

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

На правах рукописи



Тарасенко Михаил Александрович

**Научно-технологические основы формирования мембранных
катализаторов для процессов конверсии метана**

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2026

Работа выполнена на кафедре химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Научный руководитель:

Кандидат технических наук, доцент
Скудин Валерий Всеволодович,
профессор кафедры химической технологии
природных энергоносителей и углеродных
материалов ФГБОУ ВО «Российский химико-
технологический университет имени Д.И.
Менделеева»

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор
Мордкович Владимир Зальманович,
Заместитель руководителя комплекса по
научной работе ФГБНУ Национальный
исследовательский центр «Курчатовский
институт»

Доктор технических наук, доцент
Николаев Александр Игоревич,
профессор кафедры Химические технологии
основного органического синтеза, Института
тонких химических технологий имени М.В.
Ломоносова Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «МИРЭА – Российский
технологический университет».

Ведущая организация

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Российский университет дружбы
народов имени Патриса Лумумбы»

Защита состоится 23 октября 2026 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.02 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале (ауд.443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», а также на официальном сайте: https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан «__» сентября 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.02
к.т.н.



Лучкин Максим Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Одной из важных задач при создании компактных установок для переработки углеводородного сырья является уменьшение размеров реакторов, а также сокращение числа технологических ступеней процесса при сохранении требуемой производительности. Это возможно сделать только на основе достоверной кинетической модели, учитывающей механизм процесса и кинетику реакций, протекающих в поровом пространстве мембранного катализатора (МК). Без понимания этих закономерностей невозможно перейти к оптимальной конструкции реактора и правильному масштабированию процесса.

Создание компактных, производительных и энергонезависимых установок конверсии природного газа немыслимо без применения новых физических основ и технологических принципов, а также новых материалов (в частности, катализаторов) и инженерных решений. Одним из направлений развития является мембранный катализ, который позволит эффективно управлять массопереносом в высокотемпературных каталитических процессах и обеспечит сопряжение экзо- и эндотермических реакций. Создание реакторов с мембранными катализаторами невозможно без кинетических исследований, дающих понимание механизмов таких процессов и их грамотного использования.

Углекислотная конверсия метана (УКМ) или «сухой» риформинг – эндотермический процесс, в котором два парниковых газа используются в качестве реагентов. Он протекает при высоких температурах и требует высоких затрат энергии. Большинство компонентов реакционной смеси в УКМ – простые газы, легко определяемые современными хроматографами, что существенно облегчает трудоемкие кинетические исследования. Несмотря на то, что УКМ характеризуется большим эндотермическим эффектом, сочетание этого процесса с экзотермическими стадиями с участием кислорода может стать основой для создания маломасштабных и экологически привлекательных установок для производства синтез-газа и его продуктов. Учитывая, что производительность реакторов с пористым мембранным катализатором (ПМК) на порядки выше, чем на плотных МК, их применение представляется перспективным для осуществления конверсии природного газа в автотермических условиях.

Степень разработанности темы

Основы современного представления о мембранном катализе были положены в 60-е годы, когда В.М. Грязнов и сотрудники ИНХС РАН предложили концепцию «катализатор-мембрана», позволяющую управлять массопереносом через мембрану, что открыло возможность к сопряжению каталитических реакций и созданию мембранных реакторов нового типа.

Большинство исследований в области мембранного катализа сосредоточено либо на селективном удалении продуктов через мембрану, либо на конвективном или диффузионном массопереносе. При этом практически отсутствуют кинетические исследования, и, как следствие,

нет термодинамической оценки мембранных процессов, за исключением оценок, представленных в работах В.М. Грязнова для плотных металлических мембран. Это, несомненно, негативно сказывается на развитии и применении мембранного катализа.

Применение ПМК расширило представление о мембранном катализе. На них была обнаружена интенсификация массопереноса молекул в пристеночном слое МК в условиях УКМ и была предложена гипотеза, объясняющая эту интенсификацию. Это расширило возможности управления и сопряжения промежуточных стадий в процессах углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии метана (КУКМ).

Цель работы

Экспериментальное выявление закономерностей кислородно-углекислотной конверсии метана путем сопряжения углекислотной конверсии и окисления метана молекулярным кислородом в реакторе с пористым мембранным катализатором.

Задачи работы

1. Кинетический анализ углекислотной конверсии метана в режимах контактора, экстрактора и дистрибьютора в реакторе с пористым мембранным катализатором и выбор режима реактора для комбинированного процесса кислородно-углекислотной конверсии.
2. Получение пористого мембранного катализатора, устойчивого в условиях кислородно-углекислотной конверсии метана на основе соединений молибдена и вольфрама методом химического осаждения из парогазовых смесей карбониллов молибдена и вольфрама.
3. Исследование пористых мембранных катализаторов в процессах углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии метана.
4. Анализ полученных результатов и обоснование кинетической схемы кислородно-углекислотной конверсии метана.

Научная новизна

Научная новизна исследования состоит в сопряжении процессов окисления метана диоксидом углерода и молекулярным кислородом на ПМК и интерпретации полученных результатов в рамках гипотезы о массопереносе тепловым скольжением в поровых каналах мембранного катализатора. Впервые эксперимент в реакторе с ПМК был дополнен прямым определением тепловых затрат в процессах конверсии природного газа, что позволило получить объективные энергетические оценки потерь тепла в окружающую среду, потерь тепла в сухом риформинге метана и компенсацию тепловых потерь тепла в комбинированном процессе КУКМ.

Впервые обнаружено явление температурной инверсии в реакторе с мембранным катализатором при переходе от процесса УКМ к комбинированному процессу КУКМ. Интерпретация этого явления, как следствия массопереноса и массообмена в каталитическом процессе на ПМК может рассматриваться как развитие гипотезы об активном массопереносе тепловым скольжением в гетерогенной реакции в узких поровых каналах катализатора.

Предложена кинетическая схема, основанная на окислении углеродных отложений в процессе кислородно-углекислотной конверсии, в которую вместо реакции окисления углеродных отложений на поверхности катализатора диоксидом углерода, включена реакция полного окисления углерода кислородом.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость состоит в развитии гипотезы о массопереносе в поровых каналах субмикронных размеров тепловым скольжением и применении кинетического эксперимента к каталитическому процессу в мембранном реакторе, в котором ПМК обеспечивает активный массоперенос в поровых каналах и, таким образом, обеспечивает сопряжение эндо- и экзотермических процессов. Показано, что гипотеза об активном массопереносе хорошо объясняет особенности сопряжения таких процессов и температурную инверсию. Такое сопряжение можно рассматривать как «механизм», обеспечивающий переход из одного термодинамического состояния в другое. Управление таким переходом может стать основой для создания автотермических процессов конверсии метана и в будущем для других углеводородов.

Практическая значимость заключается в том, что установление механизма процесса и его кинетическое моделирование позволяют приступить к масштабированию процесса и конструированию реактора с мембранным катализатором.

Методология и методы исследования.

Исследование УKM и ее сопряжение с окислением углеродных отложений кислородом осуществляли в мембранном реакторе при $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, при атмосферном давлении и на ПМК при постоянном объемном расходе смеси реагентов, изменяя при этом соотношение в ней между диоксидом углерода и кислородом. Примененный подход состоит в прямом экспериментальном сопоставлении сопряжения УKM и КУKM в одних и тех же условия. Каждый эксперимент начинали с процесса УKM, поскольку для него уже были известны результаты кинетического эксперимента. Переход от этого режима конверсии к другому осуществляли после выхода УKM на стационарный режим путем подачи кислорода в установившуюся по составу реакционную смесь. На каждом этапе эксперимента контролировали изменение состава реакционной смеси, температур по обе стороны МК и энергопотребление резисторной печи.

