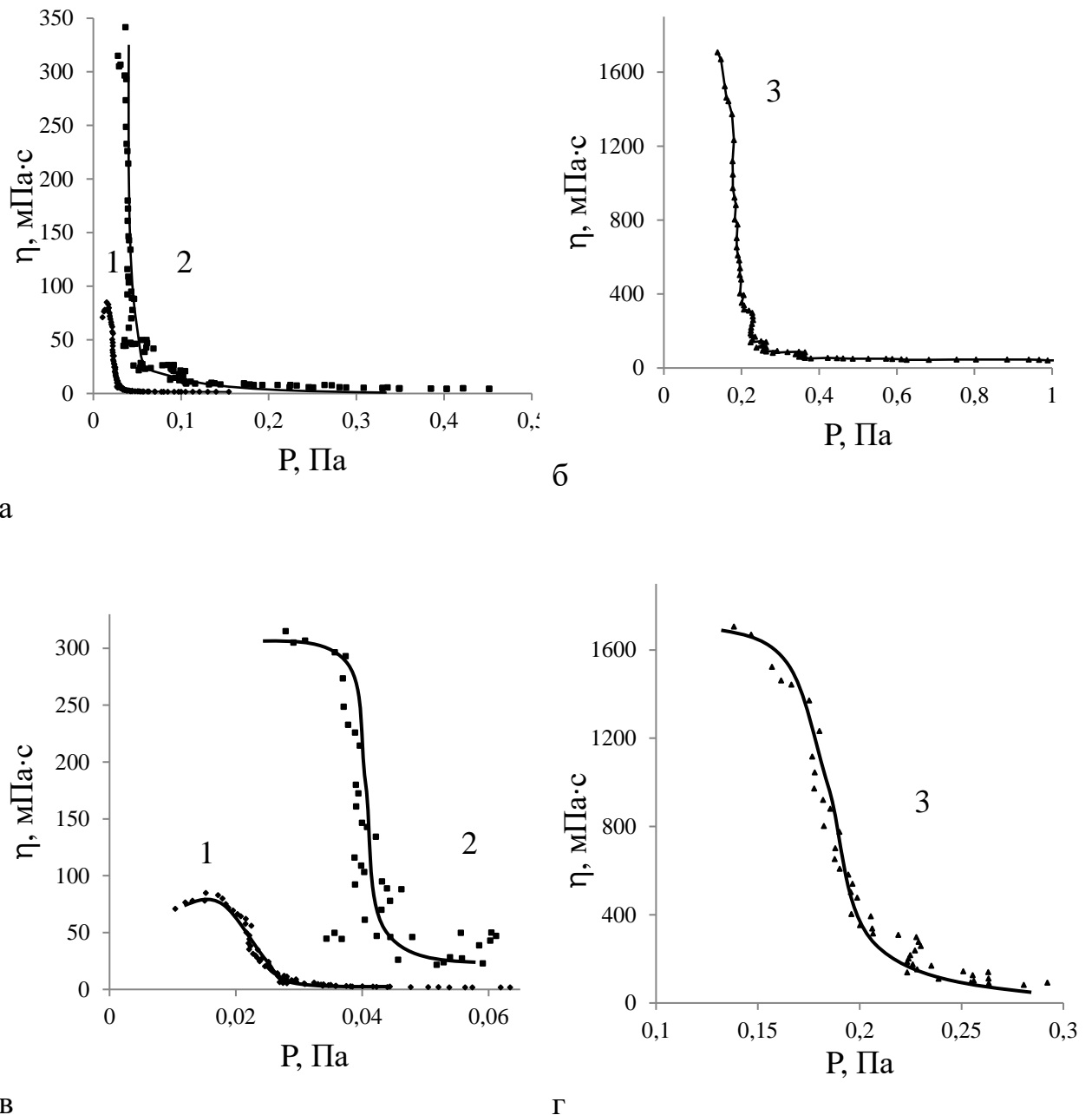


Рис. 3.15. Кривые эффективной вязкости дисперсий молибденовых синей при различных концентрациях дисперсной фазы: 1 – 0,75 % (а,в); 2 – 4,4 % (а,в); 3 – 7,5 % (б,г) (а,б – общий вид, в,г – начальный участок для образцов 1,2,3).

Помимо вышеприведенных данных были проведены также измерения кривых течения с использованием капиллярного вискозиметра, но в таких условиях, то есть при таких перепадах давления на концах капилляра Δp , которые обеспечивали полное разрушение структуры, то есть обеспечивали

переход к ньютоновской системе. Пример такой кривой течения, измеренной при концентрации дисперсной фазы 2,0 %, приведен на рис. 3.16.

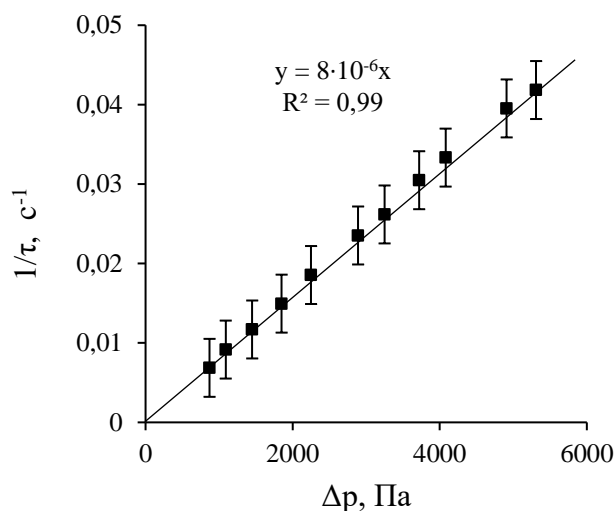


Рис. 3.16. Кривая течения молибденовой сини с концентрацией 2,0% при рН = 2,0, измеренная на капиллярном вискозиметре, в координатах уравнения Пуазейля.

Аналогичные измерения были проведены для интервала концентраций от 0,05 % до 2 %.

На основании этих данных с использованием уравнения Пуазейля была рассчитана удельная вязкость:

$$\eta_{уд} = (\eta - \eta_0)/\eta_0, \quad (3.1)$$

где η – вязкость дисперсной системы; η_0 – вязкость растворителя, а также приведенная вязкость $\eta_{уд}/c$, где c – концентрация дисперсной фазы.

Полученные результаты приведены на рис. 3.17 для двух значений рН дисперсионной среды в форме зависимости приведенной вязкости от концентрации дисперсной фазы.

Полученные кривые по форме напоминают зависимость толщины диффузного слоя от концентрации дисперсной фазы (см. рис. 3.10,а). Такая зависимость приведенной вязкости от концентрации молибденовой сини становится понятной, если вспомнить о том, что по мере роста ее концентрации пропорционально повышается концентрация электролита в дисперсионной среде. Иными словами, при разбавлении исследуемой

системы нарастает влияние электровязкостного эффекта. И это влияние сильнее выражено при $pH = 2,0$, так как в этой области выше абсолютное значение электрокинетического потенциала (см. рис. 3.9,а и 3.11).

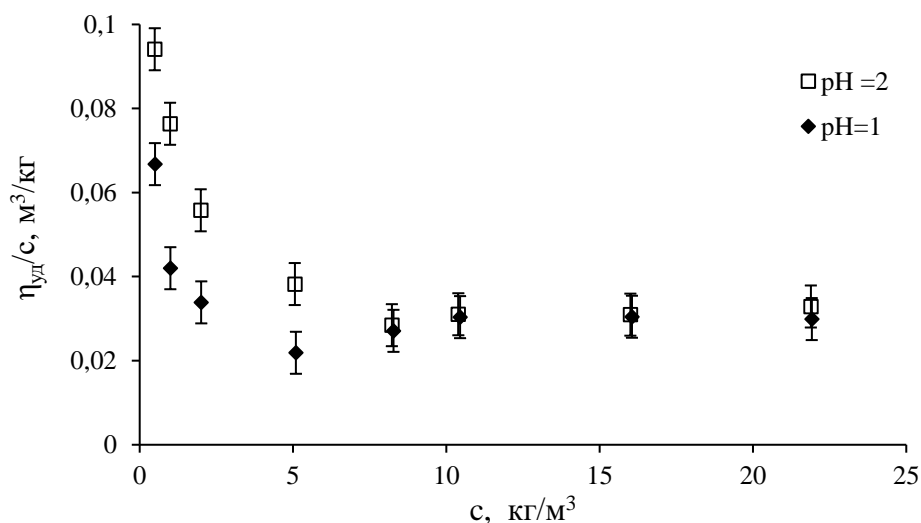


Рис. 3.17. Зависимости приведенной вязкости от концентрации молибденовых синей при различных значениях pH.

В данной части работы приведены результаты синтеза и исследования дисперсий молибденовых синей, полученных при восстановлении раствора молибдата глюкозой. Показано, что концентрация частиц стабилизируется к 21 дню, при этом максимальное количество частиц молибденовых синей образуется при мольном соотношении кислоты и молибдена равное 0,5, что соответствует величине $pH = 2,2$.

Для дисперсий молибденовых синей были определены некоторые коллоидно-химические свойства (электроповерхностные свойства, реологические свойства, агрегативная устойчивость), что, в дальнейшем позволяет рассматривать процесс получения нанесенных катализаторов с точки зрения взаимодействия дисперсия – носитель.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НОСИТЕЛЯ

Нанесенные катализаторы относятся к одному из распространенных классов гетерогенных катализаторов. Выбор носителя является важным при разработке способа синтеза нанесенного катализатора. Носитель для мембранного нанесенного катализатора в данной работе выбирался с учетом следующих условий:

- углекислотная конверсия метана является высокотемпературной реакцией, поэтому носитель для катализатора должен обладать высокой термостабильностью;
- конструкция мембранно-каталитического реактора предполагает высокую механическую прочность носителя;
- материал носителя должен обладать химической инертностью;
- пористая структура носителя должна включать крупные транспортные поры [120].

Данным условиям отвечает выпускаемая в РФ керамическая микрофильтрационная мембрана на основе α - Al_2O_3 с открытой пористостью порядка 40% (ТУ 5754-001-02066492-2001). Для этого носителя на основе данных по низкотемпературной адсорбции азота была определена удельная поверхность, которая составила $0,4 \text{ м}^2/\text{г}$.

На рисунке 4.1 приведена дифференциальная кривая численного распределения пор по размерам, полученная путем анализа СЭМ-изображений поверхности микрофильтрационного слоя мембраны. В качестве диаметра поры было принято максимальное расстояние между краями частиц микрофильтрационного слоя. В соответствии с полученными данными, наивероятнейший диаметр пор составляет $0,6 \text{ мкм}$, распределение является довольно широким, большая часть пор обладает размером, лежащим в диапазоне от $0,2$ до $1,0 \text{ мкм}$.

Таким образом, керамическая мембрана на основе α - Al_2O_3 является макропористым материалом с преобладающим размером пор около $0,6 \text{ мкм}$.

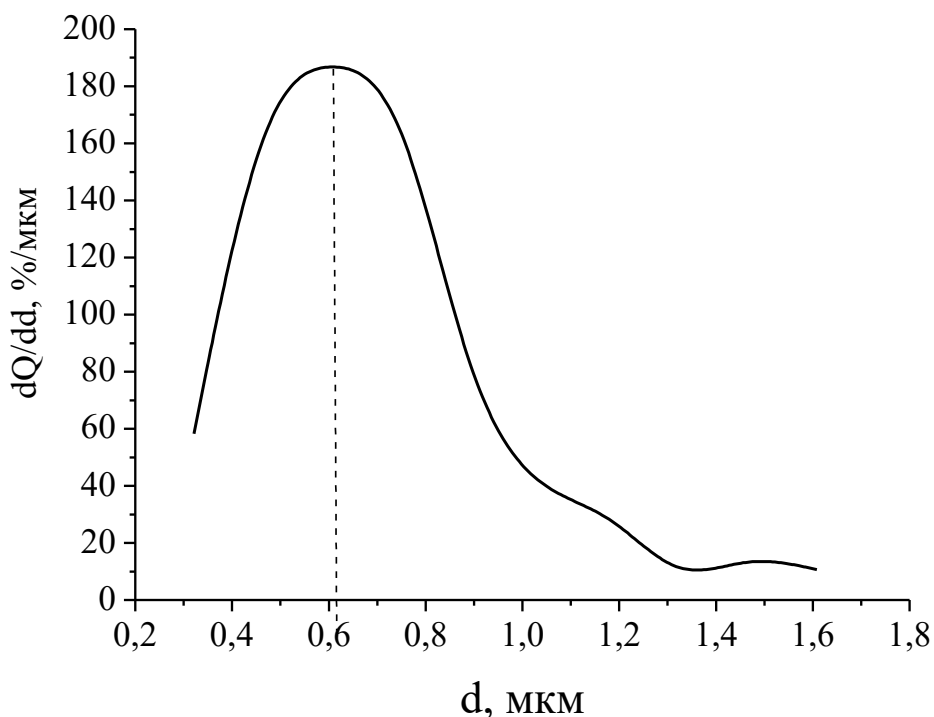


Рис. 4.1. Кривая численного распределения пор по размерам для исходной микрофильтрационной мембраны.

Следует ожидать, что формирование на поверхности макропористого носителя, имеющего малую удельную поверхность, каталитически активного слоя будет приводить к образованию пористой структуры, создаваемой в основном наносимым компонентом.

Для создания более развитой поверхности было использовано формирование на поверхности микрофильтрационной мембраны дополнительного мезопористого слоя на основе оксида алюминия, обладающего высоким значением удельной поверхности. В качестве исходного материала для дополнительного слоя был использован оксигидроксид алюминия $\gamma\text{-AlOOH}$ (бемит).

На рисунке 4.2 представлена схема носителя, включающего исходную подложку – микрофильтрационную мембрану и дополнительный слой. Данный носитель можно отнести к композиционным материалам, поскольку обладает двумя разными пористыми структурами: мезопористой и макропористой.

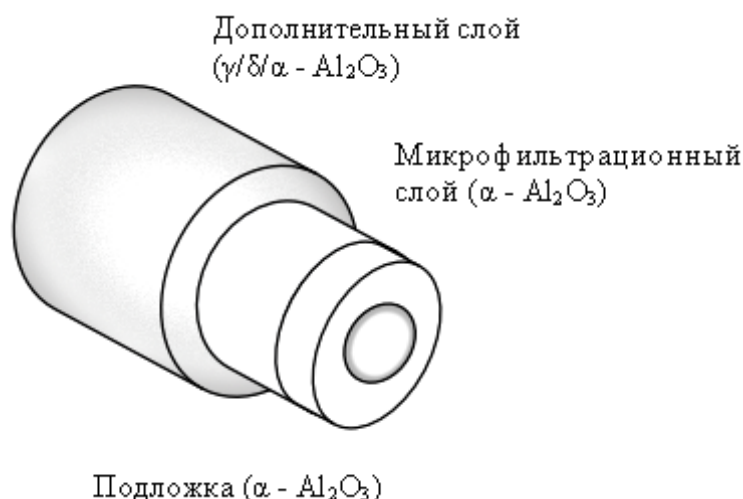


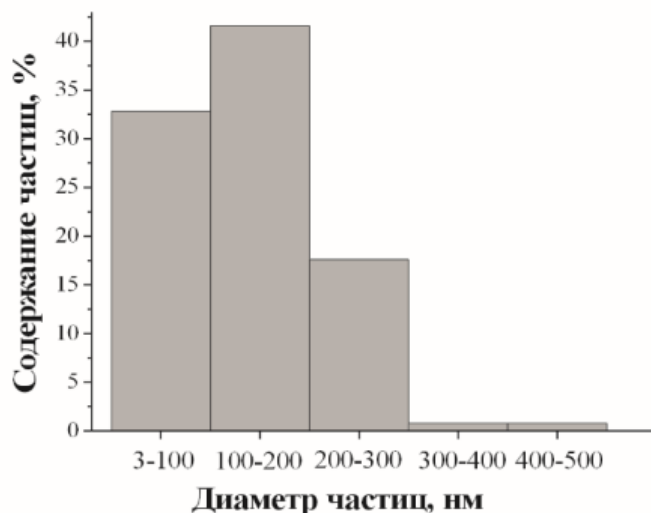
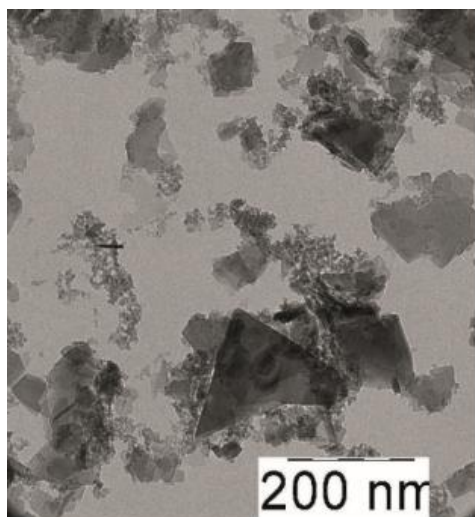
Рис. 4.2. Схема композиционного носителя мембранного катализатора.

4.1. Выбор условий получения дополнительного слоя

При создании слоя γ -оксида алюминия на поверхности керамической мембраны необходимо учесть два важных фактора: выбор прекурсора γ -оксида алюминия и метод формирования слоя.

В качестве прекурсора γ - Al_2O_3 была использована дисперсия бемита, полученного гидротермальным синтезом [113]. В основе этого метода лежит высокотемпературная обработка порошков металлического алюминия в воде, сопровождаемая образованием высокодисперсного бемита (см. рис. 4.3).

Из данных, приведенных на рис. 4.3, следует, что размер частиц лежит в диапазоне от 3 до 300 нм. Частицы обладают пластинчатой формой, наивероятнейший диаметр частиц составляет около 150 нм. Таким образом, бемит, полученный гидротермальным синтезом, является довольно полидисперсным материалом.



а

б

Рис. 4.3 ПЭМ-изображение частиц бемита (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б).

Температуры фазового перехода бемита в γ -оксид алюминия, а также γ -оксида алюминия в α -оксид алюминия являются параметрами, зависящими от предыстории прекурсора [121]. В связи с этим было проведено определение температурных интервалов образования и существования различных фаз оксида алюминия, получаемого из используемого бемита.

На рисунке 4.4 приведены рентгеновские дифрактограммы порошков, полученных прокаливанием бемита в диапазоне температур от 500 до 1100°C в течение 1 часа.

Как видно из этих данных, в диапазоне температур 500 – 700°C формируется исключительно γ -оксид алюминия. При увеличении температуры до 800°C происходит образование фазы δ -оксида алюминия. γ -оксид алюминия полностью переходит в другие высокотемпературные фазы δ и θ только при температурах выше 900°C. Полностью переход в α -форму происходит при температуре выше 1100°C.

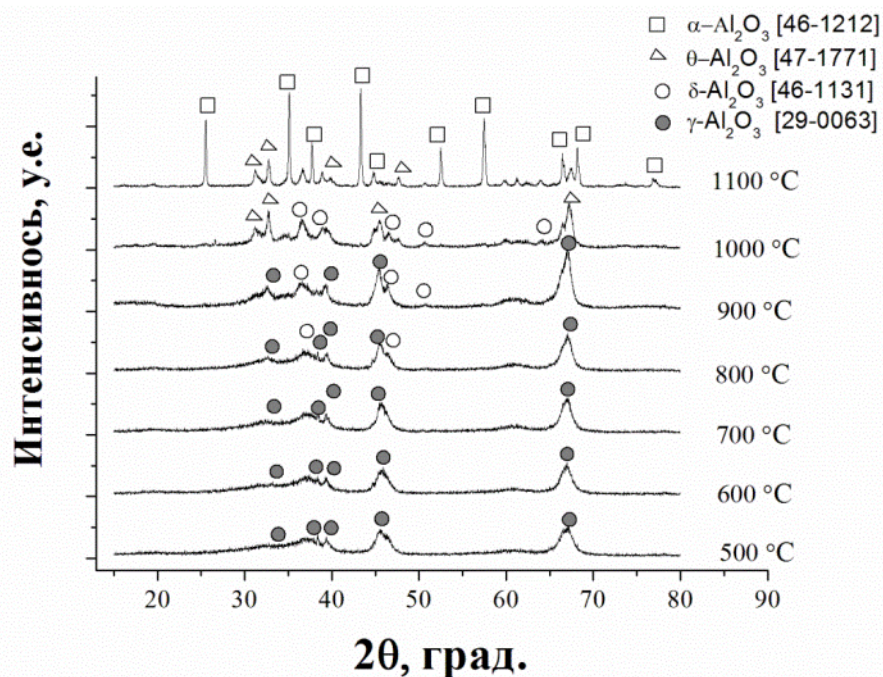


Рис. 4.4. Рентгеновские диффрактограммы порошков, полученных прокаливанием бемита при различных температурах.

В таблице 4.1. приведены характеристики пористой структуры порошков, полученных прокаливанием бемита при различных температурах.

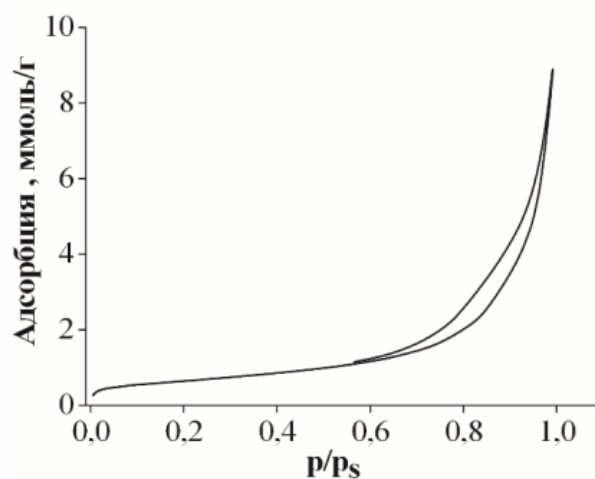
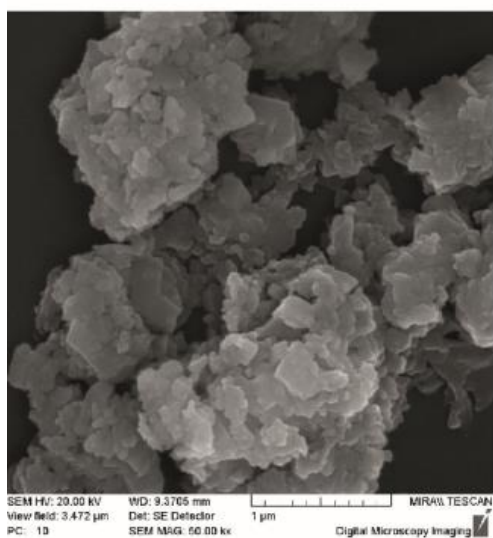
Таблица 4.1. Характеристики пористой структуры различных фаз оксида алюминия, полученных прокаливанием бемита.

