

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**

Специальность 2.6.12 – Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
кандидат технических наук, доцент
Скудин Валерий Всеволодович

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1 Мембрана и мембранная технология.....	12
1.2 Катализ и мембранный катализ.....	15
1.3 Приготовление мембранных катализаторов	17
1.3.1 Золь-гель метод	18
1.3.2 Метод осаждения из газовой фазы.....	21
1.4. Мембранные каталитические реактора	24
1.4.1 Режимы работы и механизмы мембранного реактора	26
1.4.2 Классификация мембранных реакторов	28
1.4.3 Применение традиционных и мембранных реакторов для производства основных химических продуктов в промышленности	30
1.4.4 Применение традиционных и мембранных реакторов для производства основных химических продуктов в исследовательских и опытно-промышленных установках	34
1.4.5 Автотермическая конверсия метана в различных конфигурациях реакторов.....	44
1.5 Явление теплового скольжения и переноса в пористых мембранах	48
1.6 Неравновесная термодинамика в мембранах и мембранных катализаторах.....	53
1.7 Выводы из литературного обзора.....	56
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ	59
2.1 Используемые материалы и газы.....	59
2.2 Приготовление мембранных катализатор с помощью химического осаждения из газовой фазы (CVD).....	60
2.3 Методика температурно-программируемого восстановления и карбидирования мембранных катализаторов	64
2.4 Методика исследования кислородно-углекислотной конверсии метана	65

2.5 Методика хроматографического анализа.....	72
2.6 Методика рентгенофазового анализа	73
2.7 Методика электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа	74
2.8 Методика адсорбционных измерений.....	75
2.9 Методика измерения электросопротивления мембранных катализаторов	75
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ	77
3.1 Исследование кислород-углекислотной конверсии метана в реакторе с пористым мембранным катализатором.....	77
3.1.1 Кинетический анализ режимов мембранного реактора в процессе углекислотной конверсии метана	77
3.1.2 Анализ интенсификации в основных режимах мембранного реактора с пористым мембранным катализатором.....	85
3.2 Приготовление мембранных катализаторов для углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии метана методом совместного осаждения из газовой фазы	87
3.2.1 Формирование барьерного слоя мембранного катализатора при различных температурах осаждения.....	88
3.2.2 Прокаливание барьерного слоя оксида вольфрама на мембране с WO ₂	98
3.2.3 Формирование смеси бинарных оксидов молибдена и вольфрама на мембране с барьерным слоем WO ₂ , подвергнутых термической обработке	100
3.2.4 Сравнительный анализ активности мембранных катализаторов в кислородно-углекислотной конверсии метана.....	107
3.2.5 Характеристики мембранных катализаторов после испытаний в процессах УКМ и КУКМ	112
3.3 Исследование закономерностей влияния введения кислорода на концентрацию компонентов в реакционной смеси и мощность в мембранном реакторе в процессах УКМ и КУКМ.....	117

3.3.1 Влияние введения кислорода на концентрацию компонентов в реакционную смесь на различных катализаторах	117
3.3.2 Влияние состава катализаторов на процесс в УКМ и КУКМ	124
3.3.3 Изменение концентраций в процессах углекислотной и кислородно- углекислотной конверсии метана	130
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	143
ВЫВОДЫ	152
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	156
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	166

ВВЕДЕНИЕ

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 УКМ 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 УКМ и КУКМ в одних и тех же условия. Каждый эксперимент начинали с процесса УКМ, поскольку для него уже были известны результаты кинетического эксперимента. Переход от этого режима конверсии к другому осуществляли после выхода УКМ 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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Мембрана и мембранная технология

Мембранная технология является активно развивающимся междисциплинарным направлением, которое находит широкое применение в различных процессах разделения. Такое широкое применение обусловлено рядом преимуществ перед абсорбционными и адсорбционными процессами, включая: отсутствие регенерации, непрерывность процесса, эффективность использования пространства и отсутствие фазового перехода, что может привести к повышению общей эффективности [1]. Существует целый ряд мембранных процессов (микрофильтрация, ультрафильтрация, электродиализ, обратный осмос и др.), основывающихся на принципах и механизмах разделения и применимых для объектов различных размеров (от частиц до молекул). Тем не менее, объединяющим фактором всех мембранных процессов является мембрана. Она является сердцем для любого мембранного процесса. Однако в общем случае её нельзя считать идеально селективным разделяющим и проницаемым устройством [2].

Из-за широкого применения мембран в различных областях науки и техники сформулировать универсальное определение достаточно сложно. Поэтому для понимания данного термина необходимо прибегнуть к номенклатуре IUPAC в области мембран и мембранных технологий. Мембрана – это структура, через которую под действием различных движущих сил (Δp , ΔC , ΔT) осуществляется массоперенос вещества, при этом её длина и ширина существенно больше, чем толщина (рисунок 1) [3].

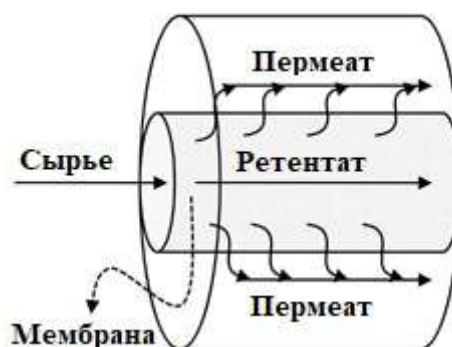


Рисунок 1 – Процесс мембранного разделения [1]

Ключевыми параметрами, определяющими способность мембраны осуществлять разделение смесей, являются проницаемость и селективность. Проницаемость определяется, как поток (молярный или объемный расход на единицу площади мембраны) через мембрану, измеренный в зависимости от толщины мембраны и движущей силы. Селективность же характеризуется способностью мембраны разделять 2 заданных вида молекул. По отношению к газовым смесям и смесям органических жидкостей выражается в терминах фактора разделения – α^* [4].

Выбор конкретного типа мембраны зависит от желаемого процесса разделения, рабочей температуры и движущей силы процесса, а также от желаемой производительности, термической и механической стабильности мембраны. Мембраны, используемые в современных технологиях разделения, классифицируют по различным признакам. В первую очередь их различают по природе материала. Наиболее распространенными являются полимерные (органические) мембраны, изготовленные из различных высокомолекулярных соединений (полисульфоны, полиакрилонитрил, полипропилен и др.) [5]. Однако многие промышленные процессы протекают при высоких температурах (больше 300 °C), поэтому их использование становится нецелесообразным из-за ограниченной термической стабильности. Альтернативой же являются неорганические мембраны, которые состоят из различных материалов, таких как керамика (диоксид кремния, оксиды алюминия, диоксид титана, диоксид циркония, цеолиты и т.д.),

микропористого углерода, а также из металлов и их сплавов (платина, палладий или серебро). Они обладают рядом преимуществ: высокая механическая стабильность, повышенная стойкость при высоких температурах, устойчивость к агрессивным средам (химическое разложение), устойчивость к перепадам высокого давления и инертность к микробиологическому разложению из-за чего их использование является более перспективным [6].

Мембраны различают по их структуре (морфологии) на пористые и непористые (плотные). Отличие заключается в том, что в одном случае мембрана содержит систему пор определенного размера, через которую происходит массоперенос, а в другом – за счет молекулярной диффузии компонентов через материал. Однако, структура мембраны может быть не только пористой или плотной, но и симметричной (гомогенной) или асимметричной в поперечном сечении. У симметричных толщина всей мембраны определяет массоперенос через нее, но во многих случаях она не обладает достаточной механической стабильностью, чтобы быть самонесущей. В таких случаях слой наносится на пористую подложку, которая может быть изготовлена из другого материала, придавая необходимую механическую стабильность и не являясь препятствием для массопереноса. Мембраны с подобной структурой называются ассиметричными [7].

Также их классифицируют по геометрической форме. Они бывают плоские, трубчатые и многотрубчатые мембраны, полые волокна и спирально намотанные мембраны. Тип геометрии мембраны зависит от материала, из которого она изготовлена. Керамические мембраны, как правило, бывают трубчатой, многотрубчатой и плоской формы, в то время как мембраны со спиральными намотками и мембраны из полого волокна, по большей части (за исключением нескольких примечательных примеров), изготавливаются из полимеров [4].

Отдельно стоит рассмотреть классификацию по энергетическому критерию, в которой можно выделить четыре типа мембранных систем:

пористые газодиффузионные и сорбционно-диффузионные, непористые сорбционно-диффузионные и реакционно-диффузионные. В данном случае каждый тип мембраны характеризуется видом взаимодействия молекул газа и структурных элементов матрицы. Количественными характеристиками данного взаимодействия являются энергия связи и потенциал, зависящие от параметров межмолекулярного взаимодействия, молекулярной природы и морфологии матрицы мембраны. Энергия связи определяется тепловым эффектом, сопровождающим образование системы мембрана – газ; для сорбционно-диффузионных мембран – теплотой сорбции, в реакционно-диффузионных мембранах, кроме энтальпии растворения газов, заметный вклад вносит тепловой эффект химической реакции. В газодиффузионных мембранах энергия связи близка к нулю. Потенциал характеризует работу перемещения единицы массы компонента из объемной газовой фазы в поле действия сил материала мембраны; градиент этой величины определяет движущую силу массопереноса [8].

Дальнейшее совершенствование мембранных процессов и придание им каталитических свойств привели к созданию мембранных катализаторов, играющих активную роль в химических реакциях [9].

Таким образом, выбор мембранной технологии обусловлен прежде всего ее экономической и энергетической эффективностью. Процессы разделения, реализуемые на мембранах, позволяют снизить энергозатраты, уменьшить эксплуатационные расходы и повысить общую эффективность производства.

1.2 Катализ и мембранный катализ

Мембранный катализ представляет собой перспективное направление мембранных технологий, в котором процессы селективного извлечения компонентов совмещены с химической реакцией. Мембранным катализатором может быть любой мембранный материал или носитель, на поверхности или в пористой структуре которого распределен каталитически активный компонент.

Такой подход позволяет проводить каталитические реакции более эффективно за счет управления массопереносом.

Химическая промышленность не может существовать без катализаторов. Около 85-90 % ее продукции (топливо, продукты крупнотоннажного и тонкого органического синтеза) производится в каталитических процессах.

Каталитические реакции могут протекать в жидких и газообразных средах или на поверхности твердых тел. Во всех случаях катализатор ускоряет химическую реакцию на несколько порядков и не образует связей с реагирующими молекулами, позволяя проводить реакции в более мягком термодинамическом режиме, при более низких температурах и давлениях. Данный технологический прорыв произошел в XX веке, когда химическая промышленность перешла от некаталитических стехиометрических реакций к каталитическим [10].

В 1866 году английский химик Томас Грэм начал первым использовать палладий для выделения водорода из газовых смесей и его каталитической активации в химических реакциях. В 1898 г. Н.Д. Зелинский объединил выделение водорода (при реакции соляной кислоты с цинком) и гидрирование с помощью палладиевой губки, покрывающей гранулы цинка. Это был первый в мире композиционный мембранный катализатор. В 1930 годы Добычин и Фрост в СССР обнаружили, что водород, выделяющийся из палладиевой пленки, обладает гораздо более высокой каталитической активностью в реакциях гидрирования, чем газообразный водород. Переломным моментом для современной мембранной науки стали 60-е годы XX века, когда В.М. Грязнов с сотрудниками ИНХС РАН предложил концепцию осуществления химических реакций в системе «катализатор-мембрана». Основным типом катализатора в данной работе являлись металлические катализаторы на основе палладия и его сплавов (Pd, Pd-Rh, Pd-Ru, Pd-Ni и др.) [11]. При комбинировании катализатора с мембранами в процессах дегидрирования и гидрирования водорода существенно повышалась

селективность и эффективность процессов. Мембрана обеспечивала избирательный перенос водорода в зону реакции или из нее.

Также наблюдалось, что если катализатор активен для дегидрирования какого-либо вещества и удерживает образующийся водород в состоянии, активном для гидрирования другого вещества, то даже при низкой растворимости водорода в катализаторе реакции дегидрирования и гидрирования могут сопрягаться, взаимно ускоряясь [12]. Принципы, лежащие в основе концепции о сопряжении реакций, будут рассмотрены в отдельном разделе.

По сравнению с традиционным катализом мембранный катализ является более эффективным подходом из-за объединения функций разделения с протеканием химической реакции в одном процессе. Способность управлять массопереносом компонентов позволяет повысить селективность и снизить энергетические и технологические затраты.

1.3 Приготовление мембранных катализаторов

Сначала в качестве мембранных катализаторов (МК) использовалась фольга из палладия и некоторых сплавов на его основе для реакций с участием водорода. Затем для повышения водородопроницаемости уменьшали толщину фольги. Однако высокая стоимость материалов, относительно низкая проницаемость и хрупкость при высоких температурах препятствовали широкому промышленному применению [4].

В связи с этим на данный момент существует основная идея по замене благородных металлов в качестве катализаторов. Особенно перспективными представляются катализаторы на основе соединений переходных металлов, обладающие псевдометаллическими или металлоподобными свойствами из-за сходства их электронного строения и каталитической активности с металлами. Это открывает возможность замены дорогостоящих благородных металлов соответствующими соединениями $d^2 - d^4$ элементов. Структура электронной

оболочки карбидов этих металлов подобны палладию (карбид молибдена – Mo_2C) и платине (карбид вольфрама – WC) [13], а высокие температуры плавления данных карбидов и их сплавов свидетельствуют об устойчивости этих соединений в высокотемпературных каталитических процессах.

Впервые интерес к карбидам данных металлов (Mo и W) был показан в работе Levy и Boudart, которые в 1973 году обнаружили, что карбид вольфрама в реакции изомеризации неопентана проявляет каталитическую активность, схожую с платиной [14]. Впоследствии, особое внимание исследователей привлек карбид молибдена из-за высокой каталитической активности и устойчивости к коксообразованию [15].

Однако технологии получения катализаторов практически не изменились за последние 60-70 лет. Существующие методы остаются многостадийными, низкопроизводительными, энергоемкими и экологически опасными, что вызывает высокий интерес к разработке альтернативных способов и материалов во всем мире.

1.3.1 Золь-гель метод

Золь-гель технология является достаточно распространенным методом с различными процедурами синтеза, позволяющий получать оксиды металлов, которые служат основой для катализаторов. Процесс обычно начинается с приготовления коллоидного раствора (золя), который затем сушат до образования геля. Наиболее распространенными прекурсорами являются алкоксиды металлов и соли металлов, такие как хлориды, нитраты и ацетаты. Прекурсор используется в гидролизованной форме, а дальнейшая конденсация завершает процесс [16]. Иногда при синтезе материалов золь-гель методом необходимо повторять цикл осаждения, сушки и термообработки, что приводит к значительному увеличению времени и стоимости материалов, полученных таким образом. На рисунке 2 схематично показан золь-гель метод.

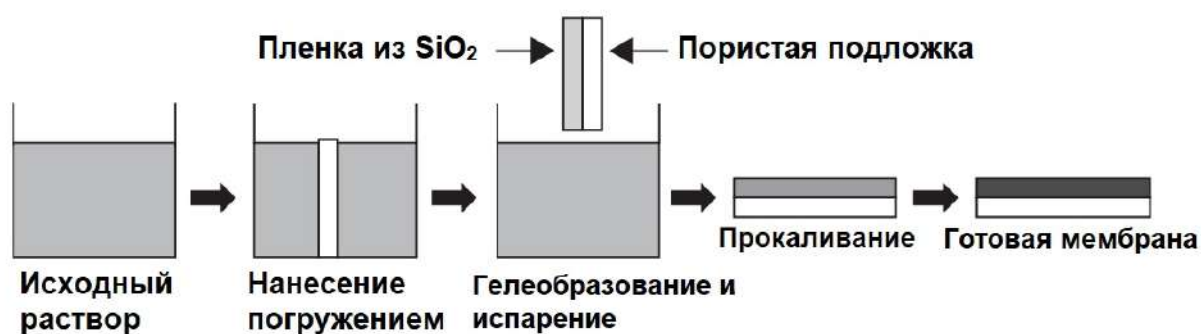


Рисунок 2 – Схематический процесс золь-гель метода [16]

В работе [17] был разработан метод синтеза композиционных мембранных катализаторов на основе Mo_2C и модифицированных носителей Al_2O_3 с различной архитектурой золь-гель методом. В качестве исходного материала использовали трубчатые керамические мембраны из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Внешнюю сторону трубки модифицировали слоем бемита ($\gamma\text{-AlOOH}$) методом фильтрации. Последующая термообработка этого слоя при различных температурах позволяла менять его фазовый состав. Прекурсором являлся золь молибденовой сини, полученный восстановлением гептамолибдата аммония глюкозой в кислой среде. Время контакта подложки с золей не превышало 10 секунд. Для получения равномерного распределения карбида молибдена по всей толщине пористого слоя были подобраны такие условия, при которых частицы золя эффективно проникают в поры. После пропитки образцы сушили и термообрабатывали в инертной атмосфере азота при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ с медленным нагревом, образуя целевой карбид молибдена.

Кинетические свойства, полученных МК, исследовались в реакторе с мембранным катализатором в режиме контактора, проводя углекислотную конверсию метана, при $850\text{ }^\circ\text{C}$. Сравнение образцов с разной пористой структурой носителя показало, что наибольшая конверсия метана составила 60 % для катализаторов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Рассчитанные числа Кнудсена также подтвердили, что наиболее активным катализатором являлся

$\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, у которого в порах протекает свободномолекулярное течение газов.

В исследовании [18] авторы работы получали многокатионные оксидные аэрогели (Sm-Co-O , Sm-Ni-O , Al-Co-O и др.) эпоксидным золь-гель методом, используя в качестве прекурсоров хлориды соответствующих металлов, растворенные в этаноле. После гелеобразования, сверхкритической сушки и термообработки аэрогели восстанавливали водородом при $800\text{ }^\circ\text{C}$, получая катализаторы состава $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Co}$, $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Ni}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ и др.

Проверку каталитической активности, полученных катализаторов, проводили в реакции углекислотной конверсии метана при температурах от 600 до $800\text{ }^\circ\text{C}$ с объемной скоростью газового потока $36\text{ л/Г}_{\text{кат.}}\cdot\text{ч}$. При температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ конверсия метана для большинства образцов достигала $97\text{-}99,9\%$, а конверсия CO_2 – $92\text{-}95\%$. Также исследовалось отложение углерода на катализаторах, и было установлено, что минимальное количество кокса образуется на образцах $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Co}$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ ($0,042$ и $0,29\text{ мг}\cdot\text{C/Г}_{\text{кат.}}\cdot\text{ч}$).

При использовании в качестве катализатора K-Co-Mo/C , полученного золь-гель методом, где в качестве комплексообразователя выступала лимонная кислота, обеспечивая их равномерное распределение в растворе и геле. Это позволило избежать образования крупных кристаллов молибдатов кобальта и калия. Для гелеобразования pH раствора довели до $3,5$ и выдерживали при $65\text{ }^\circ\text{C}$, а термообработку проводили в инертной атмосфере аргона при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 4 часов. Это привело к разложению лимонной кислоты с образованием аморфной углеродной матрицы и частичному восстановлению молибдена до фазы MoO_2 , которая, согласно данным РФА, является преобладающей и высокодисперсной.

Каталитические испытания проводились в реакции гидрирования CO для получения смеси алифатических спиртов. Эксперименты проводились в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора (внутренний диаметр 6 мм , загрузка $0,5\text{ г.}$). Синтез-газ имел состав: $60\text{ об.}\% \text{ H}_2$, $30\text{ об.}\% \text{ CO}$ и $10\text{ об.}\% \text{ N}_2$ (азот подавали в качестве газа-индикатора). Реакционную смесь

подавали при давлении 5 МПа, температуре 230 °С и объемной скорости газа 4800 ч⁻¹. Результаты испытания показали, что полученный катализатор значительно превосходил по активности образцы, полученные пропиткой (SiO₂) или без использования лимонной кислоты. Наилучший образец продемонстрировал селективность по спиртам 66,9 % и производительность 87,5 г/кг·ч, при этом основным продуктом стал этанол [19].

1.3.2 Метод осаждения из газовой фазы

Другим методом, играющим большую роль в различных областях современной промышленности из-за своей универсальности и относительной экономичности, является метод осаждения из газовой фазы с образованием твердых осадков. С помощью него получают изделия, порошки, покрытия и приборы за счет контролируемого осаждения веществ в виде отдельных атомов или молекул. В процессах газоразделения и каталитических реакций данный метод позволяет получать пористые мембранные катализаторы путем осаждения твердого вещества на поверхности мембраны для создания разделительного слоя с высокой проницаемостью относительно определенных частиц. Это достигается за счет уменьшения размера пор во время химической реакции в газовой фазе при высокой температуре [20].

Когда покрытия образуются только за счет конденсации вещества это является случаем физического осаждения из газовой фазы (PVD), при котором состав газовой фазы может совпадать с составом, что и у осадка. Средой в данном случае является вакуум. При химическом осаждении из газовой фазы (CVD) ее состав и состав осадка могут существенно различаться. Это обусловлено протеканием химических реакций, протекающих вблизи от поверхности, на поверхности или в приповерхностном слое подложки. В данном случае средой выступает химически активная смесь газов, которую термически активируют для получения осадка.

К PVD методам относят вакуумную металлизацию (вакуумное испарение) и катодное распыление, а CVD методы так и называют – химическое осаждение из газовой фазы. Также и процессы переноса в газовой фазе бывают либо физическими, либо химическими.

Метод физического осаждения используют для получения тонких пленок, когда подложка находится при температуре окружающей среды, а если необходимы более массивные осадки, то с экономической точки зрения эффективнее использовать метод химического осаждения из-за получения более равномерных осадков на изделиях при рассеивании материала. Хорошим примером служит осаждение Ni и других переходных металлов из летучих карбониллов [21, 22].

Поэтому для получения металлических пленок, покрытий, порошков и катализаторов из химической газовой фазы исходные соединения должны обладать достаточно высокой летучестью при относительно низких температурах CVD процесса, должны быть стабильными и не разлагаться ниже рабочих температур термораспада CVD процесса, должны создавать высокую концентрацию паров для достижения оптимальной скорости роста металлического осадка и не должны приводить к образованию вредных газов. Наиболее подходящими соединениями к этим требованиям для CVD метода являются карбонилы металлов [23]. Так как в работе используются гексакарбонилы молибдена и вольфрама, далее речь пойдет в основном об этих прекурсорах.

Для получения тонкопленочных катализаторов на основе карбидов молибдена широко применяют CVD метод с использованием летучих прекурсоров (например, Mo(CO)_6). Он позволяет осаждать равномерные покрытия с контролируемой толщиной и морфологией при относительно низких температурах, а также управлять фазовым составом оксидных слоев путем изменения атмосферы процесса (инертная или окислительная) [24].

В работе [25] было исследовано химическое парофазное осаждение тонких пленок карбидов молибдена с использованием прекурсоров MoCl_5 в

атмосфере реакционных газов C_2H_4 и H_2 . Авторы отмечают, что при использовании в качестве прекурсора гексакарбонила молибдена, пленки окисляются кислородом и при его разложении образуются оксикарбиды, а не карбиды. Процесс проводили в реакторе «с горячими стенками» при температуре 800 °С. Было показано, что варьирование содержания водорода в CVD-процессе позволяет получать различные карбидные фазы молибдена. При высоком содержании H_2 (больше 30 %) образуется нанокристаллический кубический карбид $\delta-MoC_{1-x}$, а в отсутствии водорода – крупнозернистый гексагональный $\gamma'-MoC_{1-x}$, а при пониженном содержании H_2 (меньше 10 %) образуется фаза Mo_2C .

Изначально интерес к биметаллическим система WO_3-MoO_3 был обусловлен применением в электрохромных устройствах, где смешанные оксиды позволяют регулировать оптические свойства материала (диапазон пропускания света, напряжение переключения) по сравнению с использованием чистых MoO_3 и WO_3 [26]. В работе [27] тонкие пленки смешанных оксидов металлов были нанесены методами металлоорганического химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) и химического осаждения из газовой фазы с усилением плазмой (PECVD) для использования в электрохромных окнах. Авторами было обнаружено, что мольное соотношение W к Mo в осадке идентично таковому в смеси прекурсоров, а применение плазмы обеспечивает высокую скорость осаждения (до 0,5 мкм/мин) и формирование кристаллических тройных оксидов уже при 250-300 °С.

Дальнейшее развитие CVD синтеза биметаллических оксидов MoO_3-WO_3 отражено в работе [28], в которой осаждение происходило при атмосферном давлении (APCVD). Было экспериментально показано, что из-за разницы в свойствах карбониллов (давление паров, температура разложения) получить заданный состав данным методом сложно.

В работе [29] был обнаружен синергетический эффект при использовании биметаллических карбидных мембранных катализаторов

Mo₂C-WC в реакции углекислотной конверсии метана. Данный эффект проявлялся в существенном повышении каталитической активности (удельной константе скорости реакции) по сравнению с индивидуальными карбидами, где максимум активности наблюдался при соотношении MoO₂:WO₂ = 85:15 мас.%. Причина такой существенной каталитической активности заключалась в образовании твердых растворов карбидов, оптимизирующих электронные свойства катализаторов. Также из-за своих свойств (устойчивость к окислению) WC предотвращал дезактивацию более активного, но менее устойчивого Mo₂C. Данные катализаторы были получены CVD методом с использованием барьерного слоя MoO₂, предотвращающего проникновение паров карбониллов в глубину подложки.

Таким образом, с помощью метода химического осаждения из газовой фазы можно получать мембранные катализаторы, формируя на пористой подложке каталитический активный слой с заданным составом, толщиной и равномерным распределением компонентов. Это открывает возможность рассмотрения классификаций реакторов с мембранным катализатором и режимов работы в них.

1.4. Мембранные каталитические реактора

Химическая промышленность постепенно переходила от процессов и методов классической химии к каталитическим, в частности к гетерогенно-каталитическим (контактным) процессам. В настоящее время больше 90 % вводимых в действие многотоннажных химических процессов являются каталитическими, большей частью гетерогенно-каталитическими.

Инженерная химия гетерогенного катализа решает практические задачи химической промышленности, а именно разрабатывает новые или модернизирует существующие процессы. Разработка любого такого процесса включает в себя три этапа: подбор катализатора, выбор режима процесса и выбор конструкции реактора. Второй и третий этапы тесно связаны между

собой, поскольку не только режим процесса определяет конструкцию реактора, но в свою очередь, конструкция реактора накладывает определенные требования и ограничения на условия проведения реакции. Также необходимо суметь достаточно обоснованно выбрать наилучший, т.е. оптимальный вариант [30].

Несмотря на усилия, направленные на дальнейшее развитие области химических процессов, эффективность проведения химических реакций в промышленности до сих пор страдает от ряда серьезных ограничений. Связаны данные ограничения с низкой скоростью химических реакций, термодинамическими ограничениями в обратимых реакциях, пределами по селективности и выходом целевого продукта.

Поэтому для решения упомянутых проблем в последние десятилетия были предложены и разработаны новые концепции реакторов, которые преодолевают равновесные ограничения, позволяют эффективно использовать энергию (в автотермических реакторах используют специализированные процессы теплопередачи и динамики), подбираются наиболее выгодные условия эксплуатации реакторов для достижения высокой селективности и целевого выхода продукта [31].

Мембранные реакторы (МР) – одно из многообещающих решений описанных выше проблем. Они еще не используются широко в промышленных масштабах, но в последние годы все больше привлекают внимание ученых и инженеров. Конструкция таких реакторов состоит из нескольких смежных частей. Область, в которую подаются реагенты и происходит реакция является реакционной или ретентатом (в терминах мембранных процессов разделения). Другая область, в которой накапливаются продукты, прошедшие через мембрану, называется пермеатом [32].

1.4.1 Режимы работы и механизмы мембранного реактора

В работе МР выделяют три основных режима, которые отличаются друг от друга способом подачи реагентов в реактор и удалением продуктов реакции, и в которых мембрана выполняет определенную функцию в каждом случае.

Селективно удаляя целевые компоненты из реакционной зоны, мембрана выполняет функцию экстрактора. В случае термодинамических ограничений равновесных реакций при отводе хотя бы одного из продуктов через мембрану позволяет сместить равновесие в сторону образования целевого вещества (рисунок 3а). Если через мембрану выводится промежуточный продукт, это подавляет развитие нежелательных побочных реакций и предотвращает вторичное превращение образовавшихся продуктов, благодаря чему достигается существенное повышение селективности процесса (рисунок 3б).

Данный режим является наиболее изученным и широко представленным в академических исследованиях и при промышленном масштабировании различных процессов [31].

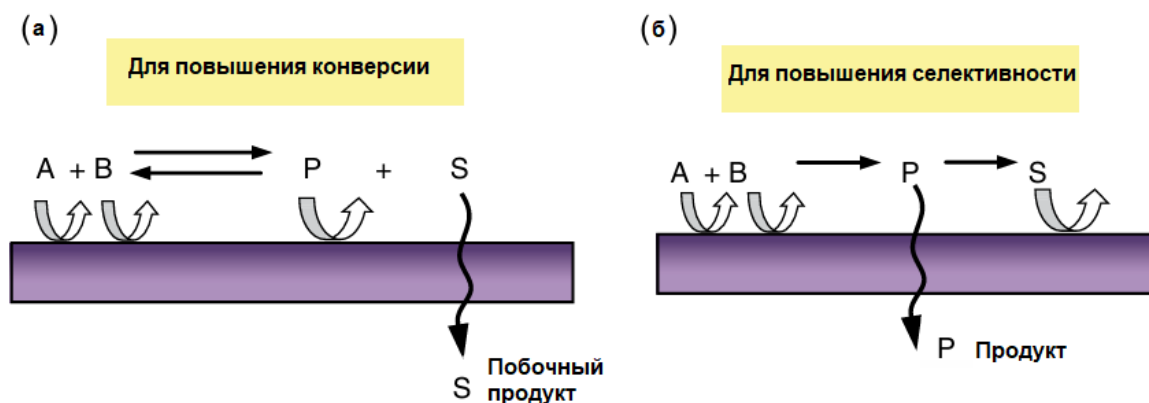


Рисунок 3 – Принципы работы мембранного реактора в режиме экстрактор [33]

Во втором случае мембрана служит в качестве распределителя (дистрибьютора). Благодаря контролируемому введению одного из реагентов через мембрану удастся ограничить развитие побочных реакций, тем самым повышая селективность и общий выход целевого продукта (рисунок 4а). Кроме

того, такой подход позволяет использовать менее чистое сырье, способствуя росту селективности и сокращая капитальные вложения и эксплуатационные расходы производства (рисунок 4б). Хотя общая идея данного режима известна давно и были предприняты значительные усилия для использования потенциала концепции, промышленного применения нет [34].

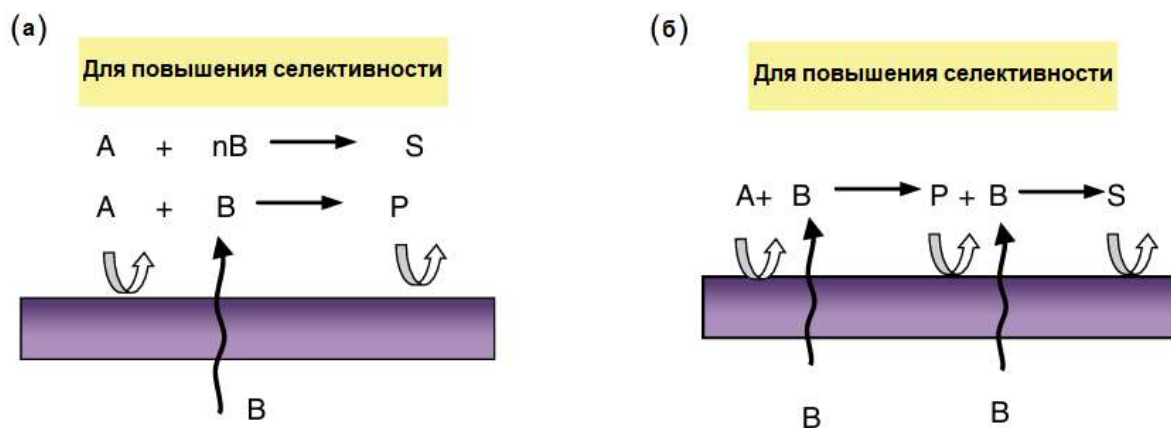


Рисунок 4 – Принципы работы мембранного реактора в режиме дистрибьютора [33]

В третьем случае мембрана выступает в роли контактора и управляет подачей реагентов к катализатору через диффузию, благодаря чему между потоками исходных веществ формируется реакционная зона (или граница раздела). При этом реагенты могут поступать как с одной стороны мембраны, так и с противоположных сторон (рисунок 5 а,б). Благодаря такому доступу веществ к катализатору задействуется больше активных центров, что повышает эффективность его работы.