Положения, выносимые на защиту:

1. Конверсия метана на пористом мембранном катализаторе – это сложный гетерогенно-гомогенный процесс превращения метана в синтез-газ, в котором гетерогенные стадии (крекинг метана, газификация углеродных отложений водяным паром, диоксидом углеродом и кислородом) происходят на стенках поровых каналов, а состав синтез-газа формируется из продуктов этих стадий в гомогенной обратной реакции сдвига водяного газа. При этом массоперенос в поровых каналах определяется явлением теплового скольжения, которое возникает в пристеночном газовом слое порового канала каталитического слоя мембранного катализатора.

2. Разработана методика приготовления пористых мембранных катализаторов совместным осаждением из парогазовой смеси аргона и карбониллов молибдена и вольфрама на пористую керамическую подложку с последующей активацией образовавшихся оксидов металлов в температурно-программируемом процессе восстановления в смеси аргона и водорода.

3. Предложена методика исследования сопряженных каталитических газохимических процессов получения синтез-газа в реакторе с пористым мембранным катализатором путем перехода от углекислотной конверсии метана к кислородно-углекислотной конверсии метана.

4. Интерпретация явлений (температурной инверсии, компенсации потерь в окружающую среду в реакции окисления углеродных отложений), установленных в процессе кислородно-углекислотной конверсии метана, основанная на гипотезе о массопереносе тепловым скольжением и массообмене через поровые каналы мембранного катализатора между смежными с ним частями реакционного пространства.

5. Обоснование кинетической схемы промежуточных стадий кислородно-углекислотной конверсии метана.

Степень достоверности результатов

Математическую обработку полученных в ходе исследования результатов осуществляли с помощью стандартного пакета анализа данных программы «Microsoft Excel». Результаты представлены как средние значения, полученные на основании трехкратного определения состава реакционной смеси в стационарных условиях.

Воспроизводимость параметров в исследуемых процессах обеспечивалась с помощью единой программы ПО «Master SCADA». Температуры поддерживались с погрешностью до 1 °, объемный расход реакционной смеси с точностью до 0,01 мл/мин, а потребляемая мощность с точностью до 0,1 % от максимальной мощности нагревателя.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на следующих научных конференциях: XII Международной конференции «Механизмы каталитических реакций» (Владимир, 2024 г.), Международной научной конференции «Динамические процессы в каталитических структурах» (Тюмень, 2024 г.), V Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (Санкт-Петербург, 2025 г.), VII Международная научная конференция «Advances in Synthesis and Complexing» (Москва, 2025 г.), XXVI Международная конференция по химическим реакторам «ХимРеактор-26» (Минск, 2025 г.), VIII Семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы «Кузнецовские чтения – 2026» (Новосибирск, 2026 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 2 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus и Chemical Abstracts, и 1 статья в журнале из перечня ВАК. Результаты научного исследования представлены в виде докладов на 7 конференциях.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы 167 страниц, включая 37 рисунков, 16 таблиц, библиографию из 95 наименований и 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, изложена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Представлены объекты и методы исследования, положения, выносимые на защиту, а также сведения о достоверности и апробации полученных результатов, публикации результатов исследования, структура и объем диссертации и соответствие содержания работы паспорту научной специальности.

В первой главе представлен литературный обзор, посвященный основным промышленным и исследовательским способам получения синтез-газа, а также областям его применения. Рассмотрены преимущества использования мембранных реакторов и мембранных катализаторов. Проведен анализ каталитических систем для паровой, углекислотной и автотермической конверсии метана, а также способов их получения. Обоснована перспективность применения биметаллических мембранных катализаторов на основе Mo-W в углекислотной конверсии метана и их потенциального использования в кислородно-углекислотной конверсии метана. Показана целесообразность применения метода химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод) как перспективного способа формирования таких каталитических систем. Также рассмотрены механизмы транспорта газов в пористой среде, явление теплового скольжения и особенности переноса в пористых мембранах.

Во второй главе представлены сведения об используемых материалах и газах, а также описана методика получения мембранных катализаторов с применением CVD-метода. Рассмотрены условия формирования барьерного слоя, синтеза биметаллического каталитического слоя на основе Mo-W и определение каталитической активности мембранных катализаторов в мембранном реакторе. Приведены методики исследования структуры мембранных катализаторов для оценки морфологии поверхности, структуры скола и элементного состава образцов, а также методы определения их проницаемости и однородности распределения по внешней поверхности пористой подложки компонентов каталитического слоя. Разработана методика исследования сопряжения на пористом мембранном катализаторе процессов химических превращений и транспорта, основанная на представленной ранее кинетической схеме промежуточных стадий в процессе УКМ (рисунок 1).

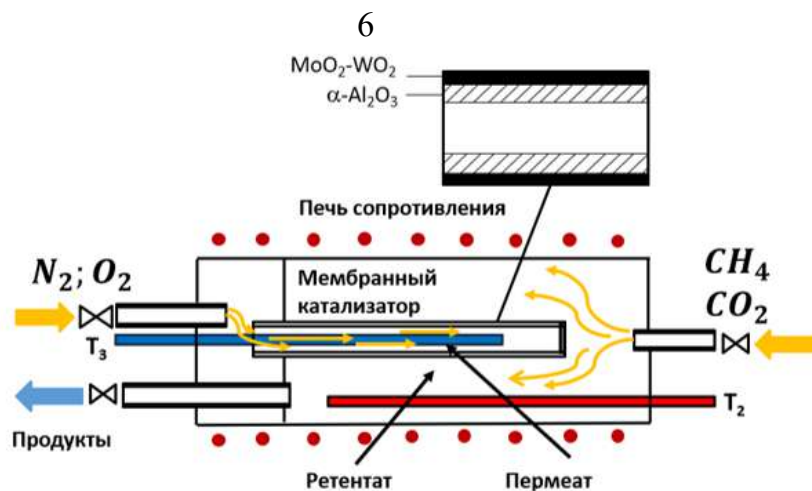


Рисунок 1 – Принципиальная схема раздельной подачи реагентов в реакторе с пористым мембранным катализатором в режиме дистрибьютора

В третьей главе представлены результаты исследования процессов углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии метана на пористых мембранных катализаторах.

В разделе 3.1 представлены результаты кинетических экспериментов в основных режимах мембранного реактора с пористым мембранным катализатором одного и того же состава в одинаковых условиях.

Кинетическая схема углекислотной конверсии метана на пористом мембранном катализаторе:



В таблице 1 представлены значения констант скоростей прямых и обратных реакций, включенных в кинетическую схему процесса УКМ, а именно: для режимов контактора с диффузионным и принудительным транспортом реагентов к поверхности МК; режима экстрактора и для режима дистрибьютора с раздельной подачей в реактор метана и диоксида углерода. При выборе наиболее подходящего и безопасного режима проведения КУКМ учитывали результаты УКМ в основных режимах мембранного реактора.

По результатам таблицы 1 видно, что для всех режимов реактора УКМ удельные константы обратных реакций гетерогенных стадий равны нулю, либо намного меньше удельных констант прямых реакций (крекинг метана (I), углекислотная (II) и паровая (IV) газификация углеродных отложений). В режимах контактора и дистрибьютора гетерогенные стадии оказались направленными преимущественно в сторону образования продуктов. Обратная реакция сдвига водяного газа (III) в процессах окислительной конверсии метана с диоксидом углерода и водяным паром при высоких температурах является гомогенной и протекает в двух смежных с мембранным

катализатором объемах реактора (ретентат и пермеат), в которых газовая смесь находится в состоянии сплошности.