Температура прокаливания, °С	500	600	700	800	900	1000	1100
Фазовый состав	γ-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	γ+δ-Al ₂ O ₃	γ+δ-Al ₂ O ₃	δ+θ-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃
Удельная поверхность, м ² /г	68,9	63,4	56,5	56,8	52,1	34,4	18,8
Объём мезопор, см ³ /кг	301	295	298	313	320	308	223
Объём микропор (Д-Р), см ³ /кг	27	24	20	21	21	13	7

Из представленных данных видно, что значения удельной поверхности Al₂O₃ уменьшаются от 68,9 до 34,4 м²/г в диапазоне температур прокаливания 500 – 1000°С. В отличие от удельной поверхности, значение объёма микропор практически не меняется и составляет около 20 см³/кг. Увеличение температуры прокаливания до 1100°С приводит к уменьшению удельной

поверхности и объёма мезопор до $18,8 \text{ м}^2/\text{г}$ и $223 \text{ см}^3/\text{кг}$ соответственно. При этом объём микропор, рассчитанный по уравнению Дубинина – Радускевича, уменьшается от 27 до $7 \text{ см}^3/\text{кг}$. Такое существенное изменение пористых характеристик связано с фазовым переходом в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На рисунке 4.5,а. приведено СЭМ-изображение частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного в результате прокаливания бемита при 900°C . Частицы представляют собой сферические агрегаты размером около 1 мкм. В свою очередь, агрегаты включают в себя первичные пластинчатые частицы. На рисунке 4.5,б представлены изотермы адсорбции и десорбции азота на этом образце $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



а

б

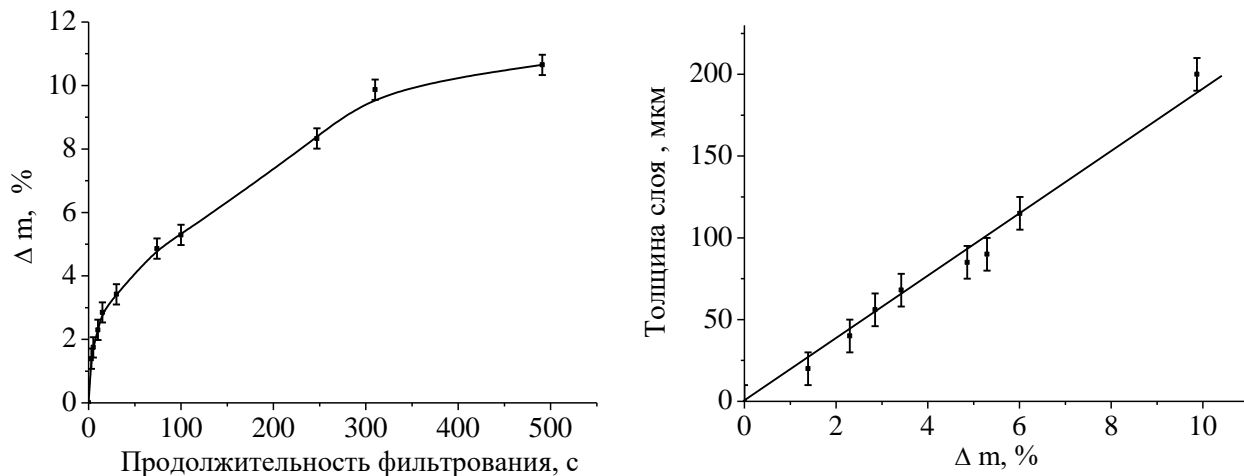
Рис. 4.5. СЭМ-изображение частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и изотермы адсорбции и десорбции азота (б).

Тип изотермы (IV) указывает на наличие мезопористой структуры. Петля гистерезиса относится к типу H4 по классификации ИЮПАК [37], что свидетельствует о преобладании пор щелевидной формы.

Среди методов получения слоя на поверхности керамического материала, в том числе керамической микрофильтрационной мембраны, наибольшее распространение получили методы нанесения из жидкой фазы: нанесение суспензии и золь-гель метод.

В нашем случае, в качестве метода нанесения был выбран метод нафильтровывания частиц суспензии бемита на внешнюю поверхность мембраны. Рассматриваемый метод позволяет регулировать прирост массы дополнительного слоя путем изменения продолжительности фильтрования, а также изменением концентрации дисперсной фазы суспензии. В данной работе для регулирования прироста массы использовалось только изменение времени фильтрования. Концентрация бемита в суспензии была постоянной и составляла 5%.

На рисунке 4.6 представлены зависимости прироста массы (в процентах от массы микропористой мембраны) дополнительного слоя от продолжительности фильтрования (а) и толщины слоя от прироста массы (б). При малых временах фильтрования прирост массы линейно увеличивается, однако с увеличением времени фильтрования до 200 – 400 с происходит уменьшение скорости прироста массы. Снижение скорости может происходить за счет увеличения гидравлического сопротивления слоя.



а б
Рис. 4.6. Зависимость прироста массы дополнительного слоя от продолжительности фильтрования (а) и толщины слоя от прироста массы (б).

Минимальное значение прироста массы составило около 1% , а максимальное – 10 %. Получение слоя с приростом массы более 10 % приводило к образованию механически непрочного слоя с многочисленными дефектами.

Как видно из рисунка 4.6,б, толщина слоя, определенная с использованием СЭМ-изображений, линейно зависит от прироста массы дополнительного слоя. Изменение продолжительности фильтрования позволяет получить слой с толщиной в диапазоне от 30 до 200 мкм.

На рисунке 4.7 приведены СЭМ-изображения внешней поверхности и поперечного сечения для исходной мембраны и образца композитного носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного при температуре 900°C .

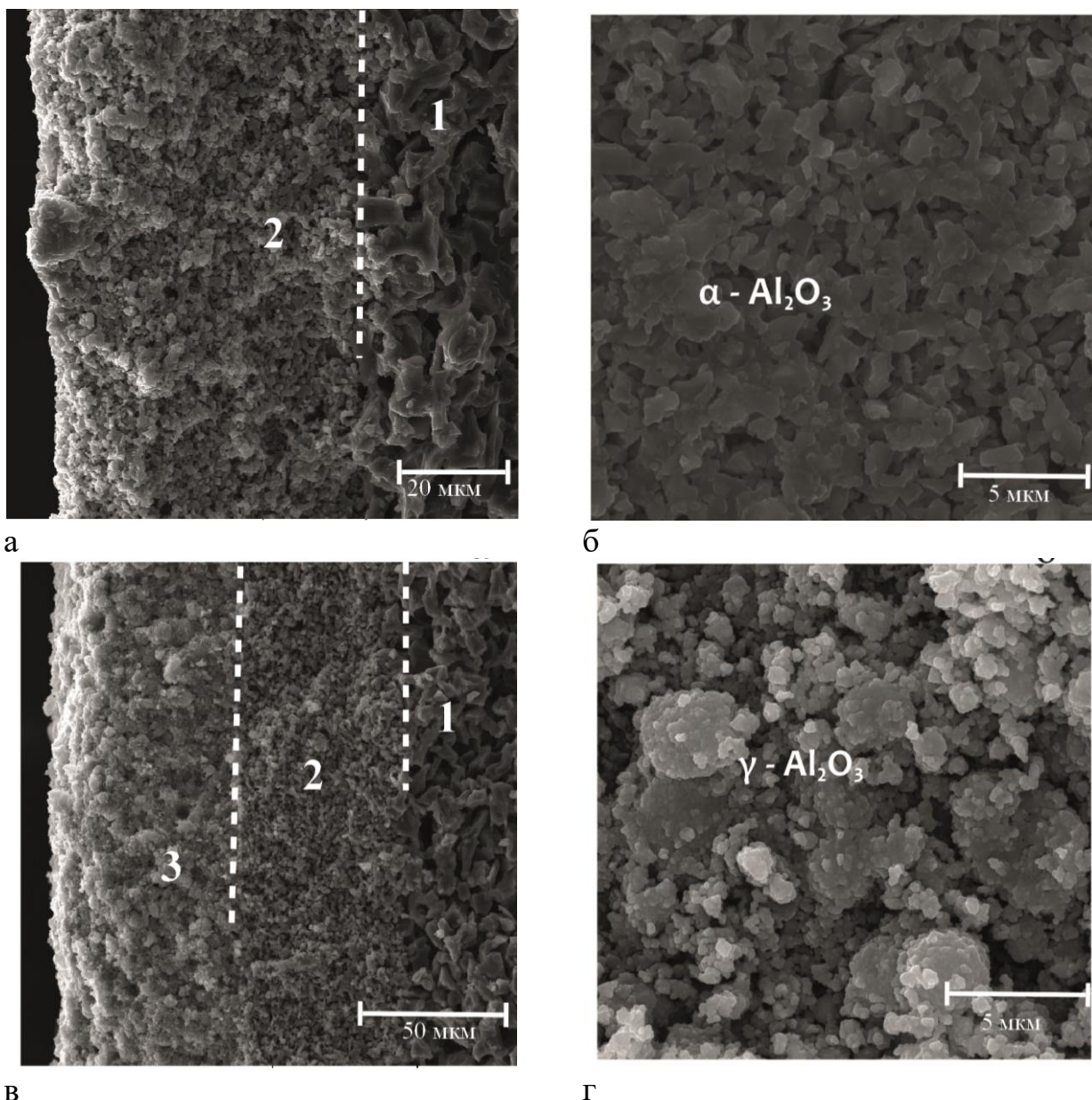


Рис. 4.7. СЭМ-изображения исходной мембраны (а, б) и образца с массой нанесенного слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - 2,3 \%$ (в, г): а, в – поперечное сечение; б, г – внешняя поверхность, где 1 – исходная подложка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2 – микрофильтрационный слой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3 – слой носителя катализатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

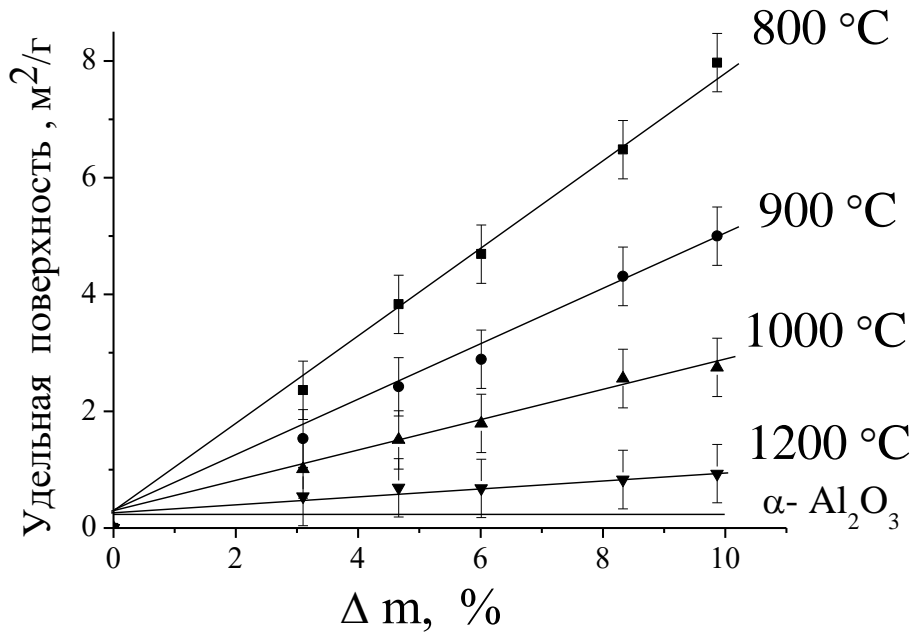
Поверхность керамической микрофильтрационной мембраны представлена спеченными частицами пластинчатой формы (см. рис. 4.7,б). На поверхности структурированного носителя наблюдаются сферические агрегаты, состоящие в свою очередь из первичных пластинчатых частиц (рисунок 4.7,г). Данные сферические агрегаты наблюдаются во всем объеме дополнительного слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Его толщина сопоставима для данного образца с толщиной микрофильтрационного слоя на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 4.7,а,в), однако отличается по своим пористым характеристикам. На рисунке 4.7,в отчетливо видно, что формирование дополнительного слоя приводит к образованию композитного носителя, обладающего как мезопористой, так и макропористой структурой.

4.2. Характеристики носителя

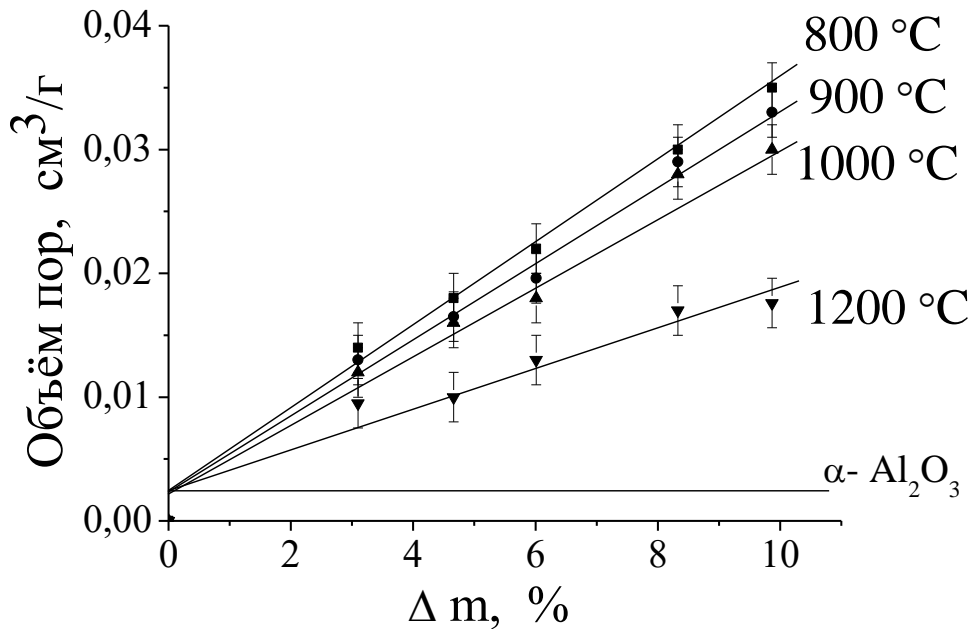
Для определения характеристик пористой структуры носителей мембранных катализаторов были приготовлены серии образцов с разной массой нанесенного слоя и различной температурой прокаливания от 800 до 1200°C. На рисунках 4.8,а,б приведены зависимости удельной поверхности и объема мезопор от массы нанесенного слоя (в процентах от массы микрофильтрационной мембраны) для синтезированных образцов. Стоит отметить, что поскольку исходная микрофильтрационная мембрана является макропористым материалом, то вклад её собственных мезопор является незначительным. Основной вклад в рассматриваемые характеристики композиционного носителя вносят мезопоры, характерные для дополнительного слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

С увеличением прироста массы дополнительного слоя происходит закономерный рост значений суммарной удельной поверхности и объема мезопор. Наибольшие значения наблюдаются для образцов, прокаленных при температуре 800°C. Дальнейший рост температуры прокаливания приводит к снижению данных величин, что связано с последовательным фазовым переходом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Минимальные значения

удельной поверхности и объёма мезопор наблюдаются у образцов композитных носителей, прокаленных при температуре 1200°C, что может объясняться полным фазовым переходом в α - Al_2O_3 и ростом размеров кристаллов.



а



б

Рис. 4.8. Зависимость удельной поверхности (а) и объёма мезопор (б) образца от прироста массы и температуры прокаливания.

На рисунке 4.9 приведены дифференциальные кривые распределения объема мезопор по размерам для образцов с одинаковой массой нанесенного слоя (3,0%), но прокаленных при различных температурах.

Из этих данных следует, что увеличение температуры прокаливания от 800 до 1200°C приводит к увеличению наиболее вероятного диаметра мезопор с 6 до 35 нм.

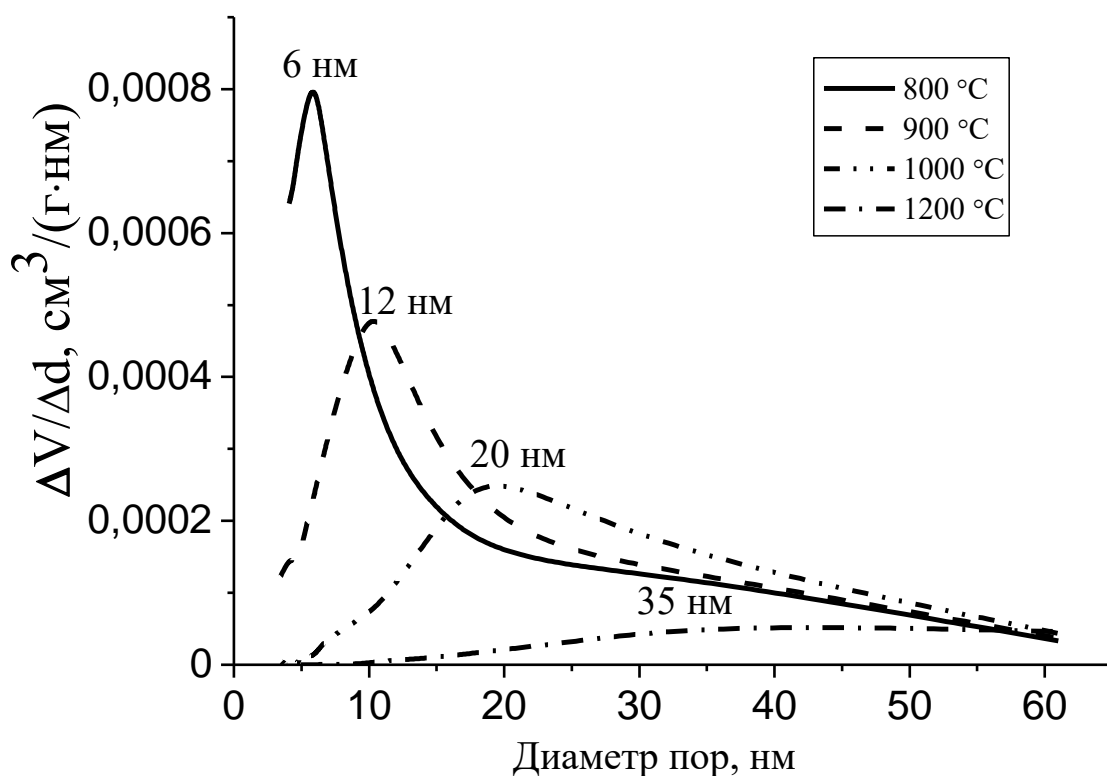


Рис. 4.9. Дифференциальные кривые распределения объема мезопор по размерам (прирост массы во всех образцах составлял 3,0%).

Таким образом, выбор величины массы нанесенного слоя и температуры прокаливания позволяет получать композитный носитель с планируемыми характеристиками пористой структуры [122].

В дальнейшем, для приготовления мембранных катализаторов были синтезированы две серии композитных носителей. Для всех образцов прирост массы за счет дополнительного слоя составлял 3%. Данное значение, соответствующее толщине слоя около 70 мкм, было выбрано на основе предварительных экспериментов.

Первая серия включала образцы, синтезированные при одной температуре прокаливания – 900°C.

Вторая серия включала образцы, синтезированные при различных температурах прокаливания: 900, 1000, 1100°C. Для этих образцов, на основе предыдущих исследований, было принято, что их фазовый состав следующий:

900°C – γ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃

1000°C – δ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃

1100°C – α -Al₂O₃/ α -Al₂O₃

На рисунке 4.10 приведены СЭМ-изображения поверхности образцов композитных носителей второй серии.

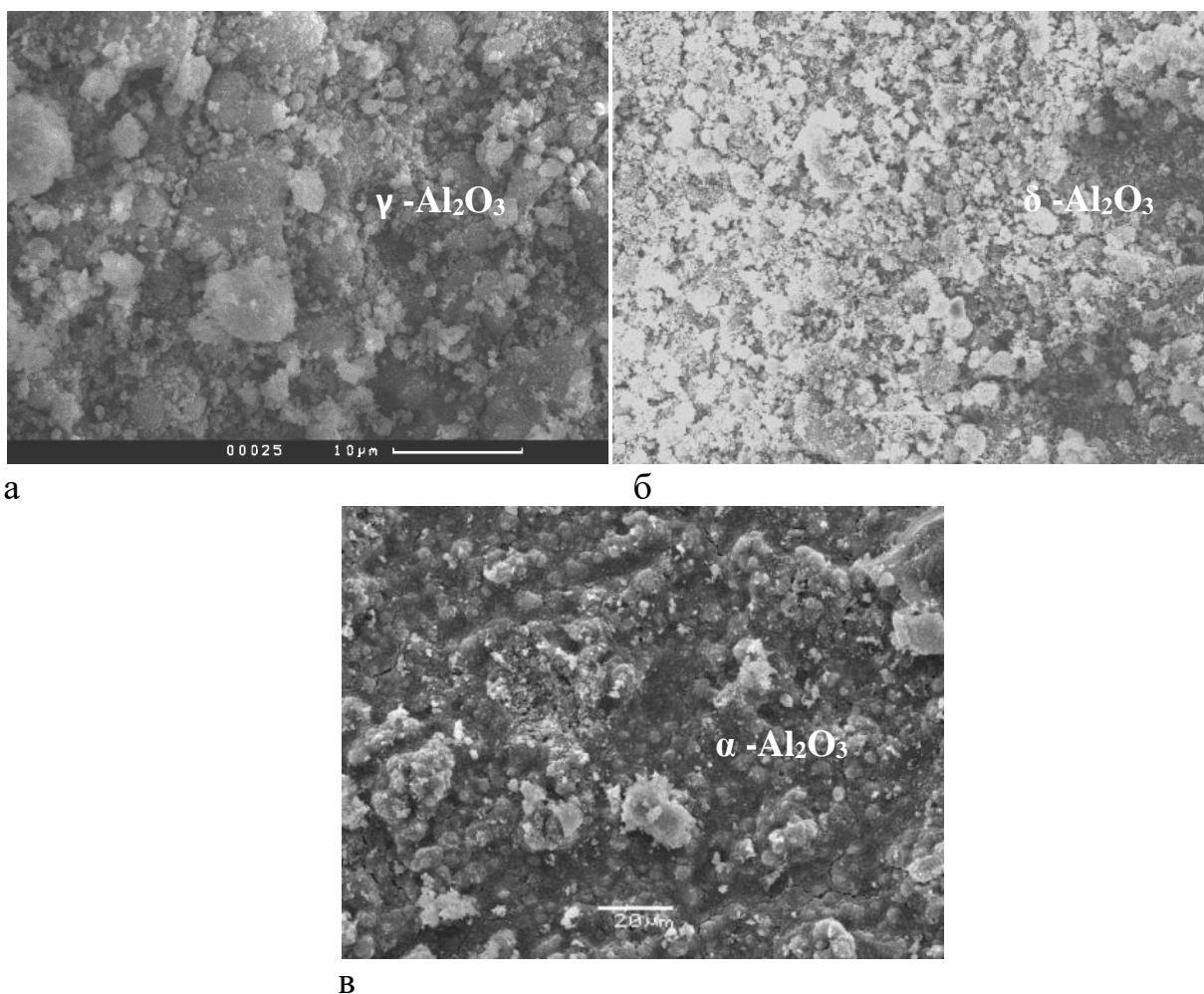


Рис. 4.10. СЭМ-изображения поверхности образцов: а – γ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃; б – δ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃; в – α -Al₂O₃/ α -Al₂O₃

На поверхности всех образцов наблюдаются сферические частицы, включающие более мелкие частицы пластинчатой формы. Значительного изменения морфологии поверхности при увеличении температуры прокаливания не происходит. Однако стоит отметить, что для образца состава $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, приведенного на рисунке 4.10,в, наблюдается меньшее количество отдельных частиц на поверхности. Скорее всего, это свидетельствует о спекании частиц и перекристаллизации в процессе прокаливания.