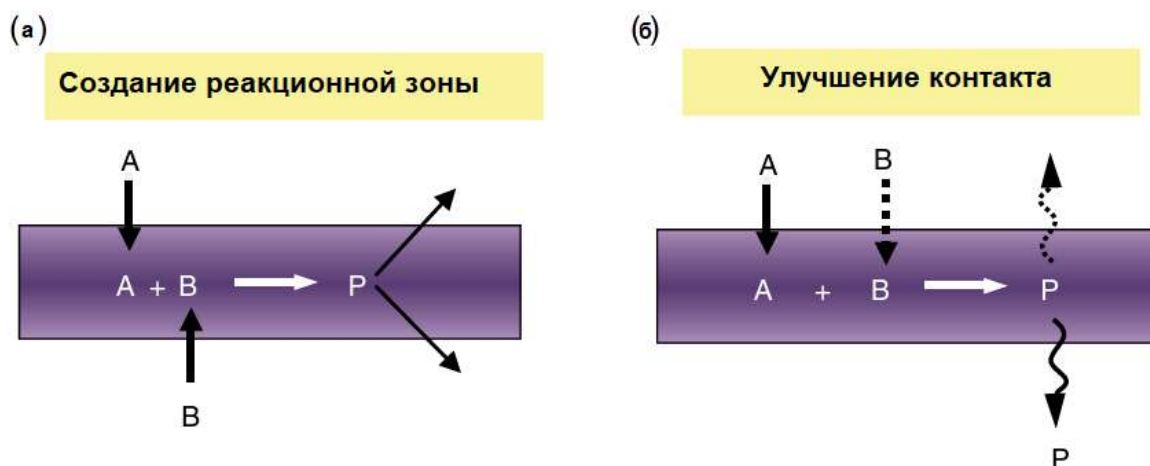


Рисунок 5 – Принципы работы мембранного реактора в режиме контактора [33]

Использование мембранных реакторов в любом из этих режимов позволяет воздействовать на химическую реакцию процессами массопереноса в поровой структуре мембранного катализатора. Это позволяет достичь заданного превращения веществ при более низкой температуре процесса и давлении. Исчезают локальные перегревы, что делает работу реактора энергоэффективнее и более безопасной. Снижение температуры замедляет дезактивацию катализатора, увеличивая срок его службы [33].

1.4.2 Классификация мембранных реакторов

С момента появления мембранного катализа и первых мембранных реакторов исследователями было разработано множество подходов и классификаций. В основном их классифицировали по используемому материалу мембраны, по ее роли в химическом превращении, по способу интеграции в технологическую схему или по конструктивным особенностям. Понимание основных признаков необходимо для выбора определенного типа реактора под конкретную задачу.

В ведущих работах [31-33, 35] по мембранным реакторам существуют различные классификации. Наиболее схожей и проработанной является классификация о реакторах с различным расположением катализатора.

Каталитический мембранный реактор (Catalytic Membrane Reactor), в котором катализатор находится непосредственно на мембране, где либо сама мембрана может быть каталитически активна, либо катализатор нанесен в ее поры.

Реактор с неподвижным слоем катализатора (Packed Bed Membrane Reactor), в котором катализатор в виде гранул загружен в слой, отделенный от мембраны. В данном случае мембрана выполняет только функцию разделения.

Каталитический мембранный реактор с насадочным слоем (Packed-Bed Catalytic Membrane Reactor) – это комбинированный тип, в котором катализатор находится как на поверхности, так и в порах или на поверхности мембраны.

Каталитически неселективный мембранный реактор (Catalytic Non-permselective Membrane Reactor), у которого мембрана не обязательно селективна, но служит, как структурированный каталитический элемент (для улучшения контакта фаз).

Реакторы с псевдооживленным слоем (Fluidized Bed Membrane Reactors) – поток газа поддерживает частицы катализатора во взвешенном состоянии, обеспечивая высокую теплопередачу. Мембранный модуль погружен в слой.

Проточный каталитический мембранный модуль (Flow-Through Catalytic Membrane Reactor) – реактор, в котором поток газа продавливается через поры каталитической мембраны.

В работе [32] дополнительно МР делит на два типа в зависимости от того, где находится мембрана: внутри реактора или в отдельном модуле.

Интегральный мембранный реактор (Integrated Membrane Reactor) – если мембрана встроена непосредственно в зону реакции, где реакция и разделение происходит одновременно в едином аппарате.

Реактор с мембранными модулями (Reformer and Membrane Modules) – мембрана находится в отдельном модуле. Процесс организован в виде каскада: реактор – сепаратор – реактор.

Различные мембранные реакторы позволяют совмещать несколько процессов в одном аппарате. Основной технологический выигрыш при их применении достигается за счет уменьшения числа аппаратов, снижения затрат на оборудование и повышение общей эффективности производства. Однако в настоящее время выбор оптимального типа реактора и режима его работы затруднен из-за того, что закономерности массопереноса изучены недостаточно полно. Поэтому определение наиболее оптимального режима и условий проведения процесса возможно только на основе экспериментальных данных.

Данная классификация дополняет, рассмотренные ранее классификации. Дальнейшее изложение будет посвящено их разделению по областям применения и типам химических реакций.

1.4.3 Применение традиционных и мембранных реакторов для производства основных химических продуктов в промышленности

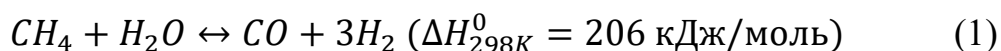
Парниковые газы ведут к росту средней глобальной температуры поверхности, примерно, на 1,5 °С. Это требует значительного сокращения выбросов и перехода от ископаемого топлива к возобновляемым источникам энергии. По данным Международного энергетического агентства к 2040 году возобновляемые источники энергии будут составлять 44 % мировой электроэнергии, а к 2050 году – почти 90 % [36]. По мере увеличения доли возобновляемых источников энергии, хранение энергии становится критически важным для обеспечения стабильности и максимального использования их потенциала.

Различные технологии решают эту проблему путем преобразования избыточной «зеленой» электроэнергии в химические энергоносители, такие

как водород. Однако, низкая объемная плотность энергии водорода, сложности в хранении и транспортировке (коррозия и утечки) создают значительные ограничения в его использовании [37]. Поэтому в качестве решения были предложены альтернативные химические носители, такие как аммиак, метан или метанол, из которых водород можно получить с помощью крекинга или риформинга для дальнейшего применения в топливных элементах.

В отличие от традиционных реакторов, где реакция и последующее разделение продуктов происходят в разных аппаратах, МР интегрируют эти две функции в одном аппарате. Это позволяет сдвигать термодинамическое равновесие, повышать конверсию при более низких температурах и упрощать технологическую схему [38].

Паровая конверсия метана (ПКМ) является наиболее распространенным промышленным процессом получения водорода и синтез-газа. В частности, почти 50 % мирового спроса на водород в настоящее время производится с помощью ПКМ. Отмечается, что ее преимущество обусловлено высокой эффективностью работы и низкими эксплуатационными и производственными затратами [39]. Традиционная установка представляет собой многоступенчатую систему: основной реактор парового риформинга работает в жестких условиях (температура 1073-1273 К, давление 14-20 бар) с использованием никелевого катализатора, после следует двухступенчатая конверсия СО (высоко- и низкотемпературная) для обогащения смеси водородом, а затем финальная очистка методами химической адсорбции или короткоциклового адсорбции [40].



Помимо вышеперечисленных проблем, встречающихся в традиционных установках, серьезной проблемой также является образование углеродных отложений (кокс), влияя на производительность катализатора и работоспособность реактора [41]. Поэтому для избежания высоких энергозатрат и загрязнения катализатора необходимо использовать мембранный реактор.

Наиболее изученной и часто используемой в лабораторных и пилотных исследованиях является конфигурация мембранного реактора с неподвижным слоем катализатора (рисунок 6). Конструктивно такой реактор может быть выполнен в трубчатом или плоском исполнении, причем в трубчатом варианте катализатор может располагаться либо внутри мембраны (в полости), либо снаружи, в кольцевом зазоре между мембраной и корпусом [42].

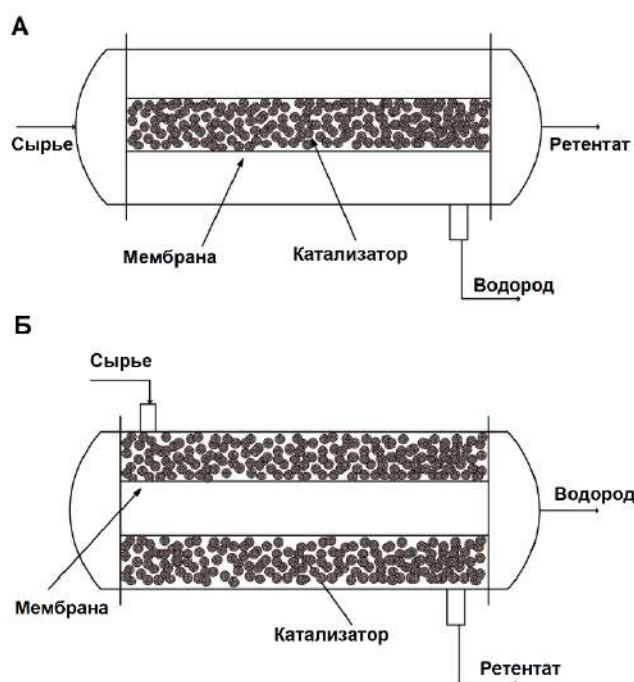


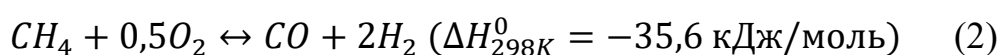
Рисунок 6 – Конфигурация мембранного реактора с неподвижным слоем, где катализатор размещен в трубке мембраны (А) и на внешней стороне (Б) [43]

В работе [44] представлено математическое моделирование и сравнение двух типов реакторов для паровой конверсии метана с использованием никелевого катализатора ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 8,6 мас.%) и палладиевой мембраной. По результатам работы степень превращения метана в мембранном реакторе с неподвижным слоем катализатора достигла 99,85 % при 600 °С, тогда как в обычном реакторе с неподвижным слоем катализатора для достижения степени превращения 88,87 % необходимо 950 °С. Также в МР с неподвижным слоем катализатора наблюдалось снижение селективности по СО и возрастала селективность по CO_2 , что упрощает дальнейшую очистку продукта.

Другой конфигурацией является реактор с псевдоожиженным слоем катализатора, который является более сложной, но потенциально более эффективной альтернативной реактора с неподвижным слоем катализатора. Такая конструкция состоит из пучка водородселективных мембран, погруженных в каталитический слой, работающий в барботажном или турбулентном режиме. Благодаря интенсивному перемешиванию частиц и газа в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора увеличиваются скорости тепло- и массопередачи, способствующие более равномерному распределению температуры по объему реактора. Основными недостатками являются возможная эрозия внутренних элементов реактора и истирание катализатора [42].

В работе [45] было продемонстрировано, что для ПКМ использование тонкостенных палладиевых мембран в псевдоожиженном слое позволяет сдвинуть термодинамическое равновесие реакции путем селективного удаления водорода, приводящее к увеличению конверсии метана (до 88-92 %) и повышению выхода водорода при более низкой температуре по сравнению с традиционным реактором с неподвижным слоем.

Парциальное окисление метана (ПОМ) является еще одним промышленным способом для получения синтез-газа.



Несмотря на снижение себестоимости в полтора раза по сравнению с ПКМ, недостатками метода являются: высокая доля затрат на кислород (до 50 %) от общей стоимости получения синтез-газа, взрывоопасность, а также возможность разрушения катализатора из-за локальных перегревов и образования углерода за счет газофазных реакций. С учетом термодинамики ПОМ благоприятно во всем интервале температур, однако другие (побочные) реакции мешают достижению 100%-ной конверсии [46].

Одним из первых примеров применения ПОМ в промышленности является установка Shell в Малайзии (завод GTL в Бинтулу), где был реализован некаталитический процесс автотермического парциального

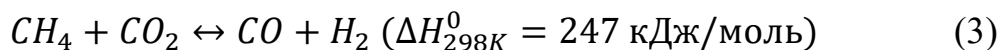
окисления природного газа при температурах 1100-1300 °С. Данный метод позволяет получать синтез-газ с соотношением $H_2:CO = 2:1$ [47]. Однако впоследствии этот проект столкнулся с техническими проблемами, включая закоксовывание катализатора и пожар, а затем был остановлен по экономическим причинам.

Следующим и более масштабным шагом стало создание завода Pearl GTL в Катаре в 2011 году. На данный момент это крупнейшее в мире предприятие по переработке газа в жидкие углеводороды с помощью процесса некаталитического парциального окисления метана.

Таким образом, в промышленности для получения водорода и синтез-газа применяется метод паровой конверсии метана в соответствии с конечными целями. Для производства аммиака и азотно-водородной смеси лучше всего подходит ПКМ за счет высокого соотношения $H_2/CO = 3$, а для синтеза жидких углеводородов по Фишеру-Тропшу оптимальным соотношением является $H_2/CO = 1,6-2,0$, чего можно достичь с помощью ПОМ.

1.4.4 Применение традиционных и мембранных реакторов для производства основных химических продуктов в исследовательских и опытно-промышленных установках

Углекислотная конверсия метана (УКМ), также известная как «сухой риформинг метана», представляет собой эндотермическую каталитическую реакцию взаимодействия метана (CH_4) и диоксида углерода (CO_2) с образованием синтез-газа в соотношении $H_2/CO = 1$.



Полученный синтез-газ с заданным молярным соотношением H_2/CO подходит для процессов гидроформилирования и производства уксусной кислоты, а также для синтеза углеводородов, оксигенатов (метанола, формальдегида, диметилового эфира и др.) [48].

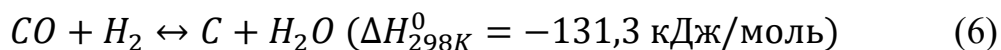
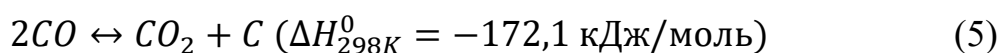
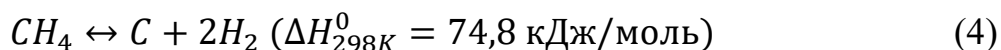
Первые упоминания о катализаторах для УКМ относятся к концу 20 годов XX века. В 1928 году немецкие химики Франц Фишер и Ганс Тропш работали над синтезом жидких углеводородов из синтез-газа и предложили использовать никелевые и кобальтовые катализаторы для данной реакции. Однако наблюдалось интенсивное образование углеродных отложений на поверхности катализаторов, что приводило к их быстрой дезактивации [49]. Эта работа заложила основы для последующего освоения УКМ, хотя долгое время данный процесс оставался менее востребованным, чем ПКМ.

На данный момент УКМ не нашла широкого промышленного применения. Как отмечается в работе [50] это связано с несколькими причинами. Из-за того, что реакция является эндотермической, требуются большие энергозатраты для поддержания температур на уровне 800-900 °С, создавая серьезные проблемы с подводом тепла к реакционной зоне. Низкая стабильность катализаторов, приводящая к их быстрой дезактивации за счет образования углеродных отложений и спекания активных частиц катализатора, является еще одной серьезной проблемой, препятствующей внедрению УКМ в крупнотоннажное производство [51].

Еще одним недостатком, характерным для реакции УКМ на промышленных зернах катализатора, является внутридиффузионное торможение. Степень использования внутренней поверхности Ni-катализатора составила около 5,7 % при 700 °С. Эффективная толщина поверхностного слоя, участвующего в реакции, оценивалась всего в 0,14-0,15 мм, тогда как внутренний объем крупных зерен практически не работал. Это привело к низкой эффективности катализатора и ограничению скорости реакции [52].

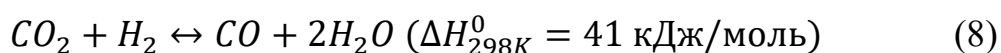
Эти недостатки во многом обусловлены термодинамическими ограничениями процесса УКМ. Из-за того, что основная реакция (3) является сильно эндотермической, то для смещения равновесия в сторону продуктов требуется увеличение температуры и проведение процесса при пониженном давлении. В ходе УКМ на активных центрах катализатора параллельно могут протекать промежуточные реакции, которые влияют на термодинамическое

равновесие процесса и определяют мольное соотношение $H_2:CO$ в реакционной смеси. К таким реакциям относятся:



Одной из основных реакций по образованию твердого углерода является эндотермическая реакция крекинга метана (4). При повышении температуры равновесие смещается в сторону образования углерода и водорода. Константа равновесия этой реакции растет с температурой, и даже при 1173 К она остается значительной. Еще одной важной реакцией является экзотермическая реакция диспропорционирования оксида углерода (5). Ее равновесие смещается влево (в сторону разложения углерода) с ростом температуры. При температурах 900–1000 К вклад диспропорционирования в образование углерода становится пренебрежительно малым. Однако, повышение давления смещает равновесие данной реакции (5) вправо (в сторону образования углерода) из-за уменьшения объема газа. Реакции гидрирования оксида углерода (6) и диоксида углерода (7) являются также экзотермическими. Они вносят заметный вклад в образование углерода только при относительно низких температурах – около 573–823 К. При повышении температуры (выше 900 К) их равновесие смещается влево [53].

Как правила, условия эксплуатации реакторов при УКМ способствуют протеканию другой стадии конверсии – реакции сдвига водяного газа (8):



Прямая реакция сдвига водяного газа (РСВГ) является экзотермической и обычно используется для регулирования соотношения H_2/CO и увеличения выхода водорода из реактора. Обратная (8) реакция сдвига водяного газа (ОРСВГ) является эндотермической и протекает при высоких температурах. Обычно в реакторах с неподвижным слоем катализатора ОРСВГ оказывает преимущественно негативное влияние, потребляя водород и снижая его выход.

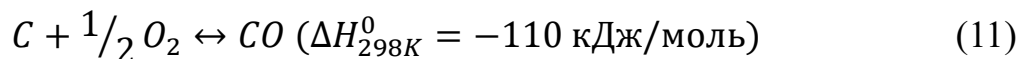
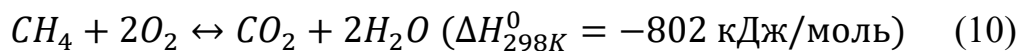
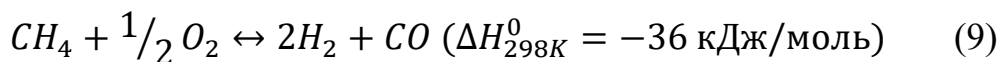
При этом образуются пары воды и монооксид углерода, которые могут способствовать спеканию катализатора. Это также может приводит к образованию углеродных отложений из-за образования избыточного СО и дальнейшего его участия в реакции Будуара (5). Особенно сильно этому подвержены никелевые катализаторы с нестабилизированными частицами никеля [54].

Использование мембранного реактора в условиях УКМ позволяет сдвигать равновесие ОРСВГ влево (в сторону реагентов – CO_2 и H_2). В результате водород перестает расходоваться, а образование СО и H_2O резко сокращается. Соотношение H_2/CO приближается к 1. Это свидетельствует о практическом подавлении негативного влияния обратной реакции сдвига водяного газа [55].

Для получения синтез-газа в соотношении H_2/CO равном 1 и без образования углеродных отложений необходимо, чтобы температура процесса была достаточно высокой (около 1173 К) и при атмосферном давлении. Однако для получения такой высокой температуры требуется значительный подвод тепла, что в промышленных условиях обычно обеспечивается сжиганием топлива или использованием электроэнергии. Чтобы снизить эти энергозатраты и контролировать тепловое поведение реакционной системы, в последние годы сочетание экзотермической реакции парциального окисления метана с эндотермическим углекислотным риформингом метана привлекло большое внимание как многообещающее решение для получения синтез-газа [56].

В работе [53] был проведен термодинамический анализ кислородно-углекислотной конверсии метана (КУКМ). Авторы показали, что подвод экзотермического тепла от частичного окисления метана позволяет снизить рабочую температуру с 1173 К до 1073 К при полном подавлении образования углеродных отложений. Оптимальное соотношение реагентов составило $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 = 1:1:0,1$ и атмосферном давлении. В этих условиях конверсия метана достигает 96,5 %, конверсия диоксида углерода – 87 %, выход синтез-

газа – около 3,5 моль из 2 моль исходных газов и соотношении H_2/CO равным 1. При этом вода образуется в минимальном количестве (10), а углеродные отложения отсутствуют.



Реакция частичного окисления метана (11) является слабо экзотермической, превращающая метан в синтез-газ в соотношении H_2/CO равном 2. Она служит источником дополнительного тепла и дополнительного образования H_2 с CO , не требуя использования CO_2 . Благодаря этой реакции при добавлении кислорода повышается общая конверсия метана, при температурах выше 973 К, однако при увеличении доли кислорода выше определенного предела она начинает уступать реакции полного окисления метана (10), приводя к потерям.

Реакция полного окисления метана (10) является сильно экзотермической, полностью сжигает метан без образования синтез-газа, производя только CO_2 и воду. Данная реакция является нежелательной, но неизбежной при увеличении содержания кислорода. Именно она является главной причиной падения конверсии CO_2 , резкого образования воды и заметного снижения выхода H_2 и CO .

Ключевую роль в снижении углеродных отложений играет реакция окисления твердого углерода (11). В УКМ углеродные отложения, образующиеся при крекинге метана (4) или диспропорционирования CO (5), удаляются только при очень высоких температурах (1173 К). В КУКМ добавление кислорода позволяет сжигать углеродные отложения и дополнительно образовывать CO . Авторы показывают, что при 1073 К и соотношении $O_2/CH_4 = 0,1$ количество углерода снижается на 93 %.

Как показал термодинамический анализ УКМ, приведенный в другой научной работе [57], решающим фактором, определяющим количество

углеродных отложений, является температура реакционной смеси. В ПКМ подача избыточного пара ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 \geq 2$) приводит к эффективному подавлению углеродных отложений, а в УКМ этого можно добиться при повышении температуры выше 800°C . При добавлении кислорода (КУКМ) в систему оптимальным мольным соотношением компонентов $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$ является $1:(0,8-1):(0,1-0,2)$ при температуре выше 800°C . Выбор конкретных соотношений между CH_4 , CO_2 и O_2 должен опираться на электропотребление процесса и желаемый выход целевых продуктов – водород или синтез-газ.

Рассмотренные ранее термодинамические ограничения являются основой для понимания и проведения экспериментов в области УКМ и КУКМ. Учет данных ограничений позволяет корректно оценивать поведение катализаторов, выбор условий процесса или оценить эффективность реакторов. Традиционные реакторы с неподвижным слоем не позволяют в полной мере преодолеть термодинамические ограничения, тогда как мембранные реакторы за счет селективного удаления одного из продуктов способны сдвигать равновесие и повышать конверсию даже при более мягких условиях. Выбор подходящего твердого катализатора является основным шагом при реализации процесса УКМ. Именно от выбора катализатора зависит активность при заданных температурах и устойчивость к образованию углеродных отложений.

Для углекислотной конверсии метана основными катализаторами являются переходные металлы (Ni, Co, Fe, Cu, Mo, W, Mn, Cr) и благородные металлы (Rh, Ru, Pt, Pd, Ir). Также используют биметаллические комбинации данных металлов (Ni-Rh, Ni-Pt, Co-Mo) из-за проявления синергетического эффекта и повышенную стабильность процесса [58-60].

Традиционными катализаторами УКМ являются никелевые системы на основе носителя из оксида алюминия. Они демонстрируют высокую активность и селективность в данной реакции. Однако они подвержены дезактивации вследствие закоксовывания и спекания. Для решения этой проблемы применяются различные подходы, включая использование

основных оксидных носителей (La_2O_3 , MgO), добавление промоторов (CeO_2 , оксиды щелочных металлов), которые повышают стабильность никелевых катализаторов или пассивация серой (SPARG-процесс). В таблице 1 рассмотрены никелевые катализаторы с различными промоторами в УКМ.

Таблица 1 – Катализаторы на основе Ni с промоторами в реакции УКМ

Катализатор	Температура процесса, °C	Степень превращения CH_4 , %	Степень превращения CO_2 , %	H_2/CO	Литературный источник
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	600	33,7	36,3	0,92	[61]
Mg- $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	750	86	88	0,95	[62]
Ni-La/ γ - Al_2O_3	700	81,5	86,9	0,94	[63]
Ni-Ce/ Al_2O_3	650	60,8	70,2	0,88	[64]
Ni-Co/ Al_2O_3	600	35	42	0,8	[65]

Добавление основных промоторов в состав никелевого катализатора подавляет его дезактивацию за счет снижения кислотности поверхности носителя, усиления основности и адсорбции CO_2 , увеличения кислородных вакансий и подвижности поверхностного кислорода. В результате этих изменений сокращается образование и накопление углеродных отложений, что и предотвращает дезактивацию катализатора.

Среди этих промоторов особое место занимают основные оксиды (La_2O_3 , MgO , Y_2O_3). Они модифицируют кислотно-основные свойства носителя Al_2O_3 . Введение La_2O_3 может закрыть кислотные центры носителя и увеличить основность катализатора, что благоприятствует химической адсорбции и диссоциации CO_2 , а также предотвращает образование углеродных отложений. Кроме того, на поверхности La_2O_3 образуется промежуточный карбонат $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, который окисляет накопленный углерод

до CO, регенерируя La_2O_3 [66]. Добавление MgO усиливает адсорбцию CO_2 и его окислительную способность, подавляя реакции диспропорционирования CO [67]. Y_2O_3 вносит дополнительные основные центры. При содержании 1,5 мас.% достигаются высокие конверсии CH_4 (78,3 %) и CO_2 (73,9 %) [68].

Помимо модифицирования промоторами, на количество и степень газификации углеродных отложений также влияет структура и морфология носителя. Выбор носителя с оптимальной структурой позволяет существенно уменьшить дезактивацию никелевых катализаторов при различных конверсиях метана [69].

Введение благородных металлов, таких как платина (Pt) или родий (Rh), в состав никелевых катализаторов на оксид алюминия позволяет значительно повысить устойчивость к образованию углеродных отложений и спеканию в реакции УКМ. Основное преимущество платины заключается в ее способности предотвращать окисление никеля и облегчать восстановление NiO за счет диссоциации водорода при низких температурах, что приводит к образованию высокодисперсных частиц сплава Ni-Pt меньшего размера [70]. Сплав Ni-Rh характеризуется сильным взаимодействием между металлами, которое также улучшает восстановление NiO, увеличивает поверхностное распределение никеля и формирует частицы размером около 5 нм. При 650 °C конверсия CH_4 и CO_2 на Rh-Ni/ Al_2O_3 достигает 80 % и 90 % соответственно, а соотношение H_2/CO равно 1,79 [71].

Ранее в работе [72] было установлено, что карбиды переходных металлов молибдена и вольфрама обладают «платиноподобными» каталитическими свойствами и могут проявлять высокую активность, при этом являясь более дешевыми и доступными аналогами.

В исследовании [60] использовали катализаторы из карбида молибдена (Mo_2C), нанесенные на различные оксидные носители: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 в реакции УКМ при температуре 1220 K и давлении 8 бар. При атмосферном давлении катализаторы дезактивировались из-за окисления карбида до диоксида. Было показано, что выбор носителя сильно влияет

на продолжительность работы катализатора. Был установлен следующий порядок устойчивости: $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2 > \text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2 > \text{Mo}_2\text{C}/\text{TiO}_2$. Катализатор на основе оксида алюминия сохранял высокую активность более 40 часов без заметной дезактивации при высоких значениях конверсии метана (89 %) и диоксида углерода (86 %), а соотношение H_2/CO составляло 0,97. Тогда как на SiO_2 спад конверсии начинался уже через 5 часов работы.

Как и карбид молибдена, карбид вольфрама проявляет каталитическую активность, близкую к благородным металлам (Pt, Ru) и требует повышенного давления (около 8 бар) для устойчивой работы в условиях УКМ. При этом карбид вольфрама более устойчив к спеканию, чем карбид молибдена и к окислению CO_2 .

В условиях УКМ WC может использоваться в комбинации с Ni или Co. Это позволяет регулировать диссоциацию CH_4 и CO_2 и дополнительно повышает стабильность за счет формирования оболочечных структур. При 815 °C и атмосферном давлении у катализатора Co-WC конверсия метана составляет 65 %, а конверсия CO_2 – 75 %. Для катализатора Ni-WC при 800 °C и атмосферном давлении конверсия метана достигает 70-80 %, а диоксида углерода – 80-90 % [73].

УКМ является перспективным способом утилизации парниковых газов с получением синтез-газа, однако его промышленное внедрение сдерживается быстрой дезактивацией традиционных никелевых катализаторов из-за образования углеродных отложений и спекания активных частиц. Необходимость предварительного концентрирования CO_2 и его подготовка также является существенным технологическим недостатком. В поисках альтернативы активно исследуются переходные металлы (Mo и W), которые могут проявлять каталитическую активность, близкую к благородным металлам (Ru, Pt, Rh), и препятствовать отложению углерода.

Однако многие исследования катализаторов на основе молибдена и вольфрама проводились на порошковых системах в реакторах с неподвижным слоем. При этом реакторы с мембранным катализатором остаются крайне мало

изучены, хотя именно такое сочетание могло бы повысить конверсию при более низких температурах и дополнительно уменьшить отложения углерода.

Как крупнотоннажный промышленный процесс УКМ может быть малоперспективным из-за необходимости концентрирования CO_2 , высоких температур, термодинамических ограничений и проблем стабильности катализаторов. Однако отсутствие необходимости получения водяного пара в отдельном аппарате, простота определения состава реакционной смеси и наличие схожих термодинамических, кинетических и диффузионных ограничений с другими конверсиями делают ее удобным инструментом для модельной системы.

Как отмечалось в книге А. Зайделя-Моргенштерна [31], что для достижения значительных эффектов от введения мембраны в реактор по сравнению с обычными реакторами, должна существовать определенная совместимость между потоками, которые проходят через мембрану и количествами, потребляемыми или производимыми в ходе химических реакций. Для широкого спектра мембран требуемое соотношение площадей мембран к объемам реактора (A_M/V_R) составляет от 10 до 100 м^{-1} . Это позволяет оценить, что диаметр применимых цилиндрических трубчатых реакторов должен быть в пределах от 0,04 до 0,4 м.

Помимо этого, в химической инженерии существует ряд проблем, которые могут быть решены с помощью мембранных реакторов: низкая скорость желаемых реакций, термодинамические ограничения обратимых реакций, низкая энергоэффективность эндо- и экзотермических процессов, ограниченная селективность и выход целевого продукта.

Эту версию подтверждает исследование [74], в котором был проведен кинетический анализ УКМ в реакторах с традиционным и мембранным катализаторами на основе $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Эксперимент проводили в проточном режиме трубчатого реактора в интервале температур 820-900 °C, атмосферном давлении и соотношении $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$. Кинетический анализ показал, что на традиционном катализаторе все промежуточные стадии УКМ обратимы и

основными продуктами являются CO и H₂O с заметным накоплением углеродных отложений, тогда как на МК реакции крекинга, паровой и углекислотной газификации становятся необратимыми. Основными продуктами на МК являлся синтез-газ (CO и H₂) с минимальным содержанием водяного пара и отсутствием углеродных отложений.

Такая интенсификация на всех промежуточных стадиях УКМ с участием мембранных катализаторов происходила за счет явления «теплового скольжения», возникающего в порах МК, соответствующих условиям возникновения диффузии Кнудсена (в условиях разряжения), из-за тангенциального градиента температур в каналах поровой структуры МК. Именно из-за такого градиента температур, возникающего вследствие протекания эндотермических реакций, возникает явление теплового скольжения. Интенсификация массопереноса молекул в пристеночном слое МК, обусловленная увеличением скорости молекул в потоке теплового скольжения, создает встречный сопряженный поток вязкостного течения. В результате чего в порах создается микроциркуляционный контур, в котором сосуществуют оба потока.

Такая интенсификация за счет явления теплового скольжения открывает возможности для проведения процесса в различных режимах мембранного реактора и в различных реакциях. Это также открывает путь к компактным, малоинерционным мембранным реакторам, в которых можно реализовывать не только УКМ, но и другие эндотермические и экзотермические каталитические процессы.