Таблица 1 – Удельные константы скоростей промежуточных стадий УКМ в различных режимах реактора с мембранным катализатором из Mo_2C

Стадия УКМ	Константа скорости, $\frac{\text{см}^3}{\text{г}\cdot\text{с}}$	Контактор (диффузионный транспорт)	Экстрактор (ретентат)	Экстрактор (пермеат)	Контактор (принудительный транспорт)	Дистрибьютор
I	$k_1 \rightarrow$	29	87	70	40	46
	$k_2 \leftarrow$	0	67	60	0	0,9
II	$k_3 \rightarrow$	20	30	30	15	19
	$k_4 \leftarrow$	0	1	2	0	0
III	$k_5 \rightarrow$	2	2	20	2	0,6
	$k_6 \leftarrow$	2	10	40	2	2
IV	$k_7 \rightarrow$	15	80	120	15	25
	$k_8 \leftarrow$	0	7	1	0	0

Примечание: I – крекинг метана; II – углекислотная газификация углеродных отложений; III – обратная реакция сдвига водяного газа; IV – паровая газификация углеродных отложений. Константа скорости выражена объемным расходом исходной смеси на грамм активного компонента при нормальных условиях ($\frac{\text{см}^3}{\text{г}\cdot\text{с}}$).

Как и в режиме экстрактора, так и в режиме дистрибьютора реакция сдвига водяного газа (III) смещена в сторону образования диоксида углерода и водорода. Следовательно, в режиме дистрибьютора эта реакция будет частично компенсировать затраты тепла всего процесса конверсии метана в целом. Это означает, что в режиме дистрибьютора предполагается перераспределение вкладов промежуточных стадий УКМ, а не только их ускорение.

Наиболее перспективным для исследований кислородно-углекислотной конверсии метана является режим дистрибьютора, благодаря отдельной подаче кислорода и метана, безопасного и равномерного распределения кислорода по внутреннему объему мембранного катализатора, и интенсификации гетерогенных стадий, сопровождающихся изменением химического равновесия.

Раздел 3.2 посвящен приготовлению пористых мембранных катализаторов различного состава на основе молибдена и вольфрама методом совместного химического осаждения оксидов этих металлов из смесей паров карбониллов с предварительным формированием барьерного слоя (БС) на поверхности пористой трубчатой керамической подложки. Основными критериями для выбора катализатора являлись: сохранение активности ПМК на протяжении исследований влияния концентрации кислорода на состав реакционной смеси и тепловые эффекты в процессах УКМ и КУКМ при переходе от одного к другому.

Карбонилы молибдена и вольфрама обладают различной термической устойчивостью и диффундируют с разной скоростью в поровой среде. Они сублимируются и разлагаются при различных температурах, что влияет на условия осаждения соответствующих оксидов. Формирование барьерного слоя на пористой поверхности мембраны необходимо для уменьшения проницаемости паров прекурсоров внутрь поровой структуры, который на последующих стадиях

позволит управлять составом активного слоя, изменяя соотношение порошкообразных карбониллов в смеси, загружаемой в сублиматор.

Барьерный слой формировали из WO_2 (1 мас.%) на внешней цилиндрической поверхности керамической мембраны длиной 200 мм, внешним диаметром 8 мм и толщиной стенки 1,1 мм в CVD-реакторе с «холодными» стенками в диапазоне температур внешней поверхности пористой подложки от 200 до 400 °С и температуры газовой смеси от 60 до 80 °С.

Таблица 2 – Количественные характеристики осаждения WO_2 при различных температурах CVD процесса

T, °C	m ₁ , г	m ₂ , г	m ₃ , г	m ₄ , г	Время, ч	Q _m , г/ч
200	2,040	0,618	0,038	0,062	2	0,019
250	1,117	0,635	0,073	0,119	2	0,037
300	1,123	0,671	0,127	0,207	2	0,064
350	1,362	0,757	0,132	0,215	2	0,066
400	1,242	0,586	0,023	0,037	2	0,012

T – температура осаждения; *m*₁ – масса $W(CO)_6$, загруженная в сублиматор; *m*₂ – масса $W(CO)_6$, испарившаяся из сублиматора; *m*₃ – масса WO_2 , осевшая на мембране; *m*₄ – масса $W(CO)_6$, разложившаяся на подложке; *Q*_m – производительность.

По результатам измерений, представленных в таблице 2, видно, что наиболее интенсивное формирование слоя WO_2 наблюдается в диапазоне температур от 300 до 350 °С. При 300 °С масса WO_2 , осевшая на мембране (*m*₃), составила 0,127 г, а при 350 °С наблюдается наиболее интенсивное формирование WO_2 на мембране (0,132 г.) и производительность процесса – 0,066 г/ч. Дальнейшее повышение температуры до 400 °С приводит к снижению массы осадка (*m*₃) и производительности (*Q*_m), что связано с разложением $W(CO)_6$ в газовой фазе.

По результатам рентгенофазового анализа, энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа и характеристикам поровой структуры образцов можно сделать заключение о том, что при температуре осаждения 350 °С достигается максимальная масса осажденного WO_2 (0,132 г) и наибольшая скорость процесса формирования барьерного слоя (0,066 г/ч). Кроме того, данная температура соответствует началу интенсивной кристаллизации WO_2 , способствуя формированию более плотного кристаллического барьерного слоя.

Из-за того, что барьерный слой WO_2 , полученный при 350 °С методом CVD может иметь частично аморфную или слабо кристаллизованную структуру, то после осаждения проводили дополнительную термообработку.

Перед совместным осаждением оксидов Mo и W сформированный на керамической подложке барьерный слой из WO_2 прокаливали в инертной атмосфере аргона при 400 °С в течение 1 часа в CVD реакторе. При сравнении рентгенограмм (рисунок 2) образцов до и после прокаливания видны пики, характерные для $\alpha-Al_2O_3$ и WO_2 .

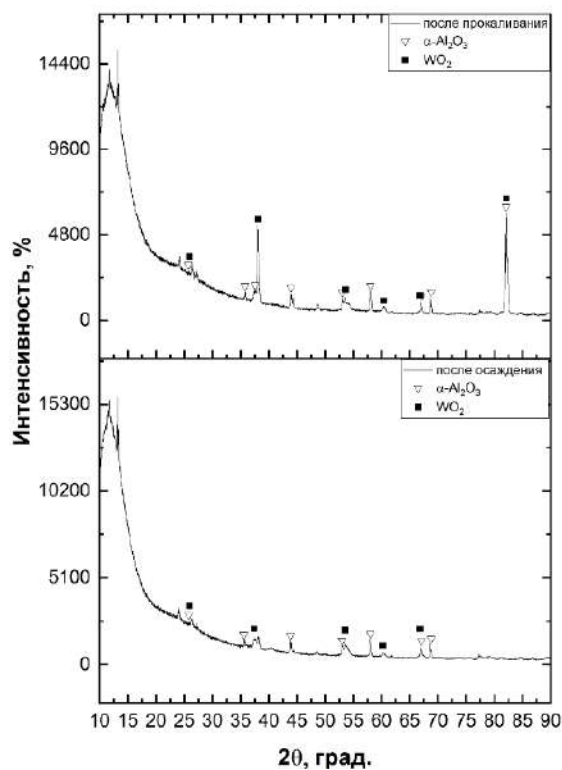


Рисунок 2 – Фазовый состав образцов после осаждения и после прокаливания

В таблице 3 приведены составы смеси карбониллов Mo и W, которую загружали в сублиматор, а также состав оксидов этих металлов, рассчитанный по результатам энергодисперсионного анализа и массовое содержание слоя этих оксидов в массе мембранного катализатора.