Исходя из данных, представленных в предыдущем разделе, можно ожидать, что увеличение температуры прокаливания должно привести к изменениям в пористой структуре образцов, что и подтверждают результаты, приведенные в таблице 4.2. Жирным шрифтом в этой таблице выделены данные, относящиеся только к нанесенному слою. Они рассчитаны исходя из предположения об аддитивности рассматриваемых свойств по отношению к вкладам подложки и нанесенного слоя.

Таблица 4.2. Характеристики пористой структуры синтезированных носителей мембранных катализаторов.

Характеристики образцов	Исследуемые образцы			
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Удельная поверхность (суммарная/ нанесенный слой), м ² /г	0,40	1,40/ 33	0,78/ 13	0,76/ 12
Объем мезопор (суммарный/ нанесенный слой), см ³ /кг	-	9,7/ 300	6,6/ 200	6,5/ 190
Объем микропор (Д-Р) (суммарный/ нанесенный слой), см ³ /кг	-	0,6/ 13	0,4/ 7	0,4/ 7
Преобладающий диаметр пор, нм	600	10	30	44

Из этих данных следует, что формирование на поверхности микрофильтрационной мембраны дополнительного слоя из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению суммарной удельной поверхности с 0,40 м²/г до 1,40 м²/г.

Фазовый переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ сопровождается уменьшением удельной поверхности до 0,78 и 0,76 м²/г, соответственно.

Объём мезопор при переходе от температуры прокаливания 900 до 1000 и 1100°С уменьшается с одновременным возрастанием величины преобладающего диаметра пор.

Что же касается объема микропор, рассчитанного по уравнению Дубинина–Радускевича, то переход от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ к $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к уменьшению их объема с 0,6 до 0,4 см³/кг. Для обсуждаемых образцов были рассчитаны дифференциальные кривые распределения объема мезопор по размерам. Эти данные приведены на рис. 4.11.

Из представленных данных видно, что в рассматриваемой серии есть образцы с наивероятнейшим диаметром пор в диапазоне от 10 до 44 нм. Причем в образце $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ распределение пор является достаточно узким, а в образцах $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ поры в целом крупнее и более полидисперсны.

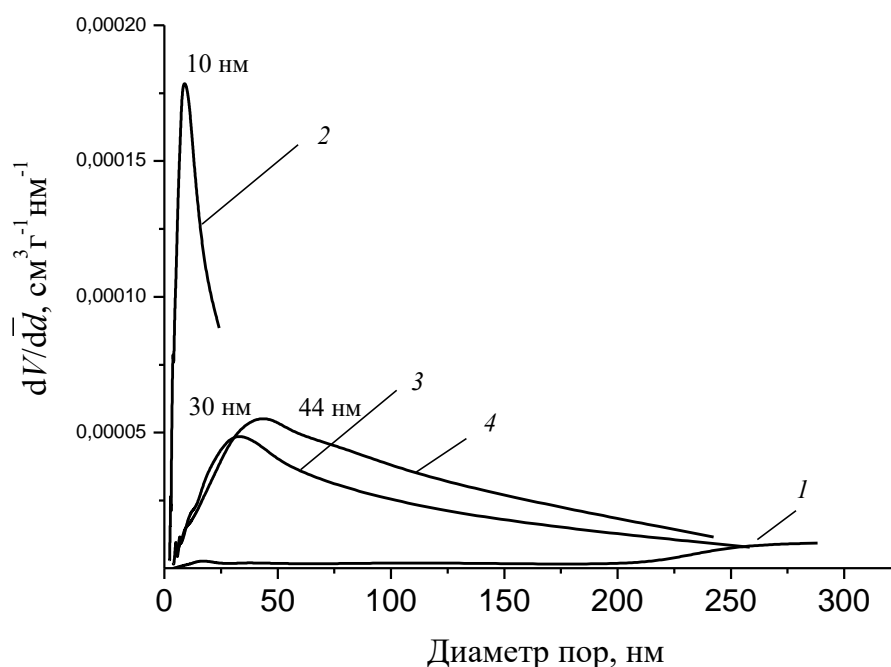


Рис. 4.11. Дифференциальные кривые распределения объема мезопор по размерам для образцов носителей:

1 — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (исходная м/ф мембрана), 2 — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3 — $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 4 — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Таким образом, в результате проведенного исследования синтезированы композитные носители для мембранных катализаторов путем нанесения дополнительного слоя с развитой удельной поверхностью на внешнюю поверхность керамической микрофильтрационной мембраны. Показано, что используемый метод позволяет достаточно просто получать дополнительный слой толщиной от 30 до 200 мкм.

Получены данные о влиянии температуры прокаливания на фазовый состав и пористые характеристики композитных носителей. Комплекс полученных данных позволяет синтезировать носители для мембранных катализаторов с заданными характеристиками пористой структуры.

ГЛАВА 5. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕМБРАННЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Золь-гель метод широко используется для получения нанесенных материалов, в том числе и нанесенных катализаторов. Среди наиболее значимых факторов, которые нужно учесть при получении данных материалов, можно выделить следующие:

- свойства дисперсной системы (концентрация и размер частиц, электроповерхностные и реологические свойства, коагуляция частиц);
- свойства носителя (электроповерхностные свойства, характеристики пористой структуры);
- характер взаимодействия частиц дисперсной системы и носителя (наличие химического взаимодействия, сорбционного взаимодействия (гетероадагуляция частиц дисперсной фазы на поверхности носителя);
- технологические параметры процесса нанесения материала (метод получения слоя на поверхности, время контакта дисперсной системы с поверхностью носителя, режим сушки и обжига).

Первые два фактора были достаточно подробно рассмотрены в предыдущих разделах. В данном разделе будет рассматриваться, в первую очередь, взаимодействие частиц молибденовой сини с поверхностью алюмооксидного носителя и технологические параметры процесса приготовления нанесенных катализаторов.

5.1. Выбор условий получения

Носитель представляет собой композиционный керамический материал, включающий макропористую структуру, обеспечивающую механическую прочность, и мезопористый слой, отвечающий за развитую поверхность каталитического слоя.

Соответственно, предполагается, что каталитически активный компонент должен располагаться в мезопористой структуре носителя. Для

достижения такого распределения катализатора был выбран метод погружения носителя в дисперсную систему (dip-coating).

Среди нанесенных катализаторов, полученных методом пропитки, выделяют два типа катализаторов: пропиточные и сорбционные. Основное отличие заключается в отсутствии специфического взаимодействия в первом случае. Для пропиточных катализаторов основное количество активного компонента закрепляется в пористой структуре носителя за счёт действия капиллярных сил. В случае сорбционных катализаторов существует специфическое взаимодействие между активным компонентом и поверхностью носителя.

Данная работа посвящена синтезу нанесенных катализаторов золь-гель методом, а не методом пропитки раствором, однако, характер взаимодействия в системе частица – поверхность носителя также существенно влияет на свойства катализаторов.

Выявление и управление типом катализатора, получаемого золь-гель методом, является важным с точки зрения дальнейшего его использования.

5.2. Оценка взаимодействия частиц дисперсной системы с поверхностью носителя

В предварительных экспериментах по оценке характера взаимодействия между частицами молибденовой сини и поверхностью алюмооксидного носителя было проведено сравнение скорости изменения концентрации дисперсной фазы в исходной дисперсной системе и в системе, находящейся в контакте с носителем.

На первом этапе в качестве алюмооксидного носителя был использован макропористый α - Al_2O_3 . Предполагалось, что при контакте макропористой подложки с жидкой дисперсной системой влиянием капиллярных сил можно будет пренебречь.

На рисунке 5.1 представлено изменение во времени оптической плотности исходной дисперсии молибденовых синей и дисперсии, находящейся в контакте с α - Al_2O_3 . Оптическая плотность измерена при длине

волны $\lambda = 750$ нм, соответствующей максимуму поглощения торообразных молибденосидных кластеров состава $\{Mo_{138}\}$.

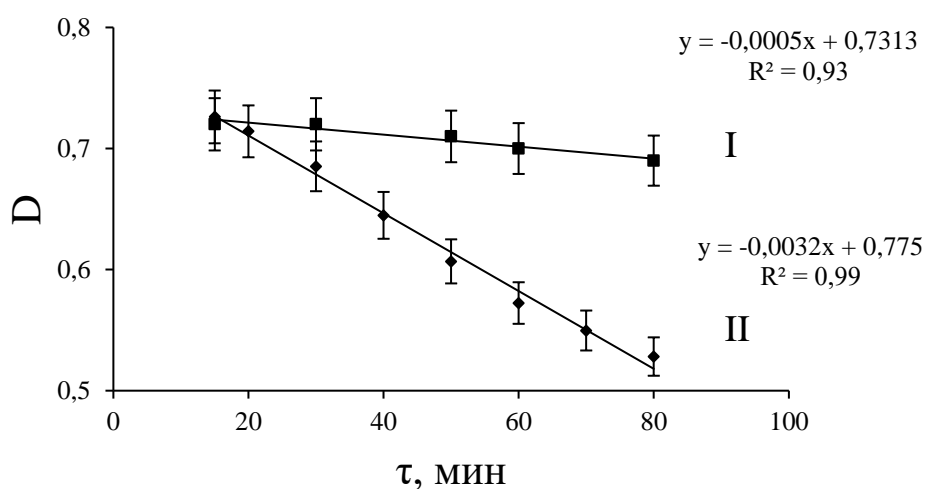


Рис. 5.1. Зависимость от времени оптической плотности исходной дисперсии молибденовых синей (I) и такой же дисперсии, находящейся в контакте с α -оксидом алюминия (II).

Молибденовая синь, использованная в этом случае, была приготовлена разбавлением 2% дисперсии до концентрации 0,02%. Некоторое падение оптической плотности сини после ее разбавления и в отсутствие оксида алюминия является типичным и обусловлено переходом системы в равновесие, сопровождаемое распадом части кластеров и образованием растворимых форм молибдатов, которые всегда присутствуют в дисперсионной среде.

Как видно из приведенных данных, значение тангенса угла наклона для прямой I составляет $0,0005 \text{ мин}^{-1}$. Введение в систему носителя (прямая II) приводит к более интенсивному снижению оптической плотности, а значит и концентрации дисперсной фазы; значение тангенса угла наклона здесь составляет $0,0032 \text{ мин}^{-1}$, что почти в 6 раз выше, чем у исходной системы.

Среди возможных причин более интенсивного уменьшения концентрации частиц можно выделить следующие:

- деструкция кластеров в присутствии носителя протекает с большей скоростью, но на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не происходит адсорбции растворенных форм;
- на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит адсорбция растворенных форм, что в свою очередь приводит к смещению равновесия кластер \leftrightarrow растворенные формы в сторону последних;
- на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит гетероадагуляция частиц молибденовой сини независимо от процесса деструкции частиц в объеме системы;
- процессы гетероадагуляции частиц на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и деструкции частиц в объеме протекают параллельно.

Из литературы известно [67, 68] об адсорбции молибденооксидных соединений на поверхности оксида алюминия при различных значениях pH. Поэтому вероятность отсутствия адсорбции растворенных форм крайне низка. Однако приведенные данные не позволяют оценить, каким образом происходит взаимодействие молибденовой сини с поверхностью $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Для того чтобы устранить фактор деструкции частиц, протекающей в разбавленных системах, дальнейшие эксперименты по оценке взаимодействия проводились в более концентрированных системах (0,05 – 0,4%). При этом разбавление проб, необходимое для спектрофотометрического анализа, проводилось непосредственно перед измерением.

Для количественного анализа дисперсий молибденовых синей был выбран спектрофотометрический метод анализа. В целях анализа была получена калибровочная зависимость оптической плотности при длине волны, соответствующей максимуму поглощения – 750 нм, от концентрации дисперсной фазы, представленная на рисунке 5.2. Из этого рисунка следует, что в исследованном диапазоне концентраций наблюдается линейная зависимость между оптической плотностью и концентрацией.

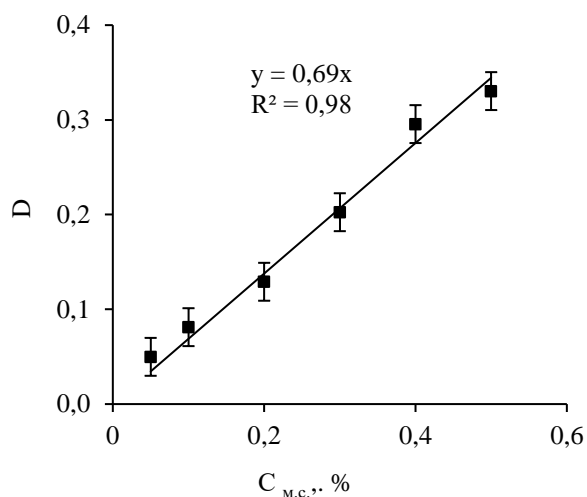
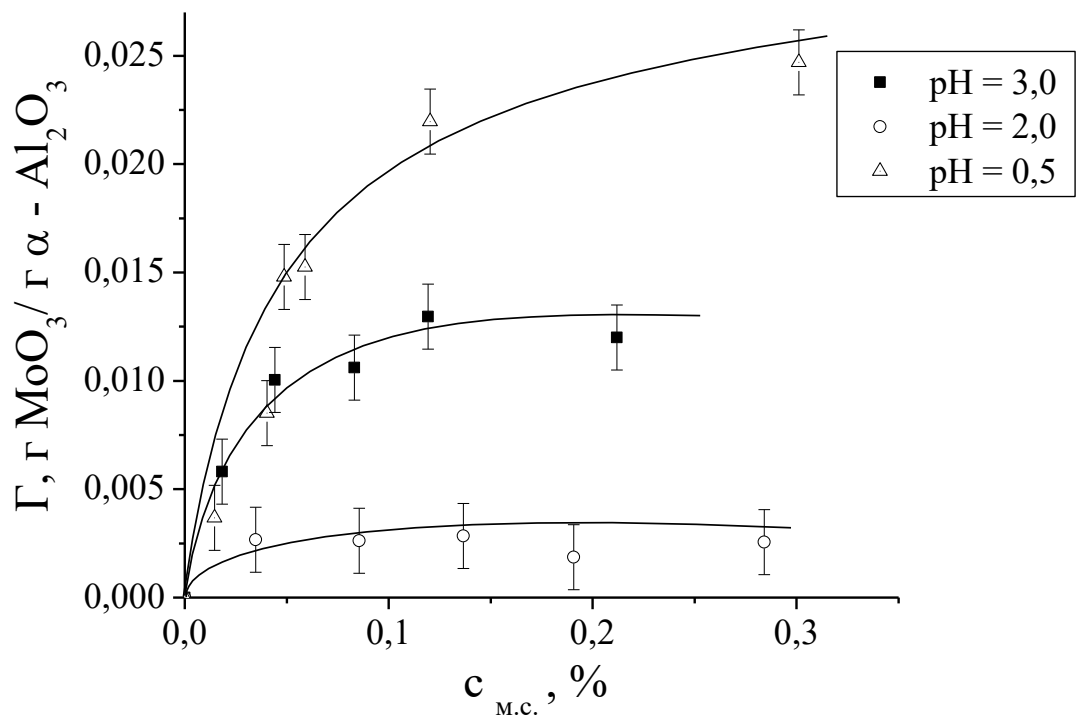


Рис. 5.2. Зависимость оптической плотности от концентрации дисперсной фазы молибденовых синей.

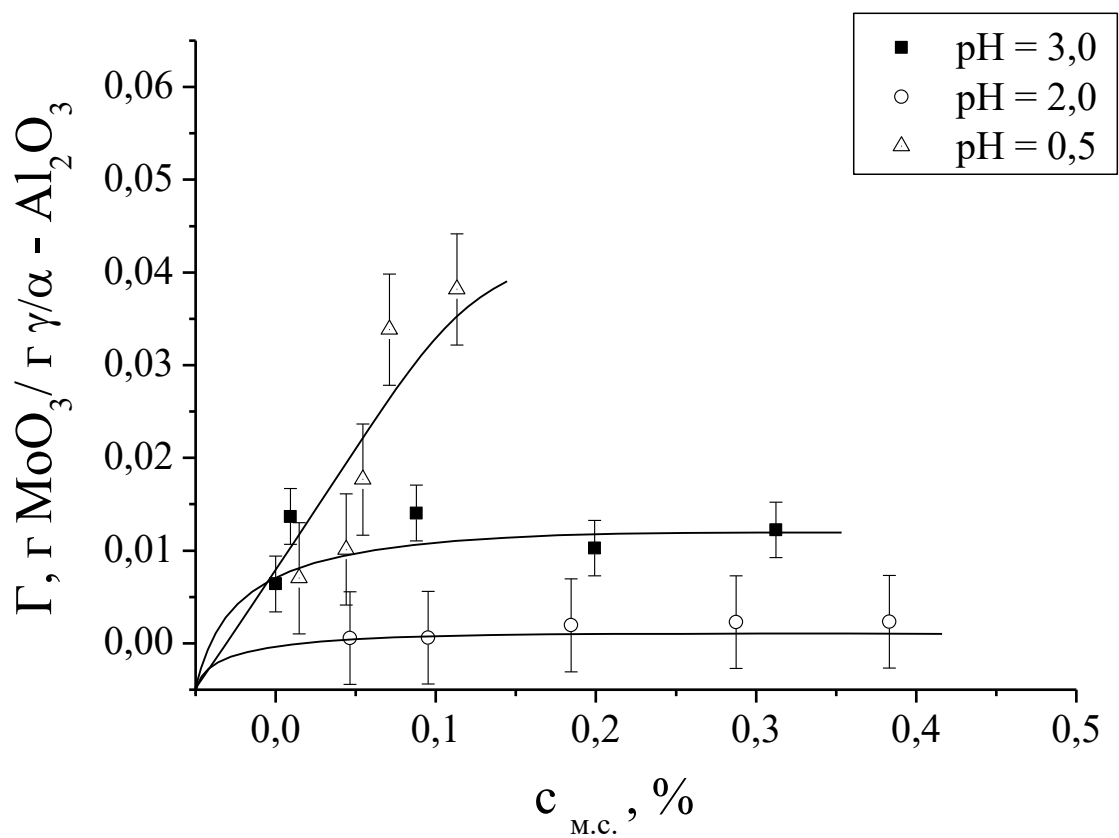
Далее была предпринята попытка определить адсорбцию молибденооксидных кластеров на поверхности подложки. Для этого в дисперсии молибденовых синей с различной концентрацией дисперсной фазы помещались образцы носителей (α -Al₂O₃ и γ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃) с одинаковой массой. Время достижения адсорбционного равновесия составляло 24 ч. Концентрация дисперсной фазы до и после адсорбции рассчитывалась по данным спектрофотометрического анализа.

На рисунке 5.3 приведены изотермы гиббсовской адсорбции частиц молибденовой сини на поверхности α -Al₂O₃ и γ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃, измеренные при различных значениях pH дисперсионной среды и температуре 20°C. Равновесную брутто концентрацию сини в расчете на MoO₃ находили по калибровочной зависимости (см. рис. 5.2).

В случае α -Al₂O₃ (рисунок 5.3,а) все изотермы относятся к типу I, то есть могут быть описаны уравнением Ленгмюра. Максимальные значения адсорбции достигаются при значении pH = 0,5, минимальные - при pH = 2,0, причем данные значения отличаются почти в 5 раз. При этом изотерма, измеренная при pH = 3,0, занимает промежуточное положение.



а



б

Рис. 5.3. Изотермы гиббсовской адсорбции (Γ MoO_3 / Γ Al_2O_3) молибденокисдных кластеров на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б).

Также обращает внимание на себя тот факт, что при $pH = 2,0$ величина максимальной адсорбции является не только наименьшей, но и достигает своего предела уже в области очень малых концентраций молибденовой сини. Это указывает на изменение характера взаимодействия адсорбат – адсорбент при различных значениях pH .

На рисунке 5.3,б представлены изотермы, измеренные в результате контакта дисперсной системы с композитным носителем $\gamma-Al_2O_3/\alpha-Al_2O_3$, играющим роль адсорбента. Как видно из этих данных, и в этом случае величина pH оказывает аналогичное действие на величины адсорбции - максимальные значения гиббсовской адсорбции достигаются при величине $pH = 0,5$, а минимальные - при величине $pH = 2,0$.

Значения гиббсовской адсорбции, рассчитанные на единицу общей массы носителя, были использованы для дальнейшей оценки вклада $\gamma-Al_2O_3$ в процессы взаимодействия/адсорбции. Для этого из суммарных величин гиббсовской адсорбции, рассчитанных на 1 г массы $\gamma-Al_2O_3/\alpha-Al_2O_3$ вычитались значения гиббсовской адсорбции, рассчитанные на 1 г массы $\alpha-Al_2O_3$ при соответствующих равновесных концентрациях дисперсий молибденовых синей.