1.4.5 Автотермическая конверсия метана в различных конфигурациях реакторов

Автотермические реакторы с внутренним теплообменом являются перспективным способом совмещения процессов, сопровождающихся выделением и поглощением тепла, в современной химической технологии

гетерогенного катализа. В таких реакторах тепловая энергия, образующаяся в результате экзотермических реакций, используется непосредственно внутри реактора для поддержания эндотермических стадий, что позволяет обеспечить высокую энергетическую эффективность процесса и снижает потребность во внешнем подводе тепла. Такие реакторы могут применяться в производстве водорода и синтез-газа.

Особый интерес к автотермическим системам связан с широким распространением процессов, требующих значительных тепловых затрат, таких как паровой и углекислотный риформинг углеводородов, дегидрирование и крекинг. Совмещение этих процессов с реакциями каталитического окисления позволяет создавать самоподдерживающиеся тепловые режимы, при которых температура реакционной среды регулируется внутренним теплообменом между различными зонами реактора. Работа автотермических реакторов определяется сложным взаимодействием физических процессов (теплоперенос и массоперенос) в каталитическом слое.

При недостаточном теплоотводе в реакторе могут возникать локальные перегревы, приводящие к дезактивации катализатора и снижению селективности процесса. В то же время недостаток тепла ограничивает скорость эндотермических превращений. Поэтому одной из основных задач при проектировании таких аппаратов является обеспечение устойчивого температурного режима и эффективного распределения тепла по объему реактора. Конструкция автотермических реакторов может быть различной. Процессы могут протекать, как в одном каталитическом слое, так и в отдельных зонах, связанных только внутренним теплообменом [30].

Одним из примеров промышленного сопряжения экзотермических и эндотермических реакций является автотермический риформинг метана (АРМ). Правильно подобрав соотношения CH_4/O_2 и $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ в этом процессе, можно свести к нулю внешнее энергопотребление. Как отмечают авторы, при масштабе производства 1000 тонн водорода в сутки капитальные затраты АРМ с полным улавливанием CO_2 становятся сопоставимы с затратами на ПКМ.

При этом выбросы CO_2 снижаются на 90-95 % по сравнению с ПКМ и образуется синтез-газ в соотношении H_2/CO равный 2, тогда как при ПКМ это соотношение достигает от 3 до 6 [75].

Также было проведено математическое моделирование реактора с насыпным слоем катализатора в условиях АРМ для получения водорода из метана [76], в котором авторы используют смесь двух катализаторов $\text{Pt}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni-MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Такая смесь дает более высокий выход водорода (в 1,5-2 раза), чем их последовательное расположение, благодаря улучшенному тепло- и массопереносу. Это подтверждается как экспериментами на лабораторной установке, так и моделированием промышленного реактора. Отмечается, что снижение соотношения CH_4/O_2 с 3,53 до 2,51 повышает температуру в каталитическом слое и улучшает протекание ПКМ за счет большого выхода водорода с 31,6 моль $\text{H}_2/100$ моль CH_4 до 67,5 моль $\text{H}_2/100$ моль CH_4 . При этом увеличение соотношения $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ с 1,17 до 1,56 привело к уменьшению температуры и было необходимо для подавления углеродных отложений. Однако, при слишком низких значениях CH_4/O_2 (ниже 1,5) большая часть метана расходуется на окисление, а его оставшейся части становится недостаточно для проведения риформинга.

С помощью термодинамического анализа в работе [77] проведено сравнение двух способов получения водорода из метана: автотермического риформинга и двухстадийной схемы парциального окисления и последующей конверсией водяного газа. Показано, что в АРМ эффективность процесса зависит от температуры процесса и соотношений O_2/CH_4 и $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$. При повышении температуры до 750 °С конверсия метана приближалась к 100 %, а максимальный выход водорода достигал 3,16 моль $\text{H}_2/\text{моль CH}_4$, однако при низком содержании кислорода процесс терял автотермический характер. Для схемы ПОМ с ОРСВГ установлено, что оптимальным является соотношение $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 1/2$, при котором достигается конверсия метана 98-100 % и предотвращает образование углерода. Также показано, что температура стадии ОРСВГ оказывает большое влияние на выход водорода. При 200 °С он

достигал 2,89 моль H_2 /моль CH_4 . В результате двухстадийный способ конверсии метана является более эффективным для получения водорода, чем АРМ при одинаковом составе подачи реагентов.

По сравнению с традиционным автотермическим риформингом, где реакции протекают в многоступенчатых аппаратах с последовательным выделением водорода методом короткоциклового адсорбции, применение мембранного реактора позволяет объединить процесс конверсии и разделения водорода в одном аппарате [78, 79], что резко сокращает число технологических операций и занимаемый объем.

В работе [80] была показана возможность проведения автотермического риформинга метана в теплообменном протон-проводящем керамическом мембранном реакторе на катализаторе 10 % $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При температуре 850 °С, соотношении $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 3$, объемной скорости подачи газа 4500 ч^{-1} и 300 мг катализатора конверсия CH_4 достигала 88 %, тогда как без катализатора она составляла около 20 %. Увеличение объемной скорости подачи газа до 14500 ч^{-1} снижало конверсию метана из-за уменьшения времени контакта, а оптимальное соотношение составляло $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 3\text{-}3,5$. Кислород в данном случае расходовался не на прямое окисление метана, а на окисление водорода, прошедшего через протон-проводящую мембрану. Эта реакция сопровождалась выделением тепла, которое использовалось для компенсации эндотермического парового риформинга метана и потенциально могло снижать внешние энергозатраты процесса. Однако, как заявляют авторы, для полной автотермичности процесса требуется примерно 50-кратного увеличения потока H_2 через мембрану и уменьшения ее толщины с 1 мм до 20 мкм.

В итоге процесс становится более компактным, экономичным и термодинамически эффективным при меньшем образовании углеродных отложений.

Мембранные реакторы распределительного типа (дистрибьютор) нашли применение в реакции окислительного сочетания с метаном и

рассматривается, как потенциально эффективный инструмент для управления его окислительными процессами [31]. В работе [81] показано, что распределительная подача кислорода через пористую керамическую мембрану увеличивает селективность по сравнению с обычным реактором, в котором происходила совместная подача CH_4 и O_2 . При низких и средних конверсиях в мембранном реакторе селективность по углеводородам достигала примерно 60-70 %, тогда как в обычном реакторе она находилась в пределах 55-60 %. Также в обычном реакторе температурный максимум возникал у входа слоя, а в мембранном реакторе профиль температур был более равномерным за счет более равномерного распределения зоны реакции вдоль слоя катализатора.

Можно сделать вывод, что распределительный режим подачи кислорода через пористую структуру мембраны следует рассматривать, как перспективный способ управления локальной концентрацией реагентов в окислительных процессах, а эффективность данного режима определяется согласованием скоростей реакции и транспортом через мембрану.

1.5 Явление теплового скольжения и переноса в пористых мембранах

Поведение газов и жидкостей в пористых средах существенно отличается от их поведения в объеме (в непористой среде). Уменьшение размера пор сопровождается изменением их термодинамического состояния. при уменьшении размера пор они переходят из состояния сплошности в состояние разреженности. Эти изменения необходимо учитывать при достижении размеров пор менее 1 мкм. При этом изменяются законы их транспорта в поровых средах [82].

Перенос газа через пористую мембрану определяется соотношением между длиной свободного пробега молекулы λ и характерным размером поры (диаметром) L . Это соотношение выражается числом Кнудсена (Kn):

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \quad (12)$$

Длина свободного пробега — это расстояние, которое молекула газа пролетает между двумя последовательными столкновениями с другими молекулами. Ее можно найти с помощью следующей формулы:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \quad (13)$$

Также транспорт веществ в поровом канале можно оценивать по значению параметра разреженности, где δ — параметр разреженности в поровом канале; Kn — число Кнудсена; a — средний диаметр порового канала; P — среднее давление в поровом канале; m — масса молекулы; μ — вязкость газа; k_B — константа Больцмана; T — температура газа:

$$\delta = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{1}{Kn} = \frac{a \cdot P}{\mu} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{0,5} \quad (14)$$

В зависимости от величины Kn выделяют четыре основных режима, каждый из которых требует своей математической модели. В таблице 2 приведены диапазоны Kn , названия режимов, параметр разреженности в поровом канале (δ) и ключевые особенности переноса в порах мембраны.

Таблица 2 – Режимы газового течения в пористых мембранах

Диапазон Kn	δ	Состояние среды	Особенности переноса в порах мембраны
1	2	3	4
$Kn < 10^{-3}$	$\delta > 10^{-3}$	Сплошной	Поток газа является непрерывным. Справедливы уравнения Навье-Стокса с классическими граничными условиями без проскальзывания. Перенос описывается законом Пуазейля.

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
$10^{-3} < \text{Kn}$ $< 10^{-1}$	$10^{-3} \leq$ $\delta \leq 10$	Скольжение	Уравнения Навье-Стокса применимы, но на стенках пор вводятся скорость скольжения газа и скачок температуры (граничные условия Максвелла-Смолуховского). Расход выше, чем в сплошном режиме.
$10^{-1} < \text{Kn}$ < 10	$10 > \delta$ $> 10^{-1}$	Переходный	Столкновения молекул друг с другом значимы. Требуются молекулярные методы (линеаризованное уравнение Больцмана) либо феноменологические модели с граничными условиями второго порядка.
$\text{Kn} > 10$	$\delta <$ 10^{-1}	Свободномолекулярный	Возникновение межмолекулярных столкновений пренебрежимо мало. Перенос определяется исключительно соударениями со стенками пор. Режим Кнудсеновской диффузии: поток пропорционален градиенту давления и не зависит от вязкости.

В пористых мембранах, особенно в нанопористых или работающих при низких давлениях (вакуумные микросистемы), часто встречаются переходный свободномолекулярные режимы. Режим сплошных сред реализуется только в относительно крупных порах (более 10-100 мкм при атмосферном давлении). Режим скольжения является наиболее типичным для микрофильтрационных и микроканальных устройств.

При создании градиента температуры вдоль пористой мембраны возникает направленный поток газа исключительно за счет разности температур, который называется тепловой транспирацией (тепловым скольжением). В свободномолекулярном режиме ($Kn \geq 1$) молекулы сталкиваются друг с другом, перенос определяется только их взаимодействием со стенками [83]. Соответствующий молекулярный поток:

$$\dot{N}_{\text{хол} \rightarrow \text{гор}} = A \sqrt{2\pi m k P} \frac{\sqrt{T_{\text{гор}}} - \sqrt{T_{\text{хол}}}}{\sqrt{T_{\text{гор}} T_{\text{хол}}}} \quad (15)$$

$\dot{N}_{\text{хол} \rightarrow \text{гор}}$ – количество молекул, пересекающих отверстие поры за единицу времени из области более холодной в область более горячую;

A – площадь поперечного сечения отверстия (или суммарная площадь пор);

m – масса одной молекулы;

k – постоянная Больцмана.

Когда мембрана изолирована от внешней среды, то устанавливается равновесное отношение давлений:

$$\frac{P_{\text{гор}}}{P_{\text{хол}}} = \sqrt{\frac{T_{\text{гор}}}{T_{\text{хол}}}} \quad (16)$$

Суть явления теплового скольжения заключается в следующем. Пусть стенка твердого тела нагрета неравномерно ($t_1 > t_2$). Молекулы газа постоянно ударяются о стенку и при ударе они передают ей некоторый импульс. Этот импульс можно разложить на нормальную и тангенциальную составляющие импульса. Тангенциальный импульс (импульс направлен вдоль стенки) будет тем больше, чем больше первоначальный импульс молекулы, соударяющийся

со стенкой. Поэтому молекулы, приходящие из более нагретой области, передают стенке больший тангенциальный импульс, чем молекулы, приходящие из более холодной области. В результате стенка получает некоторый результирующий импульс в одном направлении. Однако по третьему закону Ньютона от стенки к пристеночному газу будет передаваться тангенциальный импульс с таким же по величине, но противоположно направленным импульсом. Поэтому пристеночный слой газа приходит в молекулярное макроскопическое движение по направлению от холодного объема к горячему [84].

В результате можно сделать вывод, что явление теплового скольжения возникает при температурном градиенте вдоль стенки, создавая различный по направлению обмен импульсами между молекулами газа и поверхностью, что приводит к появлению скольжения пристеночного газа. Направление этого движения противоположно направлению теплового потока.

Данное явление лежит в основе компрессора Кнудсена – насоса без движущихся частей, где несколько пористых мембран (микроканалов) соединены последовательно. Позднее интерес к этому эффекту усилился с развитием микроэлектромеханических систем (МЭМС), где движение газа в микроканалах во многом определяется взаимодействием молекул со стенкой.

1.6 Неравновесная термодинамика в мембранах и мембранных катализаторах

Процессы транспорта через мембрану рассматриваются, как система, в которой поддерживаются различные давления, концентрации или химические потенциалы. Эти различия являются термодинамическими силами, под действием которых возникают потоки вещества. При этом процессы являются необратимыми, в которых свободная энергия непрерывно рассеивается (при поддержании постоянной движущей силы), а энтропия производится.

В работе [2] скорость увеличения энтропии описывается через диссипативную функцию (ϕ), выраженную в виде суммы всех необратимых процессов, каждый из которых может быть описан через произведение сопряженных потоков (J) на соответствующие им движущиеся силы (X):

$$\phi = T \frac{dS}{dt} = \sum J_i X_i \quad (17)$$

При этом потоки могут относиться не только к переносу массы, но также к переносу тепла и электрического заряда.

В работе [85] для мембраны, разделяющей бинарный раствор, производство энтропии сначала выражается через потоки растворителя и растворенного вещества и градиенты их химических потенциалов:

$$T\sigma_s = -J_V \nabla \mu_1 - J_2 \nabla \mu_2 \quad (18)$$

После интегрирования по толщине мембраны это выражение приводится к форме, содержащей объемный поток (J_V), диффузионный поток (J_D), разность давлений Δp и разность осмотических давлений $\Delta \pi$:

$$\phi = -J_V \Delta p - J_D \Delta \pi \quad (19)$$

Вблизи равновесия между потоками и силами вводятся линейные феноменологические соотношения, которые в двух этих работах имеют схожий вид:

$$J_v = L_{11} \Delta P + L_{12} \Delta \pi \quad (20)$$

$$J_d = L_{21} \Delta P + L_{22} \Delta \pi \quad (21)$$

Это означает, что поток не обязательно определяется только своей движущей силой. Объемный поток может зависеть не только от перепада давления, но и от разности осмотических давлений. Диффузионный поток растворенного вещества может зависеть не только от концентрационной или осмотической силы, но и от перепада давления. Это означает, что один необратимый процесс может вызывать другой и называется сопряжением потоков. Перекрестные коэффициенты L_{12} , L_{21} здесь показывают, насколько сильно один процесс связан с другим. В рамках неравновесной термодинамики действует соотношение Онзагера – перекрестные коэффициенты равны друг другу:

$$L_{12} = L_{21} \quad (22)$$

Это означает взаимность сопряженных процессов, заключающуюся в том, что если осмотическая сила способна вызывать объемный поток, то и перепад давления способен вызывать диффузионный перенос растворенного вещества.

Существует сопряжение, в котором связаны уже не только два транспортных процесса, а связаны химическая реакция и массоперенос. В такой системе химическая реакция выступает источником свободной энергии, а перенос вещества становится сопряженным процессом. Отмечается, что свободная энергия химической реакции может совершать работу по перемещению молекул (транспортный процесс). Для описания такого случая производство энтропии записывается в виде:

$$T\sigma_s = Aw + J\nabla\mu \quad (23)$$

Здесь A – химическое сродство реакции, w – скорость химической реакции, J – поток вещества, а $\Delta\mu$ – разность химических потенциалов. Первый член (Aw) соответствует химической реакции, например гидролизу АТФ, которая идет в естественном направлении и дает положительный вклад в производство энтропии. Второй член ($J\Delta\mu$) относится к массопереносу и может быть отрицательным, если вещество переносится против направления, задаваемого химическим потенциалом. Однако суммарное производство

энтропии остается положительным, поэтому такой процесс не противоречит второму началу термодинамики. Соответствующие феноменологические уравнения имеют вид:

$$w = L'_{11}A + L'_{12}\Delta\mu \quad (24)$$

$$J = L'_{21}A + L'_{22}\Delta\mu \quad (25)$$

Коэффициент L'_{21} показывает, что химическая реакция может непосредственно вызывать массоперенос. Именно благодаря такому сопряжению становится возможным активный перенос вещества через мембрану, например перенос ионов через биологические мембраны за счет энергии гидролиза АТФ.

В мембранных системах различают два вида транспорта: пассивный перенос (транспорт), обусловленный градиентом давления или массовой концентрацией, и активный перенос (транспорт), включающий ионные соединения, электрические токи и химические реакции. Это означает, что при пассивном переносе происходит транспорт вещества через мембрану под действием существующих движущих сил в направлении уменьшения свободной энергии, а при активном переносе такой транспорт происходит не только под действием движущих сил, но и за счет сопряжения с другим процессом, чаще всего с химической реакцией.

Одним из первых практических применений идеи сопряжения химических реакций в мембранных катализаторах стали работы В.М. Грязнова. В них мембранный катализатор рассматривался не только как селективная перегородка, но и как активный элемент, связывающий две реакции: дегидрирование на одной стороне мембраны и гидрирование или иная реакция потребления водорода на другой. Образующийся при дегидрировании водород диффундирует через палладиевую мембрану и участвует в реакции гидрирования, вследствие чего обе реакции оказываются термодинамически и кинетически сопряженными [11]. Такой подход стал одним из ранних примеров реализации принципов неравновесной термодинамики в мембранном катализе. Однако, как утверждал Грязнов своей

работе [86], обычные пористые мембранные катализаторы непригодны для газофазных реакций из-за неселективной диффузии реагентов через поры. Для сопряжения требуется мембрана, селективно проницаемая только для переносимого компонента, например водорода.

1.7 Выводы из литературного обзора

1. Выбор мембранной технологии обусловлен прежде всего ее экономической и энергетической эффективностью. Процессы разделения, реализуемые на мембранах, позволяют снизить энергозатраты, уменьшить эксплуатационные расходы и повысить общую эффективность производства.

2. По сравнению с традиционным катализом мембранный катализ является более эффективным подходом из-за объединения функций массопереноса с протеканием химической реакции в одном процессе. Способность управлять массопереносом компонентов позволяет повысить селективность и снизить энергетические и технологические затраты.

3. Технологии получения катализаторов практически не изменились за последние 60-70 лет. Существующие методы приготовления катализаторов остаются многостадийными, низкопроизводительными, энергоемкими и экологически опасными, что вызывает высокий интерес к разработке альтернативных способов и материалов во всем мире.

4. С помощью метода химического осаждения из газовой фазы можно получать мембранные катализаторы, формируя на пористой подложке каталитический активный слой с заданным составом и заданными параметрами поровой структуры, толщиной и равномерным распределением компонентов.

5. Использование мембранных реакторов в любом из режимов позволяет совмещать химическую реакцию и процессы массопереноса на катализаторе. Это позволяет достичь заданного превращения веществ при более низкой температуре процесса и давлении. Исчезают локальные перегревы, что делает

работу реактора энергоэффективнее и более безопасной. Снижение температуры замедляет дезактивацию катализатора, увеличивая срок его службы.

6. В промышленности для получения водорода и синтез-газа применяется метод паровой конверсии метана в соответствии с конечными целями. Для производства аммиака и азотно-водородной смеси лучше всего подходит паровая конверсия метана за счет высокого соотношения $\text{H}_2/\text{CO} = 3$.

7. Как крупнотоннажный промышленный процесс углекислотной конверсии метана может быть малоперспективным из-за необходимости концентрирования CO_2 , высоких температур, термодинамических ограничений и проблем стабильности катализаторов. Однако отсутствие необходимости получения водяного пара в отдельном аппарате, простота определения состава реакционной смеси и наличие схожих термодинамических, кинетических и диффузионных ограничений с другими конверсиями делают ее удобным инструментом для модельной системы.

8. Интенсификация за счет явления теплового скольжения открывает возможности для проведения процесса в различных режимах мембранного реактора и в различных реакциях. Это также открывает путь к компактным, малоинерционным мембранным реакторам, в которых можно реализовывать не только углекислотную конверсию метана, но и другие эндотермические и экзотермические каталитические процессы.

8. Распределительный режим подачи кислорода через пористую структуру мембраны следует рассматривать, как перспективный и безопасный способ управления локальной концентрацией реагентов в окислительных процессах, а эффективность данного режима определяется согласованием скоростей реакции и транспортом через мембрану.

9. Явление теплового скольжения возникает при температурном градиенте вдоль стенки, создавая различный по направлению обмен импульсами между молекулами газа и поверхностью, что приводит к появлению скольжения пристеночного газа. Направление этого движения

противоположно направлению теплового потока. При этом в потоке теплового скольжения исключается межмолекулярное взаимодействие компонентов гетерогенных реакций, а гомогенные в нем невозможны.

10. Процессы транспорта через мембрану рассматриваются, как система, в которой поддерживаются различные давления, концентрации или химические потенциалы. Эти различия являются термодинамическими силами, под действием которых возникают потоки вещества. При этом в некоторых режимах реактора каталитические реакции становятся необратимыми, в которых свободная энергия непрерывно рассеивается (при поддержании постоянной движущей силы), а энтропия производится. Отмечается, что свободная энергия химической реакции может превращаться в работу или транспортный процесс, например в перенос вещества.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Используемые материалы и газы

В данной работе использовались газы: метан (CH_4) марки А с содержанием основного компонента 99,9 об.% (ГОСТ 5542-87), углекислый газ (CO_2) высшего сорта с содержанием 99,9 об.% (ГОСТ 8050-85), азот (N_2) марки А с содержанием 99,9 об.% (ГОСТ 9293-74), водород (H_2) марки А с содержанием 99,99 об.% (ГОСТ 3022-80), кислород (O_2) первого сорта с содержанием 99,7 об.% (ГОСТ 5583-78), аргон (Ar) марки А с содержанием 99,99 об.% (ТУ 6-21-12-94) и гелий (He) марки А с содержанием 99,99 об.% (ТУ 0271-001-45905715-02).

В качестве прекурсоров в процессе осаждения из газовой фазы (CVD) использовались: гексакарбонил молибдена – $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (ТУ 6-02-968-74, 98,5 мас.%, ACROS organics), гексакарбонил вольфрама – $\text{W}(\text{CO})_6$ (ТУ 6-02-728-78, ACROS organics).

Для создания мембранных катализаторов в качестве подложек использовались ассиметричные трубчатые микрофльтрационные мембраны из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ длиной 20 см с наружным диаметром – 8,0 мм, толщиной стенки – 1,1 мм, удельной поверхностью по БЭТ – 0,1758 $\text{м}^2/\text{г}$, объемом пор – 0,0007 $\text{см}^3/\text{г}$ и средним диаметром пор при десорбции ВЖН (4V/A) – 29,65 нм (ТУ 5754-001-02066492-01, ООО «Генос»). На основу, сформированную из частиц корунда номинальным размером около 20 мкм, нанесен микрофльтрационный слой из более мелких частиц размером около 2 мкм. Толщина такого слоя составляет 30-40 мкм. Нижний крупнозернистый слой выполняет роль подложки микрофльтрационной мембраны, обеспечивая прочность всей конструкции.

2.2 Приготовление мембранных катализатор с помощью химического осаждения из газовой фазы (CVD)

Получение мембранных катализаторов проводили в несколько стадий. На первой стадии трубчатую микрофильтрационную мембрану из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ помещали в CVD-реактор проточно-циркуляционного типа с «холодными» стенками, где в инертной атмосфере аргона при атмосферном давлении осуществляли химическое осаждение из газовой фазы. В процессе осаждения на поверхности мембраны происходило формирование слоя из WO_2 и/или их смеси с MoO_2 , образующегося в результате разложения гексакарбониллов вольфрама ($\text{W}(\text{CO})_6$) и/или молибдена ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) с последующим взаимодействием продуктов их разложения между собой.

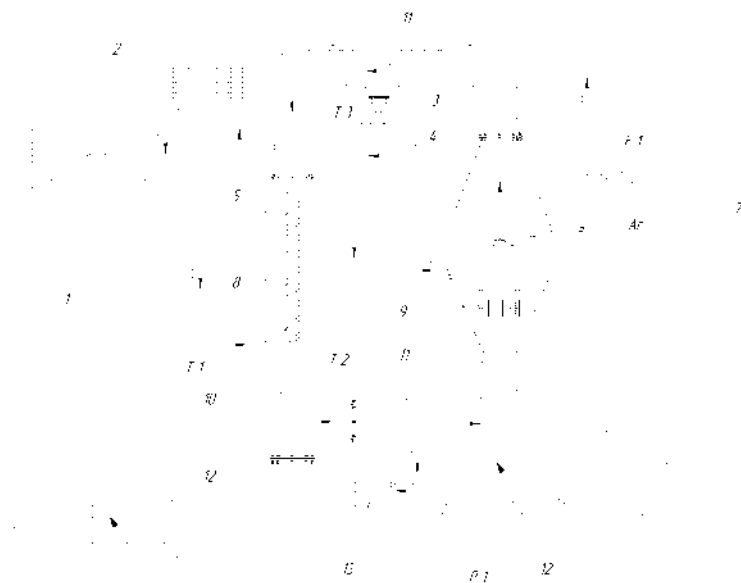


Рисунок 7 – Схема установки для химического осаждения из газовой фазы в реакторе с «холодными» стенками: 1 – водяной термостат; 2 – пластинчатый холодильник; 3 – сублиматор; 4 – патронный нагреватель сублиматора; 5 – мембрана; 6 – циркуляционный вентилятор; 7 – газовый баллон; 8 – рубашка реактора; 9 – пластинчатый теплообменник для газовой фазы; 10 – патронный нагреватель подложки; 11 – утеплитель; 12 – ЛАТР; 13 – гидрозатвор; T1 – термopapa подложки; T2 – термopapный чехол; T3 – термopapa сублиматора; F1 – расходомер; P1 – датчик избыточного давления

Принцип действия установки заключался в следующем (рисунок 7). Предварительно мембрану просушивали в сушильном шкафу при 120 °С в течении 1 часа. Затем мембрану и прекурсоры взвешивали на аналитических весах, после чего ее фиксировали на патронном нагревателе (10), а порошок карбонила вольфрама и/или молибдена помещали в чашу сублиматора (3). При формировании барьерного слоя в чашу сублиматора загружали около 1 г $W(CO)_6$. При получении бинарного каталитического слоя в чашу сублиматора загружали 1 г смеси прекурсоров $Mo(CO)_6$ и $W(CO)_6$ в различных массовых соотношениях $Mo(CO)_6:W(CO)_6$, равных 95:5, 50:50 и 5:95. После этого реактор закрывали и герметизировали.

Инертный газ (Ar) с расходом 60 л/ч подавали в реактор через входной штуцер из баллона (7) через регулятор расхода газа РРГ-12 (F1, ООО «Элточприбор»). Продувка длилась в течении 60 минут при включенном вентиляторе (6). Скорость циркуляции газового потока, составлявшая около 2 м/с, регулировали с помощью лабораторного автотрансформатора (12) при выходном напряжении 200 В, создавая турбулентное течение во внутреннем пространстве реактора.

Одновременно с включением вентилятора (6) запускали термостат (1), который через резиновые патрубки подавал воду, нагретую до 60 °С, в рубашку реакционной зоны (8) и пластинчатый холодильник (9). Рубашка выполняла двойную функцию: нагревала внутренний объем реактора для предотвращения конденсации паров на стенках и обеспечивала отвод тепла из реакционной зоны при нагреве мембраны. Пластинчатый холодильник (9) поддерживал постоянную температуру газовой фазы во внутреннем пространстве реактора. Тепло, накапливающееся в термостате (1) от рубашки (8) и холодильника (9), отводилось с помощью воздушного холодильника (2). Внешняя поверхность тех участков установки, рядом с которыми нет теплообменных элементов, была накрыта утеплителем (11), что позволяло поддерживать постоянную температуру стенок и предотвращать конденсацию паров. Выходной штуцер, расположенный в нижней части реактора, был

связан с атмосферой через гидрозатвор (13) и подключен к датчику избыточного давления ПД100И-ДИ0,006-811-0,5 (Р1, ПО «ОВЕН», Россия).

После завершения продувки, не выключая вентилятор (6) и термостат (1), расход инертного газа снижали до 40 л/ч и включали нагрев на патронном нагревателе мембраны (10) до заданной температуры: 350 °С – для формирования барьерного слоя WO_2 и 250 °С – для формирования основного каталитического слоя из MoO_2 и WO_2 . Мощность нагрева регулировалась с помощью второго ЛАТРа (12). Температура газовой фазы в реакционной зоне и температура на поверхности мембраны (5) измеряли с помощью термопарного чехла (Т2) и термопары (Т1) соответственно. После достижения заданной температуры включали нагрев на патронном нагревателе сублиматора (4) до 80 °С с помощью термопары (Т3).

Пары прекурсоров из сублиматора переносились потоком инертного газа в реакционную зону, где они осаждались на нагретой поверхности мембраны (5) с образованием слоя из WO_2 и/или MoO_2 . Не осевшие на подложке пары уносились потоком инертного газа по циркуляционному контуру реактора к пластинчатому теплообменнику (9), в который подавалась вода из рубашки реактора или из термостата. После теплообменника парогазовая смесь нагнеталась вентилятором (6) обратно в реакционную зону, замыкая циркуляционный цикл. Процесс осаждения длился 1 час, в течение которого нагреватели на мембране (10) и сублиматоре (4) работали при постоянной температуре.

По истечении заданного времени оба нагревателя выключали, после чего начиналось охлаждение установки. Расход газа снижали до 20 л/ч, а после уменьшения температуры газовой фазы ниже 45 °С выключали термостат (1). После завершения процесса из реактора извлекали чашу сублиматора (3) и мембрану (5). Затем на аналитических весах отдельно взвешивали остатки неразложившегося порошка в сублиматоре (3) и мембрану (5) с нанесенным каталитическим слоем.

Следует отметить, что в данной работе температура CVD процесса является условным технологическим параметром, принятым для управления режима осаждения. Под ней понимали показания термопары, установленной на внешней поверхности мембраны и фиксирующей температуру ее нагрева. При этом показания управляющей термопары соответствовали уровню нагревания внешней поверхности образца и некоторому распределению температуры по длине подложки. Такой подход позволял поддерживать постоянные и воспроизводимые условия осаждения. Температура газовой фазы в CVD реакторе соответствовала показанию термопары, расположенной в реакционной зоне (рисунок 7, позиция 12). Температура сублимации карбониллов соответствовала показанию термопары, расположенной в специальном канале вблизи поверхности чаши сублиматора, обогреваемого патронным нагревателем.

При проведении экспериментов непосредственно измерялись следующие величины: m_1 – масса $W(CO)_6$, загруженная в сублиматор (г); m_2 – масса $W(CO)_6$, испарившаяся с сублиматора (г); m_3 – масса WO_2 , осевшая на мембране (г); T – температура осаждения ($^{\circ}C$); время – продолжительность осаждения (ч).

Величины Q_m – производительность (г/ч); m_4 – масса $W(CO)_6$, разложившаяся на подложке (г); m_5 – масса $W(CO)_6$, разложившаяся и сконденсированная в газовой фазе (г); m_6 – масса $W(CO)_6$, оставшаяся в сублиматоре (г); ω – массовая доля активного компонента (мас.%) определялись расчетным путем по следующим формулам:

$$Q_m = \frac{m_1}{\text{время}} \quad (26)$$

$$m_4 = m_3 \cdot \frac{M_{W(CO)_6}}{M_{WO_2}} \quad (27)$$

$$m_5 = m_2 - m_4 \quad (28)$$

$$m_6 = m_1 - m_2 \quad (29)$$

По значениям (m_4 - m_6) рассчитывали содержание оксидов вольфрама и молибдена в мембранном катализаторе (в массовых процентах) и массу

карбонилов, из которой образовались оксиды, а также другие показатели процесса.

$$\omega = \frac{m_k - m_n}{m_n} \cdot 100\% \quad (30)$$

где m_n – масса мембраны до осаждения (г); m_k – масса мембраны после осаждения (г).

2.3 Методика температурно-программируемого восстановления и карбидирования мембранных катализаторов

На второй стадии приготовления мембранного катализатора оксидную форму осажденного слоя, сформированного на поверхности мембраны, переводили в активную металлическую или карбидную форму в мембранном реакторе.