Таблица 3 – Состав смеси порошкообразных карбониллов Mo и W, состав оксидов поверхностного слоя Mo-W и содержание активного компонента в МК

Образец	Состав исходной смеси карбониллов Mo/W, мас. %	Массовое соотношение осажденных оксидов $\text{MoO}_2\text{-WO}_2$, мас. %	Содержание активного компонента, мас. %
TM-6	95/5	81,9/18,1	6,01
TM-8	50/50	63,4/36,6	6,11
TM-10	5/95	5,6/94,4	5,42

Как видно из таблицы 3, массовое соотношение полученных оксидов не во всех случаях совпадает с заданным массовым соотношением Mo(CO)_6 и W(CO)_6 в исходной смеси. Это связано с различной термической устойчивостью паров карбониллов молибдена и вольфрама, их концентрацией в газовой фазе и различной глубиной проникновения в поры подложки.

На рисунке 3 представлены микрофотографии поверхности и скола полученных образцов. При рассмотрении внешней поверхности МК (TM-6, TM-8 и TM-10) видно, что частицы оксидов молибдена и вольфрама имеют на внешней поверхности слоя преимущественно сферическую форму и объединяются в крупные агломераты.

После прокаливания линии, соответствующие WO_2 , становятся более выраженными и их интенсивность возрастает. Это свидетельствует о повышении степени кристаллизации оксида вольфрама и увеличении его плотности. Для проведения УКМ и КУКМ в реакторе с ПМК были получены образцы: два с большим избытком одного из металлов и один – с примерно равным содержанием обоих металлов.

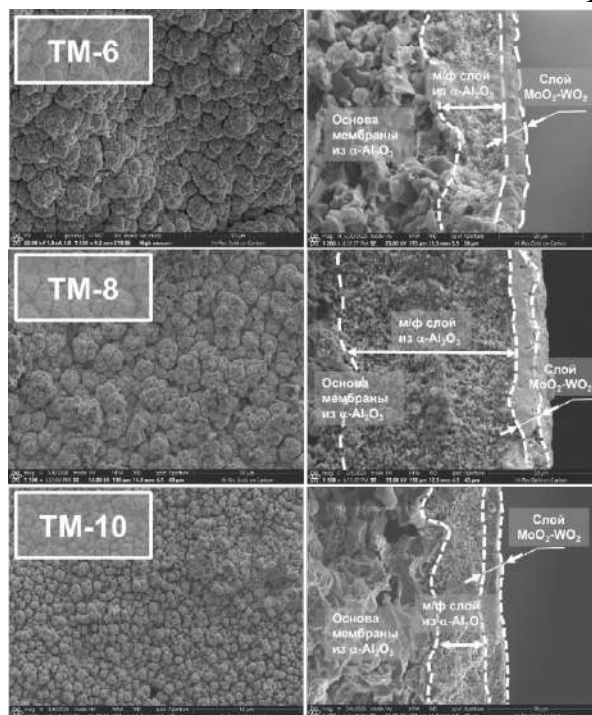


Рисунок 3 – Структура внешней поверхности образцов (слева) и скола (справа) образцов МК

Поэтому на основе микрофотографий сколов МК рисунка 3 были рассчитаны средние значения толщины каталитического слоя. Для полученных образцов оно составило $12,9 \pm 1$ мкм (таблица 3).

Таблица 3 – Значения средней толщины каталитического слоя образцов

Образец	TM-6	TM-8	TM-10
Средняя толщина каталитического слоя, мкм	12,5	13,5	12,8

Таким образом, химическое осаждение из газовой фазы позволяет формировать на подложке из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ равномерно распределенный по всей длине мембраны каталитический слой из оксидов молибдена и вольфрама различного состава.

Исследование КУКМ в реакторе с пористым мембранным катализатором можно рассматривать как продолжение исследования УКМ, поскольку химический состав продуктов в обоих процессах (H_2 , CO , H_2O и C) сохраняется при разных видах окислителей. КУКМ в данной работе следует рассматривать не как простое добавление кислорода в реакционную среду УКМ, а как воздействие на уже сформированную сопряженную систему, в которой взаимосвязаны химическая реакция, тепло- и массоперенос в поровых каналах каталитического слоя мембранного катализатора.

Эксперименты проводили в программируемом режиме температур, расходов и соотношений реагентов, что обеспечивало высокую воспроизводимость начальных условий. Сначала в реакторе с пористым мембранным катализатором устанавливали стационарные условия УКМ, после чего во внутренний объем мембраны подавали кислород в смеси с азотом. Одновременно с подачей O_2 в

Для образца TM-6 с исходным соотношением $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{W}(\text{CO})_6 = 95/5$ средний размер таких частиц составляет около 9 мкм, а для образца TM-8 с исходным соотношением $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{W}(\text{CO})_6 = 50/50$ – около 7 мкм. При увеличении доли оксидов вольфрама размер частиц уменьшается и достигает значений около 3,5 мкм (TM-10). Равномерность распределения и толщина каталитического слоя по поверхности мембраны влияют на продолжительность контакта исходных реагентов с активной поверхностью катализатора.

реактор содержание CO_2 в реакционной смеси уменьшали на величину, соответствующую количеству введенного кислорода, что позволяло сохранять постоянным общее элементное содержание кислорода в процессе КУКМ и суммарный расход реагентов. В установившихся режимах (УКМ и КУКМ) фиксировали концентрации компонентов реакционной смеси на выходе из реактора, температуры в ретентате и пермеате, а также показания расчетной мощности контроллера (ТЕРМОДАТ-17Е5).

Каждый катализатор (ТМ-6, ТМ-8 и ТМ-10) испытывали при одинаковом составе смеси реагентов: в процессе УКМ ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 38,1:38,1:23,8$ об.%) и в процессе КУКМ ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2:\text{N}_2 = 38,1:23,8:14,3:23,8$ об.%).

Конверсия реагентов на исследуемых катализаторах в обоих процессах происходила идентичным образом, подобным тем, которые представлены на рисунке 4. Конверсия метана и диоксида в процессе УКМ оказывалась несколько выше, чем в процессе КУКМ на том же катализаторе. На всех исследованных катализаторах конверсия кислорода была полной. Во всех экспериментах на катализаторах снижалась температура в объеме ретентата, принимая значения ниже значений в объеме пермеата.