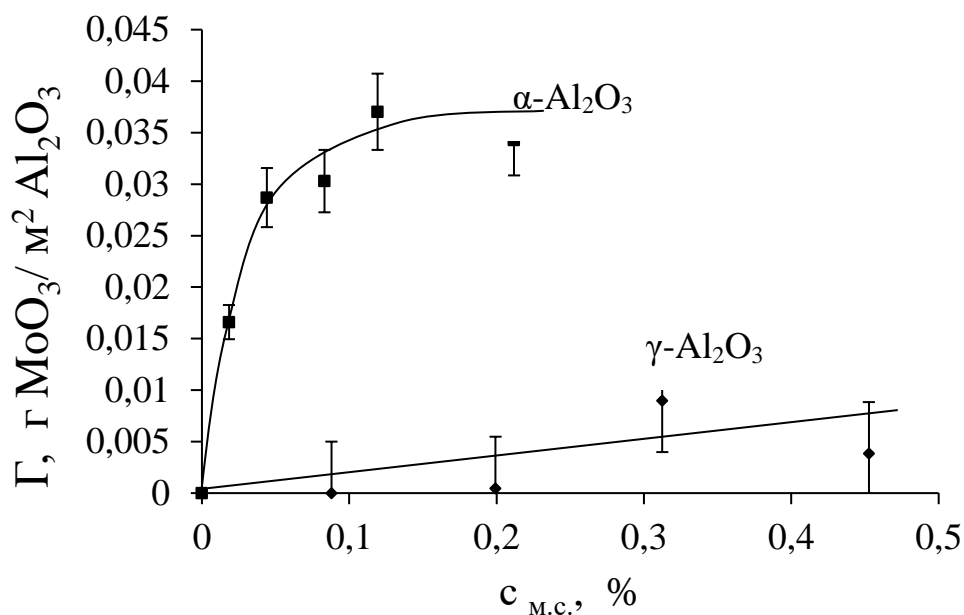
Для количественного сопоставления результатов взаимодействия частиц сини с поверхностью $\alpha-Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$ были также рассчитаны значения гиббсовской адсорбции, отнесенные к 1 м² поверхности носителя. Для такого расчета были взяты значения удельной поверхности, приведенные в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Характеристики пористой структуры носителей

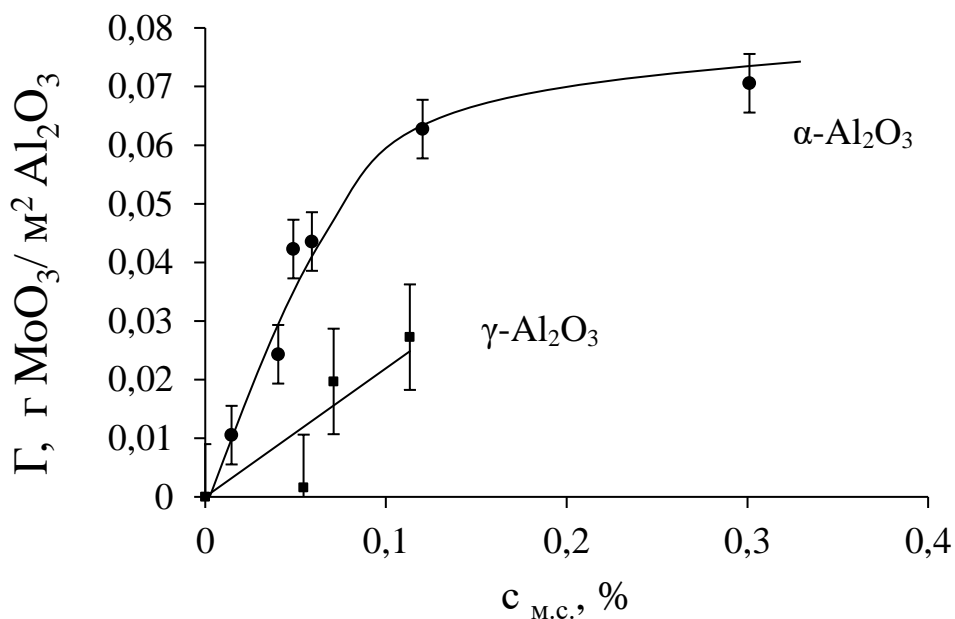
Образцы	$\alpha-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$
Удельная поверхность, м ² /г	0,4	52
Объем мезопор, см ³ /кг	-	180
Преобладающий диаметр пор, нм	600	10

Результаты пересчета величины адсорбции на единицу поверхности носителя приведены на рис. 5.4 для изотерм, измеренных при величинах pH ,

равных 3,0 и 0,5. Из представленных данных видно, что в обоих случаях значения адсорбции на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ значительно превышают значения, измеренные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



а



б

Рис. 5.4. Изотермы гиббсовской адсорбции ($\Gamma \text{ MoO}_3 / \text{м}^2 \text{ Al}_2\text{O}_3$) при значениях pH: 3,0 (а) и 0,5 (б).

Указанное различие в поведении носителей может быть обусловлено значительной разницей в пористой структуре $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. табл. 5.1). У γ -оксида алюминия существенно выше удельная поверхность и объем пор,

но значительно меньше размер пор, что может затруднять проникновение частиц в его пористую структуру. Это и должно приводить к меньшим значениям гиббсовской адсорбции.

Полученные данные свидетельствуют в пользу того, что с поверхностью оксида алюминия взаимодействуют частицы/кластеры, а не низкомолекулярные растворенные формы. В противном случае, наличие более развитой поверхности у γ - Al_2O_3 приводило бы к более высоким показателям адсорбции, поскольку доступность поверхности мезопор для растворенных низкомолекулярных форм должна быть выше.

Исходя из формы изотерм и предполагая монослойную адсорбцию, была предпринята попытка обработки изотерм адсорбции, приведенных на рис. 5.4,а по уравнению Ленгмюра. В координатах линейной формы этого уравнения изотермы для $\text{pH} = 0,5$ и $\text{pH} = 3,0$ приведены на рисунке 5.5.

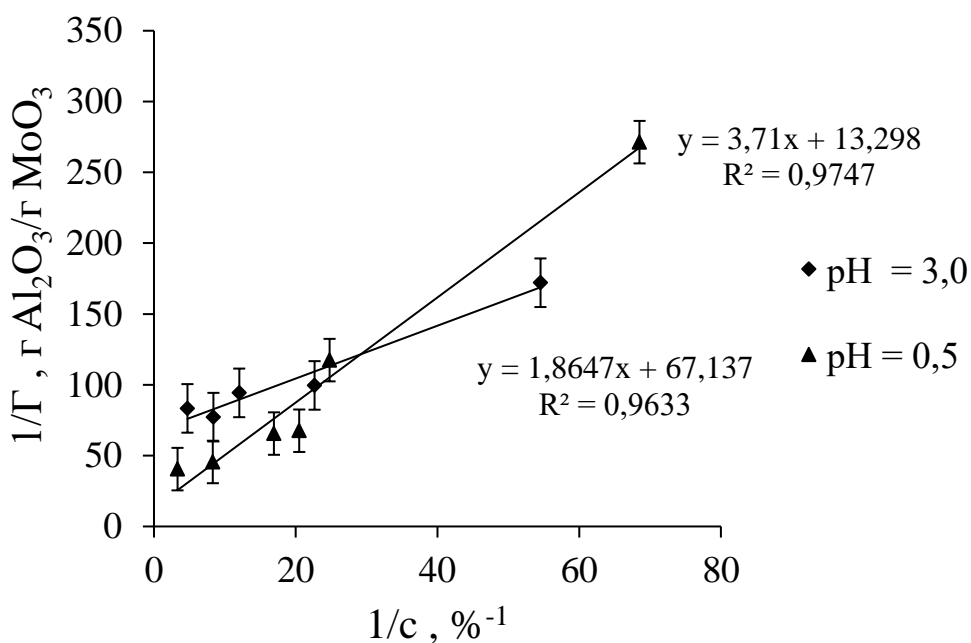


Рис. 5.5. Изотермы адсорбции молибденовой сини на поверхности α - Al_2O_3 в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра при значениях pH , равных 0,5 и 3,0.

Коэффициенты уравнений прямых, указанные на рис. 5.5, были использованы для расчета величин предельной адсорбции (A_∞) и констант адсорбционного равновесия (K). На основании этих данных и с

использованием удельной поверхности была также проведена оценка площадей s_0 , приходящихся на один кластер $\{Mo_{138}\}$ в предполагаемом монослое. Результаты этого расчета представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Значения предельной емкости монослоя (A_∞), констант адсорбционного равновесия (K) и величин посадочной площадки (s_0) при различных значениях pH.

Параметр	pH		
	0,5	2,0	3,0
A_∞ , г MoO_3 / г $\alpha-Al_2O_3$	0,075	0,003	0,015
A_∞ , г MoO_3 / м ² $\alpha-Al_2O_3$	0,188	0,008	0,0375
A_∞ , моль $\{Mo_{138}\}$ / г $\alpha-Al_2O_3$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$0,2 \cdot 10^{-6}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$
A_∞ , моль $\{Mo_{138}\}$ / м ² $\alpha-Al_2O_3$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
K , % ⁻¹	4	330	36
s_0 $\{Mo_{138}\}$, нм ²	0,2	4,2	0,9

Значения A_∞ , приведенные в этой таблице, рассчитаны на 1 г массы и 1 м² площади поверхности оксида алюминия, а также в предположении, что на носителе адсорбируются кластеры $\{Mo_{138}\}$. Как видно из этих данных, значение A_∞ , рассчитанное для pH=0,5, более чем на порядок превышает аналогичный параметр для pH=2,0, но при этом величина константы K в последнем случае более чем на два порядка превышает значение K , рассчитанное для pH=0,5. Это лишний раз подтверждает уже высказанную гипотезу о разном механизме адсорбции, наблюдаемой при значениях pH, равных 0,5 и 2,0.

В оценочных значениях величин посадочной площадки также наблюдается значительная разница для pH = 2,0 и pH = 0,5 (почти в 200 раз). Если исходить из абсолютных величин s_0 , то лучше всего гипотезу о монослойной адсорбции/адагуляции кластеров $\{Mo_{138}\}$ подтверждает результат, полученный для случая адсорбции при pH=2,0.

Объяснить различие в механизме адсорбции, наблюдаемое при разных величинах рН, можно попытаться с использованием данных по электроповерхностным свойствам носителя и частиц молибденовых синей. Для этого на рис. 5.6. представлены зависимости величины ζ -потенциала для этих систем в зависимости от величины рН.

При значении рН = 2,0 наблюдается максимальная разница в величинах электрокинетического потенциала частиц молибденовых синей и оксида алюминия при разном знаке заряда их поверхностей. В таких условиях на поверхности частиц молибденовых синей можно предполагать наиболее развитые гидратные слои и ДЭС, которые обеспечивают высокую агрегативную устойчивость системы во времени. Скорее всего, при контакте с поверхностью алюмоксидного носителя, происходит формирование только монослоя из противоположно заряженных частиц молибденовых синей, то есть протекает гетероадагуляция без последующей гомоадагуляции. Величина посадочной площадки, в этом случае, коррелирует (по порядку величины как минимум) с гидродинамическим диаметром кластеров, определенным методом ФКС.

При величине рН = 0,5 частицы обладают положительным зарядом, также как и поверхность оксидов алюминия. При данном значении рН дисперсионной среды в системе протекают процессы коагуляции. По всей видимости, при контакте с носителем протекает совместный процесс гетероадагуляции частиц и коагуляции. В таком случае, количество частиц на поверхности носителя значительно превышает количество частиц в монослое, что приводит к существенному снижению расчетной величины посадочной площадки.

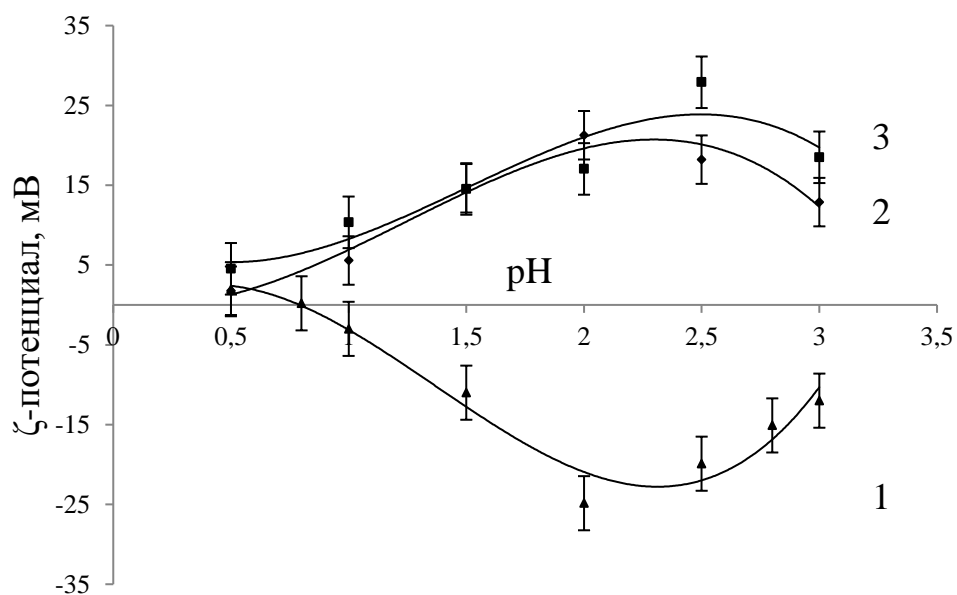


Рис. 5.6. Зависимость электрокинетического потенциала частиц молибденовых синей (1), α -Al₂O₃ (2), γ -Al₂O₃ (3) от величины pH.

В данной работе в качестве носителя собственно активного компонента/катализатора рассматривался только дополнительный слой с мезопористой структурой. Все эксперименты по установлению закономерностей получения нанесенных катализаторов проводились в режиме капиллярной пропитки и с учетом специфики взаимодействия между частицами молибденовой сини и поверхностью носителя.

5.3. Влияние условий получения на характеристики мембранных катализаторов

Мембранные катализаторы были получены путем погружения носителя в дисперсию молибденовых синей (dip-coating) с последующей сушкой и прокаливанием при 900°C в инертной среде.

Варьируемыми параметрами процесса получения катализаторов были: время контакта носителя с дисперсией, концентрация дисперсной фазы и значение pH дисперсионной среды молибденовых синей.

Режим температурной обработки был выбран на основании предыдущих исследований, посвященных получению карбида молибдена из молибденовых синей [26].

Влияние времени контакта

В технологии нанесенных катализаторов при использовании капиллярной пропитки важным параметром является время контакта носителя с жидкой фазой. Для предварительной оценки оптимального времени контакта был произведен расчет времени полного заполнения пористой структуры (t_k) по уравнению Уошборна (1.1):

$$t_k = \frac{4\eta h^2}{\sigma d \cos\theta},$$

где: h – глубина проникновения раствора в пористую структуру; η – вязкость раствора; d – средний диаметр пор носителя; σ – поверхностное натяжение; θ – краевой угол.

Расчет по вышеуказанному уравнению был проведен при следующих значениях параметров для дисперсии молибденовой сини с концентрацией 2% и носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: $\eta = 1,4$ мПа·с, $\sigma = 64,4$ мДж/м², $\cos\theta = 0,1$, $h = 70$ мкм (толщина слоя носителя), $d = 12$ нм.

Проведенная оценка показала, что время заполнения всех пор слоя с мезопористой структурой должно составить около 0,4 с (без учета действия сил тяжести), что следует рассматривать как нижнюю оценку, поскольку не учитывается изменение размера пор за счет гидратации и адсорбции. В связи с этим, в дальнейшем, пропитку проводили в течение 3, 10, 30 и 60 с.

На рисунке 5.7 представлены СЭМ-изображения поверхности и поперечного сечения мембранных катализаторов, полученных при времени контакта 10 (а,б) и 60 с (в,г) при значении рН = 2,0.

Как видно из представленных фотографий, при времени контакта 10 с на поверхности и в объёме каталитического слоя наблюдаются сферические частицы (рисунок 5.7,а). Данные частицы представляют собой агрегаты частиц носителя. Активный компонент располагается в виде тонкой пленки на поверхности частиц носителя. Полного заполнения пористой структуры носителя не происходит, поскольку на поперечном сечении отчетливо наблюдается межчастичное пространство (см. рис. 5.7,б).

Увеличение времени контакта до 60 с приводит к тому, что на поверхности катализатора отдельные частицы носителя уже не наблюдаются. Поверхность сформирована слоем активного компонента (рисунок 5.7,в). В объеме каталитического слоя межчастичное пространство значительно уменьшилось, что свидетельствует о покрытии всей поверхности носителя за счет диффузии и агрегации частиц сини (см. рис. 5.7,г).

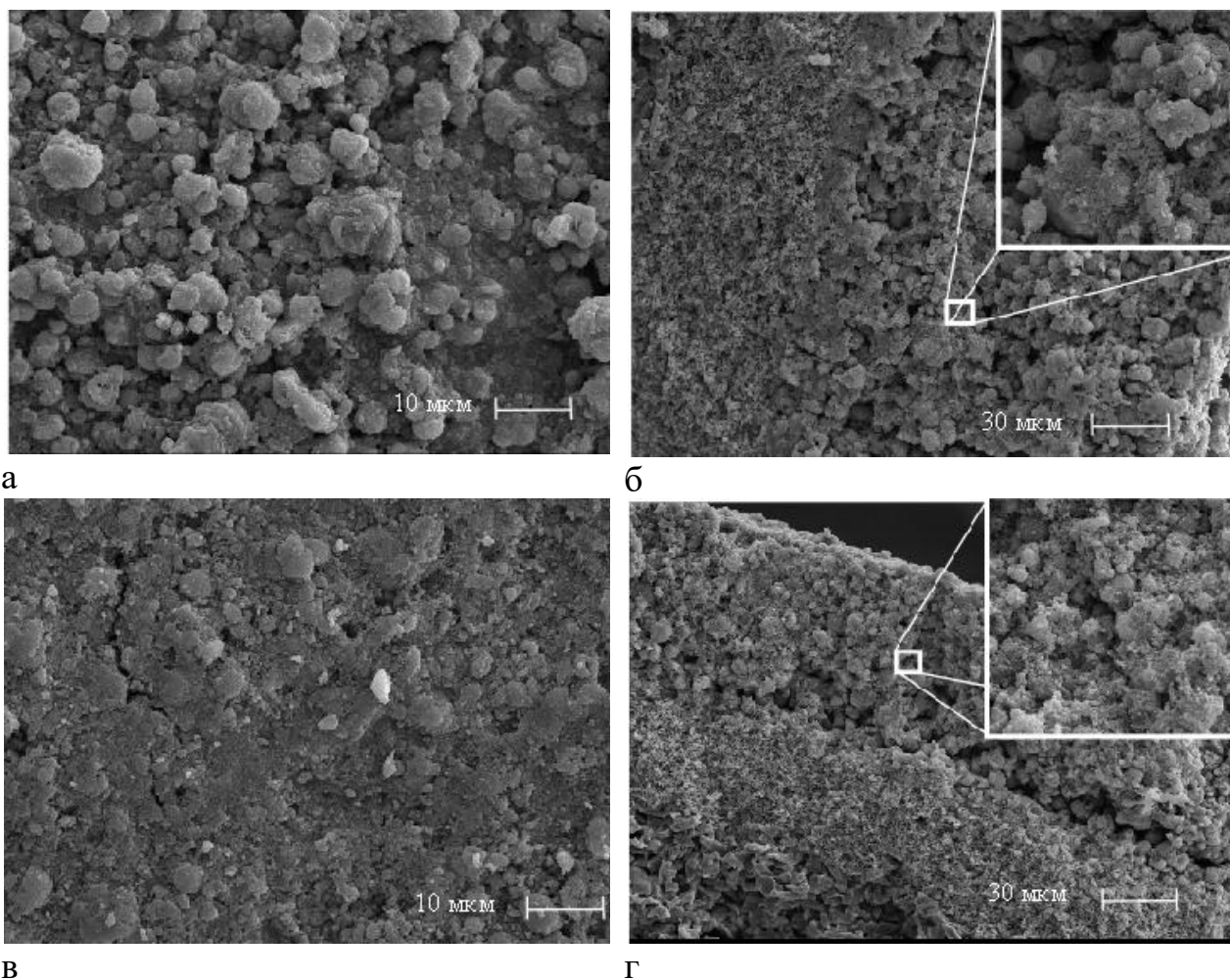


Рис. 5.7. СЭМ-изображения поверхности (а, в) и поперечного сечения (б, г) мембранных катализаторов, полученных при времени контакта: а, б) - 10 с; в, г) - 60 с.

На рис. 5.8 представлена зависимость массы активного компонента от времени контакта при значении $pH = 2,0$. Из данных этого рисунка следует, что времени контакта порядка 10-20 секунд достаточно для достижения максимальной величины адсорбции частиц, что и обеспечивает предельное значение массы нанесенного компонента в исследуемых условиях.

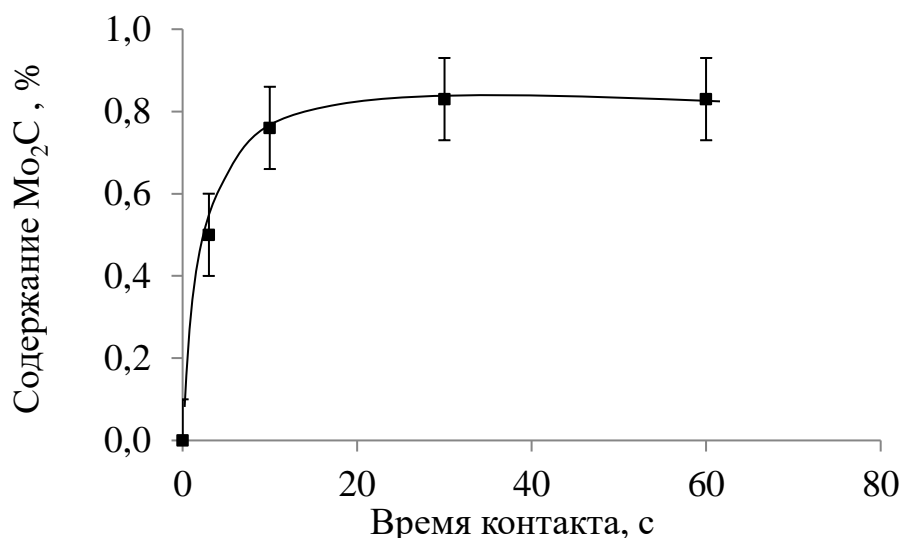


Рис. 5.8. Зависимость содержания активного компонента (Mo_2C) в образцах катализатора от времени контакта дисперсии с носителем (концентрация дисперсии – 2,0%).

В целом, характеристики образцов катализаторов, синтезированных с использованием молибденовых синей (концентрация 2,0%) со значением $\text{pH} = 2,0$ и разным временем контакта, приведены в таблице 5.3.

Из приведенных данных следует, что формирование каталитического слоя приводит к значительному росту удельной поверхности и объема пор, в частности микропор и мезопор. Наивероятнейший диаметр пор для всех образцов нанесенных катализаторов лежит в диапазоне 3,3 – 3,9 нм, при этом время контакта практически не оказывает влияния на данную характеристику формирующейся пористой структуры.

Таблица 5.3. Характеристики пористой структуры серии мембранных катализаторов, полученных с использованием молибденовой сини с $\text{pH} = 2,0$.

Характеристики образцов	Исследуемые образцы			
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Содержание Mo_2C , % (рассчитанное на суммарную массу катализатора)	-	0,5	0,8	0,8
Содержание $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, масс. %	-	3,5	3,2	4,3

Время контакта, с	-	3	10	60
Удельная поверхность (суммарная/ нанесенный слой), м ² /г	0,4	7,1/ 167	6,3/ 151	7,8/ 140
Объем мезопор (суммарный/ нанесенный слой), см ³ /кг	-	7,0/ 97	6,2/ 144	6,7/ 117
Объем микропор (Д-Р) (суммарный/ нанесенный слой), см ³ /кг	-	2,9/ 40	0,7/ 17	1,3/ 24
Преобладающий диаметр пор, нм	600	3,7	3,8	3,3

Влияние концентрации дисперсной фазы

Влияние концентрации дисперсной фазы на массу нанесенного катализатора было исследовано с использованием молибденовой сини в интервале ее концентраций от 0,5 до 7,2% при величине рН = 2,0. Полученные результаты приведены на рис. 5.9 в форме зависимости содержания Mo₂S (в массовых процентах от массы носителя) от концентрации дисперсной фазы в наносимой дисперсии.