Мембранный реактор изготовлен жаропрочной стали (внутренний диаметр – 28 мм; длина – 350 мм).

От мембраны длиной 20 см, на поверхности которой предварительно нанесен слой $\text{MoO}_2\text{-WO}_2$ совместно с барьерным слоем, алмазным надфилем отделяли участок длиной 6-7 см. После закрепления в держателе и дополнительной герметизации верхней части высокотемпературным герметиком «Done Deal DD6785» (Done Deal Adhesives Lab, Inc., США) рабочая длина поверхности трубчатого мембранного катализатора составляла 3-5 см. В результате размещения мембранного катализатора внутри реактора образовывалось два замкнутых пространства – объем ретентата и пермеата. После установки мембранного катализатора реактор проверяли на герметичность путем подачи азота под давлением 0,2 МПа. Отсутствие падения давления в реакторе подтверждало его герметичность. Температурно-программируемое восстановление или карбидирование проводили непосредственно в мембранном реакторе.

Восстановление оксидов в мембранном катализаторе осуществляли в потоке газовой смеси $\text{H}_2/\text{N}_2 = 80/20$ об.%, а карбидирование – в потоке смеси

$\text{CH}_4/\text{H}_2 = 40/60$ об.%. Суммарный объемный расход газовой смеси на входе в реактор составлял 50 мл/мин. Расход каждого компонента задавали и контролировали с помощью расходомеров «El Flow» (Bronkhorst High-Tech B.V, Нидерланды).

Сначала реактор нагревали до 400 °C в токе азота с расходом 50 мл/мин при скорости нагрева 1200 °C/ч. После достижения 400 °C в реактор подавали восстановительную или карбидирующую смесь. Далее температуру повышали до 700 °C со скоростью 180 °C/ч. При достижении температуры 700 °C проводили выдержку в течении 1-2 часов.

2.4 Методика исследования кислородно-углекислотной конверсии метана

Эксперименты с участием кислорода в углекислотной конверсии метана осуществлялись нами впервые на пористых мембранных катализаторах. Стратегия этих экспериментов основывалась на обеспечении безопасности, поскольку тепловой эффект реакции и характер изменения температур в реакторе были неизвестны и оценивались в предварительных опытах. Вероятность достижения этих условий определялась следующими параметрами:

1. Из исследования кинетики сухого риформинга на пористых мембранных катализатора следовало, что каталитический процесс взаимодействия кислорода с углеродными отложениями будет происходить непосредственно в поровых каналах каталитического слоя мембранного катализатора. То есть, окислительный процесс на мембранном катализаторе по радикальному механизму будет маловероятен.

2. Этому условию также соответствовали минимальный расход подаваемого в реактор кислорода и установление режима дистрибьютора, исключающего предварительное смешение кислорода с метаном. Подачу реагентов в мембранный реактор осуществляли в следующей

последовательности. Сначала создавали условия для углекислотной конверсии метана, которая протекает с увеличением (удвоением) объема реакционной смеси. При этом в реактор после активации катализатора водородно-азотной смесью прекращали подачу водорода, а азот подавали в объем пермеата.

3. Смесь метана и диоксида углерода подавали в ретентат и после установления стационарных условий определяли состав реакционной смеси на выходе из реактора. Образующаяся реакционная смесь удалялась из реактора из объема ретентата.

4. Прежде чем начинать подачу кислорода с потоком азота в пермеат, устанавливали расходы метана, диоксида углерода и азота, при которых контролируемая по расходу минимальная концентрация кислорода составляла 12,5 об.% во входящей смеси реагентов.

5. В ходе эксперимента контролировали температуры по показаниям двух термопар, установленных в одном сечении в зоне расположения мембранного катализатора. При этом, по термопаре, установленной внутри мембранного катализатора, осуществляли управление процессом конверсии метана, а показание считали температурой процесса конверсии метана.

6. Кроме температур и концентраций, на протяжении всего эксперимента контролировали потребляемую резисторной печью электрическую энергию, которая определялась в процентах от максимальной мощности нагревателя регулятором температуры ТЕРМОДАТ – 17Е5 (ООО «Системы контроля», Россия).

7. С помощью образцового манометра (Р1) в ходе процесса контролировали давление водородно-азотной смеси на входе в реактор.

Последовательность стадий исследования кислородно-углекислотной конверсии метана (кислородного сухого риформинга) определялась параллельным решением двух задач: выбором состава мембранного катализатора (каталитического слоя) и исследованием собственно закономерностей процесса кислородной-углекислотной конверсии метана. Выбор состава катализатора для процесса КУКМ осуществлялся из составов,

исследованных нами ранее в процессе сухого риформинга – это бинарные катализаторы на основе Mo и W, которые получали методом химического осаждения из газовой в виде смеси оксидов. При их приготовлении варьировали соотношение между металлами: с избытком Mo или W и в примерно равных соотношениях.

Исследование мембранных катализаторов осуществляли при постоянной температуре – 850 °C с последовательным переходом от режима проточного (диффузионного) контактора к режиму дистрибьютора. Сначала исследовали УКМ в режиме проточного контактора при общем соотношении между реагентами $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$ и суммарным расходом 50 мл/мин. Состав газовой смеси на входе в реактор был следующим: CH_4 – 50 об.%; CO_2 – 50 об.%. Для таких условий нами накоплен значительный опыт в кинетическом исследовании сухого риформинга. К тому же этот режим удобен для переключения на режим дистрибьютора.

Затем переходили к проведению УКМ в режиме дистрибьютора, увеличивая суммарный объемный расход газовой смеси до 160 мл/мин и дополнительно подавая азот (N_2) с постоянным расходом 50 мл/мин. При этом состав газовой смеси был: CH_4 – 38,1 об.%; CO_2 – 38,1 об.%; N_2 – 23,8 об.%. Добавление азота в смесь метана и диоксида углерода преследовало две цели: для достижения контролируемой минимальной концентрации кислорода на входе в реактор, для контроля изменения объема реакционной смеси в кислородно-углекислотной конверсии метана (КУКМ). После этого переходили к исследованию КУКМ, которую проводили в режиме дистрибьютора при различных соотношениях $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$ с суммарным расходом газовой смеси 210-240 мл/мин, включая постоянный расход N_2 , равный 50 мл/мин.

В реакторе трубчатый мембранный катализатор с каталитическим слоем, нанесенным на внешнюю поверхность мембраны (рисунок 8), разделяет реакционное пространство реактора на две части – ретентат и пермеат, которые могут сообщаться только через поровые каналы. Режим дистрибьютора

устанавливали путем отдельной подачи компонентов реакционной смеси. Для УКМ смесь CH_4 и CO_2 подавали в кольцевое пространство (ретентат) между стенкой реактора и внешней поверхностью мембранного катализатора, тогда как N_2 подавали во внутренний объем реактора (пермеат). При проведении КУКМ смесь CH_4 и CO_2 также подавали в ретентат, а смесь N_2 и O_2 подавали в пермеат. Такой способ подачи реагентов обеспечивал равномерное распределение одного из компонентов реакционной смеси, в частности кислорода, по длине мембранного катализатора, предотвращая перегрев в экзотермических реакциях или переохлаждения в эндотермических реакциях.

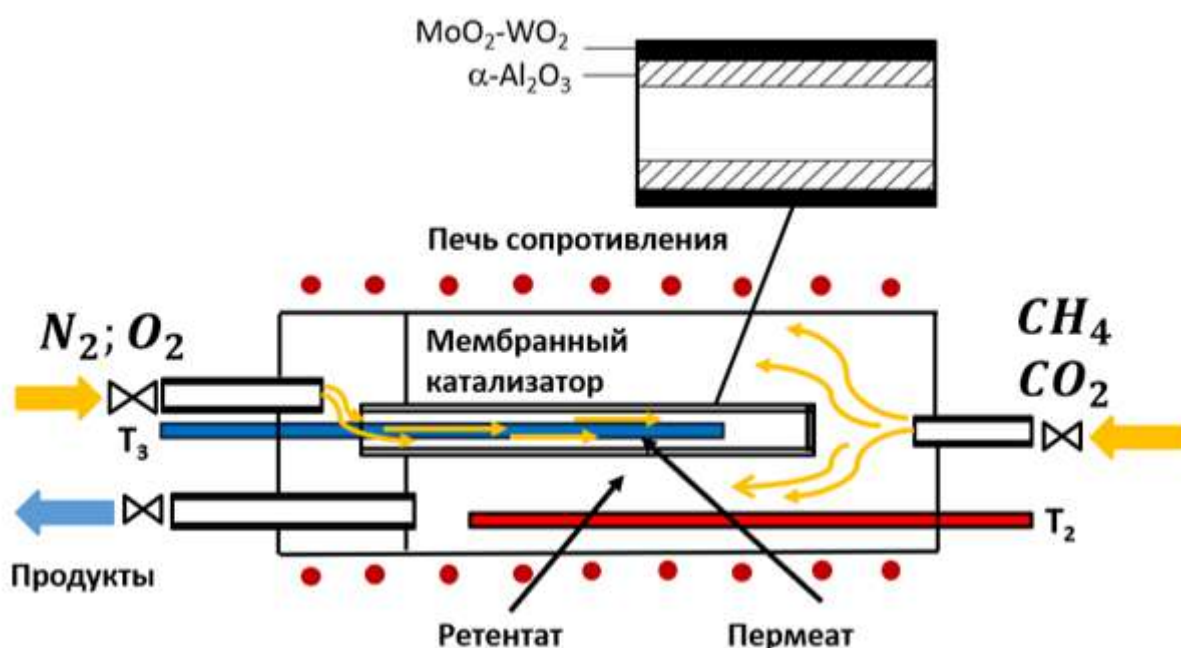


Рисунок 8 – Принципиальная схема разделительной подачи реагентов в реакторе с пористым мембранным катализатором в режиме дистрибьютора

После установления стационарных условий в УКМ режима дистрибьютора определяли концентрации всех компонентов реакционной смеси на выходе из реактора. Затем переходили к процессу КУКМ: через штуцер, соединенный с внутренним объемом трубчатого мембранного катализатора, начинали подачу кислорода. При этом формировали газовую смесь N_2 и O_2 заданного состава, поддерживая расход CH_4 на прежнем уровне и изменяя расход CO_2 . После выхода системы на новые стационарные условия

определяли концентрации всех компонентов реакционной смеси на выходе из реактора, включая кислород.

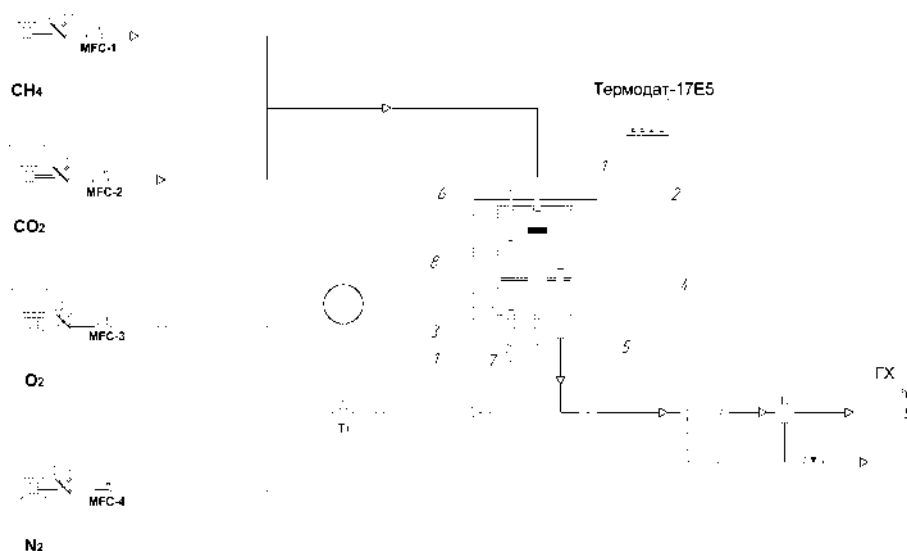


Рисунок 9 – Схема реактора с мембранным катализатором: 1 – штуцер для ввода исходного сырья; 2 – объем ретентата; 3 – объем пермеата; 4 – мембранный катализатор; 5 – штуцер для вывод реакционной смеси; 6, 7 – термопарные чехлы; 8 – резисторная печь сопротивления

Состав потоков, поступающих в реактор, задавали и поддерживали постоянным с помощью расходомеров «El-Flow» (Bronkhorst High-Tech B.V, Нидерланды) (MFC 1-4) на рисунке 9. Температуру в ретентата и пермеата контролировали с помощью хромель-алюминиевых термопар (6, 7). Температурный режим резисторной печи (8) и потребляемую ею мощность контролировали с помощью контроллера ТЕРМОДАТ-17Е5 (ООО «Системы контроля», Россия) с точностью $\pm 1-2$ °C по показаниям термопары (7). В процессе работы контроллер с периодичностью 1,2 с измерял текущую температуру и сравнивал ее с заданным значением. На основании полученных данных ПИД-регулятор рассчитывал необходимую выходную мощность резисторной печи (в процентах). Эти значения передавались через встроенный интерфейс в программное обеспечение MasterSCADA v.3.7 (ООО «ИЭК ДИДЖИТАЛ», Россия), обеспечивающее управление процессом. Состав

реакционной смеси, образующейся в процессе УКМ и КУКМ, определяли с помощью газового хроматографа Кристаллюкс-4000М (ООО НПФ «Мета Хром», Россия) Все контролируемые и управляющие параметры отображались и задавались с компьютера (ПК).

Условное время контакта $\tau_{\text{конт}}$ (г·с/моль) рассчитывалось по формуле:

$$\tau_{\text{конт}} = \frac{m \cdot 273 \cdot V_m \cdot 1000}{Q \cdot (T_{\text{реакции}} + 273) \cdot 60} \quad (31)$$

где m – масса каталитического слоя МК (г); V_m – молярный объем (л/моль); Q – объемный (мольный) расход реакционной смеси (мл/мин); $T_{\text{реакции}}$ – температура реакции; V_m – молярный объем (л/моль).

Объем мембранного катализатора $V_{\text{кат}}$:

$$V_{\text{кат}} = \frac{\pi \cdot (D^2 - d^2)}{4} \cdot h \quad (32)$$

где D – внешний диаметр трубчатого мембранного катализатора (см); d – внутренний диаметр трубчатого мембранного катализатора (см); h – длина трубчатого мембранного катализатора (см).

Степень превращения исходных компонентов в процессе УКМ и КУКМ определялись по следующим формулам:

$$X(\text{CH}_4) = \frac{F(\text{CH}_4)_0 - F(\text{CH}_4)}{F(\text{CH}_4)_0} \cdot 100\% \quad (33)$$

$$X(\text{CO}_2) = \frac{F(\text{CO}_2)_0 - F(\text{CO}_2)}{F(\text{CO}_2)_0} \cdot 100\% \quad (34)$$

$$X(\text{O}_2) = \frac{F(\text{O}_2)_0 - F(\text{O}_2)}{F(\text{O}_2)_0} \cdot 100\% \quad (35)$$

где $X(\text{CH}_4)$, $X(\text{CO}_2)$, $X(\text{O}_2)$ – степени превращения метана, углекислого газа и кислорода, %; $F(\text{CH}_4)$, $F(\text{CH}_4)_0$ – объемные (мольные) расходы метана на входе и выходе из реактора (мл/мин); $F(\text{CO}_2)$, $F(\text{CO}_2)_0$ – объемные (мольные) расходы углекислого газа на входе и выходе из реактора (мл/мин); $F(\text{O}_2)$, $F(\text{O}_2)_0$ – объемные (мольные) расходы кислорода на входе и выходе из реактора (мл/мин).

Расход компонентов на выходе из реактора определяли косвенно по содержанию азота, который не участвовал в реакции и использовался в качестве внутреннего стандарта.

$$F_{\text{общ,вых}} = \frac{F_{N_2,\text{вх}}}{y_{N_2,\text{вых}}} \quad (36)$$

$$F_{j,\text{вых}} = y_{j,\text{вых}} \cdot F_{\text{total,вых}} \quad (37)$$

где $F_{\text{общ,вых}}$ и $F_{j,\text{вых}}$ – суммарный объемный расход реакционной смеси на выходе из реактора (без учета воды) и объемный расход j компонентов на выходе из реактора при нормальных условиях (мл/мин); $y_{j,\text{вых}}$ – объемная доля на выходе из реактора.

В процессе эксперимента визуально фиксировали образование воды. Однако вследствие затрудненного определения полного состава реакционной массы в реакторе, количество образующейся H_2O и углерода рассчитывали по элементным балансам. По балансу водорода:

$$F_{(H_2O)_H} = 2 \cdot (F_{CH_4,\text{вх}} - F_{CH_4,\text{вых}}) - F_{H_2,\text{вых}} \quad (38)$$

Это выражение показывает, что водород, введенный в реактор с метаном, на выходе распределяется между непрореагировавшим CH_4 , молекулярным H_2 и водяным паром.

Для режима КУКМ количество водяного пара дополнительно определяли по элементному балансу кислорода. В данном случае кислород поступал в реактор в составе CO_2 и O_2 , а на выходе распределялся между CO_2 , O_2 , CO и H_2O :

$$F_{(H_2O)_O} = 2 \cdot F_{CO_2,\text{вх}} + 2 \cdot F_{O_2,\text{вх}} - 2 \cdot F_{CO_2,\text{вых}} - F_{CO,\text{вых}} - 2 \cdot F_{O_2,\text{вых}} \quad (39)$$

Сопоставление величин $F_{(H_2O)_H}$ и $F_{(H_2O)_O}$ использовали для проверки согласованности материального баланса. Их близкие значения указывали на удовлетворительное согласование баланса, а существенное расхождение – на необходимость проверки исходных экспериментальных данных и возможного образования неучтенных продуктов.

Возможное образование углерода оценивали по расчетному углеродному небалансу:

$$F_{C,\text{imb}} = (F_{CH_4,\text{вх}} + F_{CO_2,\text{вх}}) - (F_{CH_4,\text{вых}} + F_{CO_2,\text{вых}} + F_{CO,\text{вых}}) \quad (40)$$

Положительное значение C_{imb} указывает на то, что часть углерода, поступившего в реактор, не определяется в составе сухих газообразных

продуктов – CH_4 , CO_2 , CO . Это может быть связано с образованием углеродных отложений или других неучтенных углеродосодержащих продуктов, а также с погрешностями определения расходов и состава газа. Отрицательное значение C_{imb} физического смысла не имеет и свидетельствует о необходимости проверки расчета выходного расхода по азоту и сухого состава газовой смеси.

Отношение компонентов синтез-газа рассчитывали по соотношению расходов водорода и CO на выходе из реактора:

$$H_2/CO = \frac{F_{H_2, \text{ВЫХ}}}{F_{CO, \text{ВЫХ}}} \quad (41)$$

2.5 Методика хроматографического анализа

Анализ продуктов реакции на выходе из реактора с мембранным катализатором проводили методом газовой хроматографии с использованием хроматографа Кристаллюкс-4000М (ООО НПФ «Мета Хром», Россия). Прибор был оснащен двумя хроматографическими колонками с адсорбентами Карбосив-Г и цеолит. В качестве газов-носителей использовали гелий и аргон соответственно. Анализ продуктов реакции проводили двумя хроматографическими методами. Первый метод использовали при исследовании УКМ. В этом случае (рисунок 10) на детекторе ДТН-1 определяли N_2 , CO , CH_4 и CO_2 , а на детекторе ДТН-2 – H_2 . Температура на колонке составляла 110°C , температура детектора – 150°C , продолжительность анализа – 6 минут.

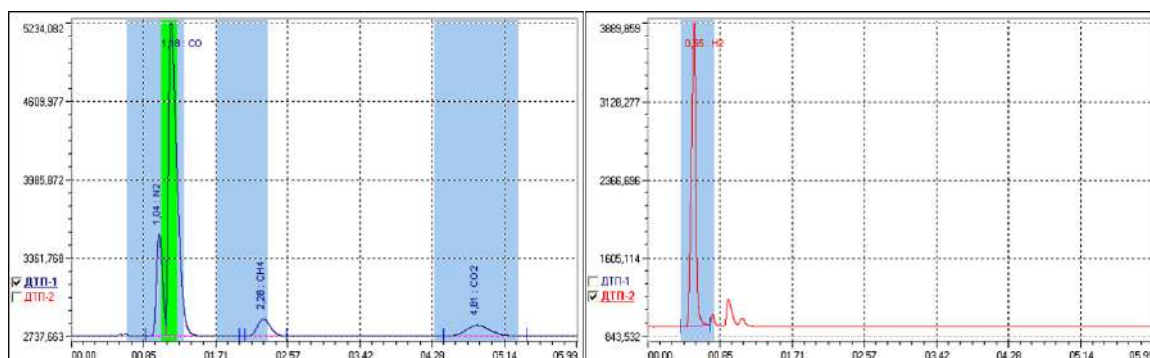


Рисунок 10 – Типичные хроматограммы для УКМ

Второй метод применяли для исследования КУКМ. На детекторе ДТП-1 определяли CO , CH_4 и CO_2 , а на детекторе ДТП-2 – H_2 , N_2 , O_2 (рисунок 11). Анализ проводили в режиме программируемого нагрева колонок: сначала температуру поддерживали на уровне $40\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 5 минут, затем повышали до $110\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температура детектора составляла $150\text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность анализа – 12 минут.

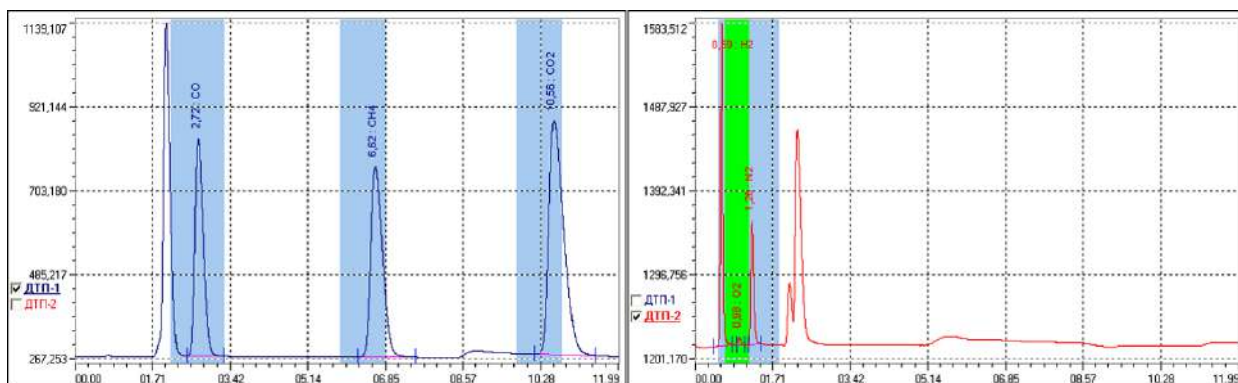


Рисунок 11 – Типичные хроматограммы для КУКМ

2.6 Методика рентгенофазового анализа

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа по рентгенодифракционным спектрам, зарегистрированным на дифрактометре Tongda TDM-3700 (Dandong Tongda Science & Technology Co., Ltd., Китай) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Съемку проводили в диапазоне углов $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и скоростью сканирования $1,72^\circ/\text{мин}$. Идентификацию фаз выполняли с использованием баз данных PDF-2 и Crystallography Open Database, а также программного обеспечения QualX и Profex.

2.7 Методика электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа

Морфологию поверхности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Quattro C (Thermo Scientific) с использованием программного обеспечения xT. Съемку проводили в режиме детектирования вторичных электронов с применением SE-детектора Эверхарта-Торнли R580 при ускоряющем напряжении 12 кВ, зондовом токе 0,5 мкА, диаметре диафрагмы 30 мкм и рабочей дистанции 8-10 мм в условиях высокого вакуума. Для предотвращения зарядки непроводящих образцов и устранения артефактов изображения в виде вспышек и ярких полос на их поверхности предварительно наносили токопроводящий углеродный слой толщиной 10 нм.

Элементный анализ образцов определяли методом энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (EDX) с использованием спектрометра UltraDry EDS с аналитическим Si-детектором рентгеновского излучения (Thermo Scientific, США). Анализ проводили в режиме высокого вакуума по 10 точкам, расположенным вдоль линии длиной 100 мкм, соответствующей толщине слоя. В каждой точке накапливали 800000-1000000 импульсов. Спектры характеристического рентгеновского излучения регистрировали при ускоряющем напряжении электронного пучка 25 кВ и токе пучка, обеспечивающем скорость счета 1500-3000 импульсов в секунду. При этом значение dead time составляло 2-5 %. Обработку спектров и автоматическую идентификацию пиков выполняли с использованием программного обеспечения xT. В ходе анализа регистрировали элементы: O, Al, W и Mo.

2.8 Методика адсорбционных измерений

Поровые характеристики образцов оценивали по данным низкотемпературной адсорбции азота, полученным на измерителе Gemini VII (Micromeritics, США). Исследования проводили в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева. Удельную поверхность образцов рассчитывали методом БЭТ, а объем микропор – по уравнению Дубинина-Радushкевича.

При расчете удельной поверхности и объема пор каталитического слоя исходили из предположения, что общие значения этих характеристик для мембранного катализатора складываются из вклада подложки и нанесенного слоя. Расчеты выполняли по следующим формулам:

$$S_{\text{уд}}^{\text{слоя}} = \frac{S_{\text{уд}}^{\text{обр}} - S_{\text{уд}}^{\text{мембр}}}{m} \quad (42)$$

$$V_{\text{уд}}^{\text{слоя}} = \frac{V_{\text{уд}}^{\text{обр}} - V_{\text{уд}}^{\text{мембр}}}{m} \quad (43)$$

где $S_{\text{уд}}^{\text{слоя}}$ и $V_{\text{уд}}^{\text{слоя}}$ – удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$) и объем пор ($\text{мл}/\text{г}$) нанесенного слоя; $S_{\text{уд}}^{\text{обр}}$ и $V_{\text{уд}}^{\text{обр}}$ – удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$) и объем пор ($\text{мл}/\text{г}$) образцов, определенные по данным адсорбции; $S_{\text{уд}}^{\text{мембр}}$ и $V_{\text{уд}}^{\text{мембр}}$ – удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$) и объем пор ($\text{мл}/\text{г}$) мембраны, определенные по данным адсорбции; m – массовая доля соединений молибдена и/или вольфрама на подложке.

2.9 Методика измерения электросопротивления мембранных катализаторов

Равномерность распределения каталитически активных компонентов на внешней поверхности мембранного катализатора оценивали по значениям электрического сопротивления оксидов Mo и W, измеренным цифровым

мультиметром (Kasku DT-838, Китай). Измерения проводили в 15 точках, равномерно распределенных по рабочей длине МК, составляющей 20 см.

Однородность распределения каталитического слоя вдоль поверхности подложки оценивали путем измерения электрического сопротивления вдоль трех равноудаленных образующих цилиндрической мембраны по всей ее рабочей длине. По совокупности полученных значений судили о равномерности распределения каталитически активного слоя на поверхности мембраны.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1 Исследование кислород-углекислотной конверсии метана в реакторе с пористым мембранным катализатором

Для осуществления процесса кислородно-углекислотной конверсии необходимо было выполнить ряд условий: приготовить устойчивый и достаточно активный катализатор, обосновать режим мембранного реактора и обеспечить фиксирование параметров процесса, которые бы позволили углубить представление о сопряжении и массопереносе в сложных и комбинированных процессах конверсии метана. Мембранный катализатор должен был соответствовать определенным требованиям, как по химическому составу каталитического слоя, так и по параметрам поровой структуры, которые позволили бы обеспечить генерацию явления теплового скольжения, при котором наблюдается интенсивный массоперенос. Даже при наличии мембранного катализатора необходимо было обосновать выбор режима мембранного реактора, с точки зрения безопасности данного эксперимента и возможности получения максимального объема информации при сравнении кислородно-углекислотной конверсии метана с эталонным процессом углекислотной конверсии метана, а также обеспечения в дальнейшем кинетического эксперимента в этом процессе.

3.1.1 Кинетический анализ режимов мембранного реактора в процессе углекислотной конверсии метана

Кинетические исследования различных химических превращений остаются по-прежнему необходимым этапом исследования даже в хорошо изученных реакциях, особенно в тех случаях, когда решаются проблемы интенсификации химических реакций применением различных физических воздействий на них. В последние десятилетия появилось много исследований,

в которых авторы при создании новых технологий прибегают к таким воздействиям. В полной мере это наблюдение относится к мембранному катализу, основным достоинством которого можно считать энергетическую эффективность, если в мембранном процессе обеспечен прямой перенос освобождаемой в реакции свободной энергии на другие химические стадии и реакции или на массоперенос. Реакторы в таких процессах оказываются более компактными, благодаря отсутствию в них теплообменных устройств. Сопряжение в них экзо- и эндотермических реакций принципиально позволяет создавать устройства, не требующих потребления ими энергии из внешних источников.

Известно много различных классификаций мембранных реакторов, однако найти в массиве опубликованных работ прямое сопоставление хотя бы основных режимов для таких реакторов непросто. Особенно, это касается реакторов с пористыми мембранными катализаторами, которые имеют на порядки более высокую проницаемость, чем металлические плотные мембраны с почти идеальной мембранной селективностью. Сравнение основных режимов эксплуатации реакторов с пористыми мембранными катализаторами одного и того же состава в одинаковых условиях и в одной и той же реакции позволило бы подтвердить или опровергнуть сложившиеся к данному моменту времени представления о мембранных реакторах. Тем более, что мембраны сами по себе считаются устройствами, позволяющими управлять процессами массопереноса. Особенно важно такое управление в каталитических высокотемпературных процессах, которые подвержены диффузионному торможению (или кинетическим ограничениям в терминах зарубежных исследований).

Как уже отмечалось ранее, в работе [87] проведение кинетического эксперимента в процессе УКМ в реакторе с пористым мембранным катализатором в режимах «диффузионного» и «принудительного» транспорта реагентов к каталитической поверхности приводит к существенной интенсификации лимитирующей стадии этого процесса – крекинга метана –

по сравнению с процессом на традиционном катализаторе того же химического состава. Удельная константа скорости данной реакции более чем в 30 раз превышала такую же константу в реакторе с насыпным слоем традиционного катализатора (в виде порошка) аналогичного фазового состава. Интенсификация процесса УКМ была обусловлена интенсификацией массопереноса в порах мезометрового диапазона в условиях температурной неоднородности стенок поровых каналов, которая была зафиксирована с помощью термопар, установленных по обе стороны мембранного катализатора трубчатой формы. Физической основой такого массопереноса стало явление теплового скольжения, индуцирование которого определяется именно средним размером пор и тангенциальным градиентом температуры создаваемым любым возможным способом.

Кинетическое исследование углекислотной конверсии метана в реакторе с пористым мембранным катализатором позволило установить новые возможности таких реакторов и границы, в которых они проявляются и могут быть воспроизведены. В рамках работы была предложена кинетическая схема промежуточных стадий процесса УКМ, непротиворечиво описывающая его протекание как на традиционном, так и на пористом мембранном катализаторе.

Исходя из особенностей теплового скольжения, при обосновании кинетической схемы были приняты следующие положения:

1. Тепловое скольжение является активированным массопереносом и всегда направлено против разности химических потенциалов (против разности температур, давлений и концентраций). Оно всегда локализовано в пристеночном пространстве, на месте расположения пограничного слоя вязкой среды с твердой поверхностью.

2. В потоке теплового скольжения газы находятся в разреженном состоянии, которое может быть охарактеризовано параметром разреженности или числом Кнудсена. Движение молекул в нем подчиняется законам газовой динамики и, в частности, определяется средним диаметром поровых каналов.