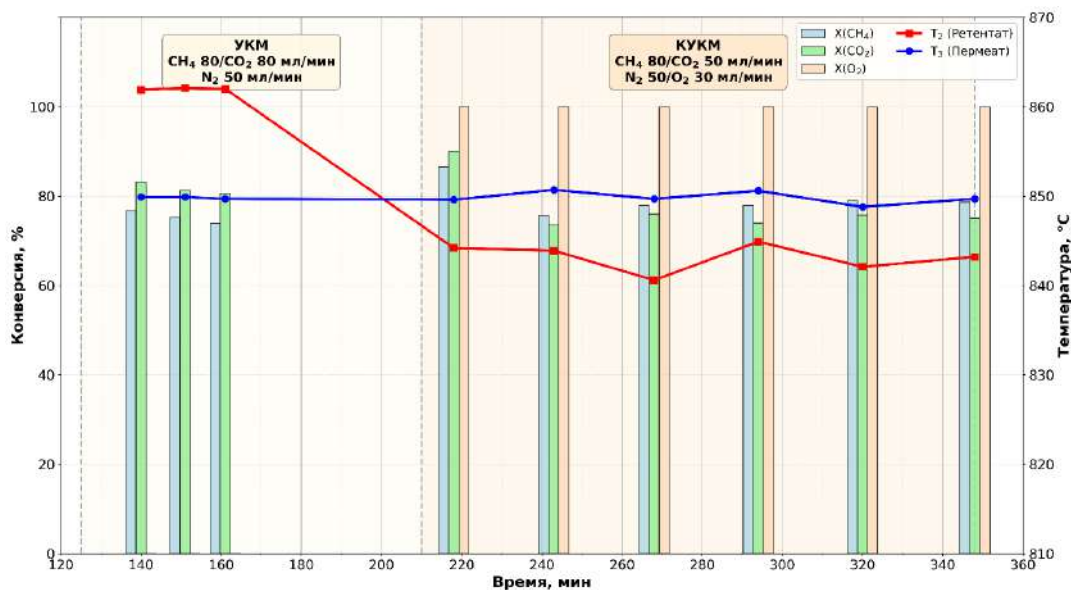


Рисунок 4 – Зависимость конверсии метана, углекислого газа, кислорода в процессах УКМ и КУКМ для катализатора ТМ-10

Например, в режиме УКМ катализатор ТМ-10 обеспечивает достаточно высокие степени превращения реагентов: конверсия CH_4 составляет примерно 73-76 %, а конверсия CO_2 – 80-83 %. В этих условиях температура реакционной смеси в ретентате (862 °C) была примерно на 10-12 °C выше, чем в пермеате (850 °C). После перехода к режиму КУКМ конверсия кислорода достигала 100 % и сохранялась на этом уровне в течение всего эксперимента. При этом конверсия метана после завершения переходного участка возрастает до значений выше 78 %, а конверсия диоксида углерода немного снижается и составляет 75 %. Температура в пермеате осталась на том же уровне 850 °C, а в ретентате она снизилась с 862 °C до 842 °C. Это означает, что введение кислорода на

ТМ-10 не снижает высокой активности катализатора, усиливая превращение метана, при небольшом снижении конверсии CO_2 . Снижение температуры в ретентате свидетельствует о перераспределении тепловых эффектов и формировании нового температурного режима в мембранном реакторе, характеризующегося инверсией разности температур в поровых каналах МК.

Данный катализатор демонстрирует наибольшие степени превращения CH_4 и CO_2 в режиме УКМ, а также сохраняет высокую активность после подачи кислорода в реакционную среду. Следовательно, мембранный катализатор ТМ-10 можно рассматривать как наиболее перспективный из полученных МК для изучения кинетических закономерностей КУКМ в мембранном реакторе.

В разделе 3.3 рассмотрено влияние введения кислорода на концентрации компонентов в реакционной смеси и мощность, потребляемую в мембранном реакторе в процессах УКМ и КУКМ.

Для всех исследованных катализаторов можно выделить три характерных периода эксперимента. До введения кислорода процесс осуществляли в режиме УКМ при соотношении $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$. После выхода системы на стационарный режим в реакционную смесь добавляли кислород, одновременно снижая расход CO_2 ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 = 1:0,6:0,4$). Это начало второго периода, в котором процесс УКМ трансформировался в КУКМ. Поскольку в обоих процессах использовался один и тот же катализатор, добавление нового компонента (O_2), вероятно, связано с периодом адаптации катализатора к новому составу реагентов. Третий период наблюдали после установления стационарных условий в реакторе в процессе КУКМ.

Каждый катализатор (ТМ-6, ТМ-8 и ТМ-10) испытывали при одинаковом соотношении реагентов в смеси, постоянном объемном расходе – $210 \text{ см}^3/\text{мин}$ и постоянной температуре 850°C .

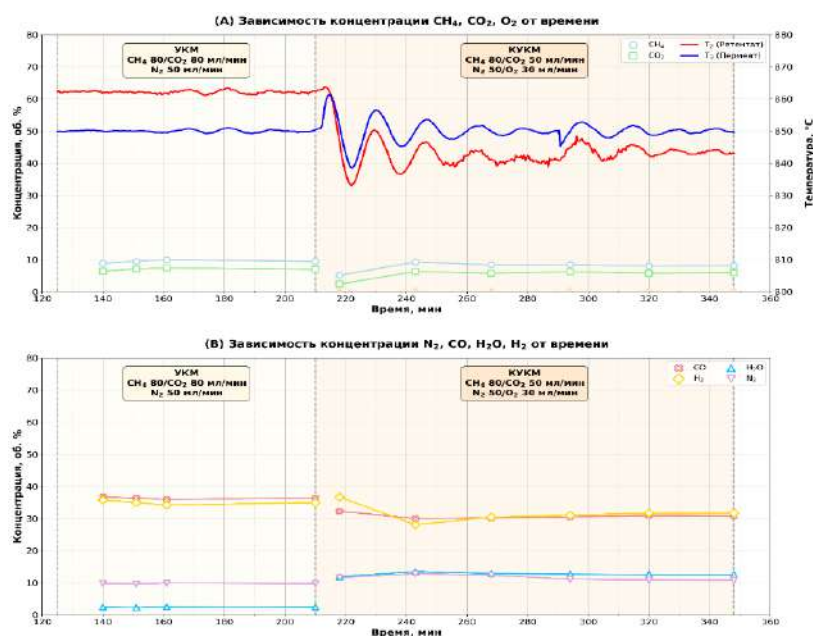


Рисунок 5 – Зависимость концентраций реагентов (А) и продуктов (В) в УКМ и КУКМ от времени для катализатора ТМ-10

В режиме УКМ на катализаторе ТМ-10 (рисунок 5) концентрации CH_4 и CO_2 на выходе составляли примерно 9 об.% и 7 об.% соответственно. Концентрация целевых продуктов H_2 и CO составляла 35 об.% и 36 об.%. После введения кислорода и перехода к режиму КУКМ концентрации

CH_4 и CO_2 на выходе из реактора сначала немного увеличилась, а затем стабилизировались на уровне около 8 об.% и 5 об.% соответственно. Содержание основных продуктов реакции оказалось немного ниже, чем в УКМ, но выше, чем на других катализаторах (ТМ-6 и ТМ-10) в процессе КУКМ. Для H_2 концентрация составила 31 об.%, а для CO примерно 30 об.%. Расчетная концентрация H_2O возросла, примерно, на порядок и стабилизировалась на уровне 13 об.%. Концентрация азота практически не изменилась, следовательно, объем реакционной смеси в процессе КУКМ не изменился по сравнению с процессом УКМ.