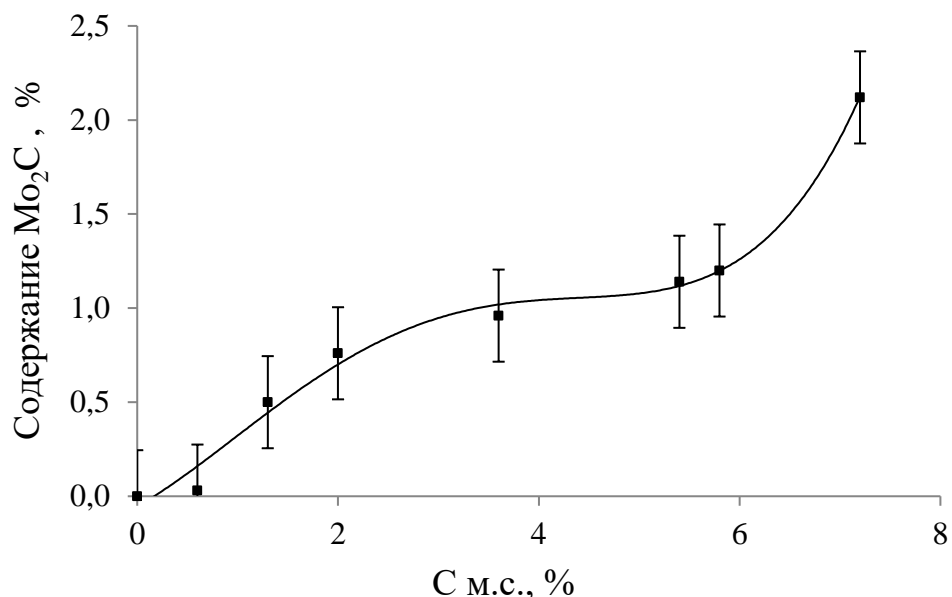


Рис. 5.9. Зависимость содержания активного компонента от концентрации дисперсной фазы при времени контакта 10 с и значении рН = 2,0.

Как видно из приведенных данных, в области малых концентраций (до 2%) наблюдается довольно резкий рост массы нанесенного слоя катализатора. В интервале концентраций от 2 до 7,2 % содержание активного

компонента меняется слабо. Возможной причиной наблюдаемой зависимости является довольно резкий рост вязкости молибденовой сини с повышением ее концентрации. Это видно из данных, приведенных на рис. 5.10, на котором показана зависимость минимальной вязкости дисперсий, то есть вязкости систем с разрушенной структурой, от концентрации.

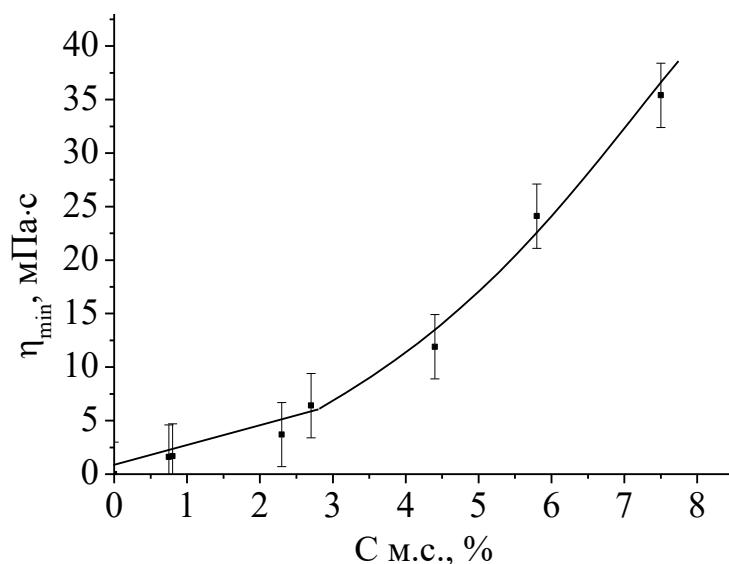


Рис. 5.10. Зависимость минимальной вязкости наносимых дисперсий от концентрации дисперсионной фазы при величине рН дисперсионной среды 2,0.

На рис. 5.11 представлены микрофотографии поверхности мембранных катализаторов, полученных при использовании дисперсий молибденовых синей с различной концентрацией. Время контакта составляло 10 с. Поверхности образцов, представленные на рисунках 5.11,а,б близки по своей морфологии. На поверхностях наблюдаются частицы носителя, на которых сформирована пленка из активного компонента. Во время контакта носителя с дисперсионной системой происходит её проникновение в мезопористую структуру слоя носителя; образуется покрытие из активного компонента на каждой частице носителя.

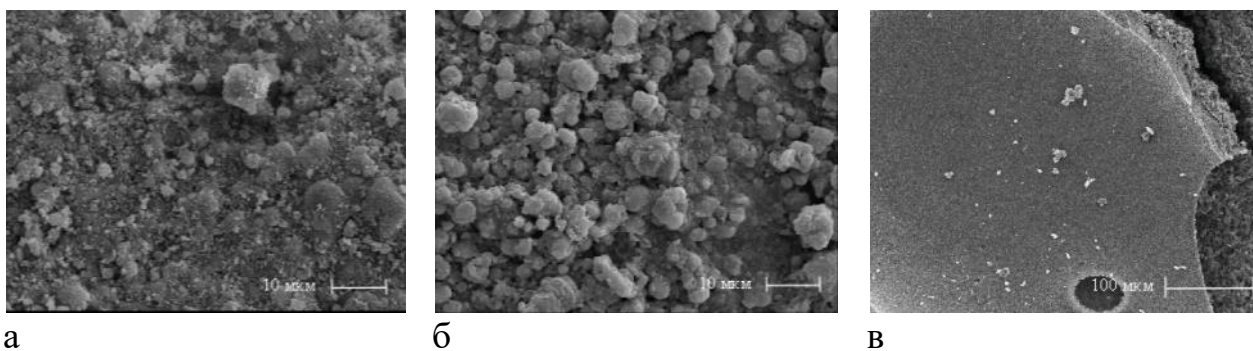


Рис. 5.11. СЭМ-изображения поверхности мембранных катализаторов, полученных с использованием дисперсий молибденовых синей с величиной рН дисперсионной среды 2,0 и концентрацией: а) – 0,5 %, б) – 2 %, в) – 7,2 %.

На рис. 5.11,в поверхность мембранного катализатора значительно отличается от поверхности образцов, полученных при использовании молибденовых синей с концентрацией 0,5 и 2%. В этом случае наблюдается образование значительного по толщине слоя активного компонента на внешней поверхности носителя. Проникновения дисперсной системы в пористую структуру практически не происходит, основная часть активного компонента находится на внешней поверхности. Данный образец был получен при использовании системы с концентрацией 7,2%. На рисунке 5.9 данному значению соответствует максимальное содержание активного компонента. Образование слоя повышенной толщины, вероятно, происходит за счёт повышенной вязкости молибденовой сини с концентрацией 7,2% (см. рис. 5.10) и быстрого восстановления структуры, обусловленной тиксотропией. И то, и другое ведет к тому, что диффузия частиц в поры затруднена, а при извлечении подложки из концентрированной дисперсии на поверхности подложки остается довольно толстый структурированный слой молибденовой сини.

Таким образом, концентрация молибденовых синей является одним из ключевых факторов в процессе получения нанесенных катализаторов. Использование дисперсий молибденовых синей, концентрация которых лежит в области низких и средних значений, приводит к формированию каталитически активного слоя, в котором активный компонент равномерно

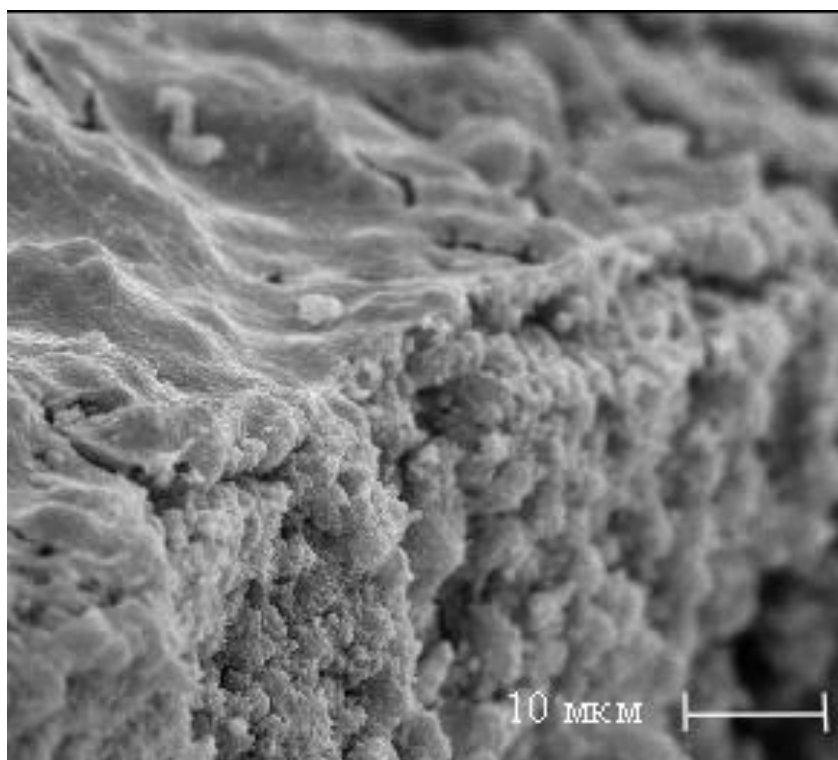
распределен по поверхности частиц носителя. Переход в область высоких концентраций позволяет получить образцы мембранных катализаторов, для которых характерно формирование отдельного слоя активного компонента на внешней поверхности слоя носителя («корочковый» тип).

Влияние pH дисперсионной среды

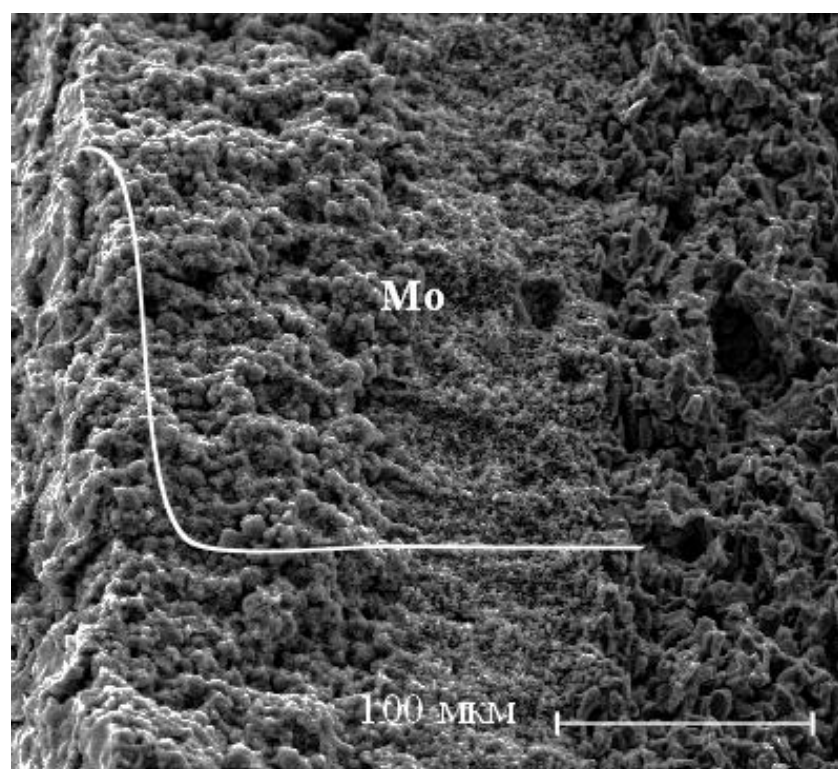
Рассмотренные выше факторы – время контакта и концентрация дисперсной фазы, являются одними из важнейших при использовании метода dip-coating. Варьируя данные параметры можно получать образцы с различной пористой структурой и содержанием активного компонента.

Значение pH дисперсионной среды не должно оказывать существенного влияния на характеристики катализаторов при использовании метода капиллярной пропитки, особенно в случае использования гомогенного раствора, поскольку заполнение пористой структуры происходит за счёт действия капиллярных сил. Однако, как было показано ранее, от величины pH среды зависит характер взаимодействия между частицами молибденовых синей и поверхностью носителя. На количественные параметры данного взаимодействия сильное влияние оказывает именно значение pH дисперсионной среды молибденовых синей.

Исходя из этого, были проведены серии экспериментов, в которых для получения образцов катализаторов использовались дисперсии молибденовых синей с различным значением pH. На рис. 5.12 – 5.14 представлены микрофотографии поверхности и поперечных сечений мембранных катализаторов, полученных с использованием молибденовых синей с различным значением pH дисперсионной среды. Концентрация дисперсной фазы в данной серии была постоянной и составляла 2%.

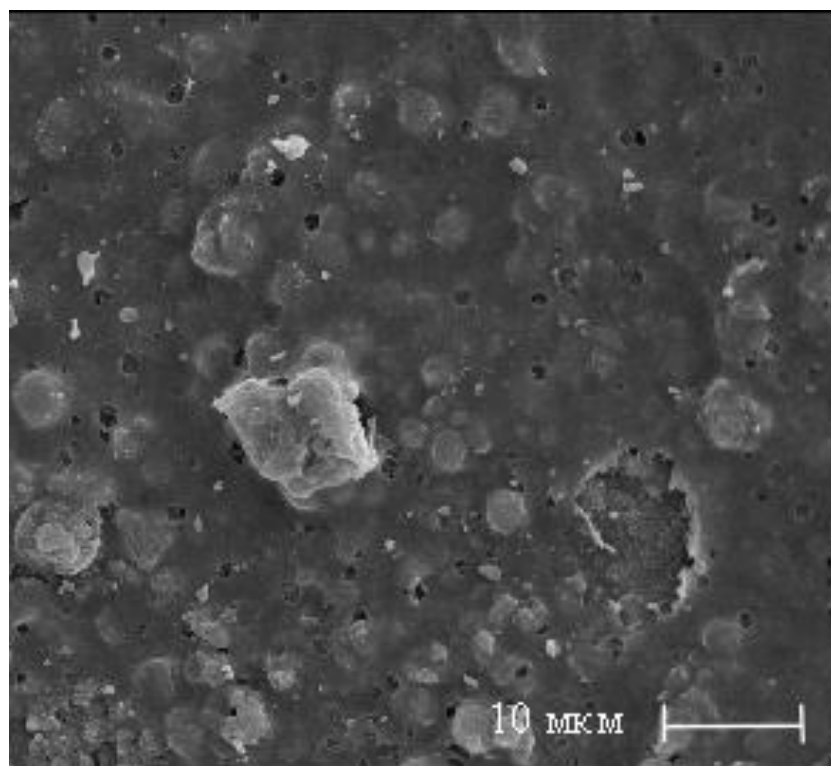


а

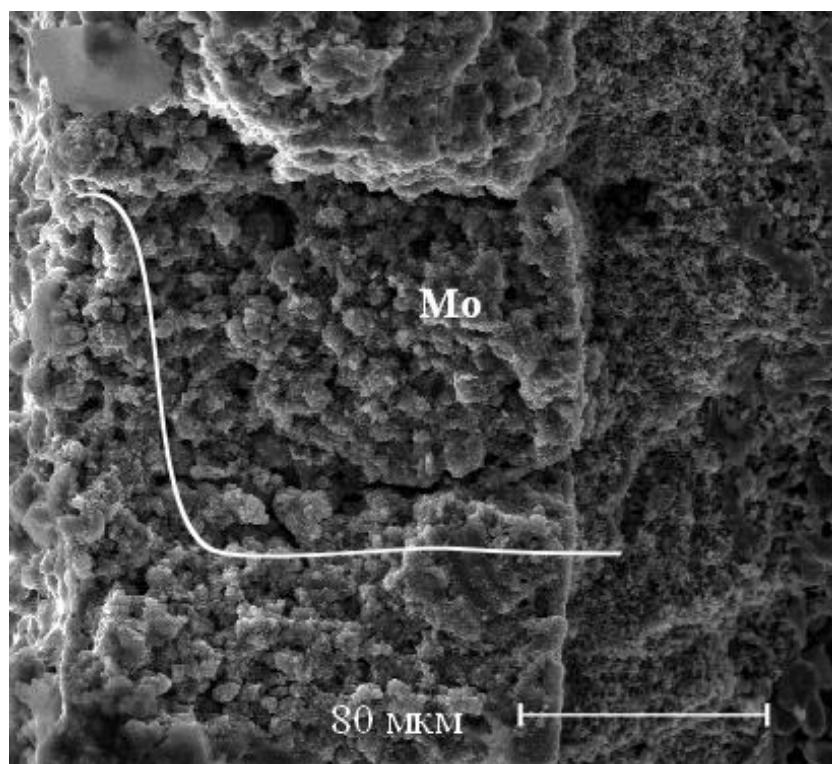


б

Рис. 5.12. СЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) мембранных катализаторов, полученных с использованием молибденовых синей с концентрацией 2 % и значением pH = 0,5 (время контакта – 10 с).



а



б

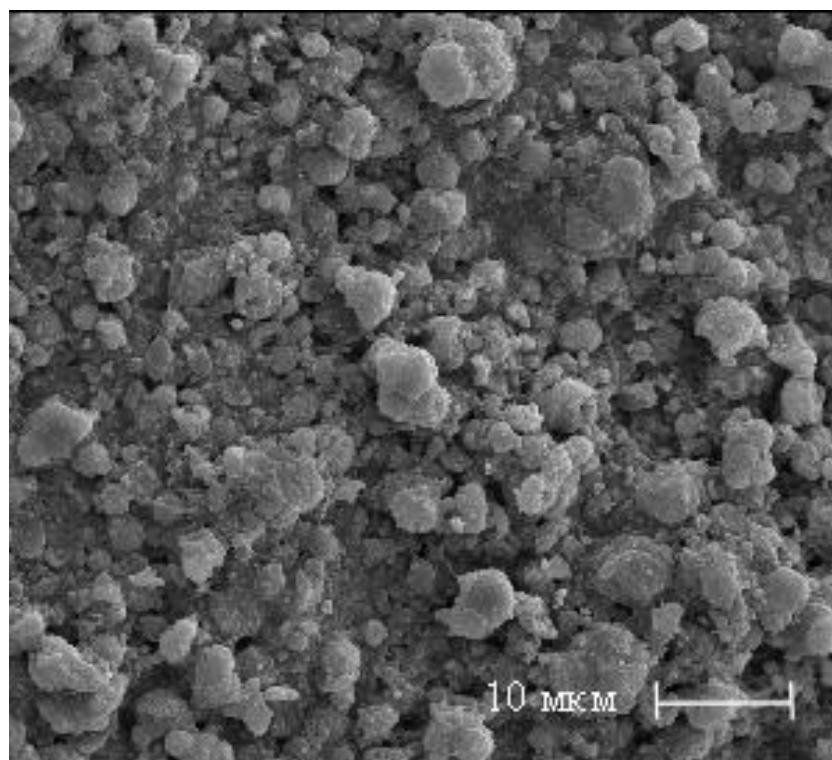
Рис. 5.13. СЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) мембранных катализаторов, полученных с использованием молибденовых синей с концентрацией 2 % и значением рН = 0,8 (время контакта – 10 с).

На поверхности образцов, полученных при значении $pH = 0,8$ и $0,5$ (рисунок 5.12,а; 5.13,а), наблюдается пленка из активного компонента. Толщина данной пленки незначительна, поэтому профиль исходной поверхности еще просматривается. На поперечных сечениях (рисунок 5.12,б; 5.13,б) приведены результаты определения содержания Мо по сечению слоя носителя методом энергодисперсионного анализа. Как видно, в обоих случаях содержание Мо на поверхности значительно превышает содержание в объёме. Все указанное выше свидетельствует о формировании слоя катализатора с «корочковым» типом распределения, для которого характерно нахождение активного компонента преимущественно на поверхности носителя.

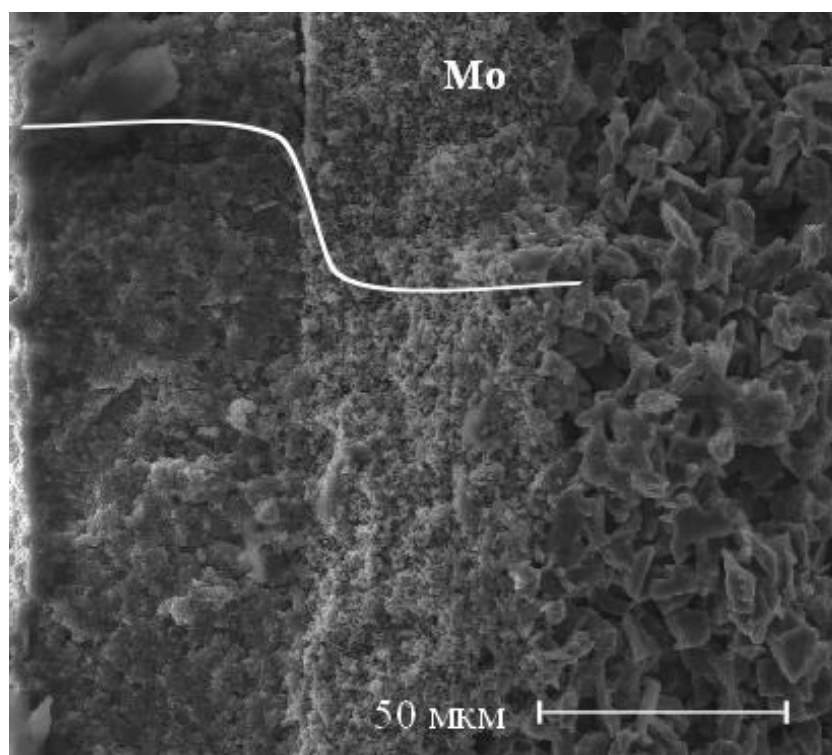
Полученные результаты находятся в согласии с изложенными выше данными (см. раздел 5.2.), в соответствии с которыми при контакте дисперсии молибденовой сини с величиной $pH = 0,5$ с поверхностью оксида алюминия наиболее вероятно протекание гетероадагуляции частиц с последующей гомоадагуляцией, что приводит к закреплению на поверхности носителя значительного количества частиц. Это, вероятно, и является причиной формирования слоя из частиц молибденовых синей на внешней поверхности оксида алюминия, который в дальнейшем препятствует проникновению частиц дисперсии в объём слоя носителя $\gamma-Al_2O_3$.

Поверхность образца, полученного при использовании дисперсии с величиной $pH = 2,0$, отличается от поверхности двух других (см. рис. 5.14,а). В этом случае на поверхности образца наблюдаются сферические частицы носителя, активный компонент располагается на поверхности каждой частицы и в межчастичном пространстве (рисунок 5.14,б).

Результаты энергодисперсионного анализа, представленные на поперечном сечении образца (рисунок 5.14,б), свидетельствуют о том, что содержание Мо на поверхности и в объёме слоя носителя существенно не меняется. Таким образом, в результате синтеза был реализован равномерный тип распределения активного компонента.



а



б

Рис. 5.14. СЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) мембранных катализаторов, полученных с использованием молибденовых синей с концентрацией 2% и значением $\text{pH} = 2,0$ (время контакта 10 с).

Этот результат подтверждает вывод, сделанный в разделе 5.2, о том, что при контакте композитного носителя с дисперсией с величиной $\text{pH} = 2,0$

($c = 2,0\%$), протекает в основном процесс гетероадагуляции частиц на всей поверхности носителя, приводящий к формированию монослоя.

Рассмотренная серия образцов была получена с использованием дисперсной системы с концентрацией 2%. Следующая серия образцов, снимки которых представлены на рисунке 5.15, была приготовлена при использовании молибденовых синей с концентрацией 1%.