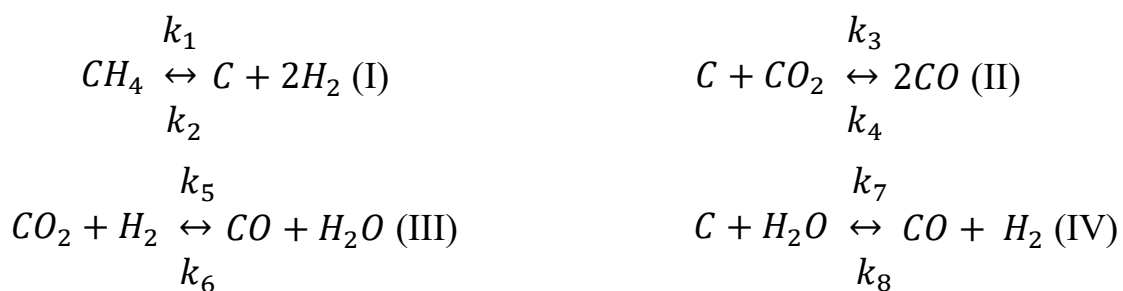
3. В переходном состоянии от молекулярной диффузии к разреженному состоянию теплового скольжения, перенося молекулы из одного пространства реактора (например, из пермеата) через поровые каналы мембранного катализатора в другой, (например, в ретентат), создает между ними разность давлений. Эта разность давлений индуцирует массоперенос в обратном направлении (из ретентата в пермеат). Этот поток (вязкостный поток) возникает по оси того же канала, в котором возникло тепловое скольжение, и подчиняется законам вязких сред (закону Пуазейля, или, в общем случае, – закону Дарси). В стационарных условиях вязкостный поток становится равным по величине потоку теплового скольжения и оба потока сосуществуют в поровом канале в виде циркуляционного контура до тех пор, пока индуцируется поток теплового скольжения.

4. Циркуляционный контур располагается внутри порового канала. Поток теплового скольжения и вязкостный поток взаимосвязаны (сопряжены т.е., изменение величины одного, отражается пропорционально на величине другого). Смежные части реакционного пространства сообщаются друг с другом через потоки циркуляционного контура.

5. Тепловое скольжение создает условия подобные условиям, наблюдаемым в биологической клетке, обеспечивая перенос веществ из объемов с низкими температурами, давлениями и концентрациями в область с более высокими значениями этих параметров.

Для УКМ была предложена кинетическая схема промежуточных стадий для режима контактора, справедливая как для мембранного, так и для традиционного катализаторов, которая представляла совокупность последовательно-параллельных стадий (I-IV), а также ее математическое описание.

Кинетическая схема углекислотной конверсии метана на пористом мембранном катализаторе:



Эта кинетическая схема реакций обосновывалась следующим образом. Наиболее вероятная реакция в этой схеме – крекинг метана (I) была гетерогенной и происходила на внутренней поверхности пор, где образующийся углерод формировал на ней твердые отложения, которые подвергались газификации диоксидом углерода (II). Образующийся в ней водород, покидая поровую структуру, взаимодействовал с остатками диоксида углерода в газовой фазе в гомогенной обратной реакции сдвига водяного газа (III) с образованием монооксида углерода и водяных паров. Водяные пары, благодаря циркуляции, возникающей в поровых каналах, возвращались к внутренней каталитической поверхности и конкурировали с диоксидом углерода в реакциях газификации углеродных отложений. При этом в режимах контактора при взаимодействии водяных паров с углеродными отложениями (IV) происходило образование синтез газа – CO и H₂. Поскольку в поровых каналах мезометрового диапазона газы находились разреженном состоянии, то все гетерогенные реакции, включенные в кинетическую схему и протекающие с увеличением объема, оказывались сильно смещенными в сторону образования продуктов.

Математическое описание кинетической схемы УКМ представлено системой дифференциальных уравнений, описывающих скорости расходования и образования компонентов реакционной смеси:

$$\frac{d[CH_4]}{d\tau} = -k_1[CH_4] + k_2[C][H_2], \quad (44)$$

$$\frac{d[CO_2]}{d\tau} = -k_3[C][CO_2] + 2k_4[CO] - k_5[CO_2][H_2] + k_6[CO][H_2O], \quad (45)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[CO]}{d\tau} = & 2k_3[C][CO_2] - 2k_4[CO] + k_5[CO_2][H_2] - k_6[CO][H_2O] + \\
 & + k_7[C][H_2O] - k_8[CO][H_2], \quad (46)
 \end{aligned}$$

$$\frac{d[H_2]}{d\tau} = 2k_1[CH_4] - 2k_2[C][H_2] - k_5[CO_2][H_2] + k_6[CO][H_2O] + k_7[C][H_2O] - k_8[CO][H_2], \quad (47)$$

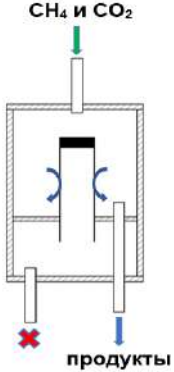
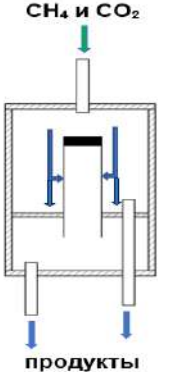
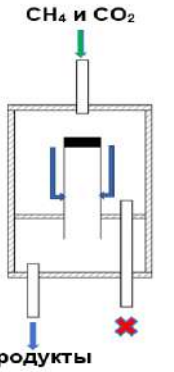
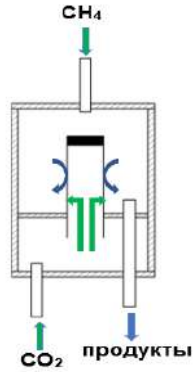
$$\frac{d[H_2O]}{d\tau} = k_5[CO_2][H_2] - k_6[CO][H_2O] - k_7[C][H_2O] + k_8[CO][H_2], \quad (48)$$

$$\frac{d[C]}{d\tau} = k_1[CH_4] - k_2[C][H_2] - k_3[C][CO_2] + 2k_4[CO] - k_7[C][H_2O] + k_8[CO][H_2]. \quad (49)$$

Используя эту систему дифференциальных уравнений, находили прямые и обратные константы скорости в реакциях, включенных в кинетическую схему углекислотной конверсии метана.

Данная кинетическая схема (I-IV) и ее математическое описание (44-49) были приняты за основу при анализе других режимов работы мембранного реактора – дистрибьютора и экстрактора [88], что позволило провести кинетическое сопоставление этих режимов между собой (таблица 3). Во всех режимах использовали один и тот же мембранный катализатор с активной фазой Mo_2C (4,58 мас.%), нанесенной на подложку из $\alpha-Al_2O_3$ с микрофльтрационным слоем. Во всех режимах контролировали температуры в смежных с мембранным катализатором объемах реактора. Управляли процессами на мембранном катализаторе термопарой, расположенной во внутреннем объеме мембраны, поддерживая в нем температуру постоянной (около 850 °C).

Таблица 3 – Режимы транспорта реагентов в реакторе с пористым мембранным катализатором

Диффузионный контактор	Экстрактор	Принудительный контактор	Дистрибьютор
 CH₄ и CO₂ продукты	 CH₄ и CO₂ продукты	 CH₄ и CO₂ продукты	 CH₄ CO₂ продукты

В качестве эталонного режима при сопоставлении был выбран контактор с диффузионным транспортом реагентов. В этом режиме мембранного реактора смесь реагентов транспортируется через поровую структуру мембранного катализатора исключительно благодаря потокам, индуцированным тепловым скольжением.

Таблица 4 – Удельные константы скоростей промежуточных стадий УКМ в различных режимах реактора с мембранным катализатором из Mo_2C [74, 88, 89]

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.

По результатам таблицы 4 видно, что для всех режимов реактора УКМ удельные константы обратных 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. Такое смещение равновесия (отношение констант прямых и обратных реакций) в этих реакциях не представляется маловероятным, если учесть, что тепловое скольжение наблюдается только в разреженных условиях, а сами упомянутые выше реакции протекают с увеличением объема продуктов.

Обратная реакция сдвига водяного газа (III) в процессах окислительной конверсии метана с диоксидом углерода и водяным паром при высоких температурах является гомогенной [53] и протекает в двух смежных с мембранным катализатором объемах реактора (ретентат и пермеат), в которых

газовая смесь находится в состоянии сплошности. Стадия III, вероятно, возможна и в вязкостном потоке, образующемся в порах мембранного катализатора, однако объем газа в этих потоках в поровых каналах мембранного катализатора незначителен в сравнении с объемами ретентата и пермеата. Для этой стадии (III) прямые и обратные удельные константы имеют сопоставимые значения, либо заметно изменяются в зависимости от режима работы мембранного реактора. В режимах экстрактора и дистрибьютора соотношение прямой константы к обратной меньше единицы. То есть, равновесие в этой реакции смещено в сторону образования водорода и диоксида углерода. А тепловой эффект в этом случае должен быть положительным. В режиме экстрактора крекинг метана (I) происходит вблизи равновесия, о чем свидетельствует близость прямых и обратных констант.

3.1.2 Анализ интенсификации в основных режимах мембранного реактора с пористым мембранным катализатором

Для контактора с диффузионным транспортом реагентов константы прямых стадий (k_1 , k_3 , k_5 , k_7) использовали, как реперные точки при сравнении констант соответствующих стадий с другими режимами мембранного реактора (таблица 5).

Таблица 5 – Нормированные константы скоростей стадий УКМ в различных режимах реактора с пористым мембранным катализатором из Mo_2C

Стадия УКМ	Контактор (диффузионный транспорт)	Экстрактор (ретентат)	Экстрактор (пермеат)	Контактор (принудительный транспорт)	Дистрибьютор
k_1 (I)	1,00	3,00	2,40	1,38	1,60
k_3 (II)	1,00	1,50	1,50	0,75	0,95
k_5/k_6 (III)	1,00	0,20	0,50	1,00	0,30
k_7 (IV)	1,00	5,30	8,00	1,00	1,67

Наиболее заметные изменения кинетических параметров характерны для режима экстрактора, в котором при постоянном суммарном объемном расходе исходной смеси изменяли долю потока, отбираемого из ретентата в пермеат. Прямая константа крекинга метана k_1 в этом режиме возрастает до $87 \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$ в ретентате и до $70 \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$ – в пермеате, что в 3 и 2,4 раза выше, соответственно выше, чем в режиме контактора с диффузионным транспортом. Это свидетельствует о наиболее интенсивном протекании стадии крекинга метана как в ретентате, так и в пермеате в режиме экстрактора. Помимо этого, в данном режиме заметен вклад обратной реакция крекинга метана (k_2), указывающий на то, что данная стадия (I) в режиме экстрактора протекает вблизи равновесия, что может быть связано с различием состава газовой смеси и условий равновесия в ретентате и пермеате. В ретентате соотношение прямой и обратной констант сдвига водяного газа (III) составляет: для ретентата – $K_R = k_5/k_6 = 0,2$, а для пермеата – $K_P = 0,5$. То есть, в обоих пространствах реакционного объема экстрактора протекает прямая реакция сдвига водяного газа, а не обратная, которая наблюдалась в режиме контактора с диффузионным транспортом реагентов. Необходимо отметить, что прямая реакция сдвига водяного газа является экзотермической, т.е. не требующая затрат энергии извне.

В режиме дистрибьютора с распределенной подачей CO_2 в объеме пермеата константа крекинга метана (k_1) возрастает до $46 \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$, что примерно в 1,6 раз больше, чем в диффузионном контакторе, а константа паровой газификации (k_7) возрастает до $120 \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$, что, соответственно, больше в 8 раз константы в контакторе с диффузионным транспортом реагентов. Для реакции газификации диоксидом углерода константа незначительно снижается. Это сопоставление можно трактовать, как конкуренцию между реакциями газификации водяным паром и диоксидом углерода, в которой значительное преимущество имеет реакция с водяным паром.

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

Таким образом, анализ кинетических параметров показывает, что изменение режима работы мембранного реактора влияет не только на интенсификацию УКМ, но и на соотношение вкладов отдельных стадий, определяющих состав продуктов и равновесие. Наиболее перспективным для дальнейших исследований кислородно-углекислотной конверсии метана является режим дистрибьютора из-за экзотермической стадии сдвига водяного газа в нем и более безопасного и равномерного распределения кислорода по внутреннему объему реактора и мембранного катализатора. Ранее в этом режиме наблюдали накопление углеродных отложений в реакторе, образование которых, вероятно, происходило из-за увеличения соотношения метана в результате отдельной подачи реагентов в реактор.

3.2 Приготовление мембранных катализаторов для углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии метана методом совместного осаждения из газовой фазы

Кислородно-углекислотную конверсию метана можно рассматривать как комбинированный метод, сочетающий углекислотную конверсию метана (сухой риформинг) и его парциальное окисление. По сравнению с каждым из этих процессов по отдельности данный метод конверсии метана изучен значительно меньше, а сведения о проведении КУКМ в мембранных реакторах в современной литературе практически отсутствуют. Оба процесса в отдельности приводят к образованию одинаковых целевых продуктов, однако существенно различаются по тепловым эффектам. УКМ является

эндотермическим процессом, тогда как парциальное окисление метана протекает с выделением тепла. Наряду с паровой конверсией эти процессы основаны на взаимодействии метана с различными окислителями (соответственно, водяным паром, диоксидом углерода и кислородом). Можно предположить, что в этих процессах может использоваться один и тот же катализатор, и вероятно, его эффективность будет в них будет отличаться. На данный момент известно много различных составов для таких катализаторов, однако не все из них могут быть реализованы в виде каталитического слоя на пористом инертном материале. Катализаторы на основе молибдена и вольфрама были использованы нами для создания мембранных катализаторов углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии метана. В процессе УКМ наилучшие результаты были достигнуты на составах, представляющих собой слои, нанесенные на пористый носитель методом совместного химического осаждения оксидов этих металлов из газовой фазы, среди которых наиболее эффективным оказался состав с большим избытком молибдена. При приготовлении таких составов в заданном соотношении прибегали к формированию на предварительном этапе барьерного слоя на поверхности пористой керамической подложки. Такой слой позволял управлять составом, используя смеси сублимирующихся соединений этих металлов.

3.2.1 Формирование барьерного слоя мембранного катализатора при различных температурах осаждения

Как уже было рассмотрено ранее в работах [29, 90], формирование барьерного слоя на пористой поверхности мембраны необходимо для уменьшения проникновения паров прекурсоров внутрь поровой структуры, который на последующих стадиях позволит управлять составом активного слоя, изменяя соотношение карбониллов в смеси, загружаемой в сублиматор. В качестве таких материалов могут выступать осаждаемые оксиды, получаемые

при термическом разложении карбониллов соответствующих металлов в нейтральной или окислительной атмосфере.

Карбонилы молибдена и вольфрама обладают различной термической устойчивостью и диффундируют с разной скоростью. Они сублимируются и разлагаются при различных температурах, что влияет на условия осаждения соответствующих оксидов. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ начинает сублимироваться при температуре около 40°C и разлагается в интервале $130\text{--}400^\circ\text{C}$, тогда как $\text{W}(\text{CO})_6$ начинает сублимироваться при 50°C и разлагается в интервале $140\text{--}500^\circ\text{C}$, что указывает на разную глубину и переменный состав оксидов при их осаждении из бинарных смесей паров карбониллов. При этом существует диапазон температур сублимации, в котором образуется смесь паров обоих карбониллов. Карбонил вольфрама имеет большую термическую устойчивость и может в смесях с карбониллом молибдена разлагаться в порах инертной подложки на большей глубине [91]. Чтобы управлять совместным осаждением и составом, образующихся оксидов, необходимо ограничить проницаемость паров обоих карбониллов, а для одновременного образования оксидов из смеси паров – обеспечить близкие скорости их термического разложения. Ограничение проницаемости можно достичь с помощью формирования барьерного слоя из любых используемых оксидов, а одинаковую скорость разложения карбониллов – подбором температуры процесса. Таким образом получение мембранных катализаторов разного состава совместным осаждением из паров карбониллов осуществляли в две стадии. Сначала формировали барьерный слой, а затем – каталитический слой из бинарных оксидов Mo-W.

В результате было решено провести подбор температуры осаждения CVD методом для формирования барьерного слоя из WO_2 преимущественно на внешней поверхности мембраны. Была проведена серия экспериментов в CVD-реакторе с «холодными» стенками в диапазоне температур $200\text{--}400^\circ\text{C}$, в которых определяли прирост массы образца мембраны. При этом

учитывали, что в газовой фазе в парах находился карбонил вольфрама, осадок на поверхности мембраны – диоксид вольфрама.

Для каждой выбранной температуры выполняли несколько опытов по осаждению 1 мас.% слоя оксида вольфрама из прекурсора $W(CO)_6$ на поверхности микрофильтрационной керамической мембраны.

Таблица 6 – 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 6, видно, что при 200 °C процесс протекает с низкой производительностью (скоростью осаждения), хотя количество паров карбонила вольфрама было сопоставимо с их количеством в других опытах. При повышении температуры до 250 °C наблюдается увеличение основных показателей (m_3 , m_4) практически в 2 раза по сравнению с 200 °C. Наиболее интенсивное формирование слоя WO_2 наблюдается в диапазоне температур от 300 до 350 °C. При 300 °C масса WO_2 , осевшая на мембране (m_3), составила 0,127 г, а при 350 °C 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.

Таблица 7 – Материальный баланс процесса осаждения $W(CO)_6$ из газовой фазы

Т, °С	200 °С	250 °С	300 °С	350 °С	400 °С
m_1 , (г)	2,040	1,117	1,123	1,362	1,242
m_1 , мас. %	100	100	100	100	100
m_4 , (г)	0,062	0,119	0,207	0,215	0,037
m_4 , мас. %	3	10,7	18,4	15,8	3
m_5 , (г)	0,556	0,516	0,464	0,542	0,549
m_5 , мас. %	27,3	46,2	41,3	39,8	44,2
m_6 , (г)	1,422	0,482	0,452	0,605	0,656
m_6 , мас. %	69,7	43,1	40,2	44,4	52,8

T – температура осаждения; m_1 – масса $W(CO)_6$, загруженная в сублиматор; m_4 – масса $W(CO)_6$, разложившаяся на подложке (целевой процесс); m_5 – масса $W(CO)_6$, оставшаяся в газовой фазе (побочный процесс); m_6 – масса $W(CO)_6$, оставшаяся в сублиматоре.

В циркуляционном контуре CVD-реактора происходят следующие процессы: после того, как мембрана нагреется до заданного значения температуры (200-400 °С), включается нагрев патронного нагревателя на сублиматоре до 80 °С. Из него пары карбонила вольфрама (m_1) переносятся потоками инертного газа в реакционную зону, где под действием температуры подложки сорбируются и разлагаются на внешней поверхности микрофильтрационного слоя подложки (m_4) и в его порах – с образованием оксидов соответствующего металла. В реакторе разложение паров карбониллов может также происходить в газовой фазе, если их температура будет превышать 130 °С для молибдена и 140 °С для вольфрама. По этой причине температуру газовой среды в CVD-реакторе поддерживали в диапазоне 70-80 °С, подавая в рубашку реактора термостатированную воду с температурой

не ниже начала конденсации паров карбонила вольфрама. Оставшиеся пары карбонил вольфрама (m_5) потоком инертного газа возвращаются по циркуляционному контуру в реактор, обеспечивая более полное использование прекурсора за счет возврата его паров в реакционную зону. Наличие карбонильных паров в циркулирующем газе подтверждается визуально. В продувочном газе, выходящем из циркуляционного контура после CVD-реактора и отводящем продукты разложения карбонил вольфрама во избежание их накопления, в гидрозатворе наблюдали небольшие образования кристаллов при комнатной температуре. Температура реакционной смеси в циркуляционном контуре снижается за счет потерь тепла в окружающее пространство и установленного перед вентилятором пластинчатого теплообменника, до температур, предотвращающих конденсацию в циркуляционном контуре. Затем смесь обогащается парами из сублиматора и возвращается обратно в CVD-реактор.

В таблице 7 представлен материальный баланс процесса осаждения $W(CO)_6$ на подложке и в газовой фазе, который дополняет результаты, рассмотренные в таблице 6. По результатам, представленным в таблице видно, что наиболее благоприятной температурой разложения $W(CO)_6$ на подложке является $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0,215 г). При этом максимальное количество паров наблюдается при температуре $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, которое с ростом температуры уменьшается, а масса диоксида вольфрама возрастает. При увеличении температуры до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается резкое уменьшение разложения массы диоксида вольфрама на подложке (m_5) до 0,037 г, при этом масса паров $W(CO)_6$ в газовой фазе оставалась достаточно высокой (0,549 г.), что указывает на снижение эффективности процесса формирования барьерного слоя.

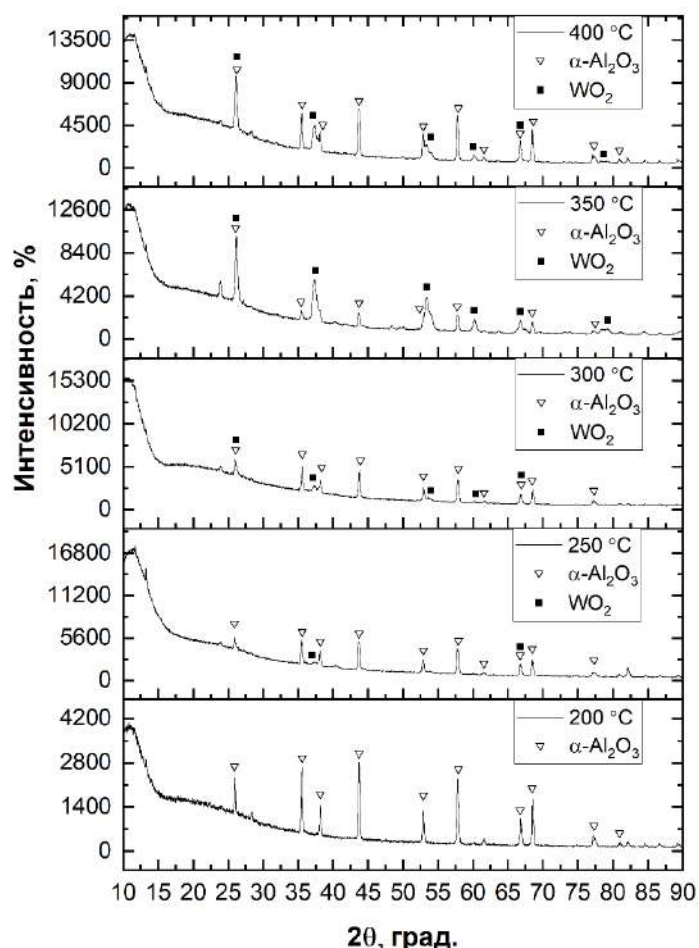


Рисунок 12 – Фазовый состав образцов при различных температурах осаждения

По результатам рентгенофазового анализа поверхности образцов (рисунок 12) видно, что при 200 °C наблюдаются только пики, характерные для фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, соответствующие составу керамической мембраны. Это означает, что данная температура осаждения является недостаточной для накопления необходимого количества диоксида вольфрама и его кристаллизации на поверхности подложки. Хотя количество карбонила в парах находилось на таком же уровне, как и в экспериментах при более высоких температурах. При повышении температуры осаждения до 250 °C заметны несколько линий, характерных для WO_2 , однако их интенсивность еще невысокая. Это означает, что при данной температуре происходит образование аморфной фазы WO_2 и его частичная кристаллизация. При 300 °C количество линий, характерных WO_2 увеличивается до 5, что свидетельствует о более

выраженном формировании слоя из диоксида вольфрама на поверхности подложки. При дальнейшем увеличении температуры до 350 °C и 400 °C наблюдается интенсификация имеющихся пиков, характерных WO_2 , что подтверждает увеличение его кристаллизации на поверхности мембраны и совпадает с результатами, полученными в других работах [92].

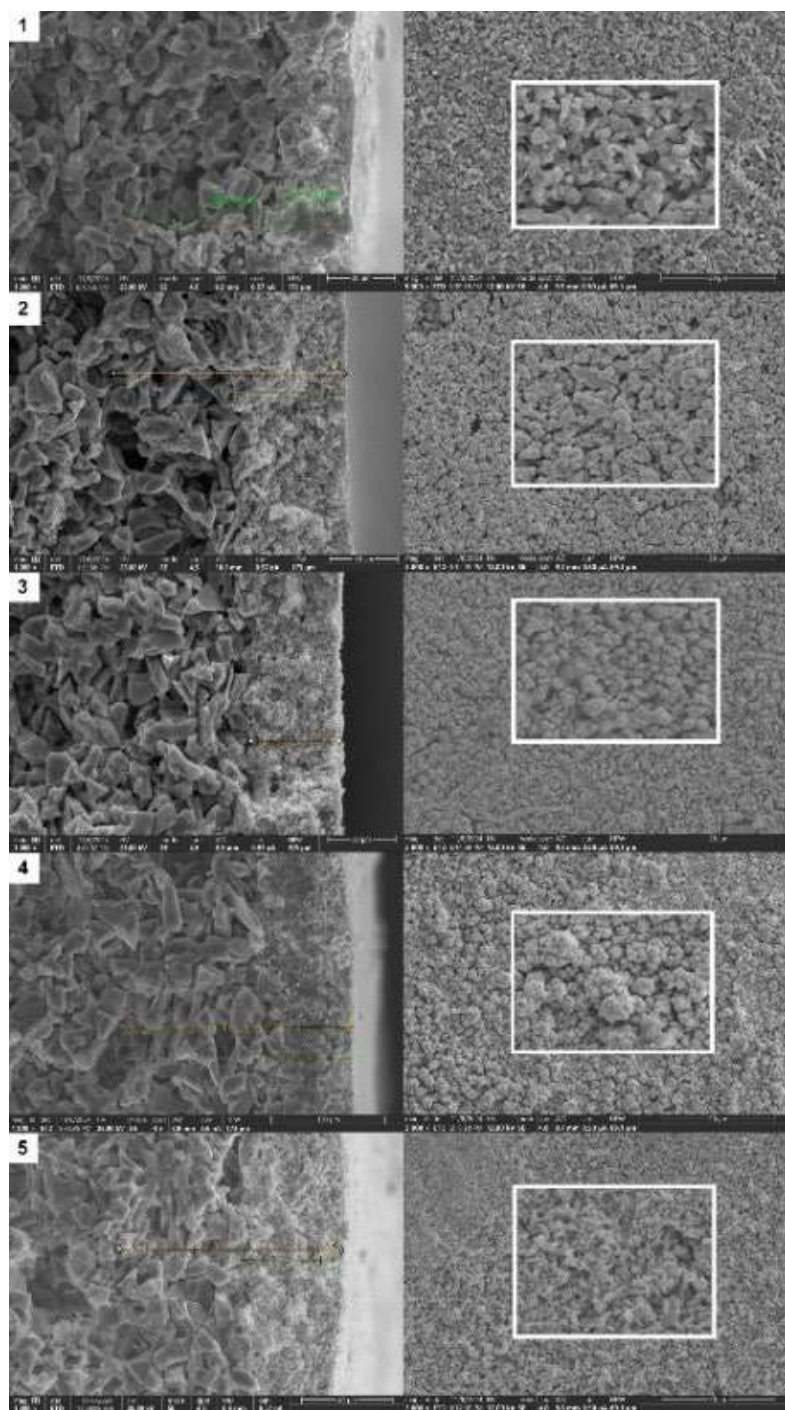


Рисунок 13 – Структура внешней поверхности образцов (слева) и скола (справа) при различных температурах осаждения (1 – 200 °C; 2 – 250 °C; 3 – 300 °C; 4 – 350 °C; 5 – 400 °C)

Температура осаждения также заметно влияет и на морфологию формируемого барьерного слоя, это видно из рисунка 13. При 200 °С (образец 1) на поверхности мембраны, в основном, заметны частицы α - Al_2O_3 , которые по форме оказались схожими с частицами нафилтрованного слоя керамической мембраны на сколе образца. При повышении температуры до 250 °С (образец 2) на поверхности наблюдается разрозненное распределение частиц WO_2 , сохраняются участки открытой поверхности подложки, а на поперечном сечении более выражен приповерхностный слой. Это свидетельствует о начале формирования более сплошного барьерного слоя. При 300 °С и 350 °С (образец 3 и 4) слой становится более равномерным, наблюдается укрупнение частиц. Однако при 350 °С (образец 4) по сравнению с 300 °С (образец 3) слой выглядит менее дисперсным, что может быть связано с увеличением роста и агломерации частиц при повышенной температуре. При 400 °С (образец 5) морфология слоя меняется, поверхность становится более неоднородной, а форма частиц WO_2 более удлиненной, что, вероятно, связано с интенсификацией процесса кристаллизации [93].

С целью определения характера распределения WO_2 в поровой структуре подложки и оценки влияния температуры осаждения на глубину его проникновения в поры подложки был проведен энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ на глубину до 100 мкм (таблица 8).

Таблица 8 – Распределение массовой концентрации вольфрама по глубине подложки

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
250 °C										
<i>l</i> , мкм	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
мас. %	75,9	41,8	14,4	45,1	52,5	98,3	26,5	75,5	8,9	73,8
300 °C										
<i>l</i> , мкм	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
мас. %	77,4	18	12,1	31,8	7,6	4,1	10	2,4	25,5	16
350 °C										
<i>l</i> , мкм	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
мас. %	89,6	31,3	1,5	6,1	5,4	32,3	7,4	28,2	7,3	78,1
400 °C										
<i>l</i> , мкм	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
мас. %	78,6	12,7	1,9	0,3	4,4	5,1	0,1	1,3	2	0,4

Для образца, полученного при 200 °C, не удалось провести этот анализ из-за низкого содержания вольфрама в образце и его недостаточной электропроводности, необходимой для съемки микрофотографий скола мембраны. Для остальных образцов в диапазоне от 250 °C до 400 °C (таблица 8) видно, что распределение вольфрама по глубине подложки является неравномерным и варьируется от температуры осаждения. При 250 °C, несмотря на значительное содержание вольфрама на поверхности (75,9 мас.%), он также распределяется по всей глубине подложки, что указывает на глубокое проникновение прекурсора в поровую структуру при данной температуре. При увеличении температуры до 300 °C его распределение по глубине становится меньше. При 350 °C наблюдается максимальное содержание вольфрама на поверхности (89,6 мас.%), однако на глубине 50-90 мкм его содержание увеличивается, что указывает на

неоднородность поровой структуры подложки. При 400 °С концентрация вольфрама у поверхности цилиндрической подложки составляет 78,6 мас.%, а на глубине от 20 до 90 мкм концентрация падает до 0,1-5 мас.%, что свидетельствует о резком снижении проникновения паров в глубину подложки. Такой неравномерный характер распределения вольфрама по глубине может быть связан с неоднородной поровой структурой и шероховатостью поверхности, что может ослаблять величину отражаемого сигнала от нее.

По данным низкотемпературной адсорбции азота были представлены характеристики поровой структуры образцов (таблица 9) с барьерным слоем из WO₂ и для сопоставления – со слоем из MoO₂ [29].

Таблица 9 – Характеристики поровой структуры образцов с барьерным слоем WO₂ и MoO₂

№	Образец	Температура, °С	$S_{уд}^{обр}$, м ² /г	$V_{уд}^{обр}$, см ³ /г
1	WO ₂ /α-Al ₂ O ₃	250	0,16	0,002
2	WO ₂ /α-Al ₂ O ₃	300	0,21	0,001
3	WO ₂ /α-Al ₂ O ₃	350	0,17	0,002
4	WO ₂ /α-Al ₂ O ₃	400	0,2	0,001
5	MoO ₂ /α-Al ₂ O ₃	350	0,32	0,001

Для образца, полученного при температуре 200 °С, не удалось получить изотерму адсорбции. При увеличении температуры от 250 до 400 °С значения удельной поверхности и удельного объема пор меняются незначительно. При сравнении с образцом на основе барьерного слоя из молибдена, полученного при 350 °С, у которого удельная поверхность достигает 0,32 м²/г, видно, что у барьерный слой из WO₂ удельная поверхность оказалась ниже.

Таким образом на основе результатов, изложенных выше, можно сделать заключение о том, что при температуре осаждения 350 °С достигается максимальная масса осажденного WO₂ (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.

3.2.2 Прокаливание барьерного слоя оксида вольфрама на мембране с WO_2

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. Кристаллизация слоя WO_2 связана с повышением структурной упорядоченности материала [94]. В связи с этим, сформированный барьерный слой из WO_2 прокаливали в инертной атмосфере аргона при 400 °С в течении 1 часа в CVD реакторе. Для сравнения структуры и морфологии использовали барьерные слои после осаждения и после прокаливания.