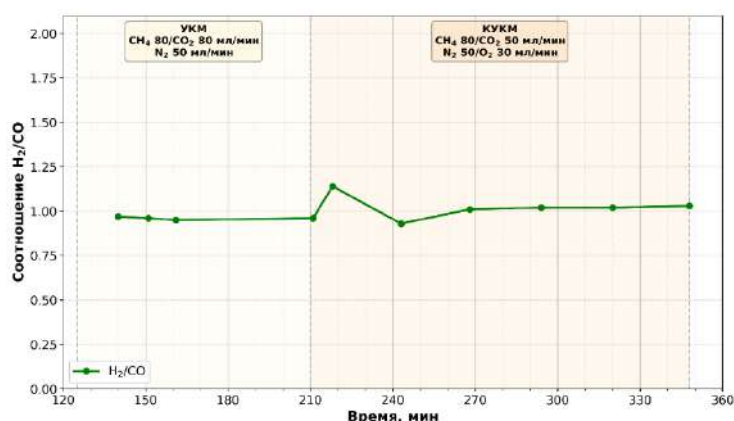


Рисунок 6 – Зависимость соотношения H_2/CO в УКМ и КУКМ от времени для катализатора ТМ-10

В режиме УКМ (рисунок 6) значение H_2/CO остается близким к 1, а в переходной области перед установлением стационарного режима КУКМ возрастает до 1,14. После стабилизации процесса в КУКМ H_2/CO устанавливается на уровне 1,02.

Следовательно, при данном составе реакционной смеси в УКМ и в КУКМ катализатор ТМ-10 сохраняет способность формировать синтез-газ в соотношении 1:1, что является благоприятным признаком в получении целевого продукта.

Для оценки тепловой нагрузки на резисторную печь использовали относительное значение энергопотребления (в процентах от максимальной мощности нагревателя): 0 % – соответствовало отсутствию нагрева, а 100 % – максимально возможной мощности нагрева. Промежуточные значения мощности, потребляемой нагревателем, давали конкретное представление в данный момент времени о тепловом состоянии в реакционном пространстве в зависимости от процессов, происходящих в нем.

Для оценки вклада эндо- и экзотермических реакций в процессах конверсии метана определяли уровень потерь тепла в окружающее пространство в условиях, когда в реактор подавали только азот. Это позволило получить количественную оценку энергетических затрат, выраженную в процентах от максимальной мощности электрического нагревателя в резисторной печи в отсутствии химических реакций в мембранном реакторе.

Для катализатора ТМ-10 (рисунок 7) при близких объемных расходах средняя мощность составляла 45 % в токе азота. 46,1 % – в режиме УКМ при суммарном расходе смеси 50 мл/мин (25 мл/мин CH_4 и 25 мл/мин CO_2). 46,2 % – при увеличенном суммарном расходе смеси реагентов 210 мл/мин (80 мл/мин CH_4 , 80 мл/мин CO_2 и 50 мл/мин N_2). В режиме КУКМ (80 мл/мин CH_4 , 40 мл/мин CO_2 , 50 мл/мин N_2 и 40 мл/мин O_2) при том же расходе смеси реагентов на входе в реактор потребление электроэнергии снижалось до 42,9 %.

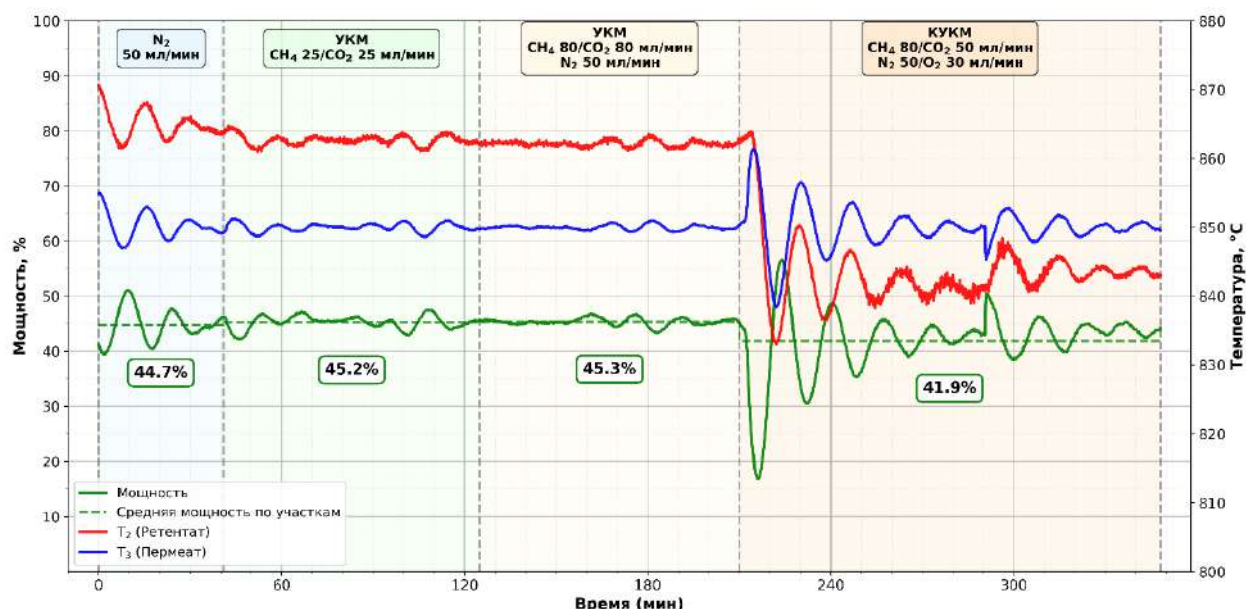


Рисунок 7 – Зависимость относительной мощности установки и температур в смежных объемах мембранного реактора от времени для катализатора ТМ-10

Во всех экспериментах при добавлении кислорода в реакционную смесь, образовавшуюся в процессе УКМ, снижение температуры в ретентате, снижение энергопотребления и полное расходование кислорода происходили одновременно. Отмеченные выше изменения не зависели от того, в каком объеме реактора размещали управляющую термопару, а при прекращении подачи кислорода, перечисленные показатели возвращались к исходным значениям (в процессе УКМ). Очевидно, что снижение энергопотребления обусловлено участием кислорода в экзотермической реакции. Контринтуитивным в этом эксперименте представляется снижение температуры в объеме ретентата, который «обогревается через две теплообменные поверхности». Работа нагревателя, в целом, при этом не прекращается, и тепло от экзотермической реакции через МК тоже поступает в объем ретентата. Таким образом, оказывается, что в объеме ретентата образуется энергетический сток (в нем появляется потребитель тепла).

Очевидно, причину этого явления следует искать в особенностях каталитических процессов на ПМК. Такие особенности обнаруживались при сравнении традиционных и МК, а также различных режимов мембранного реактора в условиях УКМ.

По результатам проведенного исследования по сравнению активности на трех катализаторах различного состава было показано, что наибольшей устойчивостью в условиях углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии метана при температуре 850 °С обладает катализатор ТМ-10 с наибольшим содержанием вольфрама.

Из представленных выше экспериментов нужно отметить, что в процессе КУКМ наблюдали:

а) **быстрое расходование кислорода**, концентрацию которого ни разу не удалось зафиксировать в продуктах реакции, даже при отборе пробы сразу после его введения в реакционную смесь, образовавшуюся в процессе КУКМ. При этом в смеси реагентов его концентрация надежно определялась при содержании выше 10 об.%;

б) *уменьшение концентрации CO_2 в смеси реагентов не приводит к существенному снижению отношения H_2/CO* . В процессе КУКМ, несмотря на снижение концентрации CO_2 вдвое по отношению к метану в смеси реагентов на входе в реактор, при добавлении кислорода концентрации H_2 и CO остаются близкими между собой и сопоставимыми с их концентрациями при УКМ;

в) *содержание паров воды в продуктах КУКМ* кратно увеличивалось во всех экспериментах по отношению к их содержанию в продуктах УКМ;

г) *снижение энергопотребления* наблюдалось также во всех экспериментах. Этот эффект проявлялся независимо от способа подачи кислорода в реакционную смесь, образовавшуюся в процессе УКМ;

д) подача кислорода во всех экспериментах сопровождалась *инверсией температур в объемах ретената*, которая сопровождалась снижением энергопотребления. Оба этих явления происходили практически мгновенно. Сохранялись во времени во всем временном интервале подачи молекулярного кислорода.