На поверхности образца, полученного при использовании дисперсии со значением $pH = 0,5$, в отличие от аналогичного образца предыдущей серии, не наблюдается пленки активного компонента (см. рис. 5.15,а). Активный компонент располагается в межчастичном пространстве носителя. На поперечном сечении, представленном на рисунке 5.15,б, приведены результаты энергодисперсионного анализа содержания Mo в слое носителя. Как видно, содержание активного компонента постоянно по сечению слоя носителя, то есть «корочковый» тип распределения не реализуется. Основной причиной этого результата, очевидно, является недостаточная концентрация частиц, в первую очередь численная, в использованной дисперсии.

При использовании молибденовой сини с значением $pH = 2,0$ воспроизводятся результаты (см. рис. 5.15,в,г) аналогичные тем, что были получены в предыдущем случае (см. рис. 5.14,а,б).

Таким образом, варьирование концентрации и значения pH молибденовых синей позволяет синтезировать образцы с различной массой и типом распределения активного компонента на носителе.

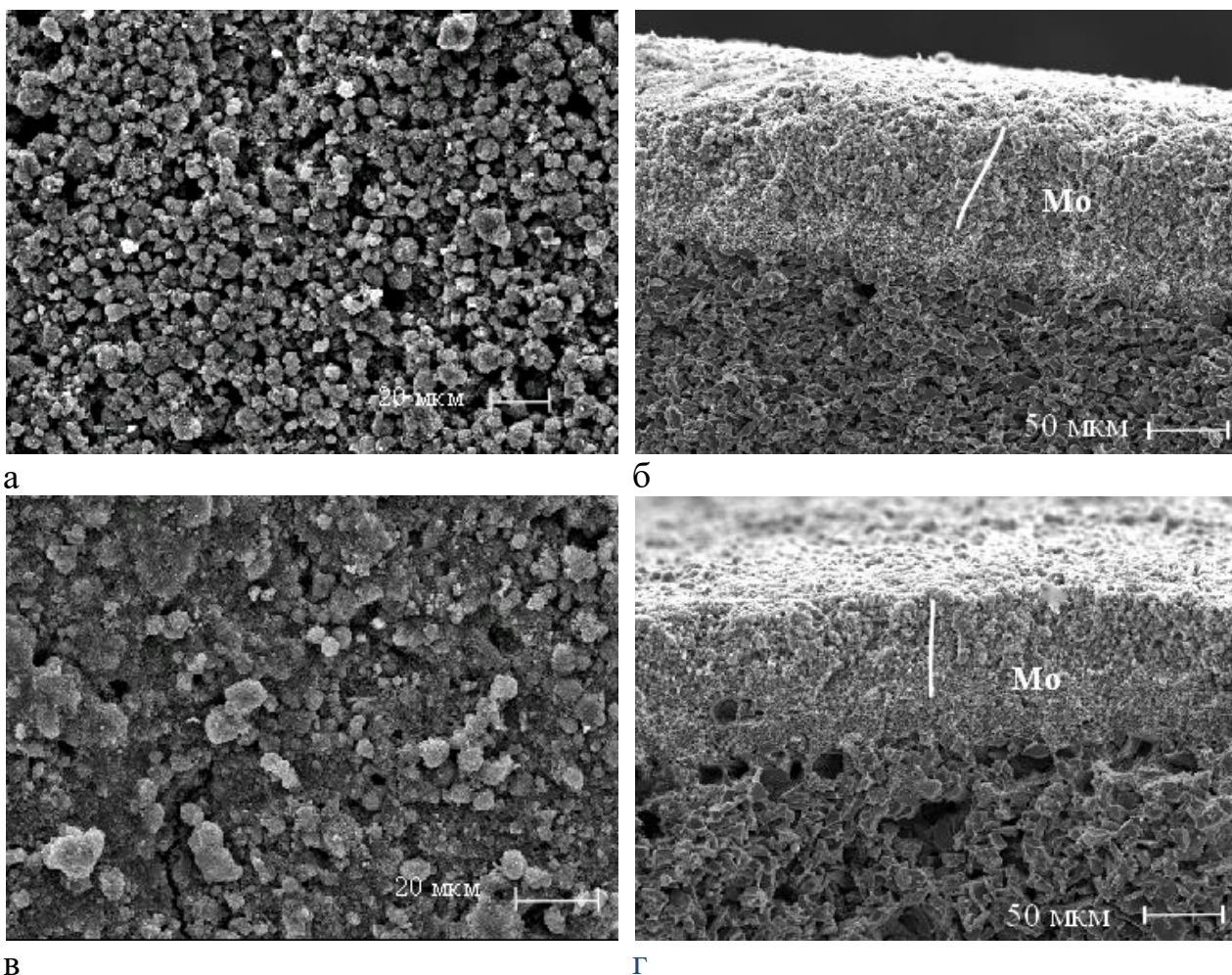


Рис. 5.15. СЭМ-изображения поверхности (а,в) и поперечного сечения (б,г) мембранных катализаторов, полученных с использованием молибденовых синей с концентрацией 1% и разным значением рН: а,б) рН = 0,5; в,г) рН = 2,0 (время контакта – 10 с).

Самостоятельный интерес представляет ответ на вопрос о взаимосвязи между типом распределения катализатора и основными характеристиками пористой структуры синтезированных образцов. Для сравнения, в таблице 5.4 приведены характеристики пористой структуры образцов мембранных катализаторов с «корочковым» и равномерным типом распределения активного компонента. На основании полученных данных нельзя сказать, что различный тип распределения оказывает существенное влияние на характеристики пористой структуры мембранных катализаторов. В принципе, близость характеристик пористой структуры массивного катализатора («корочки») и того же катализатора в форме тонкого нанесенного слоя на внутренней поверхности носителя не является чем-то

исключительным и наблюдается для других пористых материалов, полученных золь-гель методом [98].

Таблица 5.4. Характеристики пористой структуры серии мембранных катализаторов с различным типом распределения активного компонента.

Характеристики образцов	Исследуемые образцы			
	α - Al_2O_3	$\text{Mo}_2\text{C}/\gamma$ - Al_2O_3 / α - Al_2O_3	$\text{Mo}_2\text{C}/\gamma$ - Al_2O_3 / α - Al_2O_3	$\text{Mo}_2\text{C}/\gamma$ - Al_2O_3 / α - Al_2O_3
Содержание Mo_2C , % (рассчитанное на суммарную массу катализатора)	-	0,8	1,0	0,8
Содержание γ - Al_2O_3 , %	-	4,4	3,8	3,2
Значение рН дисперсии м.с	-	0,5	0,8	2,0
Тип распределения	-	«корочковый»	«корочковый»	равномерный
Удельная поверхность (суммарная/ нанесенный слой), $\text{м}^2/\text{г}$	0,4	5,6/ 102	8,2/ 165	6,3/ 151
Объем мезопор (суммарный/ нанесенный слой), $\text{см}^3/\text{кг}$	-	8,7/ 156	6,9/ 115	6,2/ 144
Объем микропор (Д-Р) (суммарный/ нанесенный слой), $\text{см}^3/\text{кг}$	-	2,2/ 39	3,2/ 53	0,9/ 21
Преобладающий диаметр пор, нм	600	3,7	3,7	3,8

Данные, изложенные в этом разделе, позволяют предложить общую схему, иллюстрирующую характер влияния концентрация дисперсной фазы и значения рН дисперсионной среды на характеристики синтезируемых катализаторов (рис. 5.16).

Область значений рН дисперсионной среды, в которых сохраняется агрегативная устойчивость молибденовых синей, лежит в диапазоне 0,5 – 3,0 (подробнее см. в разделе 3.1). Максимальное значение концентрации дисперсной фазы составляет 8% . Дальнейшее увеличение концентрации приводит к гелированию системы.

В области малых концентраций значение рН практически не влияет на тип распределения, так как в этом случае капиллярные силы преобладают над всеми другими.

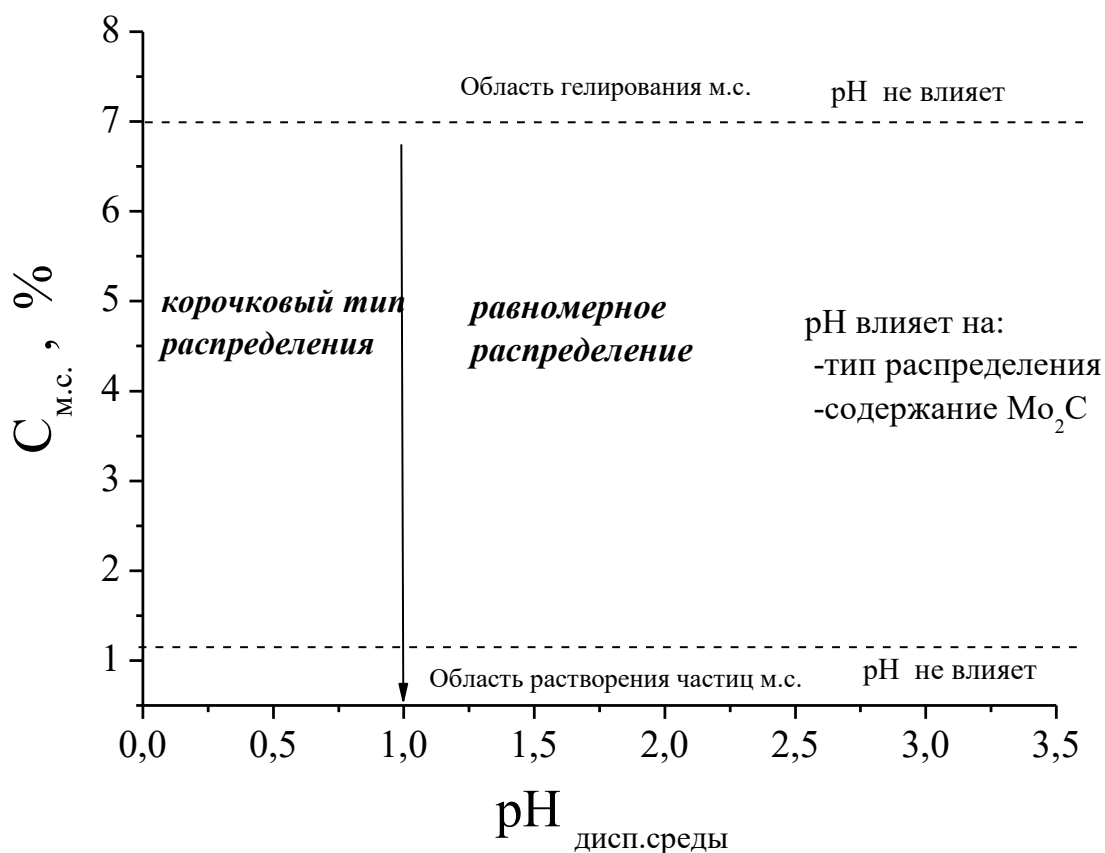


Рис. 5.16. Схема, демонстрирующая влияние рН дисперсионной среды и концентрации дисперсной фазы молибденовых синей на характеристики катализаторов.

При переходе в область средних значений концентраций изменение рН дисперсионной среды позволяет получать как «корочковый», так и равномерный тип распределения. Возможность управления типом распределения именно в этой области концентраций может объясняться преобладанием специфического взаимодействия частиц с поверхностью носителя над капиллярными силами.

При получении образцов с использованием высококонцентрированных систем вязкие силы преобладают над капиллярными силами, поэтому независимо от значения рН дисперсионной среды происходит образование отдельного слоя на внешней поверхности носителя.

5.4. Каталитические свойства мембранных катализаторов в реакции углекислотной конверсии метана

Углекислотная конверсия метана относится к перспективным процессам получения синтез-газа в промышленности, поскольку позволяет получать синтез-газ с соотношением продуктов (H_2/CO) равным 1,0 [123].

Как было показано в предыдущих исследованиях [54, 69], проведение углекислотной конверсии метана в мембранном реакторе-контакторе позволяет достигать высоких степеней превращения метана и диоксида углерода.

Представленные в предыдущих главах результаты синтеза мембранных катализаторов золь-гель методом показали, что использование дисперсий молибденовых синей делает возможным получить образцы катализаторов с различными характеристиками (тип распределения, характеристики пористой структуры, прирост массы активного компонента). Исследование каталитических свойств мембранных катализаторов с различной пористой структурой является необходимым этапом в разработке каталитического процесса в мембранном реакторе-контакторе.

Каталитическая активность порошкообразного Mo_2C

Для сопоставления каталитической активности мембранных катализаторов в реакции углекислотной конверсии метана, в первую очередь, исследовались свойства активного компонента - Mo_2C без носителя.

Углекислотная конверсия метана на карбиде молибдена может быть описана двумя механизмами:

1) окислительно-восстановительный механизм [124]:

$CO_{2(газ)} \rightarrow CO_{(газ)} + O_{(адс)}$ – диссоциативная адсорбция диоксида углерода;

$Mo_2C + O_{(адс)} \rightarrow Mo_2 \square + CO$ – образование вакансии в решетке карбида молибдена за счёт реакции кислорода с углеродом из карбида;

$CH_{4(газ)} \rightarrow CH_{4(адс)}$ – адсорбция метана;

$Mo_2 \square + CH_{4(адс)} \rightarrow Mo_2C + 2H_{2(газ)}$ – заполнение вакансии в решетке карбида молибдена углеродом;

$\text{Mo}_2\text{O}_3 + 4\text{CO}_{2(\text{газ})} \rightarrow 2\text{MoO}_3 + 4\text{CO}_{(\text{газ})}$ – заполнение вакансии в решетке карбида молибдена кислородом (приводит к дезактивации карбида молибдена).

2) механизм Или-Ридиля [125]:

$\text{CH}_{4(\text{газ})} \rightarrow \text{CH}_{4(\text{адс})}$ – адсорбция метана на активных центрах ;

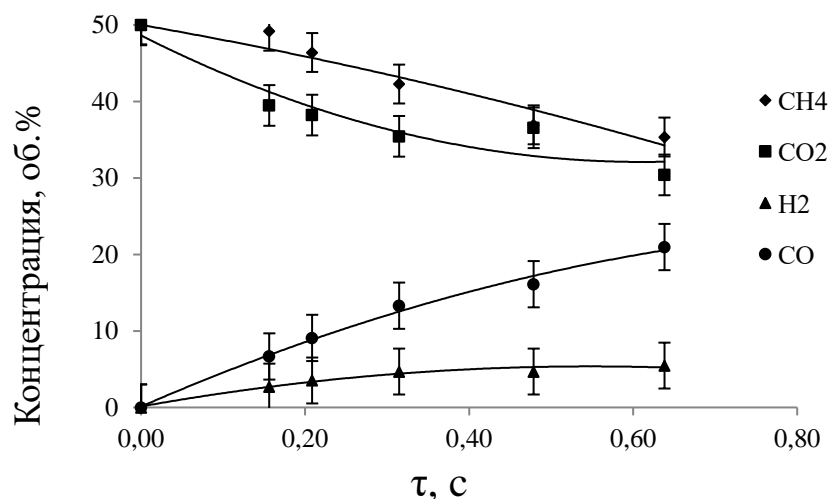
$\text{CH}_{4(\text{адс})} \rightarrow 2\text{H}_{2(\text{газ})} + \text{C}_{(\text{адс})}$ – диссоциация метана с образованием углерода и водорода;

$\text{C}_{(\text{адс})} + \text{CO}_{2(\text{газ})} \rightarrow 2\text{CO}_{(\text{газ})}$ – взаимодействие углерода с диоксидом углерода с образованием монооксида углерода.

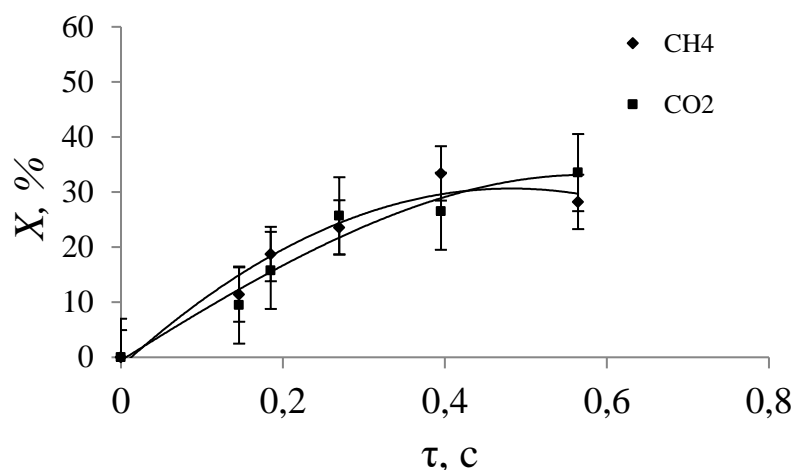
Протекание углекислотной конверсии метана по первому механизму приводит к дезактивации карбида молибдена с образованием оксикарбида молибдена. Если же преобладает второй механизм, который аналогичен механизму на поверхности благородных металлов, дезактивации карбида молибдена не происходит.

Для исследования каталитической активности карбид молибдена был получен путем прокаливания ксерогеля молибденовых синей в инертной среде (N_2) при температуре 900°C . Режим температурной обработки был выбран на основании предыдущих исследований [26].

Каталитические испытания этих образцов проводились в традиционном реакторе со стационарным слоем в диапазоне температур $830 - 900^\circ\text{C}$. На рис. 5.17 представлены зависимости концентраций исходных веществ и продуктов реакции в газовой смеси после реактора от времени контакта, а также степени превращения – от времени контакта. Эти данные получены при температуре реактора, равной 900°C .



а



б

Рис. 5.17. Зависимость концентрации исходных веществ и продуктов (а) и степеней превращения исходных веществ (б) от времени контакта; температура 900°C.

С увеличением времени контакта происходит закономерное увеличение концентрации продуктов и степеней превращения исходных веществ. Максимальная степень превращения метана и диоксида углерода в рассматриваемых условиях составляет 33 и 28 % соответственно.

В качестве параметров каталитической активности, которые в дальнейшем будут использоваться для сопоставления образцов, были выбраны удельные константы скорости диссоциации метана, поскольку по литературным данным [116, 126] именно диссоциация метана является

лимитирующей стадией углекислотной конверсии метана. Предполагается, что данная реакция имеет 1-й порядок. В этом случае зависимость концентрации метана в продуктах реакции от времени контакта при 900°C, построенная в полулогарифмических координатах, должна представлять собой прямую линию, что подтверждается экспериментальными данными (см. рис. 5.18).

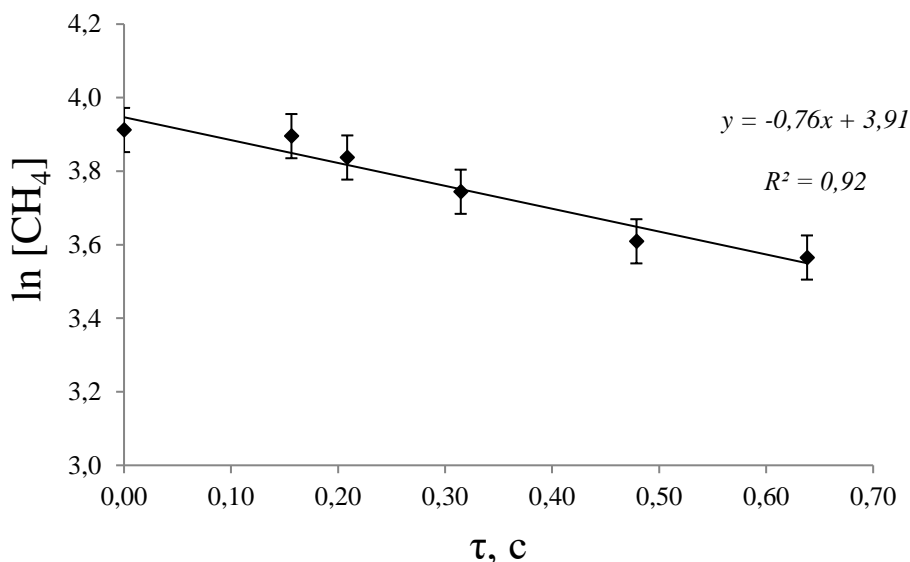


Рис. 5.18. Зависимость концентрации метана в продуктах реакции от времени контакта при температуре 900°C в полулогарифмических координатах.

При температурах проведения реакции 830, 850 и 870°C также были получены зависимости концентраций исходных веществ и продуктов в смеси после реактора от времени контакта. На основании полученных данных были определены константы скорости диссоциации метана. Полученные значения были пересчитаны в удельные константы, приведенные к единице массы и единице поверхности активного компонента. По данным низкотемпературной адсорбции азота, величина удельной поверхности карбида молибдена составила 2,3 м²/г. Все рассчитанные величины приведены в таблице 5.5, из которой следует, что с повышением температуры наблюдается как рост константы скорости, так и мольного соотношения Н₂/СО.

Таблица 5.5. Параметры каталитической активности порошкообразного Mo₂C

Параметр	Температура реакции, °C			
	900	870	850	830
k, (1/с)	0,76	0,64	0,34	0,32
k _m , (1/с·г)	1,69	1,42	0,76	0,71
k _s , (1/с·м ²)	0,73	0,62	0,33	0,31
Мольное соотношение H ₂ /CO	0,4	0,3	0,3	0,2

На основе полученных данных о константах скорости диссоциации метана была произведена оценка величины энергии активации реакции (см. рис. 5.19). Величина энергии активации лимитирующей стадии реакции на исследованном образце катализатора Mo₂C составила 149 кДж/ моль. Данная величина согласуется со значениями энергии активации, приведенными в литературе [123, 126]. Стоит отметить, что порядок величины энергии активации свидетельствует о том, что каталитический процесс в указанных условиях протекает в кинетической области.

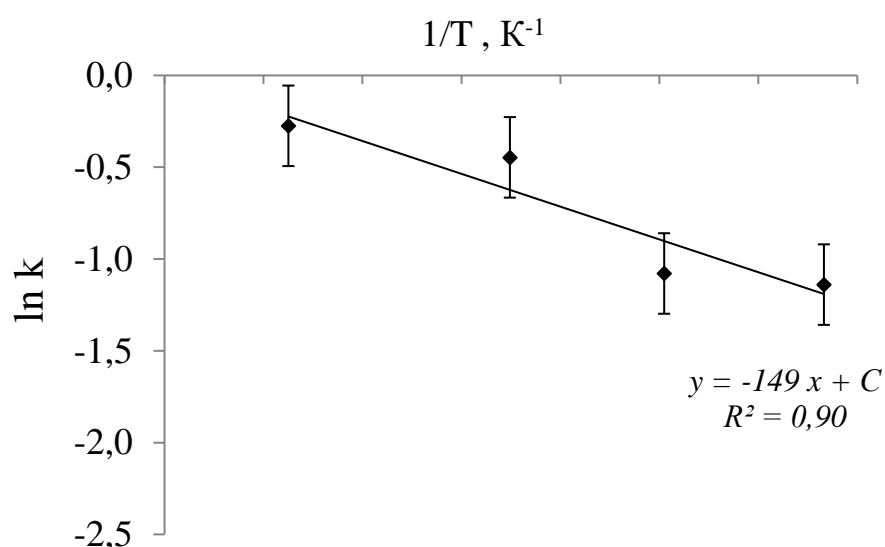


Рис. 5.19. Зависимость константы скорости диссоциации от температуры в координатах уравнения Аррениуса.

Каталитическая активность мембранных нанесенных катализаторов
 Для определения каталитической активности в реакции углекислотной конверсии были выбраны образцы мембранных нанесенных катализаторов с

различным распределением активного компонента и различной пористой структурой нанесенного слоя.