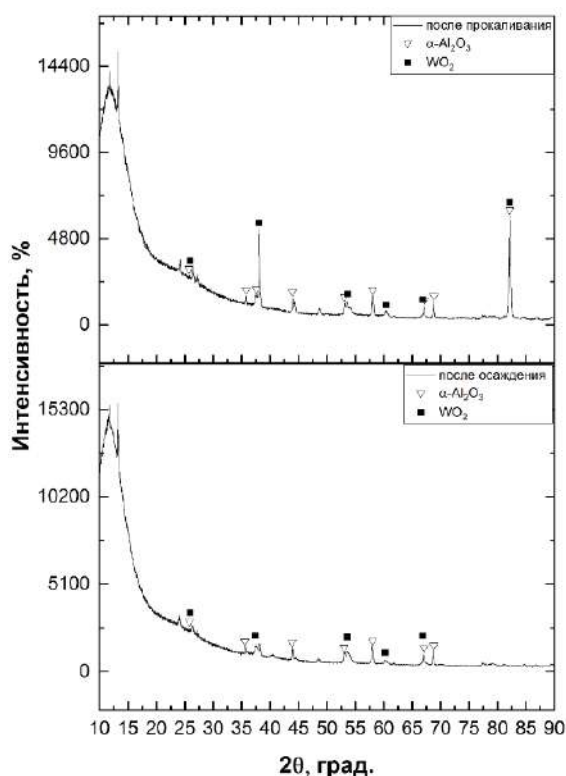


Рисунок 14 – Фазовый состав образцов после осаждения и после прокаливания

При сравнении рентгенограмм (рисунок 14) образцов до и после прокаливания видны пики, характерные $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и WO_2 . После прокаливания, линии, соответствующие WO_2 , становятся более выраженными и их интенсивность возрастает. Это свидетельствует о повышении степени кристаллизации и подтверждает необходимость проведения данного процесса после формирования барьерного слоя для увеличения его плотности без изменения структуры подложки.

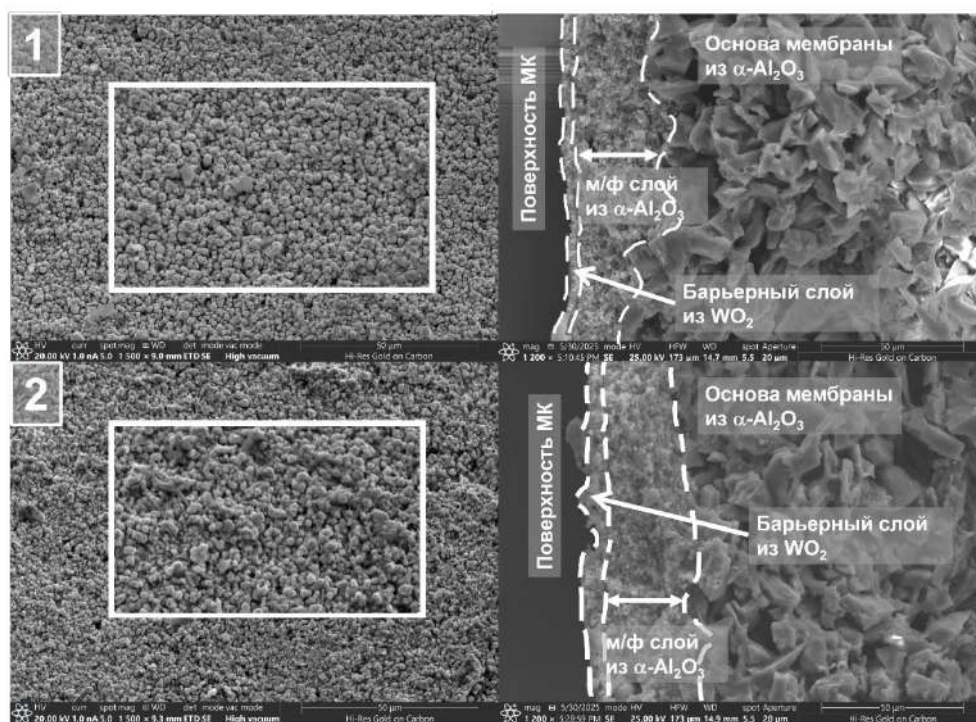


Рисунок 15 – Структура внешней поверхности образцов (слева) и скола (справа) после осаждения (1) и после прокаливания (2)

При анализе микрофотографий поверхности и скола образцов (рисунок 15) после осаждения и после прокаливания видно, что у образца без прокаливания (1) осадок распределен по поверхности достаточно равномерно, однако между частицами остаются не закрытые слоем участки поверхности. На микрофотографии скола видно, что осажденный слой расположен в приповерхностной области мембраны. Граница между покрытием и микрофильтрационным слоем подложки не является резкой, что указывает на частичное проникновение паров карбонила вольфрама в поровую структуру,

однако при этом основная часть осажденного слоя сосредоточена у внешней поверхности. После прокаливания (2) барьерный слой сохраняется на поверхности подложки и его распределение остается достаточно равномерным, размер частиц стал меньше, однако местами наблюдается их объединение в более крупные агломераты. На сколе также остается заметен барьерный слой, свидетельствуя о том, что после прокаливания его распределение по глубине подложки не сильно изменяется, а только уменьшается размер осажденных частиц.

Таким образом, прокаливание барьерного слоя WO_2 при $400\text{ }^{\circ}C$ способствует формированию более плотного и кристаллически сформированного слоя.

3.2.3 Формирование смеси бинарных оксидов молибдена и вольфрама на мембране с барьерным слоем WO_2 , подвергнутых термической обработке

При разложении гексакарбониллов молибдена и вольфрама в процессе химического осаждения из газовой фазы в исследуемом температурном диапазоне термодинамически возможно протекание как основной реакции термического разложения соответствующих карбониллов, так и побочных реакций [91]:

а) для гексакарбонила молибдена ($Mo(CO)_6$):



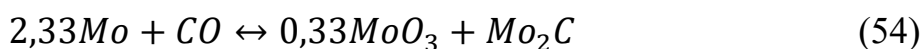
Образующийся монооксид углерода может частично диспропорционировать с выделением свободного углерода (51):



Далее образующийся CO_2 может взаимодействовать с металлическим молибденом с образованием диоксида молибдена и углерода (52):



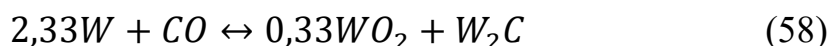
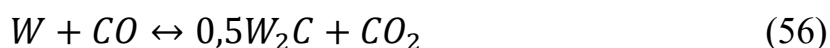
Также возможны побочные реакции взаимодействия образующегося молибдена с CO, приводящие к образованию оксидов и карбидов молибдена:



б) для гексакарбонила вольфрама ($W(CO)_6$):



Аналогично, как для гексакарбонила молибдена, происходит побочная реакция диспропорционирования CO (51). Также возможны побочные реакции взаимодействия вольфрама с CO с образованием оксидов и карбидов вольфрама:



Приведенные реакции (50-58) позволяет более подробно рассмотреть процесс разложения гексакарбониллов молибдена и вольфрама и понять механизм осаждения соответствующих соединений на поверхности подложки в CVD реакторе.

Согласно данным в работе [29] было отмечено, что для мембранных катализаторов на основе карбидов молибдена и вольфрама может наблюдаться синергетический эффект, связанный с образованием твердых растворов между карбидами Mo и W, который проявляется в неаддитивном повышении активности двойных карбидных систем по сравнению с индивидуальными карбидами. Это позволяет рассматривать совместное осаждение соединений Mo и W на поверхности мембраны, как эффективный способ получения активных молибден-вольфрамовых мембранных катализаторов.

Следует также отметить, что применение молибден-вольфрамовых мембранных катализаторов приводит к существенной интенсификации каталитического процесса по сравнению с традиционным слоем катализатора, как за счет образования твердых растворов оксидов этих металлов, так и интенсификации массопереноса реагентов к каталитической поверхности. В

условиях углекислотной конверсии метана наблюдали увеличение удельной константы скорости реакции крекинга метана более чем в 30 раз [87].

В данной работе в качестве мембранных катализаторов использовались трубчатые микрофльтрационные мембраны из α - Al_2O_3 с барьерным слоем из WO_2 , подвергнутые термической обработке при 400 °С, на внешней поверхности которых сформировали бинарный слой каталитически активного компонента с различным соотношением оксидов Мо и W. Были получены образцы: два с большим избытком одного из металлов и один – с примерно равным содержанием обоих металлов. Устойчивый образец в условиях кислородно-углекислотной конверсии метана выбирали по результатам их испытания в одинаковых условиях.

Получение таких мембранных катализаторов осуществляли методом химического осаждения из газовой фазы в CVD реакторе с «холодными» стенками при температуре осаждения 250 °С и температуре сублимации 80 °С.

В таблице 10 приведены массовое содержание каталитического слоя, а также расчетное и действительное соотношения металлов в образцах мембранных катализаторов с прокаленным барьерным слоем WO_2 . Исходный состав смеси карбониллов Мо и W, которую загружали в сублиматор, а также конечный состав оксидов этих металлов, рассчитанных по результатам энергодисперсионного анализа внешней поверхности на полученных образцах МК.

Таблица 10 – Состав исходной смеси карбониллов Мо и W и состав оксидов поверхностного слоя Мо-W с прокаленным барьерным слоем WO₂

Образец	Состав исходной смеси карбониллов Мо/W, мас.%	Массовое соотношение полученных оксидов МоO ₂ -WO ₂ , мас.%	Массовая доля активного компонента, мас.%
ТМ-6	95/5	81,9/18,1	6,01
ТМ-8	50/50	63,4/36,6	6,11
ТМ-10	5/95	5,6/94,4	5,42

Как видно из таблицы 10, массовое соотношение полученных оксидов не во всех случаях совпадает с заданным массовым соотношением Мо(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 из-за различных молекулярных масс Мо(CO)₆ и W(CO)₆.

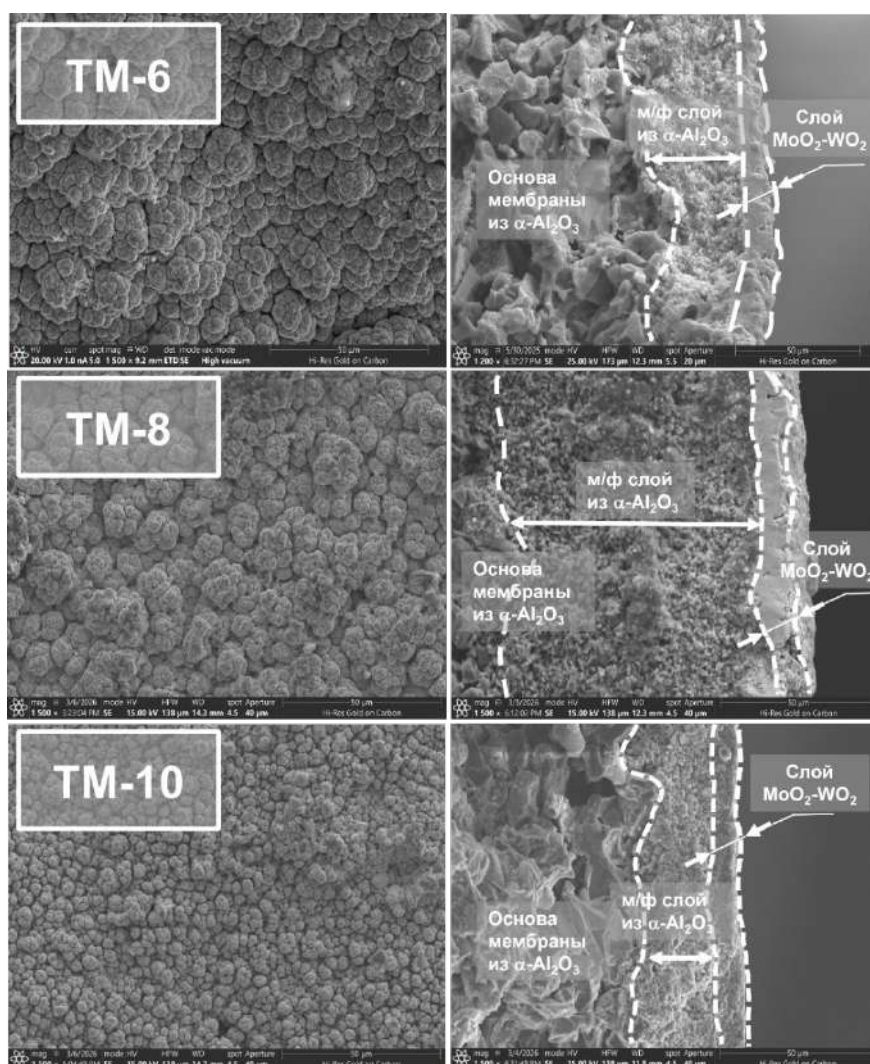


Рисунок 16 – Структура внешней поверхности образцов (слева) и скола (справа) образцов МК с прокаленным барьерным слоем WO_2

На рисунке 16 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. Для образца TM-6 с исходным соотношением $Mo(CO)_6/W(CO)_6 = 95/5$ средний размер таких частиц составляет около 9 мкм, а для образца TM-8 с исходным соотношением $Mo(CO)_6/W(CO)_6 = 50/50$ – 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, поэтому на основе микрофотографий сколов МК рисунка 16 были рассчитаны средние значения толщины каталитического слоя. Для полученных образцов оно составило $12,9 \pm 1$ мкм (таблица 11).

Таблица 11 – Значения средней толщины каталитического слоя образцов с барьерным слоем WO_2

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

Равномерность распределения активного компонента по всей длине внешней поверхности МК (ТМ-6, ТМ-8, ТМ-10) оценивали путем измерения электросопротивления образцов на нескольких участках мембраны длиной 20 см после процесса CVD осаждения (таблица 12).

Таблица 12 – Электросопротивление поверхности образцов ТМ-6, ТМ-8 и ТМ-10

Длина образца, см		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
ТМ-6 Сопротивление, Ом	R ₁	2	1,8	1,7	1,8	1,8	1,4	1,3	1,3	1,4	1,4	1,4	1,5	1,5	1,3	1,5
	R ₂	2,5	2	1,8	1,7	1,5	1,3	1,2	1,1	1,2	1,2	1,3	1,2	1,3	1,4	1,3
	R ₃	2	1,7	2	2,5	2	1,5	1	0,9	1	1	1	1	1,1	1,2	1,5
	R _{ср}	2,2	1,8	1,8	2	1,8	1,4	1,2	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,4
	δ	0,3	0,2	0,2	0,5	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1
ТМ-8 Сопротивление, Ом	R ₁	5	3,7	3,5	3,1	2,9	2,7	2,9	2,9	2,6	2,4	2,5	2,5	2,7	2,5	2,7
	R ₂	3,4	3,2	3,3	3,2	3,1	3	3	3,5	3,5	3	3,1	2,5	3,5	2,7	3,5
	R ₃	3,3	3,1	3	2,7	2,5	2,8	2,6	2,7	2,3	2,5	3	2,7	2,5	2,2	2,2
	R _{ср}	3,9	3,3	3,3	3	2,8	2,8	2,8	3	2,8	2,6	2,9	2,6	2,9	2,5	2,8
	δ	1,1	0,4	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,5	0,7	0,4	0,2	0,1	0,6	0,2	0,7
ТМ-10 Сопротивление, Ом	R ₁	6,8	4,1	4,6	4,2	4,2	4	3,7	4,5	4,5	6,1	5,4	5	4,3	4,2	5,2
	R ₂	5,7	4	4,4	5,5	5,6	5,4	5,4	5,2	6,2	5,8	6,7	5,4	5,5	4,9	6
	R ₃	7,7	8	7	6,5	5,5	5	5,3	4,7	5,4	6	4,7	4,6	5,2	5	8
	R _{ср}	6,7	5,4	5,3	5,4	5,1	4,8	4,8	4,8	5,4	6	5,6	5	5	4,7	6,4
	δ	1	2,6	1,7	1,1	0,5	0,6	0,6	0,4	0,8	0,1	1,1	0,4	0,5	0,3	1,6

R_i – номер образующей; $R_{ср}$ – среднее значение сопротивления (Ом);

δ – стандартное отклонение (Ом)

Из результатов измерения среднее значение электросопротивления по трем произвольным образующим для образца ТМ-6 составляет примерно 1,6 Ом, для ТМ-8 – около 3,2 Ом, для ТМ-10 – 5,7 Ом. С учетом полученных значений и стандартного отклонения у представленных МК, можно считать, что распределение каталитического слоя по длине мембраны является достаточно равномерным. Увеличение содержания вольфрама в составе каталитического слоя приводит к росту электросопротивления. Это указывает

на влияние состава нанесенного каталитического слоя на его электропроводность.

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 смешанный каталитический слой из оксидов молибдена и вольфрама различного состава. Конечный состав слоя определяется не только исходным соотношением паров $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$, но и различием в термической устойчивости, концентрацией паров, диффузией и скоростью разложения карбониллов в CVD процессе. Барьерный слой WO_2 на поверхности подложки ограничивает проникновение паров карбониллов молибдена и вольфрама в поровую структуру и обеспечивает осаждение этих оксидов преимущественно на внешней поверхности мембраны, а последующее прокаливание приводит к его уплотнению.

3.2.4 Сравнительный анализ активности мембранных катализаторов в кислородно-углекислотной конверсии метана

Исследование кислородно-углекислотной конверсии метана в реакторе с пористым мембранным катализатором является продолжением исследования углекислотной конверсии метана. Для процесса УКМ уже были проведены кинетические исследования и предложено математическое описание этой кинетической схемы, учитывающие особенности протекания реакции в мембранном реакторе. Поэтому кислородно-углекислотную конверсию метана 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.

Добавление кислорода к реагентам сухого риформинга может существенно изменять тепловое состояние мембранного реактора, а также

состав реакционной среды за счет взаимодействия углеродных отложений как с реагентами, так и с продуктами сухого риформинга. В результате меняются условия протекания основного процесса, распределение температур в реакторе и соотношение между образовавшимися продуктами.

В данном разделе представлены результаты экспериментов в процессах углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии метана на пористых биметаллических мембранных катализаторах различного состава. В качестве сравниваемых образцов использовали три приготовленных нами Mo-W МК (таблица 10), отличающихся соотношением компонентов активной фазы.

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 в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.4. Одновременно содержание CO_2 в реакционной смеси уменьшали на величину, соответствующую количеству введенного кислорода, что позволяло сохранять постоянным общее элементное содержание кислорода в процессе КУКМ. В установившихся режимах (УКМ и КУКМ) фиксировали концентрации компонентов реакционной смеси на выходе из реактора, конверсии CH_4 , CO_2 и O_2 , 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: ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 38,1:38,1:23,8$ об.%) в режиме УКМ и ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2:\text{N}_2 = 38,1:23,8:14,3:23,8$ об.%) в режиме КУКМ.

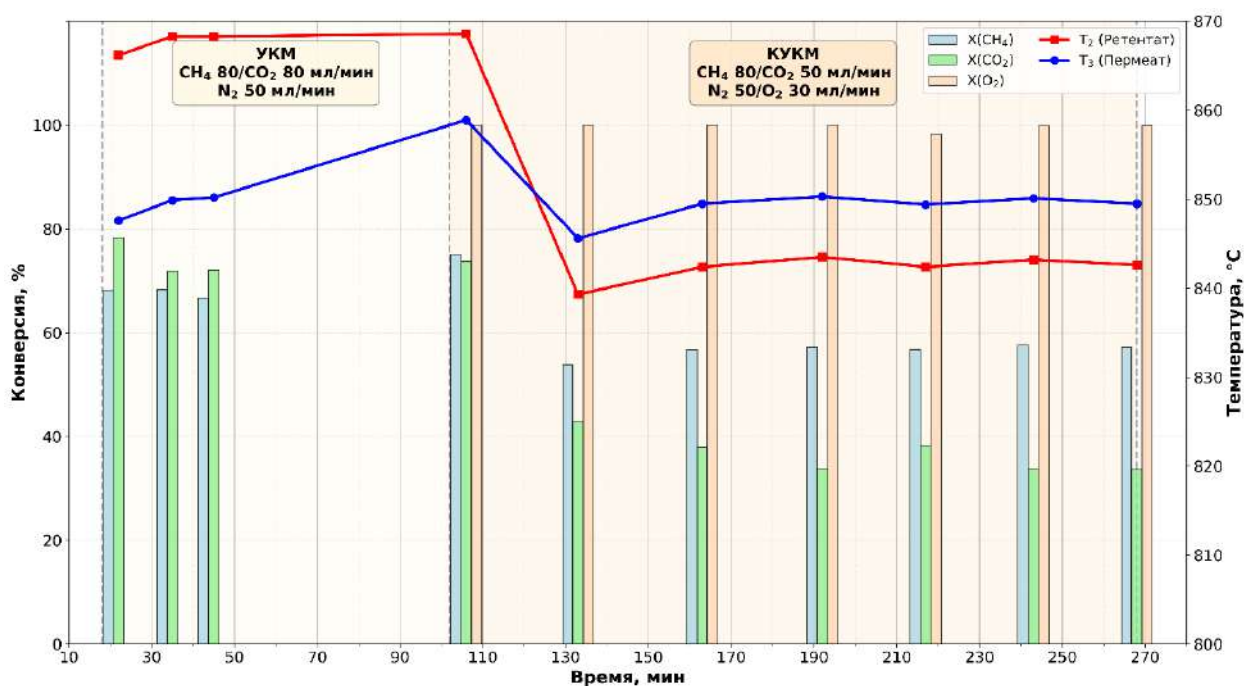


Рисунок 17 – Зависимость конверсии метана, углекислого газа, кислорода в процессах УКМ и КУКМ для катализатора ТМ-6

Для катализатора ТМ-6 (рисунок 17) в отсутствие подачи кислорода в реактор степень превращения метана и диоксида углерода (УКМ) достигала умеренных значений (66-68 % для метана и 72-78 % для диоксида углерода соответственно). В этих условиях температура реакционной смеси в ретентате (870 °C) была примерно на 10-20 °C выше, чем в пермеате (850 °C-860 °C). Эта разница температур является следствием эндотермических реакций, происходящих внутри пор мембранного катализатора. После подачи кислорода (КУКМ) и снижения концентрации диоксида углерода на входе в реактор степень превращения метана снизилась с 75 % до 57 %, а диоксида углерода – с 74 % до 35 % (снизилась практически в 2 раза). Кислород в реакционной смеси на выходе из реактора отсутствовал. Температура в пермеате осталась, примерно, на том же уровне – (850 °C), а в ретентате она снизилась с 870 °C до 843 °C. Таким образом, для катализатора ТМ-6 введение кислорода в реакционную систему не приводит к повышению степени превращения метана. Напротив, при переходе от углекислотной конверсии метана к кислородно-углекислотной конверсии метана наблюдается снижение

конверсии CH_4 , а также уменьшение конверсии CO_2 , что свидетельствует о снижении вклада реакции сухого риформинга по сравнению с режимом углекислотной конверсии метана.

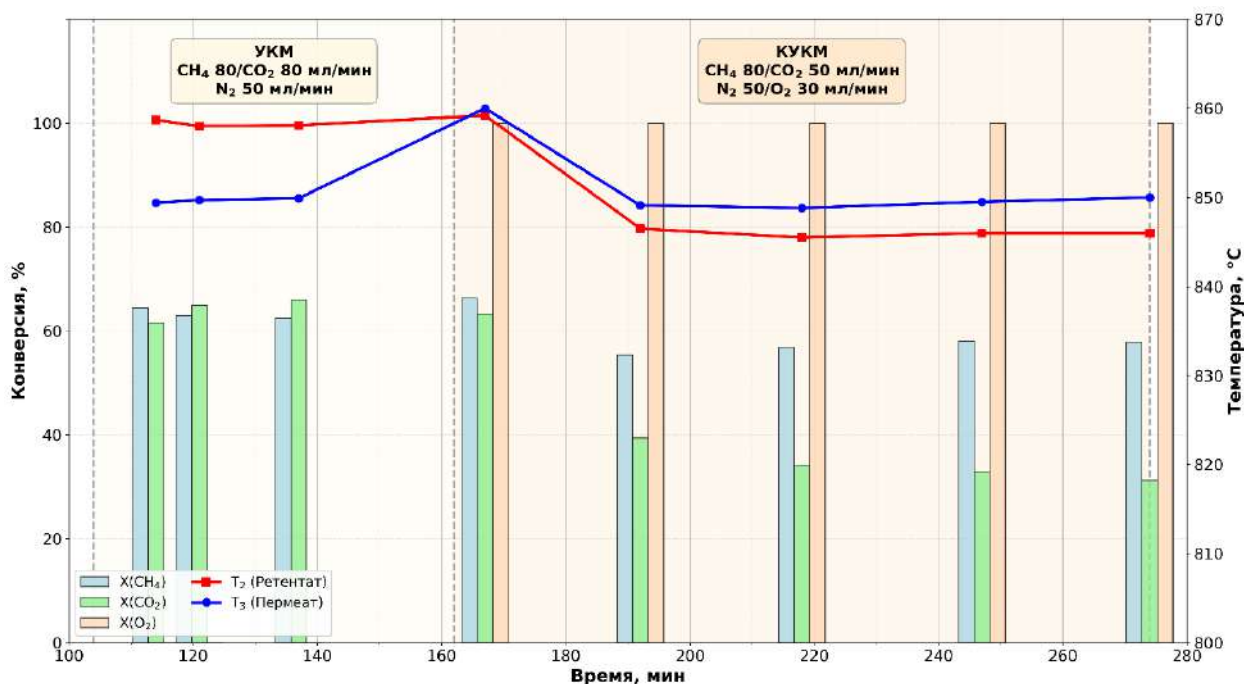


Рисунок 18 – Зависимость конверсии метана, углекислого газа, кислорода в процессах УКМ и КУКМ для катализатора ТМ-8

Для катализатора ТМ-8 (рисунок 18) в отсутствие подачи кислорода в реактор степень превращения метана и диоксида углерода (УКМ) достигала близких значений (примерно 63 % для метана и 64 % для диоксида углерода соответственно). В этих условиях температура реакционной смеси в ретентате (860 °C) была примерно на 9-10 °C выше, чем в пермеате (850 °C). После перехода к КУКМ конверсия кислорода достигала 100 % и сохранялась в течении всего процесса, что указывает на его полное расходование. Степень превращения метана осталась примерно на том же уровне – 58 %, а диоксида углерода снизилась в 2 раза (с 63 % до 31 %). Температура в пермеате при этом осталась на том же уровне – 850 °C, а в ретентате она снизилась с 860 °C до 846 °C. Следовательно, при испытании ТМ-8 переход к кислородно-углекислотной конверсии метана в большей степени влияет на конверсию CO_2 и температуру в ретентата, чем на степень превращения метана.

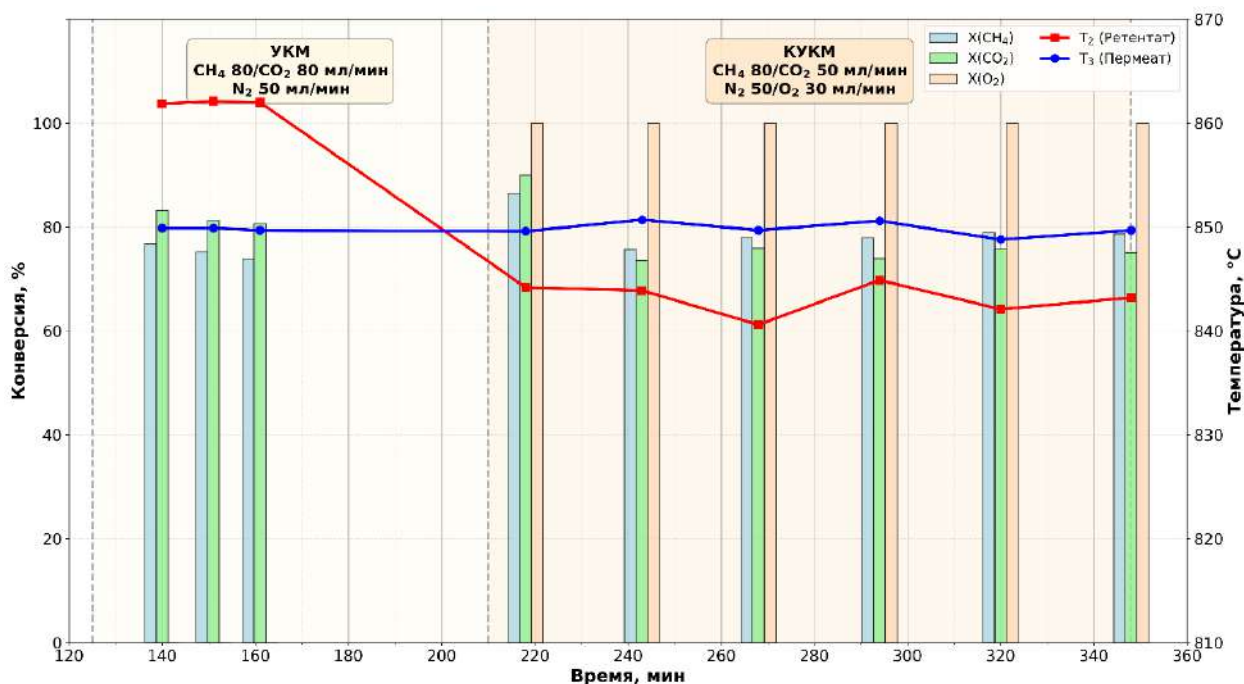


Рисунок 19 – Зависимость конверсии метана, углекислого газа, кислорода в процессах УКМ и КУКМ для катализатора ТМ-10

Наиболее устойчивое поведение демонстрирует ТМ-10 (рисунок 19). Уже в режиме УКМ данный катализатор 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 течении всего эксперимента. При этом конверсия метана после завершения переходного участка возрастает до значений выше 78 %, а конверсия диоксида углерода немного снижается и составляет около 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 способствует сохранению высокой активности катализатора, усиливая превращение метана, при небольшом снижении конверсии CO_2 . Снижение температуры в ретентате свидетельствует о перераспределении тепловых эффектов и формировании более равномерного теплового режима в мембранном реакторе.

Таким образом, сравнительный анализ активности трех полученных мембранных катализаторов в условиях углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии метана показал, что наиболее эффективным является ТМ-10. 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 в кислородно-углекислотной конверсии метана в мембранном реакторе.

3.2.5 Характеристики мембранных катализаторов после испытаний в процессах УКМ и КУКМ

Сравнение мембранных катализаторов проводили на основании результатов экспериментов по определению их каталитической активности. После проведения экспериментов характеристики каждого образца рассматривали с учетом фактического состава каталитического слоя.

В таблице 13 приведены конечные составы каталитических слоев образцов МК после проведения углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии метана, рассчитанные по результатам энергодисперсионного анализа их внешней поверхности.

Таблица 13 – Массовое соотношение металлов в каталитических слоях образцов МК после УКМ и КУКМ

Образец	Массовое соотношение Mo/W после проведения УКМ и КУКМ, мас. %
ТМ-6	45,5/54,5
ТМ-8	1,4/98,6
ТМ-10	10,3/89,7

После проведения конверсий для всех исследованных образцов наблюдалось изменение состава внешней поверхности каталитического слоя. Для ТМ-6 массовое соотношение Mo/W изменилось с 81,9/18,1 до 45,5/54,5. При этом содержание обоих металлов существенно снизилось: содержание Mo уменьшилось с 65,5 до 2,5 мас.%, а W – с 14,5 до 3 мас.%. Следовательно, изменение соотношения Mo/W на ТМ-6 обусловлено не увеличением содержания вольфрама, а более интенсивным снижением содержания молибдена с поверхности каталитического слоя из-за его меньшей устойчивости в высокотемпературных окислительных процессах.

При взаимодействии с кислородом возможно образование MoO_3 , характеризующегося повышенной летучестью при высоких температурах, вследствие чего молибденсодержащие компоненты могут частично испаряться с поверхности каталитического слоя. Вольфрамсодержащие компоненты в рассматриваемых условиях, скорее всего, обладают большей устойчивостью к окислению, из-за чего они в меньшей степени могут испаряться с поверхности каталитического слоя [95].

Наиболее значительное изменение состава наблюдалось у ТМ-8. Массовое соотношение Mo/W изменилось с 63,4/36,6 до 1,4/98,6. Содержание молибдена снизилось с 44,4 до 0,5 мас.%, тогда как содержание вольфрама увеличилось с 25,6 до 34,2 мас.%. Это указывает на практически полное испарение молибдена с поверхности каталитического слоя. Увеличение вольфрама после проведения конверсий может быть связано с перераспределением компонентов каталитического слоя.

Для ТМ-10 массовое соотношение Mo/W изменилось с 5,6/94,4 до 10,3/89,7. Вместе с тем содержание Mo снизилось с 4,3 до 1,7 мас.%, а W – с 73 до 14,8 мас.%. Незначительное увеличение относительной доли молибдена в данном случае может быть связано с большим уменьшением содержания вольфрама, а не накоплением молибдена на поверхности.