Безусловно, все эти 5 явлений связаны с участием молекулярного кислорода в углекислотной конверсии метана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные выше результаты, установленные экспериментально, кажутся противоречивыми и труднообъяснимыми. Однако если рассматривать КУКМ с позиции гипотезы о роли теплового скольжения, которая позволяет объяснить некоторые необычные эффекты, наблюдаемые на ПМК, то выявленные особенности процесса также могут быть объяснены в рамках этой гипотезы.

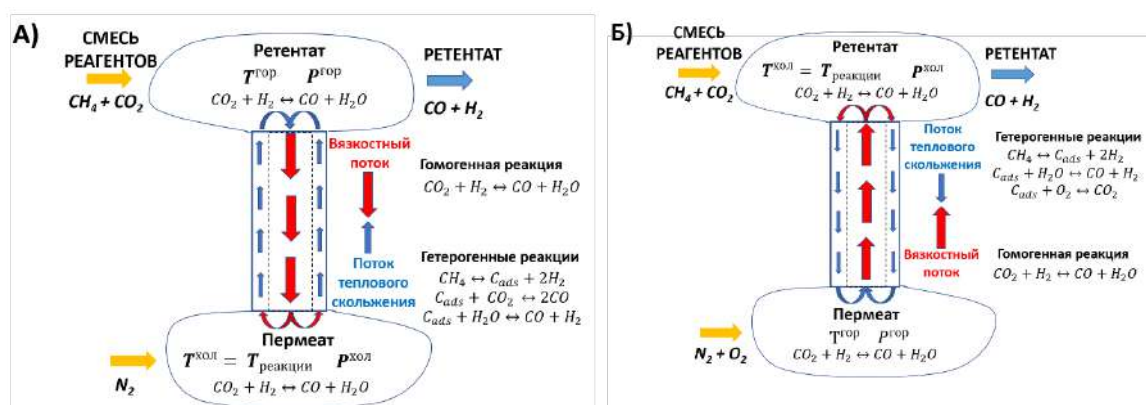


Рисунок 8 – Инверсия движущей силы (тангенциального градиента температуры) активного массопереноса в единичном поровом канале мембранного катализатора в процессах УКМ (А) и КУКМ (Б)

На примере единичного порового канала МК (рисунок 8) представлена структура потоков в поровом пространстве МК для УКМ и КУКМ в режиме дистрибьютора. Следует учитывать, что средний диаметр пор в обоих процессах соответствует диапазону мезопор, в котором газы находятся в *состоянии разреженности*. Возникновение температурной неоднородности в таких поровых каналах является причиной индуцирования и интенсификации массопереноса, называемого

тепловым скольжением. Особенности теплового скольжения должны учитываться при анализе химических реакций, протекающих в потоке теплового скольжения. В левой части (рисунок 8А) показана структура потоков УКМ в соответствии с кинетической схемой, включающей реакции I–IV. Основными гетерогенными реакциями, протекающими в пристеночном слое на каталитической поверхности поровых каналов мембранного каталитического слоя в условиях разрежения, являются реакции: реакция крекинга метана (I) с образованием водорода и поверхностного углерода; реакция газификации углеродных отложений диоксидом углерода с образованием монооксида (II), реакция газификации углеродных отложений водяным паром (IV) с образованием синтез-газа. В вязкостном потоке, а также в объемах ретентата и пермеата между реагентами и продуктами гетерогенных реакций может протекать гомогенная реакция – обратная реакция сдвига водяного газа (III). В полуоткрытой системе мембранного катализатора поток теплового скольжения направлен против градиента химического потенциала, в частности, против разности температур, из области менее нагретой в область более нагретую (а также против градиента концентраций и градиента давлений). Этот поток переносит молекулы реакционной смеси через поровый канал из объема пермеата в объем ретентата (синие стрелки вдоль стенок поры). В соответствии с законами газовой динамики молекулы газовой смеси движутся в потоке ТС с разными скоростями, обратно пропорциональными их молярным массам и будут иметь разную вероятность столкновения с поверхностью каналов, на которой образовались углеродные отложения. Наибольшую вероятность будут иметь молекулы водорода, а наименьшую – молекулы диоксида углерода. В результате такого переноса между объемами возникает разность давлений, которая обуславливает формирование в поровом канале встречного вязкостного потока (красные стрелки по оси канала). В стационарных условиях эти два потока уравниваются и образуют в поровом канале циркуляционный контур, через который происходит массообмен между объемами ретентата и пермеата. Термодинамическое состояние газовой смеси в потоках такого контура различно. В потоке теплового скольжения реакционная смесь находится в состоянии разреженности и подчиняется закону газовой динамики (закону Больцмана), а в вязкостном потоке и объемах пермеата и ретентата смесь газов находится в состоянии сплошности, подчиняясь закону гидродинамики вязких сред (закону Пуазейля). Из этого следует, что гетерогенные реакции будут локализованы в разреженном потоке теплового скольжения, а гомогенные – в вязкостном потоке и в объемах ретентата и пермеата.

В процессе КУКМ после подачи кислорода со стороны пермеата в режиме дистрибьютора он равномерно распределяется по внутренней поверхности МК. Практически мгновенно происходит изменение (инверсия) температур в объемах ретентата и пермеата. На физическом уровне это означает изменение направления теплового скольжения в поровом канале (рисунок 8Б). В данном случае продукты гетерогенных реакций теперь перемещаются в поровом канале из объема ретентата в объем пермеата, т.е. в обратном направлении. С точки зрения теплового состояния системы в реакторе введение кислорода изменяет баланс между эндотермическими и экзотермическими

стадиями из-за появления окислительных реакций с участием кислорода. Именно эти стадии могут объяснять полное и неполное расходование кислорода и рост расчетного содержания воды в системе. В результате в мембранном реакторе формируются новые температурные условия между двумя смежными объемами реактора, приводящие к снижению потребляемой мощности процесса.

Можно предположить, что в установившихся условиях молекулярный кислород взаимодействует в поровом канале с углеродными отложениями в потоке теплового скольжения. Такое взаимодействие сопровождается полным окислением углерода до диоксида, который в объемах пермеата и ретентата и в вязкостном потоке взаимодействует с водородом с увеличением концентрации водяного пара и монооксида в реакционной смеси. При этом соотношение компонентов синтез-газа остается близким к единице, несмотря на снижение содержания CO_2 в смеси на входе в реактор. Скорость гетерогенного взаимодействия кислорода и углерода значительно превосходит скорости других реакций на каталитической поверхности. Образующийся диоксид углерода в реакции сдвига водяного газа (быстрая гомогенная реакция) взаимодействует с водородом. В результате, наряду с монооксидом углерода и водородом, конечным продуктом становится водяной пар, а реакция $\text{C} + \text{CO}_2$ (II) подавляется.

Кинетическая схема кислородно-углекислотной конверсии может быть представлена следующими реакциями:



Если сравнить суммарный тепловой эффект всех эндотермических реакций, возможных в комбинированном процессе, с тепловым эффектом окисления углерода молекулярным кислородом, то окажется, что последний будет выше. Экспериментальное подтверждение справедливости представленных выше предположений и предлагаемой кинетической схемы КУКМ на ПМК может быть получено только в кинетическом эксперименте.