Характеристики пористой структуры испытанных образцов, рассчитанные на 1 г общей массы мембранного катализатора и 1 г нанесенного слоя катализатора, представлены в таблице 5.6.

Следует отметить, что во всех испытанных образцах прирост массы активного компонента – карбида молибдена, был постоянным и составлял 1,0%.

Таблица 5.6. Характеристики пористой структуры мембранных катализаторов $\text{Mo}_2\text{C}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Параметр	Носитель			
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Тип распределения	корочк.	равн.	равн.	равн.
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	1,0/ 14,0	1,3/ 22,5	1,1/ 17,0	0,6/ 4,8
Объем мезопор, $\text{см}^3/\text{кг}$	4,0/ 80	3,1/ 60	3,9/ 80	1,0/ 8
Наивероятнейший диаметр мезопор, нм	3,7	3,0	4,0	5,5
Средний размер пор, нм*	20	15	16	19

* средний размер пор рассчитывался по уравнению (2.5).

Наиболее развитой поверхностью обладает образец $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с равномерным типом распределения активного компонента, что согласуется с минимальным значением наивероятнейшего диаметра пор и среднего размера пор среди синтезированных образцов.

Исследование каталитических свойств проводилось при температуре 850°C и при различном времени контакта. На рис. 5.20 приведены зависимости степеней превращения метана от времени контакта, полученные для образцов с разной формой распределения катализатора.

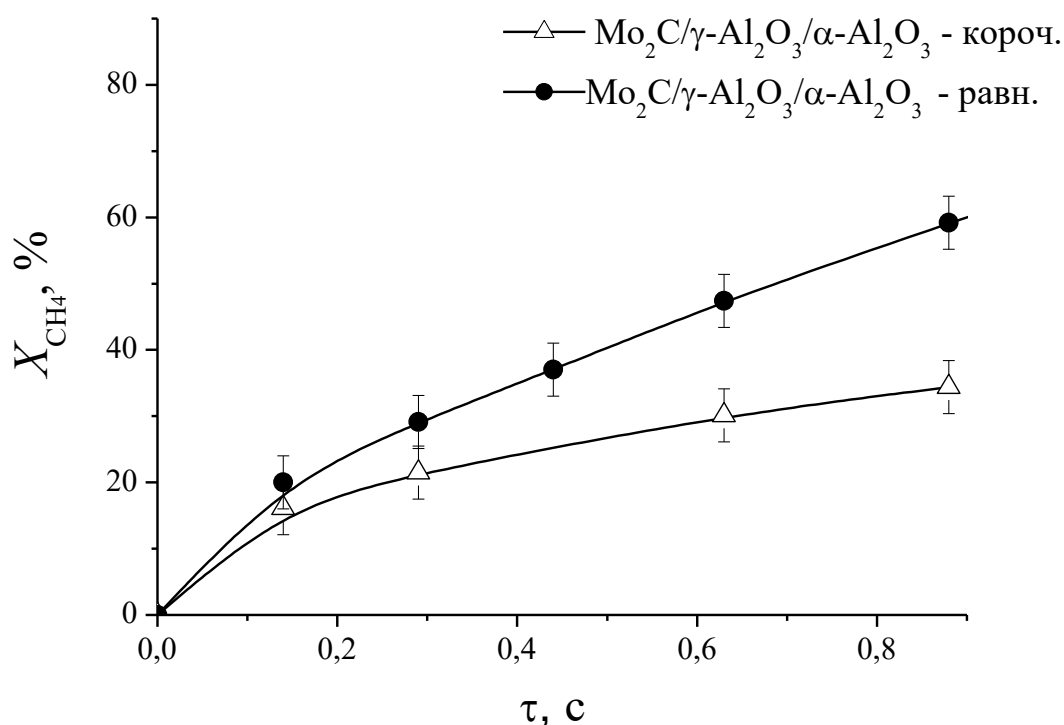


Рис. 5.20. Зависимости степени превращения метана от времени контакта при 850°C на мембранных катализаторах $Mo_2C/\gamma-Al_2O_3/\alpha-Al_2O_3$ с равномерным и корочковым типом распределения.

Из приведенных данных следует, что наибольшие степени превращения метана были достигнуты на образце $Mo_2C/\gamma-Al_2O_3/\alpha-Al_2O_3$ с равномерным типом распределения.

В целях сопоставления каталитической активности обсуждаемых образцов катализатора были рассчитаны величины констант скорости диссоциации метана (см. рис. 5.21) и удельные константы, приведенные к единице массы и единице поверхности каталитического слоя. Результаты расчета представлены в таблице 5.7.

При рассмотрении каталитической активности образцов, в которых носителем является $\gamma-Al_2O_3$, необходимо принимать во внимание наличие у $\gamma-Al_2O_3$ собственной каталитической активности в реакции углекислотной конверсии метана [126].

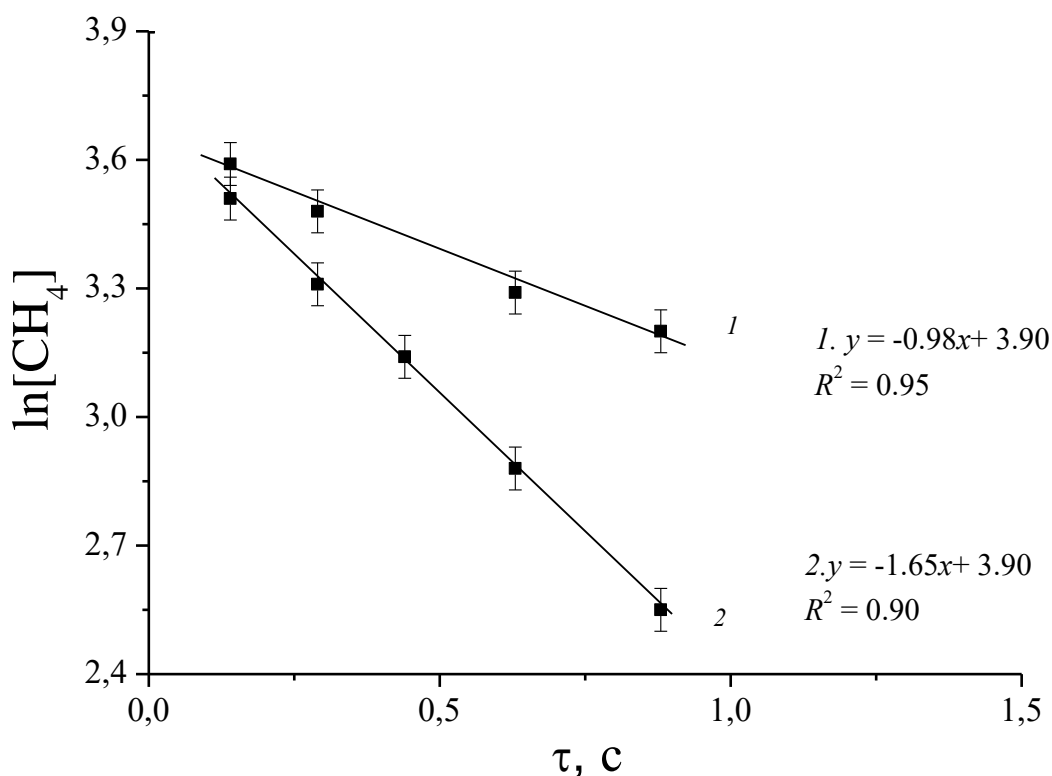


Рис. 5.21. Зависимость концентрации метана в продуктах реакции от времени контакта при температуре 850°C в полулогарифмических координатах для образцов: 1 – $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (короч.); 2 – $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (равн.).

В исследуемых условиях γ -оксид алюминия способен ускорять реакцию диссоциации метана. Это приводит к более интенсивному образованию углерода, подвергающегося газификации, и, соответственно, более низкому соотношению H_2/CO .

Таблица 5.7. Параметры каталитической активности мембранных катализаторов $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с различным типом распределения активного компонента при 850°C.

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

Активность носителя следует учитывать при сравнении образцов с одинаковым носителем ($\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), но разным типом распределения катализатора. Более низкие значения удельных констант скорости диссоциации метана и более низкое соотношение продуктов H_2/CO в случае катализатора с корочковым типом распределения может быть обусловлено наличием части поверхности носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, незакрытой активным компонентом Mo_2C [127].

На рис. 5.22 представлены зависимости степеней превращения метана от времени контакта, полученные для образцов с различной пористой структурой и фазовым составом носителя, но равномерным типом распределения активного компонента.

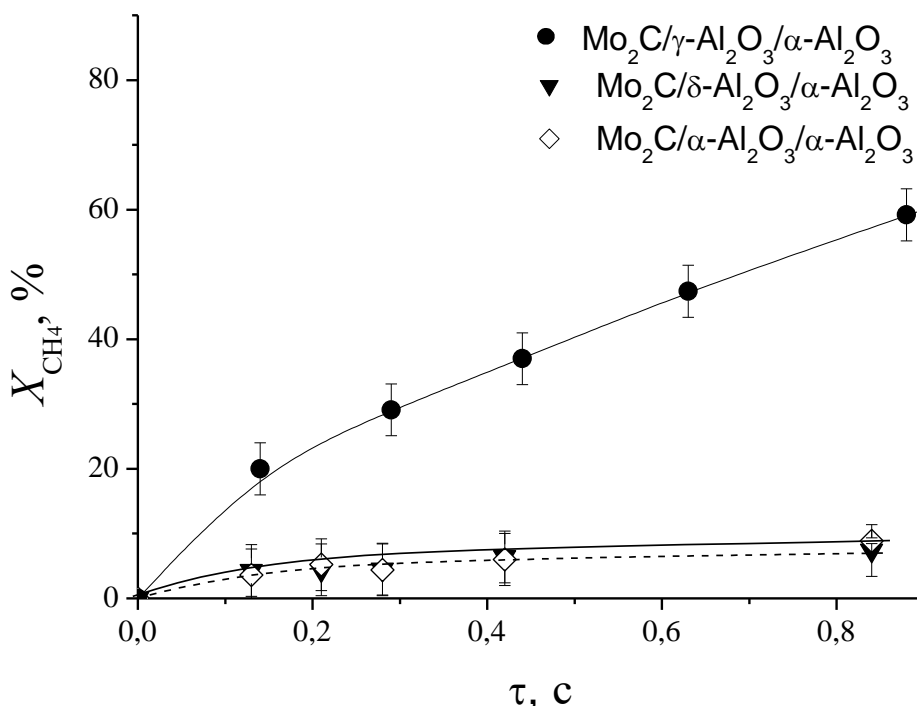


Рис. 5.22. Зависимости степени превращения метана от времени контакта при 850°C на мембранных катализаторах с различной архитектурой: $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Mo}_2\text{C}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с равномерным распределением катализатора.

Из данных рис. 5.22 следует, что наибольшие степени превращения метана достигаются при использовании мембранного катализатора $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Необходимо отметить, что представленные зависимости построены с использованием времени контакта, равного времени

прохождения реакционной смеси через весь образец катализатора. Если при расчете времени контакта учитывать только объём каталитического слоя, то реальные значения времени контакта снизятся примерно на 4 порядка.

Для анализа разницы в каталитической активности испытанных образцов были рассчитаны значения констант скорости диссоциации метана (см. рис. 5.23).

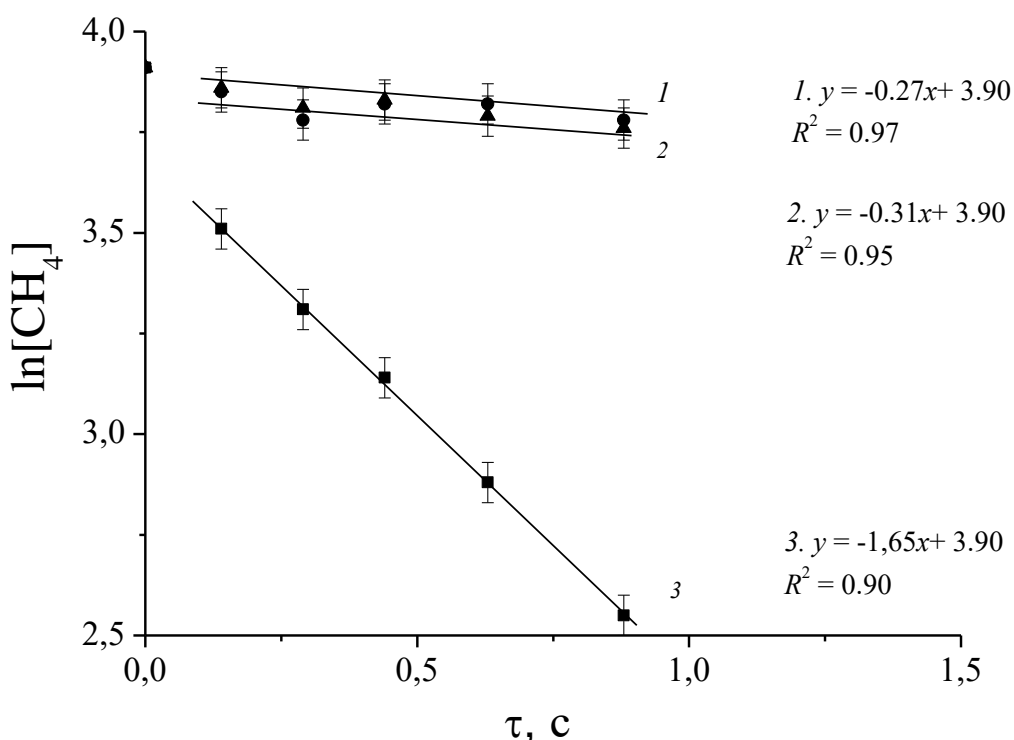


Рис. 5.23. Зависимость концентрации метана в продуктах реакции от времени контакта при температуре 850°C в полулогарифмических координатах для образцов: 1 – Mo₂C/α-Al₂O₃/α-Al₂O₃; 2 – Mo₂C/δ-Al₂O₃/α-Al₂O₃; 3 – Mo₂C/γ-Al₂O₃/α-Al₂O₃ (равн.).

На основе данных величин были рассчитаны значения удельных констант скорости, приведенные на 1 г активного компонента и 1 м² каталитического слоя. Все полученные данные приведены в таблице 5.8.

Таблица 5.8. Параметры каталитической активности мембранных катализаторов Mo₂C/x-Al₂O₃/α-Al₂O₃ с различной архитектурой при 850°C.

Параметр	Образец катализатора		
	Mo ₂ C/ γ-Al ₂ O ₃ /α- Al ₂ O ₃	Mo ₂ C/ δ-Al ₂ O ₃ /α- Al ₂ O ₃	Mo ₂ C/ α-Al ₂ O ₃ /α- Al ₂ O ₃
Тип распределения	Равн.	Равн.	Равн.

k , 1/с	1,65	0,31	0,27
k_m , 1/(с·г)	41,3	7,8	6,7
k_s , 1/(с·м ²)	0,46	0,11	0,28
H ₂ /CO	0,9	0,4	0,3
Kn (носитель)	13	8	6
Kn (мембр. катализатор)	27	25	21

Как видно из представленных данных, в серии образцов Mo₂C/x-Al₂O₃/α-Al₂O₃ при переходе от носителя состава γ-Al₂O₃/α-Al₂O₃ к носителям δ-Al₂O₃/α-Al₂O₃ и α-Al₂O₃/α-Al₂O₃ наблюдается уменьшение констант скорости k и k_m . При переходе к удельной константе k_s этот ряд несколько меняется, что обусловлено разной удельной поверхностью обсуждаемых образцов. Наибольшей же каталитической активностью, независимо от вида используемой константы скорости, обладает образец Mo₂C/γ-Al₂O₃/α-Al₂O₃ с равномерным типом распределения активного компонента.

Значительная разница в константах скорости диссоциации метана в ряду образцов Mo₂C/x-Al₂O₃/α-Al₂O₃ (где x – γ, δ или α) с равномерным типом распределения вряд ли может быть обусловлена наличием незакрытой поверхности носителя.

В работе [63] было предположено, что значительная каталитическая активность мембранных катализаторов может быть вызвана возникновением в пористой структуре кнудсеновского механизма массопереноса. В таком случае реализуется свободномолекулярный режим транспорта газа, для которого характерно уменьшение вероятности столкновения молекул друг с другом, а преобладающим становится взаимодействие молекул газа со стенками пор, что приводит к более полному использованию поверхности катализатора.

Наличие кнудсеновского механизма транспорта газа в пористой структуре может быть оценено по величине числа Кнудсена (Kn). Данный параметр характеризует отношение длины свободного пробега молекул к размеру пор (в данной работе среднему диаметру пор). Считается, что

свободномолекулярный режим транспорта газа преобладает при значениях $Kn > 10$.

В таблице 5.8. представлены рассчитанные значения чисел Кнудсена для образцов носителей и мембранных катализаторов. Как видно, в ряду носителей кнудсеновскую диффузию можно ожидать только в образце $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, для носителей $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ более вероятен переходный режим транспорта газа.

Нанесение активного компонента (Mo_2C) приводит к уменьшению размера пор, в том числе среднего диаметра пор. Для образцов мембранных катализаторов значения числа Кнудсена превышают 20, что говорит о более высокой вероятности столкновения молекул газов с поверхностью катализатора, чем друг с другом. В свою очередь, это должно приводить к более эффективному использованию каталитической поверхности.

Для сравнения каталитической активности катализатора в мембранном реакторе-контакторе и традиционном реакторе были сопоставлены величины удельных констант скорости диссоциации метана в случае порошкообразного Mo_2C и наиболее активного мембранного катализатора $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В таблице 5.9 представлены величины удельных констант, приведенные к 1 г массы и 1 м² поверхности активного компонента.

Таблица 5.9. Удельные константы скорости диссоциации метана для порошкообразного Mo_2C и мембранного катализатора $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 850°C.

Параметр	Образец катализатора	
	Mo_2C	$\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$k_m, 1/(\text{с}\cdot\text{г})$	0,76	41,3
$k_s, 1/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$	0,34	0,46

Как видно из этих данных, удельная константа скорости диссоциации метана, приведенная к единице массы катализатора, для мембранного катализатора почти в 80 раз выше, чем для порошкообразного Mo_2C . Это преимущество станет еще более внушительным, если при расчете константы

скорости для мембранного катализатора использовать реальное время контакта.

Таким образом, проведение углекислотной конверсии метана с использованием мембранных катализаторов позволяет значительно интенсифицировать данный процесс.

6. Выводы

1. На основании результатов исследования основных стадий золь-гель процесса получения нанесенных катализаторов с использованием молибденовых синей установлены условия, позволяющие синтезировать образцы мембранных катализаторов с заданными основными характеристиками (масса, тип распределения, характеристики пористой структуры).

2. Установлено, что концентрация частиц/кластеров в дисперсиях молибденовых синей, синтезированных с использованием глюкозы в качестве восстановителя, достигает своего максимума через 21 сутки после смешения реагентов, хотя окислительно-восстановительный процесс завершается уже через сутки, а частицы начинают формироваться через 5 суток. При этом наибольшая концентрация кластеров достигается при соотношении $H : Mo = 0,5$, что соответствует величине $pH = 2,2$.

3. Определены условия (мольные соотношения восстановитель/Mo и кислота/молибден ($H : Mo$), время синтеза), позволяющие синтезировать стабильные дисперсии молибденовых синей, пригодные для использования в золь-гель процессе получения нанесенных катализаторов.

4. Определены основные коллоидно-химические свойства синтезированных молибденовых синей (форма и размер частиц/кластеров, величина дзета-потенциала, агрегативная устойчивость, реологические характеристики), знание которых необходимо для целенаправленного синтеза катализатора золь-гель методом.

5. Показано, что дисперсии молибденовых синей являются неньютоновскими структурированными системами, обладающими тиксотропной структурой малой прочности (в диапазоне концентраций 0,7 – 7,5 %). Разрушение структуры происходит при величинах напряжения сдвига не более 1 Па.

6. При рассмотрении природы взаимодействия частиц молибденовых синей с поверхностью алюмооксидного носителя было

установлено, что значение рН дисперсионной среды оказывает существенное влияние на характер этого взаимодействия. При значении рН = 2,0 наблюдается (предположительно) формирование монослоя из частиц/кластеров сини на поверхности носителя; в случае значения рН = 0,5 вероятно протекает первичная гетероадагуляция частиц на поверхности носителя с последующей гомоадагуляцией.

7. На основании данных, полученных при исследовании влияния разных факторов на количество нанесенного прекурсора и тип распределения катализатора, определены условия нанесения прекурсора на носитель, позволяющие синтезировать катализатор с заданными массой, типом распределения и характеристиками пористой структуры.

8. Показано, что наибольшую каталитическую активность в реакторе-контакторе при проведении реакции углекислотной конверсии метана проявляет образец мембранного катализатора с равномерным типом распределения.

7. Список литературы:

1. Liu T., Diemann E., Muller A. Hydrophilic inorganic macro-ions in solution: unprecedented self-assembly emerging from historical “Blue waters”// Journal of Chemical Education. 2007. V. 84. №. 3. P. 526-532.
2. Müller A., Roy S. En route from the mystery of molybdenum blue via related manipulatable building blocks to aspects of materials science// Coordination Chemical Reviews. 2003. V. 245. P. 153-166.
3. Müller A., Krickemeyer E., Dillinger S., Bögge H., Plass W., Proust A., Dloczik L., Menke C., Meyer J., Rohlfing R. New perspectives in polyoxometalate chemistry by isolation of compounds containing very large moieties as transferable building blocks: $(\text{NMe}_4)_5[\text{As}_2\text{Mo}_8\text{V}_4\text{AsO}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 65\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_2\text{Me}_2)_{18}(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, and $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 33 \text{H}_2\text{O}$ // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1994. V. 620. P. 599-619.
4. Long D., Burkholder E., Cronin L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: from self-assembly to designer materials and devices // Chemical Society Reviews. 2007. V. 36. P. 105-121.
5. Miras H.N., Wilson E.F., Cronin L. Unravelling the complexities of inorganic and supramolecular self-assembly in solution with electrospray and criospray mass spectroscopy // Chemical Communications. 2009. P. 1297-1311.
6. Остроушко А.А., Тонкушина М.О. Особенности деструкции сферического пористого нанокластерного полиоксометаллата Mo_{132} кеплератного типа в водных растворах // Журнал физической химии. 2016. Т 90. №2. С. 256-263.
7. Остроушко А.А., Коротаев В.Ю., Тонкушина М.О., Гржегоржевский К.В., Важенин В.А., Кутяшев И.Б., Мартынова Н.А., Меньшиков С.Ю., Селезнева Н.В. Электротранспортные, сорбционные и фотохимические свойства нанокластерных полиоксомолибдатов с тороидальной структурой // Журнал физической химии. 2012. Т.86. №8. С. 1383-1390.
8. Schirmer F.B., Audrieth L., Gross S.T., Seppi L.J. The composition and structure of molybdenum blue // Journal of American Chemical Society 1942. № 64. P. 2543-2545.
9. Каткевич М.Д., Махова Н.И., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Синтез и коллоидно-химические свойства молибденовых синей, полученных восстановлением глюкозой// Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. № 2. С. 64-69.
10. Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Некоторые коллоидно-химические свойства молибденовых синей, синтезированных с

использованием глюкозы в качестве восстановителя // Коллоидный журнал .2015. Т.77. № 1. С. 3-9.