Для всех образцов после проведения УКМ и КУКМ наблюдается снижение суммарного содержания активных металлов на внешней поверхности каталитического слоя.

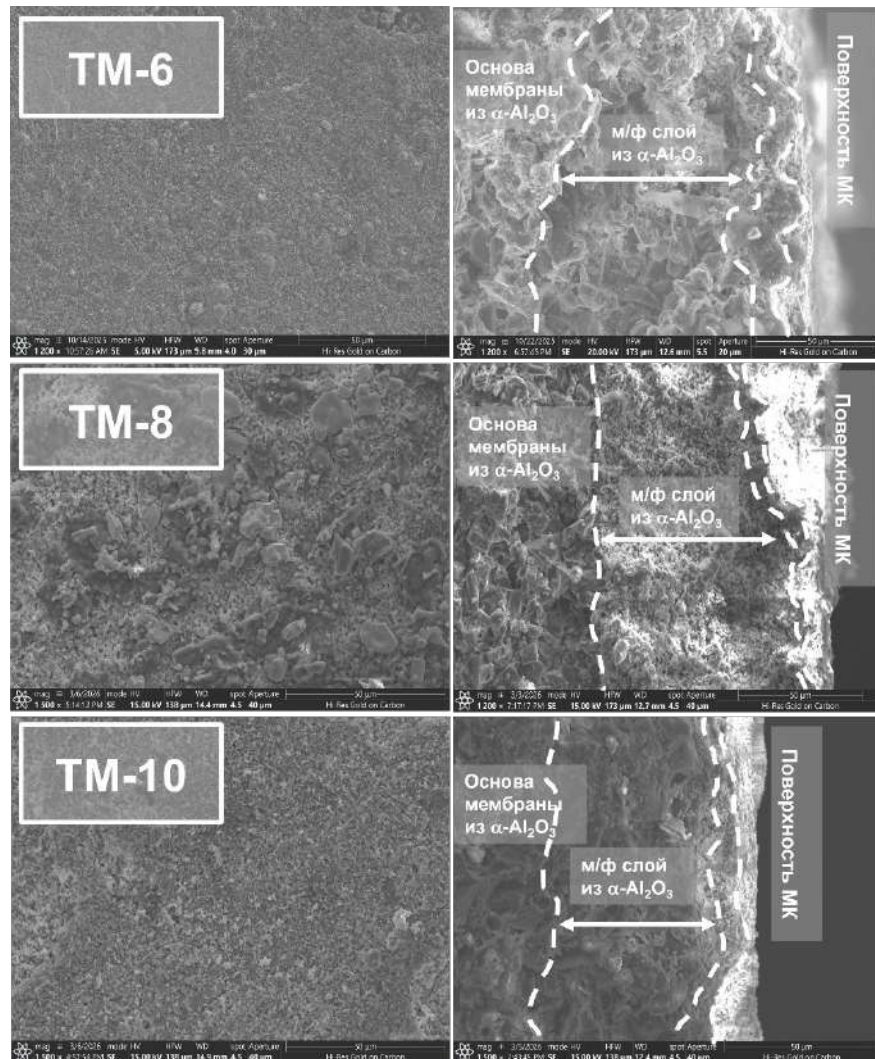


Рисунок 20 – Структура внешней поверхности образцов (слева) и скола (справа) образцов МК после УКМ и КУКМ

После проведения УКМ и КУКМ морфология внешней поверхности всех образцов заметно изменилась, что видно по результатам СЭМ анализа (рисунок 20). Для образца ТМ-6 наблюдается практически полное исчезновение исходных крупных сфероидных частиц, полученных после осаждения (рисунок 16). Поверхность представлена преимущественно мелкодисперсными частицами, образующими плотный и сглаженный слой. На сколе каталитический слой на внешней поверхности МК сохраняется, однако

его толщина и структура становятся более неоднородными, что может быть связано с испарением части молибдена с поверхности в результате окислительных процессов. Для образца ТМ-8 после конверсий наблюдается выраженное изменение морфологии поверхности. Исходная сферическая структура практически исчезла, на поверхности остались неоднородные участки с неоднородно распределенными частицами. На сколе каталитический слой сохраняется, однако его толщина становится меньше, чем была до конверсий.

Для образца ТМ-10 также наблюдаются изменения в морфологии каталитического слоя. Поверхность становится более однородной и мелкозернистой, распределение частиц становится более равномерным. На сколе внешний каталитический слой визуально сохраняется, однако становится немного меньше.

Для оценки изменения каталитического слоя после проведения конверсий была определена его толщина для каждого образца (таблица 14).

Таблица 14 – Значения средней толщины каталитического слоя образцов после УКМ и КУКМ

Образец	ТМ-6	ТМ-8	ТМ-10
Средняя толщина каталитического слоя, мкм	9,1	7,5	11,3

После проведения УКМ и КУКМ толщина каталитических слоев всех образцов уменьшилась, что свидетельствует о частичном испарении компонентов с поверхности. Наибольшую устойчивость в условиях конверсий показал образец ТМ-10, у которого толщина слоя уменьшилась примерно на 12 %. Наибольшее снижение средней толщины каталитического слоя наблюдается у образца ТМ-8 (с 13,5 до 7,5 мкм, то есть примерно на 44,4 %). У ТМ-6 толщина слоя также уменьшилась примерно на 27 %.

Для исследованных образцов методом низкотемпературной адсорбции были определены удельная поверхность, общий объем пор и их средний диаметр (таблица 15).

Таблица 15 – Характеристики поровой структуры образцов мембранных катализаторов после УКМ и КУКМ

Образец	Средний размер пор, нм	$S_{уд.обр.}, м^2/г$	$V_{уд.обр.}, см^3/г$
ТМ-6	35,2	0,43	0,004
ТМ-8	34,8	0,38	0,002
ТМ-10	53,5	0,31	0,003

После конверсий образцы сохраняют мезопористую структуру. У ТМ-10 средний размер пор является наибольшим среди образцов, а и удельная поверхность является минимальной. Наименьший объем пор наблюдается у ТМ-8.

Таким образом, результаты исследования показывают, что после проведения УКМ и КУКМ каталитические слои всех образцов претерпевают изменения состава, морфологии и поровой структуры. Наиболее существенные изменения характерны для ТМ-8, что свидетельствует о его наименьшей устойчивости в условиях конверсий. Образец ТМ-10 в большей степени сохраняет толщину каталитического слоя и в целом характеризуется наиболее высокой структурной устойчивостью среди исследованных образцов.

3.3 Исследование закономерностей влияния введения кислорода на концентрацию компонентов в реакционной смеси и мощность в мембранном реакторе в процессах УКМ и КУКМ

3.3.1 Влияние введения кислорода на концентрацию компонентов в реакционную смесь на различных катализаторах

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 адаптацией 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, постоянным объемном расходе – $210 \text{ см}^3/\text{мин}$ и постоянной температуре 850°C .

Изменение состава продуктов после перехода к КУКМ следует рассматривать, как результат одновременно влияния нескольких факторов. Введение кислорода приводит к появлению дополнительных окислительных стадий, которые могут изменять соотношение между продуктами реакции. Действительно, при этом изменялась селективность образования основных продуктов. Концентрация диоксида углерода и метана в реакционной смеси на выходе из реактора с катализатором ТМ-6 возрастала по сравнению с концентрациями в реакции без кислорода. Концентрации монооксида углерода и водорода снижались, а концентрации водяных паров и азота увеличивались (рисунок 21). Возрастание концентрации азота в кислородно-углекислотной

конверсии указывает на то, что в этом процессе суммарный объем реакционной смеси уменьшался.

Необходимо отметить еще одно изменение в процессе конверсии метана при добавлении в реакционную смесь кислорода. Как видно на рисунке 21, в момент подачи кислорода в реактор происходит изменение температуры в объеме ретентата. Эта температура резко снижается. Ее значение устанавливается ниже температуры в пермеате, в объем которого подается кислород. Режим дистрибьютора сохраняется, так как в этот объем изначально подавали азот еще в процессе УКМ. Следовательно, изменение температуры в ретентате является следствием участия кислорода в процессе окисления.

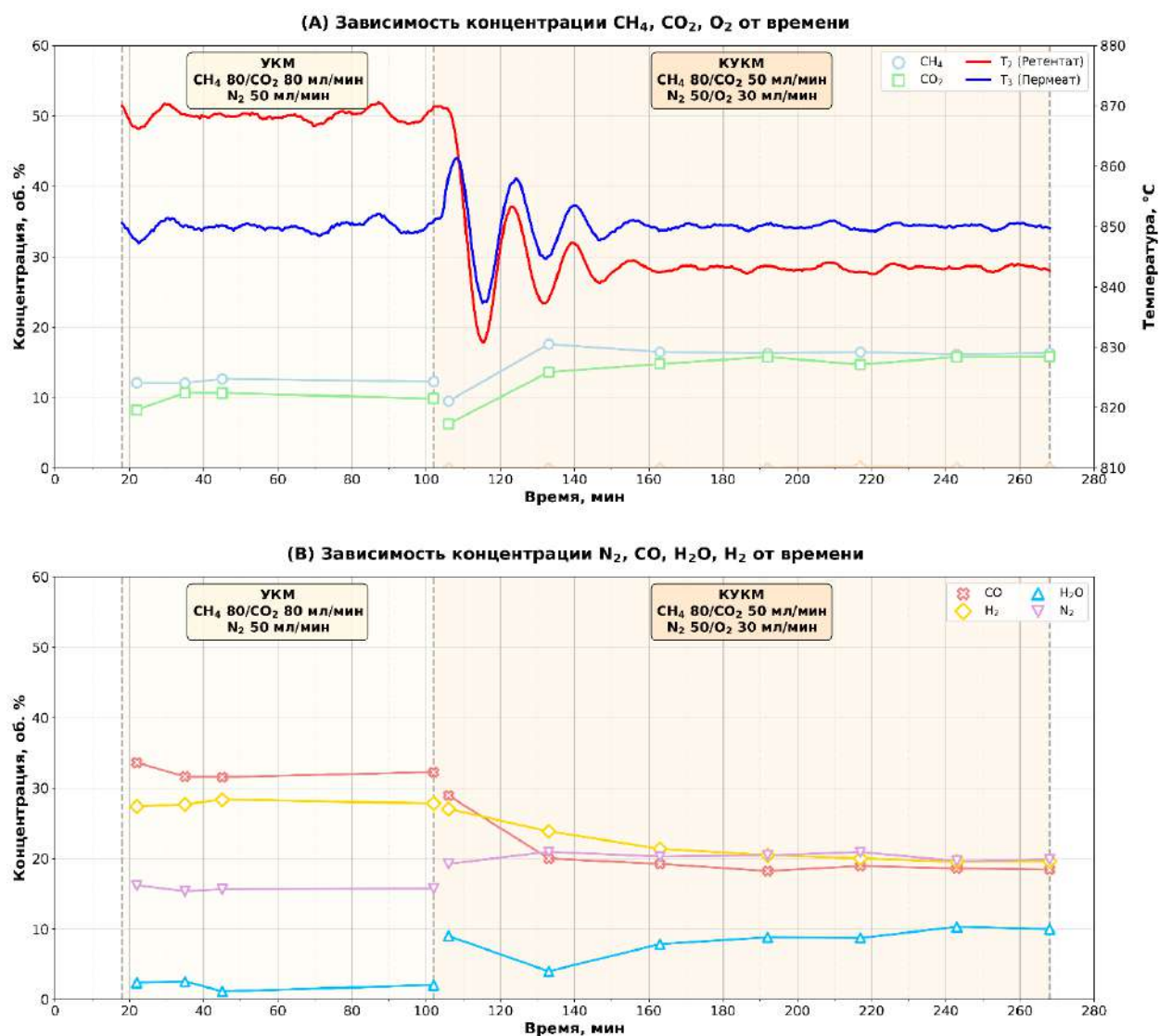


Рисунок 21 – Зависимость концентраций реагентов (А) и продуктов (В) в УКМ и КУКМ от времени для катализатора ТМ-6

В процессе УКМ на катализаторе ТМ-6 концентрации CH_4 и CO_2 на выходе составляли примерно 12 об.% и 10 об.% соответственно. Концентрация целевых продуктов H_2 и CO составляла 27 об.% и 32 об.%. После введения кислорода и перехода к режиму КУКМ концентрации CH_4 и CO_2 на выходе из реактора сначала снижались, а затем стабилизировались на новом уровне – около 16 об.% и 15 об.% соответственно. Содержание основных продуктов реакции оказалось ниже, чем в УКМ. Для H_2 концентрация составила примерно 20 об.%, а для CO примерно 18 об.%. Одновременно расчетная концентрация H_2O резко возросла и стабилизировалась на уровне 10 об.%, что указывает на увеличение вклада реакций с образованием воды в процессе КУКМ, включая окисление водорода, реакцию сдвига водяного газа и окисление метана.

На рисунке 22 представлена зависимость соотношения H_2/CO от времени для катализатора ТМ-6 при переходе от режима УКМ к КУКМ. Данное соотношение характеризует состав образующегося синтез-газа и позволяет оценить, насколько добавление кислорода смещает процесс сухого риформинга к окислительным или водообразующим стадиям.

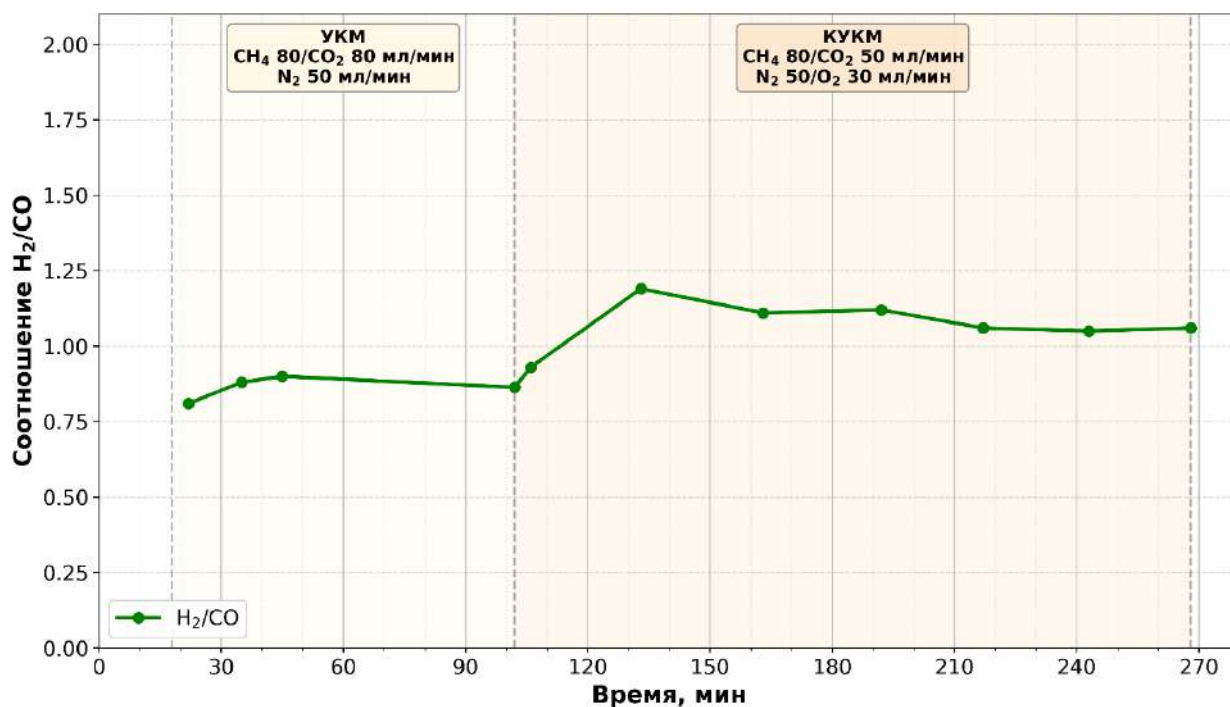


Рисунок 22 – Зависимость соотношения H_2/CO в УКМ и КУКМ от времени для катализатора ТМ-6

Для катализатора ТМ-6 соотношение H_2/CO в режиме УКМ увеличивалось с 0,81 до 0,9. После введения кислорода (КУКМ) данный показатель проходил через максимум (1,19), а затем, по завершении переходного периода, стабилизировался на уровне около 1,06. Такая динамика указывает, что при переходе к КУКМ возрастает вклад процессов, способствующий увеличению доли водорода в синтез-газе или снижению концентрации CO .

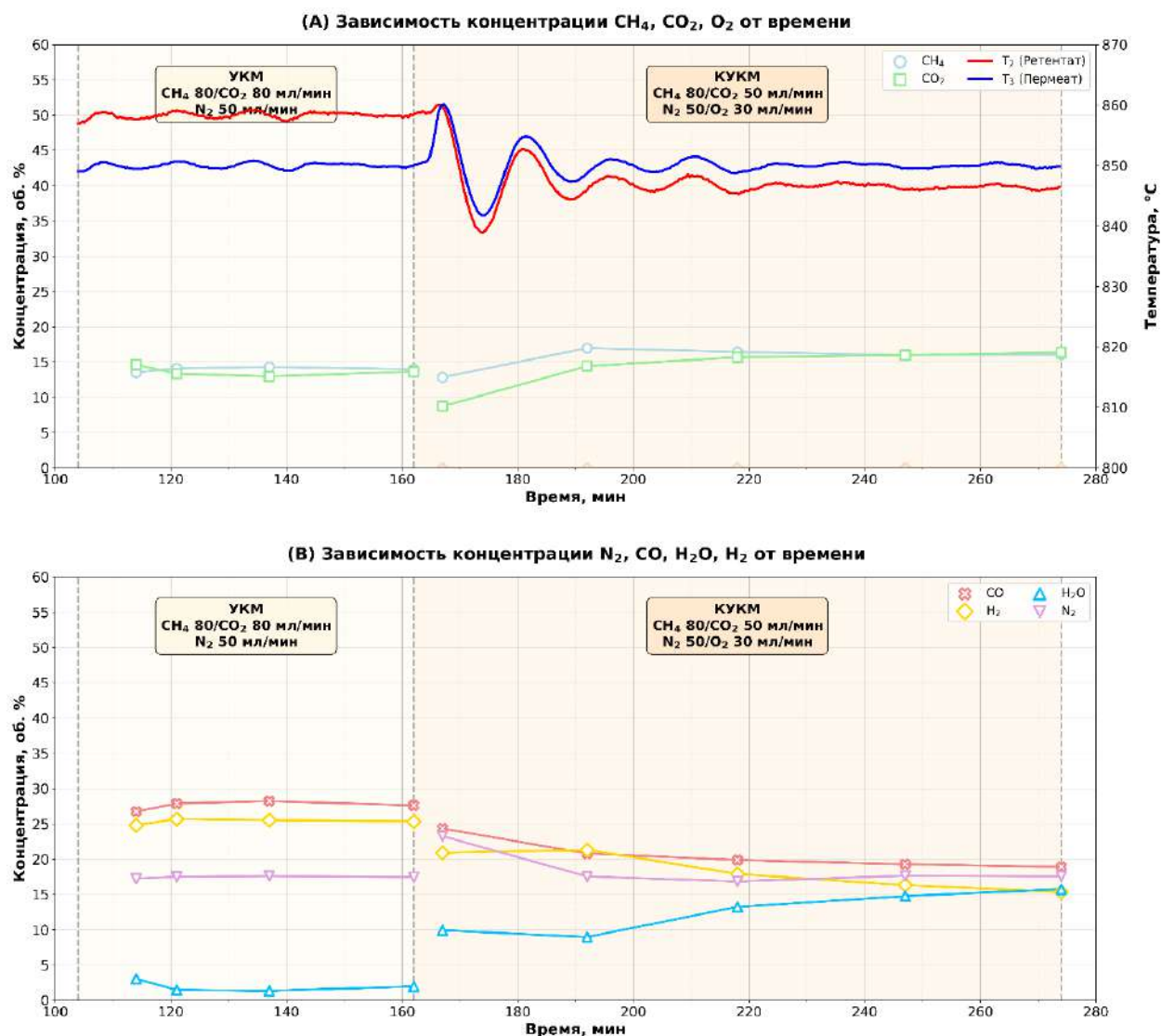


Рисунок 23 – Зависимость концентраций реагентов (А) и продуктов (В) в УКМ и КУКМ от времени для катализатора ТМ-8

Для катализатора ТМ-8 (рисунок 23) в режиме УКМ концентрации CH_4 и CO_2 на выходе составляли примерно 14 об.% и 13 об.% соответственно.

Концентрация целевых продуктов H_2 и CO составляла 25 об.% и 28 об.%. После введения кислорода и перехода к режиму КУКМ концентрации CH_4 и CO_2 на выходе из реактора сначала немного снизились, а затем стабилизировались на новом уровне – около 16 об.% соответственно. Содержание основных продуктов реакции оказалось немного ниже, чем в УКМ. Для H_2 концентрация составила примерно 16 об.%, а для CO примерно 19 об.%. Одновременно расчетная концентрация H_2O резко возросла и стабилизировалась на уровне 15 об.%. Концентрация азота в процессе КУКМ в стационарных условиях осталась, примерно, на том же уровне, как и в процессе УКМ. Можно предположить, что объем реакционной смеси при переходе от УКМ к КУКМ на катализаторе ТМ-8 не изменился.

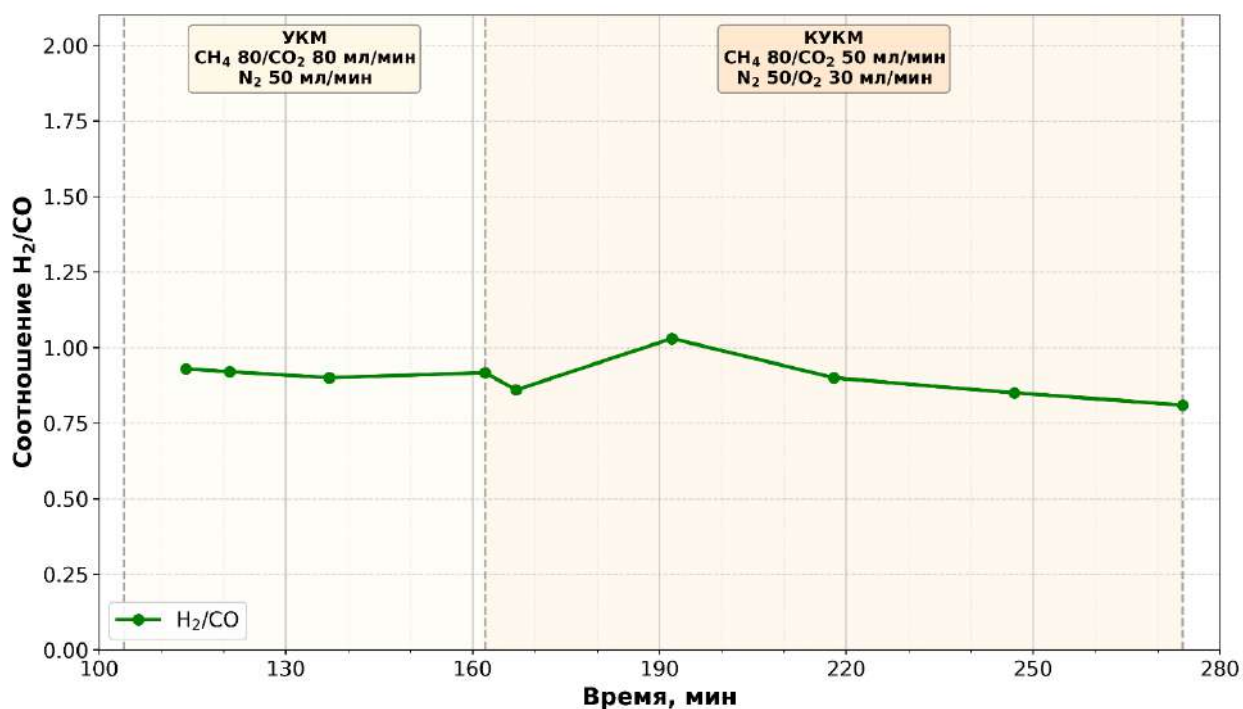


Рисунок 24 – Зависимость соотношения H_2/CO в УКМ и КУКМ от времени для катализатора ТМ-8

Для катализатора ТМ-8 соотношение H_2/CO (рисунок 24) в режиме УКМ находилось на уровне 0,9. После введения кислорода (КУКМ) данный показатель приблизился к значению 1,03, а затем, по завершению переходного периода, равномерно уменьшался до 0,81. Это может быть связано с расходом водорода в реакциях окисления с образованием воды, а также

сохранением вклада стадий, приводящих к образованию СО. Отсюда следует, что для ТМ-8 такое соотношение реагентов не приводит к образованию синтез-газа в соотношении 1, а смещается в сторону относительного увеличения СО.

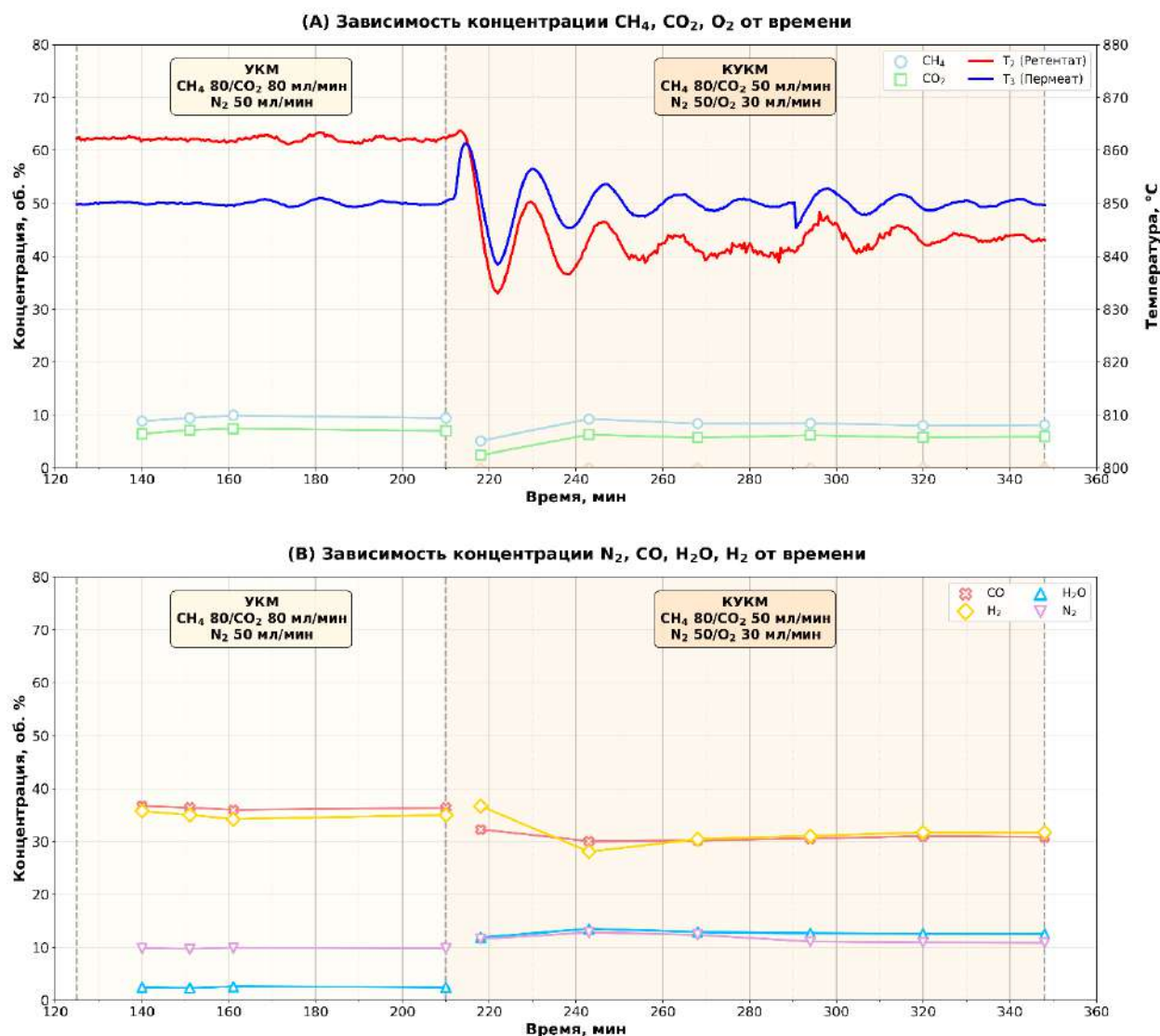


Рисунок 25 – Зависимость концентраций реагентов (А) и продуктов (В) в УКМ и КУКМ от времени для катализатора ТМ-10

Более благоприятное поведение наблюдается на катализаторе ТМ-10 (рисунок 25). В режиме УКМ 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 ниже, чем в УКМ, но выше, чем у других катализаторов (ТМ-6 и ТМ-10). Для H_2 концентрация составила 31 об.%, а для CO примерно 30 об.%. Расчетная концентрация H_2O возросла и стабилизировалась на уровне 13 об.%. Концентрация азота практически не изменилась, следовательно, объем реакционной смеси не изменился.

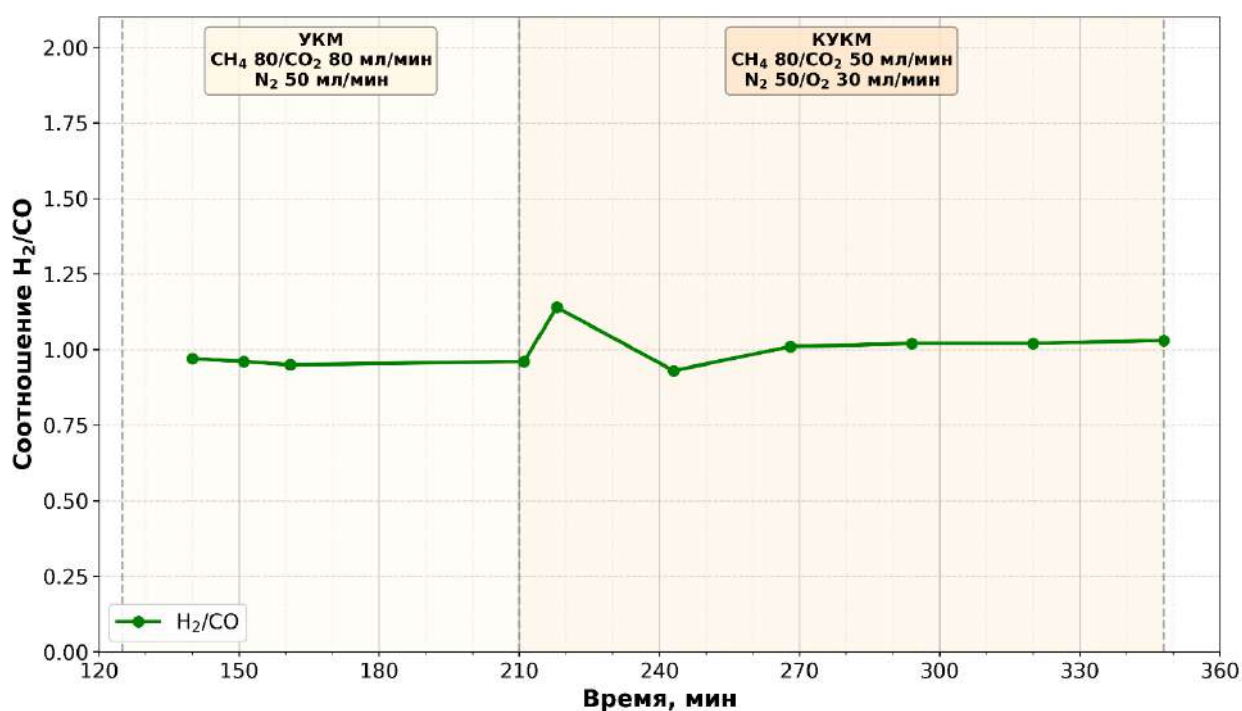


Рисунок 26 – Зависимость соотношения H_2/CO в УКМ и КУКМ от времени для катализатора ТМ-10

Наиболее устойчивое поведение наблюдается на катализаторе ТМ-10 (рисунок 26). В режиме УКМ 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, что является благоприятным признаком в получении целевого продукта.