Выводы:

1. В настоящем исследовании экспериментально показана возможность сопряжения УКМ, имеющей эндотермический эффект, с экзотермической реакцией окисления (газификации) углеродных отложений молекулярным кислородом в режиме дистрибьютора в реакторе с ПМК. В процессах конверсии метана состав всех исследованных катализаторов изменялся, включая соотношение содержащихся в них металлов. Образец с избытком вольфрама (ТМ-10) сохранял высокую каталитическую активность в условиях обоих процессов. При этом были получены результаты, которые не могут быть объяснены в рамках представлений, основанных на диффузии Фика.

2. Разработана методика приготовления МК на основе бинарных смесей оксидов молибдена и вольфрама путем совместного химического осаждения из смесей паров карбониллов этих металлов при атмосферном давлении с использованием барьерного слоя WO_2 и его последующим прокаливанием, обеспечивающая формирование равномерно распределенного по всей длине подложки каталитического слоя, который подвергали активации аргоно-водородными смесями перед началом исследования реакций конверсии метана на полученных катализаторах. В работе были получены и исследованы в УКМ и КУКМ три мембранных катализатора с разным соотношением оксидов, для которых были определены характеристики до и после процессов конверсии метана на них.

3. Используя гипотезу о массопереносе тепловым скольжением, которое возникает в поровых каналах субмикронных размеров в мембранных катализаторах, а также кинетическую схему реакций УКМ, были получены константы прямых и обратных реакций этого процесса в основных режимах мембранного реактора при постоянной температуре, одинаковых составах смеси реагентов, подаваемых в реактор.

4. Установлено, что в процессе КУКМ получается синтез-газ с соотношением концентраций основных компонентов, близким к единице, но с повышенным примерно на порядок содержанием водяных паров по сравнению с его содержанием в продуктах углекислотной конверсии метана.

5. После введения молекулярного кислорода в реакционную смесь в процессе УКМ в реакторе с ПМК наблюдали явление инверсии температур в смежных объемах реакционного пространства.

6. Установлено, что снижение температуры в ретентате и, соответственно, разность температур в смежных объемах реакционного пространства, а также величина теплового эффекта зависят от концентрации кислорода в смеси реагентов на входе в реактор.

7. В исследованном диапазоне концентраций кислород в продуктах не обнаруживался, что свидетельствует о его полном расходе при замене им эквивалентного объема диоксида углерода в смеси реагентов.

8. После подробного анализа промежуточных стадий процесса КУКМ предложена его предполагаемая кинетическая схема промежуточных стадий, основанная на явлении массопереноса тепловым скольжением.

Дальнейшее развитие данной технологии. Реакторы с пористыми мембранными катализаторами обладают уникальными свойствами, благодаря которым они могут в дальнейшем найти широкое применение в газохимических процессах. Предложенный механизм массопереноса на основе теплового скольжения позволяет интенсифицировать высокотемпературные реакции углеводородов и простых газов как при атмосферном давлении, так и при глубоком разрежении. Развитие методов приготовления мембранных катализаторов, создание компактных реакторов на

их основе и исследование новых мембранно-каталитических процессов несомненно сделают мембранный катализ востребованным в промышленности.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. **Тарасенко М.А.** Формирование барьерного слоя мембранного катализатора из диоксида вольфрама / **М.А. Тарасенко**, А.С. Макаров, Е.А. Желудкова, В.В. Скудин // Химическая промышленность сегодня. – 2025. – №4. – С. 23-31. (*Chemical Abstracts, BAK*)
2. **Tarasenko M.A.** Oxidative Dry Reforming of Methane in a Reactor with a Porous Membrane Catalyst / **M.A. Tarasenko**, A.S. Makarov, M.V. Neshin, V.V. Skudin, R.A. Kozlovskiy, M.A. Myachina, N.N. Gavrilova // *Membranes*. – 2026. – Vol. 16, № 4. – Article 145. DOI: 10.3390/membranes16040145 (*Scopus, Web of Science*)
3. Скудин В.В. Экстракторный режим в реакторе с мембранным катализатором / В.В. Скудин, С.А. Губин, А.С. Макаров, **М.А. Тарасенко** // Мембраны и мембранные технологии. – 2025. – Т. 15, № 3. – С. 174-188.
4. Gubin S.A. Extractor Mode on Membrane Catalyst / S.A. Gubin, A.S. Makarov, V.V. Skudin, **M.A. Tarasenko** // Mechanisms of Catalytic Reactions (MCR-XII) : XII International Conference, June 17-21, 2024, Vladimir, Russia : Abstracts [Electronic resource]. – Novosibirsk : Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2024. – P. 135-136.
5. Макаров А.С. Кинетический анализ мембранных катализаторов различного состава в углекислотной конверсии метана / А.С. Макаров, В.В. Скудин, **М.А. Тарасенко**, М.Е. Филимонов // Международная конференция «Динамические процессы в каталитических структурах» (ДПКС 2024) : сборник тезисов (28 октября – 1 ноября 2024 г., Тюмень, Россия) [Электронный ресурс] / под ред. А.Н. Загоруйко. – Новосибирск : Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2024. – С. 185-186.
6. Губин С.А. Кинетический анализ режима дистрибьютора на мембранном катализаторе / С.А. Губин, А.С. Макаров, В.В. Скудин, **М.А. Тарасенко**, М.Е. Филимонов // РОСКАТАЛИЗ. V Российский конгресс по катализу : сборник тезисов (21-26 апреля 2025 г., Санкт-Петербург, Россия) [Электронный ресурс] / под ред. В.И. Бухтиярова, О.Н. Мартянова, М.О. Казакова, Д.И. Потемкина. – Новосибирск : НГУ, 2025. – С. 632-633.
7. Губин С.А. Влияние доли пермеата на кинетику углекислотной конверсии метана в реакторе с мембранным катализатором / С.А. Губин, А.С. Макаров, В.В. Скудин, **М.А. Тарасенко**, М.Е. Филимонов // РОСКАТАЛИЗ. V Российский конгресс по катализу : сборник тезисов (21-26 апреля 2025 г., Санкт-Петербург, Россия) [Электронный ресурс] / под ред. В.И. Бухтиярова, О.Н. Мартянова, М.О. Казакова, Д.И. Потемкина. – Новосибирск : НГУ, 2025. – С. 387-388.
8. Skudin V.V. The hypothesis of activated mass transfer on a porous membrane catalyst / V.V. Skudin, **M.A. Tarasenko**, A.S. Makarov // Успехи синтеза и комплексообразования = Advances in

Synthesis and Complexing : сборник тезисов седьмой Международной научной конференции (Москва, РУДН, 29 сентября – 3 октября 2025 г.). – Москва : Российский университет дружбы народов (РУДН), 2025. – Р. 265.

9. Макаров А.С. Гипотеза об активированном массопереносе на мембранном катализаторе / А.С. Макаров, В.В. Скудин, **М.А. Тарасенко** // XXVI Международная конференция по химическим реакторам (ХимРеактор-26) : Сборник тезисов (27-31 октября 2025 г., Минск, Республика Беларусь). – Новосибирск : Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2025. – С.45-46.

10. Полуэктова А.С. CVD-метод при получении мембранных пористых катализаторов для кислородно-углекислотной конверсии метана / А.С. Полуэктова, К.Ю. Киселев, У.О. Каясова, **М.А. Тарасенко**, М.В. Нешин, А.С. Макаров, В.В. Скудин // Программа и сборник тезисов докладов «Кузнецовские чтения – 2026. Восьмой семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы». – 2026. – С. 108.