11. Мохосоев, М.В. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах / М. В. Мохосоев, Н. А. Шевцова. Улан-Удэ: Бурятск. книжн. изд-во, 1977. 168 с.

12. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 250 с.

13. Miras H.N., Richmond C.J., Long D., Cronin L. Solution-Phase Monitoring of the Structural Evolution of a Molybdenum Blue Nanoring // Journal of American Chemical Society. 2012. V. 134. P. 3816-3824.

14. Müller A., Serain C. Soluble molybdenum blues – «des Pudels Kern»// Accounts of Chemical Research. 2000. V. 33. P. 2-10.

15. Талисманов С.С., Еременко И.Л. Химическое конструирование гомо- и гетероядерных полиоксомолибдатных комплексов // Успехи химии. 2003. Т 72. № 7. С. 627-642.

16. Nagul, E.A., McKelvie, I.D., Worsfold, P. Kolev, S.D. The molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revisited: Opening the black box // Analytica Chimica Acta. 2015. V. 890. P. 60-82.

17. Pope M. T. Heteropoly and isopoly oxometalates. Berlin: Springer Verlag, 1983. 109 p.

18. Ганиев Ш.У., Артыкбаев Т.А., Цыганов Г.А. О кинетике и продуктах растворения молибдена и вольфрама в перекиси водорода // Журнал неорганической химии. 1973. Т. 18. №3. С. 709-711.

19. Inouye Y., Tokutake Y., Yoshida T., Seto Y., Hujita H., Dan K., Yamamoto A., Nishiya S., Yamase T., Nakamura S. In vitro antiviral activity of polyoxomolybdates. Mechanism of inhibitory effect of PM-104 $(\text{NH}_4)_{12}\text{H}_2(\text{Eu}_4(\text{MoO}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{Mo}_7\text{O}_{24})_4)\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ on human immunodeficiency virus type 1 // Antiviral Research. 1993. V.20. № 4. P. 317-331.

20. Cui J. Magnetic $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ -embedded hydric nanocapsules // Journal of Colloid and Interface Science. 2009. № 330. P. 488-492.

21. Остроушко А.А., Важенин В.А., Тонкушина М.О. Особенности термофотоиницированной деструкции нанокластерного полиоксомолибдата Mo_{132} и его полимерсодержащих композиций. // Журнал физической химии. 2017. Т.62.№ 4.С. 483-488.

22. Остроушко А.А., Гагарин И.Д., Тонкушина М.О., Гржегоржевский К.В., Данилова И.Г., Гетте И.Ф., Ким Г.А. Электрофоретический транспорт ассоциатов на основе пористого кластерного полиоксометаллата кеплератного типа $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, включающих биологически активные вещества // Журнал физической химии. 2017. Т.91.№ 9.С. 1594-1599.

23. Тонкушина М.О. Физико-химические свойства нанокластерных полиоксомолибдатов и полимерсодержащих композиций на их основе: дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2015. 142 с.
24. Liu X., Conte M., Weng W., Knight D.W., Molybdenum blue nano-rings: An effective catalyst for the partial oxidation of cyclohexane// *Catalysis Science and Technology*. 2015. V. 5. № 1. P. 217-227.
25. Amini M. Naslhajian H., Farnia F., Hołyńska S.M. Selective Oxidation of sulfides catalyzed by the nanocluster polyoxomolybdate $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]$ //*European Journal of Inorganic Chemistry*. 2015. V. 2015. I. 23. P. 3873-3878.
26. Бухаркина Т.В., Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Крыжановский А.С., Скудин В.В. Синтез и некоторые свойства карбида молибдена, полученного на основе молибденовых синей // *Химическая промышленность сегодня*. 2013. №11. С.4-11.
27. Müller A, Diemann E., Kuhlmann C., Eimer W., Serain C. Hierarchic patterning: architectures beyond 'giant molecular wheels // *Chemical Communications*. 2001. I. 19. P. 1928-1929.
28. Müller A., Reuter H., Dillinger S. Supramolecular inorganic chemistry: small guests in small and large hosts // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1995. V.34. I. 21. P. 2328-2361.
29. Zhong D, Sousa F.L., Müller A., Chi L., Fuchs H. A. Nanosized molybdenum oxide wheel with a unique electronic-necklace structure: STM study with submolecular resolution // *Angewandte Chemie International Edition*. 2011. V. 123. I. 31. P. 7156-7159.
30. Руденко В.К. О природе «молибденовых синей» // *Коорд. химия*. 1979. Т. 5. №. 3. С. 307-319.
31. Бугаев А.А., Никитин С.Е. Насыщение полосы поглощения в ближней ИК-области спектра молибденовой сини // *Письма в ЖТФ*. 2000. Т. 26. № 14. С. 91-96.
32. Nakamura I., Miras. H. Investigating the formation of "Molybdenum Blues" with gel electrophoresis and mass spectrometry // *Journal of American Chemical Society*. 2015. V. 137. P. 6524-6530.
33. Гржегоржевский К.В. Физико-химические свойства и функционализация полиоксомолибдата тороидального строения Mo_{138} в растворе: создание надмолекулярных структур: дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2016. 223 с.
34. Остроушко А.А., Тонкушина М.О. Деструкция нанокластерных полиоксометаллатов на основе молибдена в водных растворах // *Журнал физической химии*. 2015. Т. 89. №3. С. 440-443.

35. Гржегоржевский К.В., Остроушко А.А. Изучение формирования надмолекулярных структур на основе нанокластерного полиоксомолибдата Mo_{138} и катионного ПАВ в растворе // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2012. №4. С. 57-69.
36. Müller A., Krickemeyer E., Meyer J., Bögge H., Peters F., Plass W., Diemann E., Dillinger S., Nonnenbruch F., Randerath M., Menke C. $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{420}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{(25\pm 5)-}$: a water-soluble big wheel with more than 700 atoms and a relative molecular mass of about 24000 // *Angewandte Chemie International Edition*. 1995. V. 34. № 19. P. 2122-2124.
37. Koros. W. J. Terminology for membranes and membrane process (IUPAC recommendations 1996). // *Pure and Applied Chemistry*. 1996. V.68. №7. P. 1479-1489.
38. Vankelecom F.J. Polymeric membranes in catalytic reactors // *Chemical reviews*. 2002. V.102. P. 3779-3810.
39. Ayral A., Julbe A. Catalytic membrane reactors involving inorganic membranes // *Water Quality Control Health*. P. 30-35.
40. Julbe A., Farrusseng D., Guizard C. Porous ceramic membranes for catalytic reactors – overview and new ideas. // *Journal of Membrane Science*. 2001. 181. P. 3-20.
41. Gryaznov V.M. Hydrogen permeable palladium membrane catalysts an aid to the efficient production of ultra pure chemicals and pharmaceuticals // *Platinum Metals Reviews*. 1986.V. 30. I.2. P. 68-70.
42. van Dyk L., Lorenzen L., Miachon S., Dalmon J. - A.. Xylene isomerization in a extractor type catalytic membrane reactor // *Catalysis Today*. 2005. V. 104. I. 3-4. P. 274-280.
43. Dittmeyer R., Hollein V., Daub K. Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001. V. 173. I. 1-2. P. 135-184.
44. Anzelmo B., Wilcox J., Liguori S. Natural gas steam reforming reaction at low temperature and pressure conditions for hydrogen production via Pd/PSS membrane reactor // *Journal of Membrane Science*. 2017. V.522. P. 343-350.
45. Shelepova E.V., Vedyagin A.A., Mishakov I.V., Noskov A.S. Mathematical modeling of the propane dehydrogenation process in the catalytic membrane reactor // *Chemical Engineering Journal*. 2011. V.176 – 177. P. 151-157.
46. Wei Y., Yang W., Caro J., Wang H. Dense ceramic oxygen permeable membranes and catalytic membrane reactors // *Chemical Engineering Journal* 2013. V. 220. P. 185-203.
47. Sunarso J., Hashim S.S., Zhu N., Zhou W. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2017. V. 61. P. 57-77.

48. Song S., Zhang P., Zhang X., Han M. Partial oxidation of methane reaction in $\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen permeation membrane with three-layer structure // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. P. 10894-10901.
49. Shelepova E., Vedyagin A., Sadykov V., Mezentseva N. Theoretical and experimental study of methane partial oxidation to syngas in catalytic membrane reactor with asymmetric oxygen – permeable membrane // *Catalysis today*. 2016. V. 258. P. 103-110.
50. Westermann T., Melin T. Flow - through catalytic membrane reactors – Principles and applications // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2009. V. 48. P. 17-28.
51. Rodriguez M.L., Pedernera M.N., Borio D.O. Two dimensional modeling of a membrane reactor for ATR of methane // *Catalysis Today*. 2012. V. 193.I. 1. P. 137-144.
52. Sanchez Marcano J.G., Tsotsis T.T. Catalytic membranes and membrane reactors. Weinheim: Wiley VCH. Verlag GmbH, 2002. 250 p.
53. Spallina V., Maturro G., Ruocco C., Meloni E., Palma V., Fernandez E., Melendez J., Pacheco Tanaka A.D., Viviente Sole J.L., van Sint Annaland M., Gallucci F. Direct route from ethanol to pure hydrogen through autothermal reforming in a membrane reactor: Experimental demonstration, reactor modeling and design // *Energy*. V. 143. P. 666-681.
54. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Скудин В.В. Синтез мембранных катализаторов на основе Mo_2C // *Кинетика и катализ*. 2015. Т. 56. № 5. С. 679-690.
55. Tsuru T., Kan – no T., Yoshioka T., Asaeda M. A photocatalytic membrane reactor for gas – phase reactions using porous titanium oxide membranes // *Catalysis Today*. 2003. V. 82.I. 1 – 4. P. 41-48.
56. Liuzzi D., Perez – Alonso F. J., Fierro G. Catalytic membrane reactor for the production of biofuels // *Catalysis Today*. 2016. V. 268. P. 37-45.
57. Waszak M., Markowska-Szczupak. A., Gryta M. Application of nanofiltration for production of 1, 3 – propanediol in membrane bioreactor // *Catalysis Today*. 2016. V. 268. P. 164-170.
58. Miachon S., Dalmon J.-A. Catalysis in membrane reactors: what about the catalyst? // *Topics in Catalysis*. 2004. V. 29. P. 59-65.
59. Xiaoyao T., Li K. Inorganic hollow fibre membranes in catalytic processing // *Chemical Engineering*. 2011. № 1. P. 69-76.
60. Jiang Q., Faraji S., Slade D.A., Stagg – Williams S. M. A review of mixed ionic and electronic conducting ceramic membranes as oxygen sources for high – temperature reactors // *Membrane Science and Technology*. 2011. V. 14. P. 235-273.

61. Karniadakis G., Beskok A., Aluru N. Microflows and nanoflows – Fundamentals and simulation. Applied Mathematics. New York: Springer, 2005. 818 p.
62. Burggraaf A. J. Fundamentals of inorganic membrane science and technology. Amsterdam: Elsevier Science Publishing Company, 2007. 690 p.
63. Pina M.P., Menendez M., Santamaria J.. The Knudsen - diffusion catalytic membrane reactor: An efficient contactor for the combustion of volatile organic compounds. //Applied Catalysis B: Environmental. 1996. V. 11. P. 119-127.
64. Kang L. Ceramic membranes for separation and reaction. Weinheim: Wiley – VCH, 2007. 306 p.
65. Basile A., Gallucci F. Membrane for membrane reactors. Weinheim: Wiley – VCH, 2011. 646 p.
66. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука 1986. 304 с.
67. Goula M. A., Kordulis C., Lycourghiotis A. Influence of impregnation parameters of the axial Mo/ γ -alumina profiles studied using a novel simple technique // Journal of Catalysis. 1992. V. 133. P. 486-497.
68. Goula, M. A., Kordulis C., Lycourghiotis A. Development of Molybdena Catalysts supported on extrudates with four different Mo profiles: preparation, characterization and catalytic properties // Journal of Catalysis. 1992. V. 137.P. 285-305.
69. Александров А.В., Гаврилова Н.Н., Кислов В.Р., Скудин В.В. Сравнение мембранного и традиционного реакторов в условиях углекислотной конверсии метана // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 4. С. 293-302.
70. Алексеева О.К., Алексеев С.Ю., Амирханов Д.М., Котенко А.А., Челяк М.М., Шапир Б.Л. Высокотемпературные каталитические мембранные реакторы для процессов с участием водорода // Серия. Критические технологии. Мембраны. 2003. Т.19. №3. С. 20-31.
71. Гулина, Л.Б. Синтез методом ионного наслаивания на поверхности кремнезема нанослоев сульфидов металлов I-VI групп: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2000. 141 с.
72. Itoh N., Akiha T., Sato T. Preparation of thin palladium composite membrane tube by a CVD technique and its hydrogen permselectivity // Catalysis Today. 2005. V. 104. I. 2-4. P. 231-237.
73. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science. New York: Academic Press Inc., 1990. 912 p.
74. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 309 с.

75. Аверин И.А., Карманов А.А., Мошников В.А. Особенности синтеза и исследования нанокompозитов полученных методом золь-гель технологии // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2012. Т. 22. № 2. С. 155-161.
76. Максимов А. И., Мошников В. А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов – 2-е издание. СПб.: Элмор, 2008. 225 с.
77. Hlavacek V., Puszynski J.A. Chemical engineering aspects of advanced ceramic materials. // Industrial and Engineering Chemistry Research.1996. V. 35. № 2. P. 349-377.
78. Sepeur S., Frenzer G. Commercial applications of nanocomposite sol-gel coatings // Sol-Gel Nanocomposites. 2014. P. 191-221.
79. Pudukudy M., Yaakob Z., Mazuki M. Z., Takriff M. S., Jahaya S.S. One-pot sol-gel synthesis of MgO nanoparticles supported nickel and iron catalysts for undiluted methane decomposition into Cox free hydrogen and nanocarbon // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 218. P. 298-316.
80. Salinas D., Sepulveda C., Escalona N., Fierro J.L. G., Pecchi G. Sol-gel La₂O₃-ZrO₂ mixed oxide catalysts for biodiesel production // Journal of Energy Chemistry. 2018. V. 27. I. 2. P.565-572.
81. Hilliard S., Baldinozzi G., Friedrich D., Kressman S., Strub H., Artero V., Laberty-Robert C. Mesoporous thin film WO₃ photoanode for photoelectrochemical water splitting: a sol-gel dip coating approach // Sustainable Energy & Fuels. 2017. I.1. P. 145-153.
82. Mielle V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces // Applied Catalysis A: General. 2006. V. 315. P. 1-17.
83. Sol-gel supported catalysts containing a platinum group: пат. US20020128152 A1 США. № 09/911262; заявл. 23.07.2001; опубл. 12.09.2002. 4 с.
84. High-durability metal foam-supported catalyst for steam carbon dioxide reforming and method for preparing the same: пат. US 8889588 B2 США. № 13/909,733; заявл. 04.06.2013; опубл. 18.11.2014. 4 с.
85. Method for the preparation of supported catalyst using noble metal nanoparticles and catalyst so obtained: пат.WO 2009122149. № PCT/GB2009/000821; заявл. 27.03.2009; опубл. 8.10.2009. 4 с.
86. Metal oxide sols: пат.US 8173572B2 США. № 11/630,467; заявл. 17.06.2010; опубл. 8.05.2012 .4 с.
87. Preparation and use of a catalyst for the oxidative dehydrogenation of lower alkanes: пат. US 6521808 B1 США. № 09/506,677; заявл. 17.02.2000; опубл. 18.02.2003. 4 с.

88. Method for preparing supported electron- and ionic-oxygen-conducting ultra-thin dense membranes: пат. WO 2006024785 A1. № PCT/FR2005/002026; заявл. 3.08.2005; опубл. 09.03.2006. 4 с.
89. Catalyst, catalyst support and process for hydrogenation, hydroisomerization, hydrocracking and/or hydrodesulfurization: пат.СА 2406662 С Канада. № СА20012406662 20010418; заявл. 18.04.2001; опубл. 31.12.2013. 4 с.
90. Precursor of nickel-based supported catalyst and preparation method thereof: пат. CN 102527391 А Китай. № CN 201010587294; заявл. 14.12.2010; опубл. 04.07.2012. 4 с.
91. Способ получения гранулированного нанесенного металлсодержащего катализатора: пат. WO 2010134832 A1. № PCT/RU2009/000240; заявл. 20.05.2009; опубл. 25.11.2010. 4 с.
92. Способ приготовления оксидно-полиметаллических катализаторов на основе жаропрочных сплавов для парциального окисления углеводородов в синтез-газ: пат. WO 2015076696 A1 № PCT/RU2013/001081; заявл. 2.12.2013; опубл. 28.05.2015. 4 с.
93. Гаврилова Н. Н., Либерман Е. Ю., Яровая О. В., Кошкин А. Г., Назаров В. В., Михайличенко А. И.. Разработка способа синтеза нанесенных катализаторов для окисления монооксида углерода с использованием гидрозоль $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ // Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 48-55.
94. Вишнякова Е.А., Сайкова С.В., Жарков С.М., Лихацкий М.Н., Михлин Ю.Л. Определение условий образования наночастиц серебра при восстановлении глюкозой в водных растворах // Journal of Siberian Federal University Chemistry. 2009. №2. С. 48-55.
95. Somiya S. Sol-gel process and applications. Handbook of Advanced Ceramics. Cambridge: Academic Press, 2013. 761 p.
96. Brinker J., Frye G.C., Hurd A.J., Ashley C.S. Preparation and characterization fundamentals of sol – gel dip coating // Thin Solid Films. 1991. V. 201. № 97. P. 97-108.
97. Jia J., Zhou J., Zhang J., Yuan Z., Wang S. The influence of preparative parameters on the adhesion of alumina washcoats deposited on metallic supports // Applied Surface Science. 2007. V. 253. I. 23. P. 9099-9104.
98. Назаров, В. В. Коллоидно-химические принципы золь-гель методов получения материалов на основе гидрозоль ZrO_2 , TiO_2 и SiO_2 : дис. ... докт. хим. наук. М., 1995. 439 с.
99. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику / Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т катализа им. Г.К. Борескова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. 262 с.

100. Lekhal A., Glasser B.J., Khinast J.G. Influence of pH and ionic strength on the metal profile of impregnation catalysts // *Chemical Engineering Science*. 2004. V. 59. I. 5. P. 1063-1077.
101. Смоликов М.Д., Белый А.С., Удрас И.Е., Кирьянов Д.И. Дизайн распределения активного компонента по порам в катализаторах гидрокаталитических процессов нефтепереработки // *Российский химический журнал*. 2007. Т. LI. № 4. С. 48-57.
102. Elimelech M., Gregory J., Jia X., Williams R.A. *Particle deposition and Aggregation*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995. 441 p.
103. Петров Ю. Ю., Аввакумова С. Ю., Сидорова М. П., Ермакова Л. Э., Меркушев О. М. Электроповерхностные свойства оксида вольфрама (VI) в растворах электролитов // *Коллоидный журнал*. 2010. Т. 72. № 5. С. 660-665.
104. Волкова А.В., Молодкина Л.М., Голикова Е.В., Ермакова Л.Э., Богданова Н.Ф. Агрегативная устойчивость положительно заряженного золя γ - Al_2O_3 , приготовленного на основе воздушно-сухого нанопорошка // *Коллоидный журнал*. 2014. Т. 76. № 4. С. 429-443.
105. Delmon B., Grange P. *Interfaces in New Materials*. London: Elsevier Applied Science, 2012. 283 p.
106. Hoek E. M. V., Agarwal G. K. Extended DLVO interactions between spherical particles and rough surfaces // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006. V. 298. P. 50-58.
107. Tadros T.F. *Rheology of dispersions. Principles and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 199 p.
108. Sonawane R.S., Hegde S.G., Dongare M.K. Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating // *Materials Chemistry and Physics*. 2003. V. 77. I. 3. P. 744-750.
109. Agrafiotis C., Tsetsekou A. Deposition of meso-porous γ -alumina coatings on ceramic honeycombs by sol-gel method // *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. V. 22. P. 423-434.
110. Boffa V., ten Elshof J.E. Blank D.H.A.. Preparation of templated mesoporous silica membranes on macroporous α -alumina supports via direct coating of thixotropic polymeric sols // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2007. V. 100. I. 1-3. P. 173-182.
111. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. Вязкость и структура дисперсных систем // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. 2011. Т. 52. № 4. С. 243-276.
112. Шрамм, Г. *Основы практической реологии и реометрии: пер. с англ.* М.: КолосС, 2003. 312 с.

113. Мазалов Ю. А., Соловьев Р. Ю., Сергеев Н. Н. Исследование триботехнических свойств наноструктурного бемита // Трение и износ. 2015. № 5. С. 627-630.
114. Henry D.C., Lapworth A. The cataphoresis of suspended particles. Part I. – The equation of cataphoresis // Proceedings of the Royal Society: A. V. 133. 1931. P. 106-129.
115. Oshima H. A simple expression for Henry's function for the retardation effect in electrophoresis of spherical colloidal particles // Journal of Colloid and Interface Science. 1994. V. 168. № 1. P. 269-271.
116. Адаму А., Кислов В.Р., Скудин В.В. Материальный баланс углекислотной конверсии метана в мембранном реакторе-контакторе // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. С.17-20.
117. Chapman S., Cowling T. G. The mathematical theory of non-uniform gases: an account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction and diffusion in gases. Cambridge: Cambridge University Press, 1970. 423 p.
118. Myachina M.A., Gavrilova N.N., Nazarov V.V. Formation of molybdenum blue particles via the reduction of a molybdate solution with glucose // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2018. V. 92. № 11. P.2237-2241.
119. Dieterle M. Resonance Raman studies of molybdenum oxide based selective oxidation catalysts. Dissertation. Technischen Universität Berlin. Berlin, 2001. 189 p.
120. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 679 с.
121. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W. Concepts of modern catalysis and kinetics. Weinheim: Wiley – VCH, 2006. 505 p.
122. Gavrilova N.N., Kruglaya T.I., Myachina M.A., Nazarov V.V., Skudin V.V. γ -Al₂O₃ based structured carrier for catalytic membranes // Glass and Ceramics. 2018. V.75. № 1 – 2. P. 26-31.
123. Крылов О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Российский химический журнал. 2000. № 1. С. 19-33.
124. Tominaga H., Nagai M. Theoretical study of methane reforming on molybdenum carbide // Applied Catalysis A: General. 2007. № 328. P. 35-42.
125. Naito S., Tsuji M., Miyao T. Mechanistic difference of the CO₂ reforming of CH₄ over unsupported and zirconia supported molybdenum carbide catalysts // Catalysis Today. 2002. № 77. P. 161-165.
126. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительная конверсия метана // Успехи химии. Т. 74. № 12. 2005. С. 1216-1245.
127. Gavrilova N.N., Myachina M.A., Ardashev D.V., Nazarov V.V., Skudin V.V. Sol-gel synthesis of membrane Mo₂C/Al₂O₃ catalysts with different

architectures and their catalytic activity in the reaction of carbon dioxide conversion of methane // *Kinetics and Catalysis*. 2018. V. 59. №5. P. 635-643.