Сравнение трех катализаторов показывает, что даже при одинаковом содержании кислорода в исходной смеси, равном 14,3 об.% их поведение

заметно отличается. Для ТМ-6 в стационарных условиях КУКМ наблюдается заметное снижение концентраций целевых компонентов. Однако их соотношение становится больше 1, что указывает на изменение состава синтез-газа в сторону относительного образования водорода. Для ТМ-8 переход к стационарному режиму КУКМ также сопровождается снижением концентраций H_2 и CO . Однако в отличие от ТМ-6 соотношение H_2/CO уменьшается по сравнению с УКМ, что свидетельствует о смещении состава синтез-газа в сторону относительного избытка CO и заметному образованию воды. Для ТМ-10 переход к стационарному режиму КУКМ сопровождался лишь незначительным изменением концентраций целевых компонентов по сравнению с режимом УКМ. При этом содержание CO и H_2 оставалось существенно выше, чем для ТМ-6 и ТМ-8. Соотношение H_2/CO практически не изменилось, что указывает на стабильное формирование синтез-газа в условиях КУКМ на катализаторе ТМ-10, состав которого отличался большим избытком вольфрама по отношению к молибдену.

3.3.2 Влияние состава катализаторов на процесс в УКМ и КУКМ

Расход газов, температурный режим и параметры работы реактора задавали с помощью программы MasterSCADA v.3.7 (ООО «ИЭК ДИДЖИТАЛ», Россия) и регулятора ТЕРМОДАТ-17Е5. Нагрев проводили по методике, описанной в разделе 2.4, с конечной температурой выдержки 850 °С. Управляющей являлась термопара, расположенная во внутреннем объеме мембраны (рисунок 8). Ее показания сравнивались с заданной установкой, после чего регулятор рассчитывал необходимую мощность по ПИД-закону с использованием режима РСР. Изменения параметров фиксировались в программе MasterSCADA через интерфейс RS-485 по протоколу Modbus.

По предварительной оценке тепловой нагрузки на резисторную печь использовали относительное значение энергопотребления (в процентах от максимальной мощности): 0 % – соответствовало отсутствию нагрева, а

100 % – максимально возможной мощности нагрева. Промежуточные значения давали конкретное представление в данный момент времени.

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. В этом режиме мощность печи расходуется преимущественно на поддержание заданной температуры и компенсацию теплопотерь в окружающую среду. При переходе к УКМ наблюдаемое увеличение энергопотребления относительно режима с азотом связано с дополнительными затратами тепла на протекание эндотермических реакций. В режиме КУКМ тепловая нагрузка определяется уже сочетанием эндотермических и экзотермических процессов. Потребляемая энергия в этом процессе снижается до значения, которое позволяет сделать заключение о том, что выделяемое в конверсии тепло с участием кислорода компенсирует затраты на реакцию и частично потери в окружающую среду.

Сначала в инертной среде азота, затем в режиме УКМ при различных объемных расходах смеси реагентов наблюдали увеличение потребления энергозатрат в резисторной печи, а потом – в режиме КУКМ их снижение. Введение кислорода сопровождалось повышением температуры в пермеате и увеличением амплитуды колебаний температуры и снижением энергопотребления. На каждом участке графиков горизонтальной пунктирной линией показано среднее значение энергопотребления, выраженное в процентах от максимальной мощности резисторной печи.

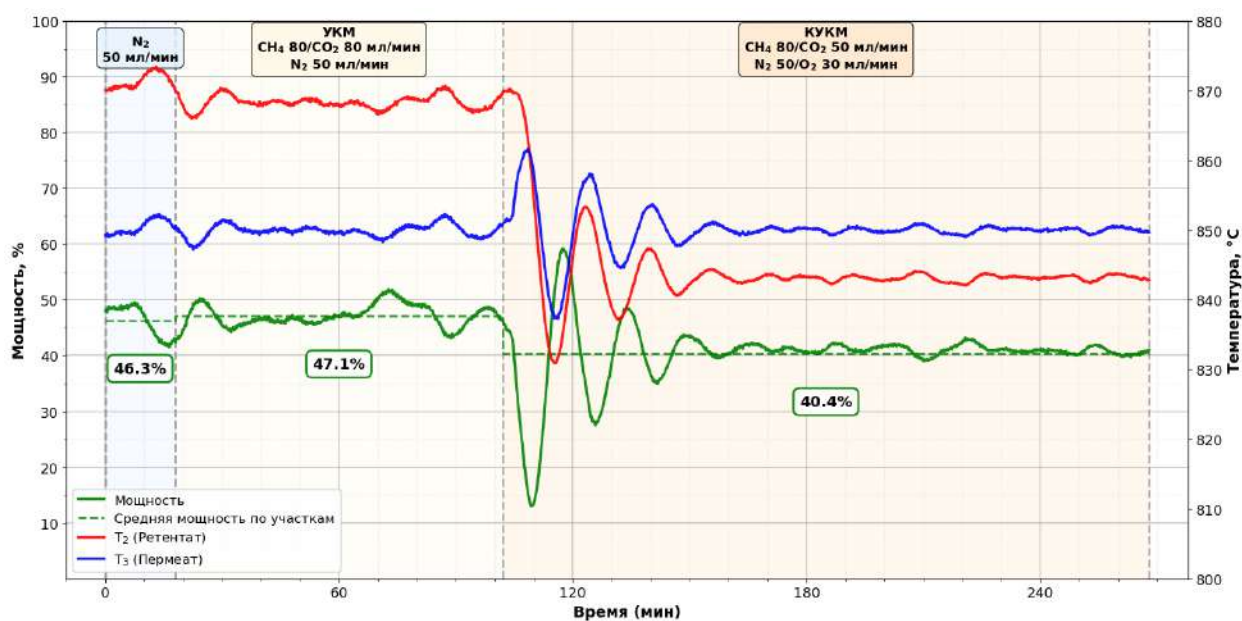


Рисунок 27 – Зависимость относительной мощности установки и температур в смежных объемах мембранного реактора от времени для катализатора ТМ-6

Для катализатора ТМ-6, содержащего наибольшую долю молибдена в активной фазе, средняя расчетная мощность ПИД-регулятора в токе азота составила 46,3 % от максимальной мощности печи (рисунок 27). Это значение можно принять за уровень энергозатрат, необходимых для компенсации теплотерь в окружающую среду и за нулевой уровень при определении вклада в тепловой баланс экзо- и эндотермического эффекта в процессах УКМ и КУКМ на разных мембранных катализаторах.

В режиме УКМ при подаче 80 мл/мин CH_4 и 80 мл/мин CO_2 с совместной подачей N_2 энергопотребление увеличилось до 47,1 %. Незначительный рост мощности относительно режима, в котором подавался только азот, связан с эндотермическим характером реакции УКМ. Его вклад оказался мал по сравнению с общими теплотериями реактора. Это обусловлено небольшими размерами МК (около 3 см), низким суммарным расходом газовой смеси, значительными потерями тепла из-за высокой температуры процесса и массивности металлического реактора.

Переход к КУКМ сопровождался снижением энергопотребления до 40,4 %. Это указывает на то, что количество теплоты, выделяющейся при

участии кислорода в окислительных процесса, достаточно не только для полной компенсации эндотермического эффекта УКМ, но и для частичной компенсации потерь в окружающую среду относительно режима, в котором подавался только азот, на 5,9 %. Значительные колебания мощности и температуры в начальный период КУКМ могут быть связаны с тепловыми эффектами обоих процессов конверсии метана и мощностью нагревателя резисторной печи с участием молекулярного кислорода в окислительных процессах.

При подаче кислорода в пермеат наблюдалось изменение температуры в объемах реактора. Температура ретентата снижалась более чем на 20 °С и становилась примерно на 10 °С ниже температуры пермеата (рисунок 27). При этом температура во внутреннем объеме мембраны оставалась практически постоянной, поскольку именно по показаниям этой термопаре осуществлялось регулирование мощности печи.

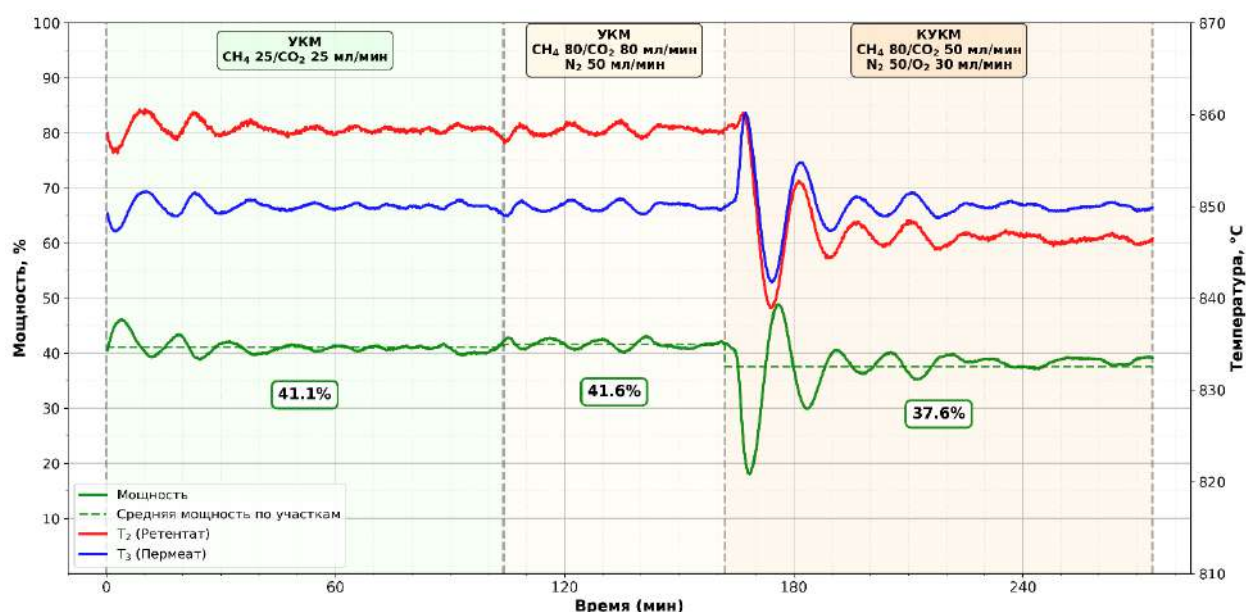


Рисунок 28 — Зависимость относительной мощности установки и температур в смежных объемах мембранного реактора от времени для катализатора ТМ-8

Для катализаторов ТМ-8 и ТМ-10 наблюдался схожий характер изменения температурного режима и энергопотребления при переходе от УКМ и КУКМ. Введение кислорода также приводило к снижению тепловой

нагрузки на печь, на компенсацию эндотермического эффекта УКМ и потерь в окружающую среду за счет экзотермических окислительных процессов.

Для ТМ-8 (рисунок 28) при переходе от УКМ к КУКМ среднее энергопотребление снизилось до 37,6 %, что на 3,5 % ниже, чем в режиме УКМ при суммарном расходе смеси 50 мл/мин (25 мл/мин CH_4 и 25 мл/мин CO_2). Для ТМ-10 (рисунок 29) снижение тепловой нагрузки относительно режима, в котором подавался только азот, составило 2,8 %.

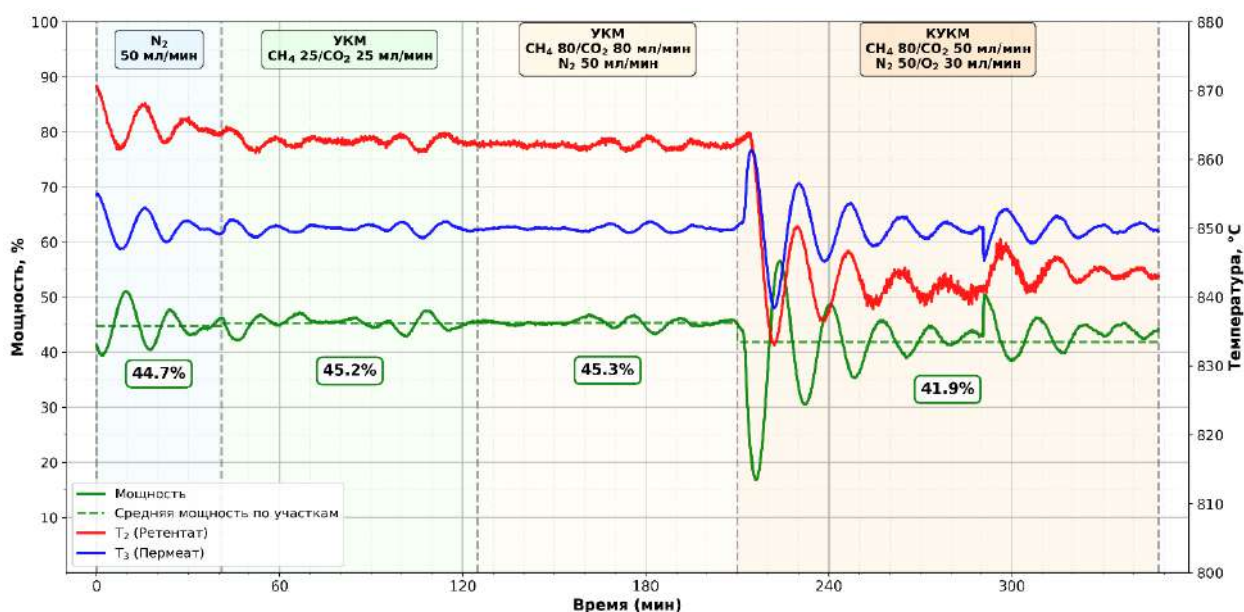


Рисунок 29 – Зависимость относительной мощности установки и температур в смежных объемах мембранного реактора от времени для катализатора ТМ-10

Аналогичный характер изменения температуры наблюдался на катализаторе ТМ-10 при использовании в качестве управляющей термопары в объеме ретентата (рисунок 30). Для катализатора ТМ-10 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 суммарном расходе смеси 210 мл/мин (80 мл/мин CH_4 , 80 мл/мин CO_2 и 50 мл/мин N_2) и 42,9 % в режиме КУКМ (80 мл/мин CH_4 , 40 мл/мин CO_2 , 50 мл/мин N_2 и 40 мл/мин O_2).

В этом случае при подаче кислорода колебания мощности были меньше, чем в случаях, где управляющая термопара была в области пермеата, однако в данном случае температура в пермеате резко возросла и стала почти на 30 °С выше температуры в ретентате. При этом экзотермический вклад также снижал тепловую нагрузку на печь относительно режима, в котором подавался только азот, но в меньшей степени – на 2,1 %.

Таким образом, для всех исследованных катализаторов подача кислорода уменьшала потребляемую печью мощность, однако величина этого эффекта зависела от состава их активной фазы катализатора и условий протекания процесса.

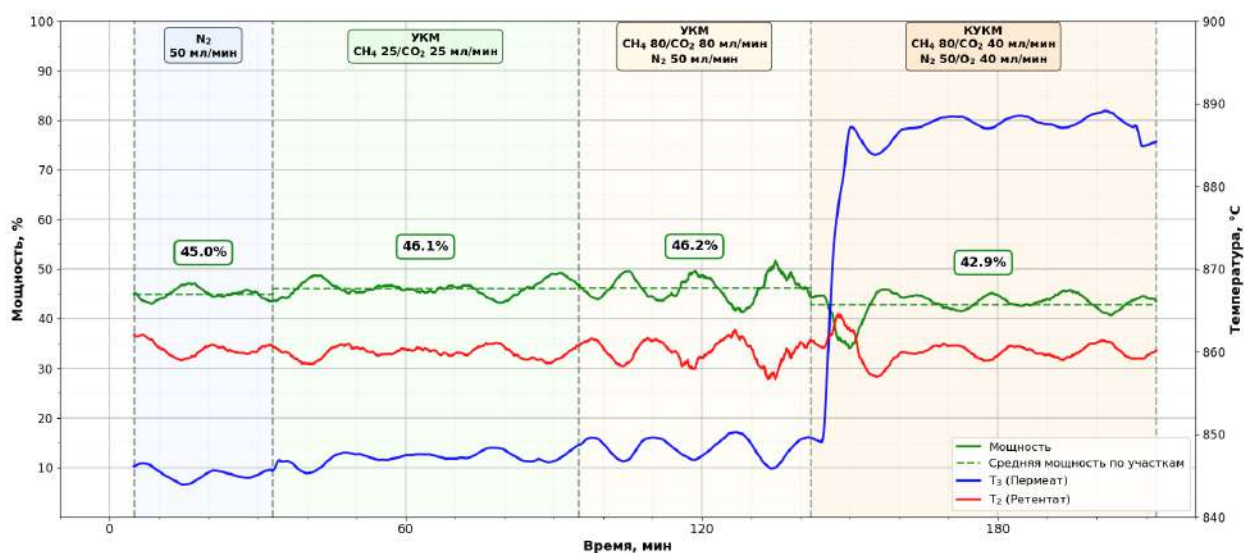


Рисунок 30 – Зависимость относительной мощности установки и температур в смежных объемах мембранного реактора от времени для катализатора ТМ-10

Как и в предыдущих опытах (рисунок 27-29) температура в объеме ретентата в отсутствии кислорода устанавливается выше, чем в пермеате (рисунок 30). Однако при подаче в реактор кислорода температура в пермеате возрастает до 890 °С и превосходит температуру в ретентате почти на 30 °. Это изменение сопровождается снижением потребляемой энергии резисторной печью. Инверсию температуры наблюдали на всех исследованных катализаторах не зависимо от их состава. То есть, положение термопары в

мембранном реакторе не является причиной наблюдаемой температурной инверсии в кислородно-углекислотной конверсии метана. Очевидно, причину этого явления следует искать в особенностях каталитических процессов на пористых мембранных катализаторах. Такие особенности обнаруживались при сравнении традиционных и мембранных катализаторов, а также различных режимов мембранного реактора в условиях углекислотной конверсии метана. В гипотезе, объясняющей наблюдаемые различия в этих экспериментах, отмечалось влияние пористых мембранных катализаторов на явления массопереноса на мембранных катализаторах.

3.3.3 Изменение концентраций в процессах углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии метана

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 являлся катализатор ТМ-10 с наибольшим содержанием вольфрама. В связи с этим дальнейшие эксперименты, согласно методике 2.4, проводили с использованием данного катализатора при различных концентрациях кислорода в реакционной смеси в кислородно-углекислотной конверсии метана. Состав реакционной смеси для каждого эксперимента представлен в таблице 16.

Эти исследования позволили установить новые для мембранного катализа явления, которые определяют основные преимущества этого процесса и условия их достижения.

Таблица 16 – Состав реакционной смеси с различной концентрацией кислорода в процессе кислородно-углекислотной конверсии метана на катализаторе ТМ-10

№ эксперимента	Начальные концентрации компонентов, об. %	Суммарный расход, мл/мин
1	CH ₄ – 33,3; CO ₂ – 33,3; O ₂ – 12,5; N ₂ – 20,8	240
2	CH ₄ – 38,1; CO ₂ – 19,0; O ₂ – 19,0; N ₂ – 23,8	210
3	CH ₄ – 38,1; CO ₂ – 18,1; O ₂ – 20,0; N ₂ – 23,8	210

В первом эксперименте при переходе от углекислотной к кислородно-углекислотной конверсии метана сохраняли эквимольное соотношение CH₄ и CO₂, а кислород подавали в реактор через объем пермеата, что приводило к увеличению суммарного расхода реагентов. В следующих экспериментах общий расход реакционной смеси поддерживали постоянным, но изменяли соотношение окислителей CO₂ и O₂ таким образом, что при увеличении содержания O₂ сопровождалось соответствующее уменьшение содержания CO₂, т.е. часть диоксида углерода замещали эквивалентным объемом кислорода. Таким образом, суммарное содержание кислорода в составе O₂ и CO₂ оставалось постоянным, что позволяло сопоставить влияние этих окислителей на протекание КУКМ.

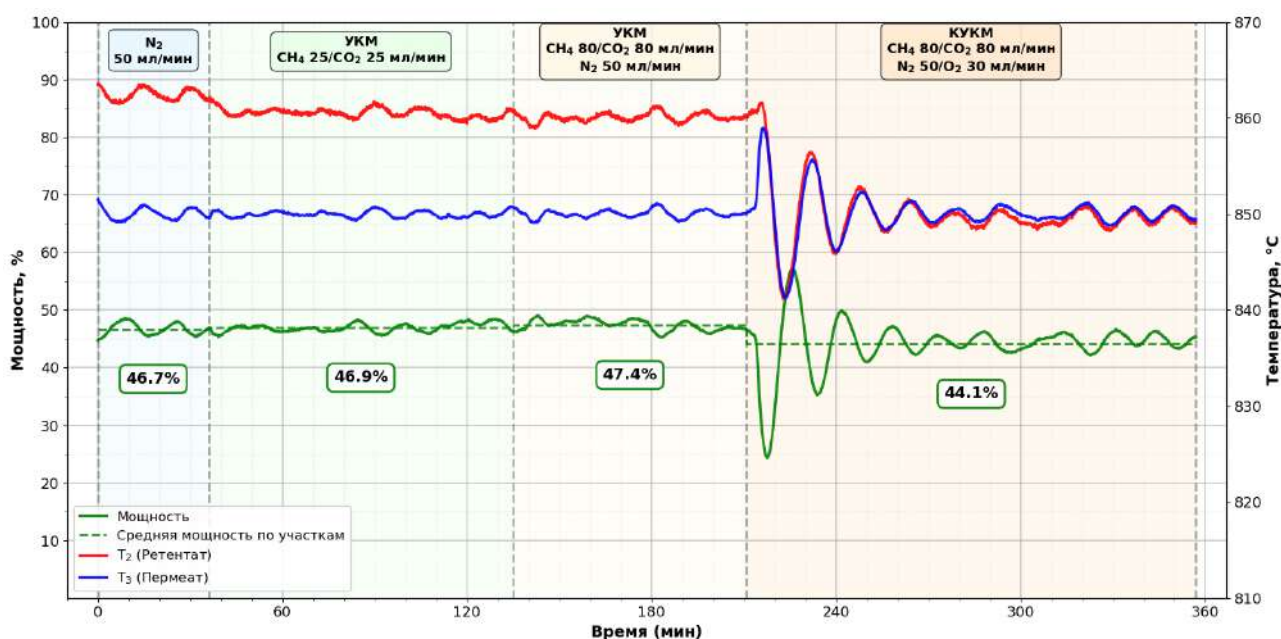


Рисунок 31 – Зависимость относительной мощности установки и температур в смежных объемах мембранного реактора от времени в эксперименте 1

После подачи кислорода (рисунок 31) в смесь продуктов углекислотной конверсии метана в объеме пермеата наблюдалось увеличение температуры в пермеате и незначительное снижение температуры в ретентате. После того как эти температуры в обоих объемах мембранного реактора сблизились, температура в пермеате незначительно (в пределах одного градуса) начала превосходить температуру в ретентате. Таким образом, произошла своеобразная инверсия температуры. Далее температуры в обоих объемах реактора симбатно изменялись, постепенно приближаясь к исходно заданному значению уставки. Инверсия температур – это явление, которое ранее в литературе не отмечалось, поскольку обычно авторы большинства исследований контролировали процессы в мембранных реакторах посредством одной термопары. С другой стороны, можно предположить, что кислород участвовал в экзотермической реакции, и наблюдаемая инверсия является следствием участия молекулярного кислорода в процессе конверсии метана. Выделяемое в ней тепло затрачивалось на компенсацию тепла эндотермических стадий углекислотной конверсии метана. Необычным в этом эксперименте представляется значение температуры в объеме ретентата,

которое оказывается ниже температуры в пермеате, хотя печь сопротивления продолжает компенсировать потери в окружающую среду, но на более низком уровне. То есть, тепло, генерируемое печью, продолжает поступать в реактор, о чем свидетельствуют результаты на рисунке 31, фиксирующие потребление электроэнергии печью.

При этом подача кислорода сопровождается снижением энергопотребления и перераспределением тепла между смежными объемами реакционной зоны. Это свидетельствует об участии кислорода в реакции при его подаче в объем пермеата, однако выделяемого при этом тепла совместно с теплом, подводимым резисторной печью, оказывается недостаточно для поддержания температуры в объеме ретентата на уровне, наблюдаемом в процессе УКМ.

Потребление электроэнергии сопровождалось колебаниями, которые представлены средними величинами для каждого участка. Можно отметить, что колебания температуры газовой среды происходили антибатно колебаниям потребляемой электроэнергии резисторной печью. При превышении температурной уставки ($850\text{ }^{\circ}\text{C}$) мощность нагревателя снижалась, а при снижении температуры ниже заданного значения – возрастала. Максимальное энергопотребление (47,4 % от максимальной мощности нагревателя) наблюдалось в углекислотной конверсии метана при максимальных расходах реагентов. При подаче кислорода потребляемая мощность снижалась до 44,1 %, что не только компенсировал энергетические затраты на протекание углекислотной конверсии метана, но и частично – тепловые потери в окружающую среду.

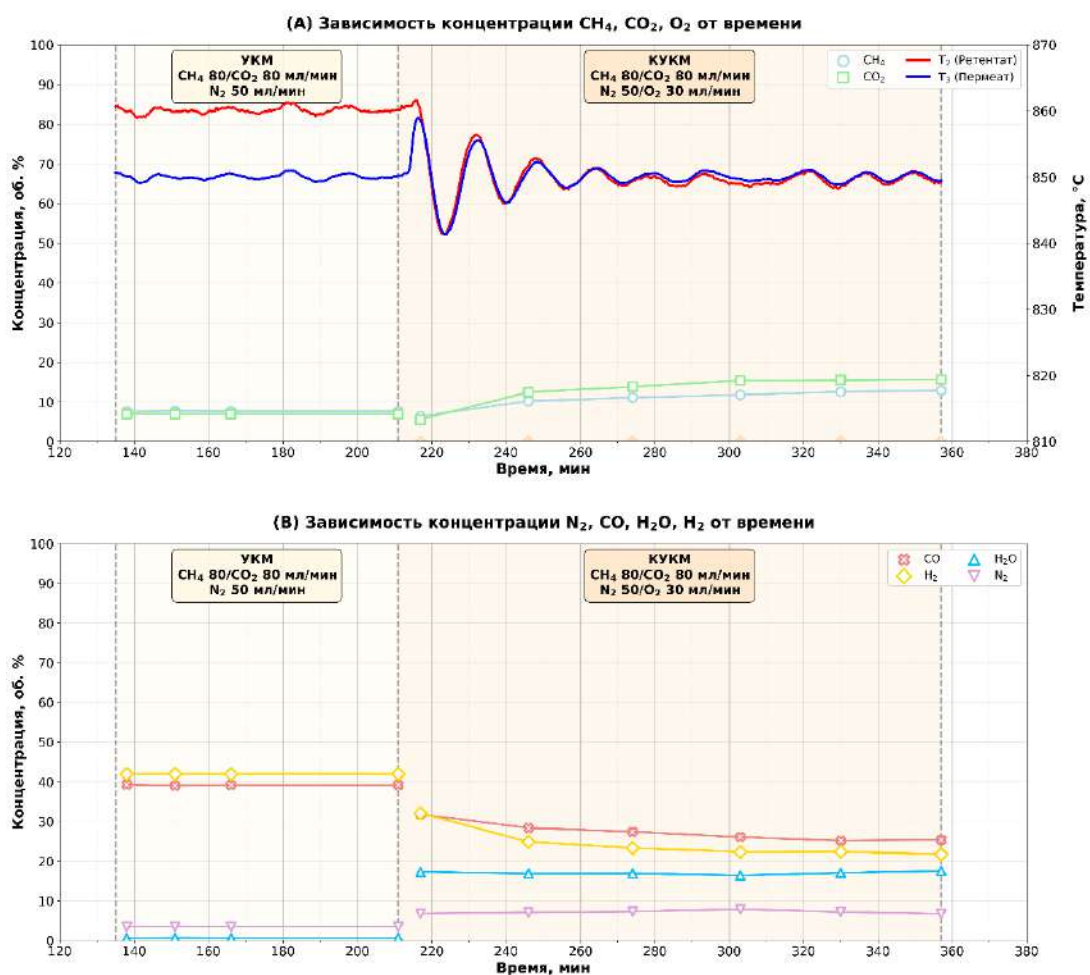


Рисунок 32 – Зависимость концентраций реагентов (А) и продуктов (В) в УКМ и КУКМ от времени в эксперименте 1

Как видно на рисунке 32, концентрации метана и диоксида в реакционной смеси с момента подачи кислорода симбатно возрастают, практически до окончания эксперимента. Изменения происходят и с концентрацией азота, который в силу своей инертности не участвует ни в каких реакциях. Его концентрация также возрастает сразу после подачи кислорода, а потом остается на постоянном уровне. Изменение концентрации азота может быть объяснено исключительно изменением объема реакционной смеси, а именно, его уменьшением.

Сравнение результатов обоих процессов показывает, что состав продуктов остается неизменным (H_2 , CO , H_2O), однако их концентрации различаются. После подачи кислорода в реактор концентрации монооксида углерода и водорода снижаются, а концентрация водяных паров возрастает.

При этом соотношение водорода к монооксиду сохраняется близким к единице (примерно 0,9). В первом приближении образование воды в реакторе с пористым мембранным катализатором является продуктом взаимодействия кислорода с реагентами, то есть, с метаном или диоксидом углерода. Очевидно, прямое взаимодействие с диоксидом углерода невозможно. Поскольку взаимодействие метана с катализатором считается наиболее термодинамически вероятной реакцией. Начало любой конверсии метана связывают с реакцией крекинга метана, в результате которого на катализаторе образуются углеродные отложения и водород. Последний десорбируется в газовую фазу и покидает поровую структуру мембранного катализатора. Следовательно, принципиально кислород может взаимодействовать с водородом в газовой фазе и углеродом – на поверхности катализатора. Фактором, определяющим взаимодействие кислорода с продуктами крекинга метана, является размер пор в каталитическом слое мембранного катализатора. Для данного катализатора (ТМ-10) этот размер соответствовал диапазону, в котором проявляется диффузия Кнудсена (около 53,5 нм). Механизм этого вида диффузии отличается тем, что при таком механизме массопереноса практически отсутствует взаимодействие между молекулами в газовой фазе, а преобладает взаимодействие всех молекул газовой фазы с поверхностью поровых каналов. Таким образом, следует, что кислород в поровых каналах, взаимодействуя с поверхностью, вероятно, будет вступать в реакцию с углеродом. При этом, принципиально могут образовываться два продукта такого взаимодействия: монооксид углерода при парциальном окислении углерода и диоксид углерода – в случае полного окисления. Образовавшийся в этой реакции водород, покидая поровое пространство катализатора в объемах ретентата и пермеата, может взаимодействовать только с диоксидом углерода в обратной реакции сдвига водяного газа, которая при таких температурах не является гетерогенной. Наиболее значительно из всех продуктов кислородно-углекислотной конверсии изменилась концентрация воды. Она увеличилась

более чем в 25 раз, в то время как концентрации монооксида углерода и водорода уменьшились в 1,5 и 1,8 раз соответственно.

Необходимо отметить, что кроме кислорода с углеродными отложениями также могут взаимодействовать диоксид углерода и водяные пары. Если взаимодействие кислорода с углеродными отложениями является экзотермическим процессом, то взаимодействие с диоксидом углерода и водяным паром относится к эндотермическим процессам.

В кинетической схеме углекислотной конверсии метана на пористом мембранном катализаторе (реакции I-IV) предполагалось, что в газификации углеродных отложений конкурируют два окислителя – диоксид углерода и водяные пары. Они циркулируют вместе с другими компонентами реакционной смеси в мембранном реакторе. При этом в порах мембранного катализатора при условии их соответствия диффузии Кнудсена газы будут находиться в состоянии разрежения. В этих условиях конкурентное преимущество получают реагенты, молекулярная масса которых меньше.

До начала исследований кислородно-углекислотной конверсии метана в реакторе с пористым мембранным катализатором предполагалось, что для реакции газификации углеродных отложений основной вклад будут вносить водяные пары и кислород. Участие диоксида углерода в газификации углеродных отложений в процессе кислородно-углекислотной конверсии метана представляется маловероятным из-за его большой молекулярной массы и низких констант скоростей реакции газификации углеродных отложений в процессе сухого риформинга на мембранном катализаторе. В этом эксперименте довольно сложно определить, какова роль каждого из этих трех реагентов, поскольку все они могут принимать участие в нескольких реакциях на промежуточных стадиях. Поэтому в последующих экспериментах (эксперимент 2 и 3) использовали измененную методику проведения исследования, ранее представленную и описанную для таблицы 16.

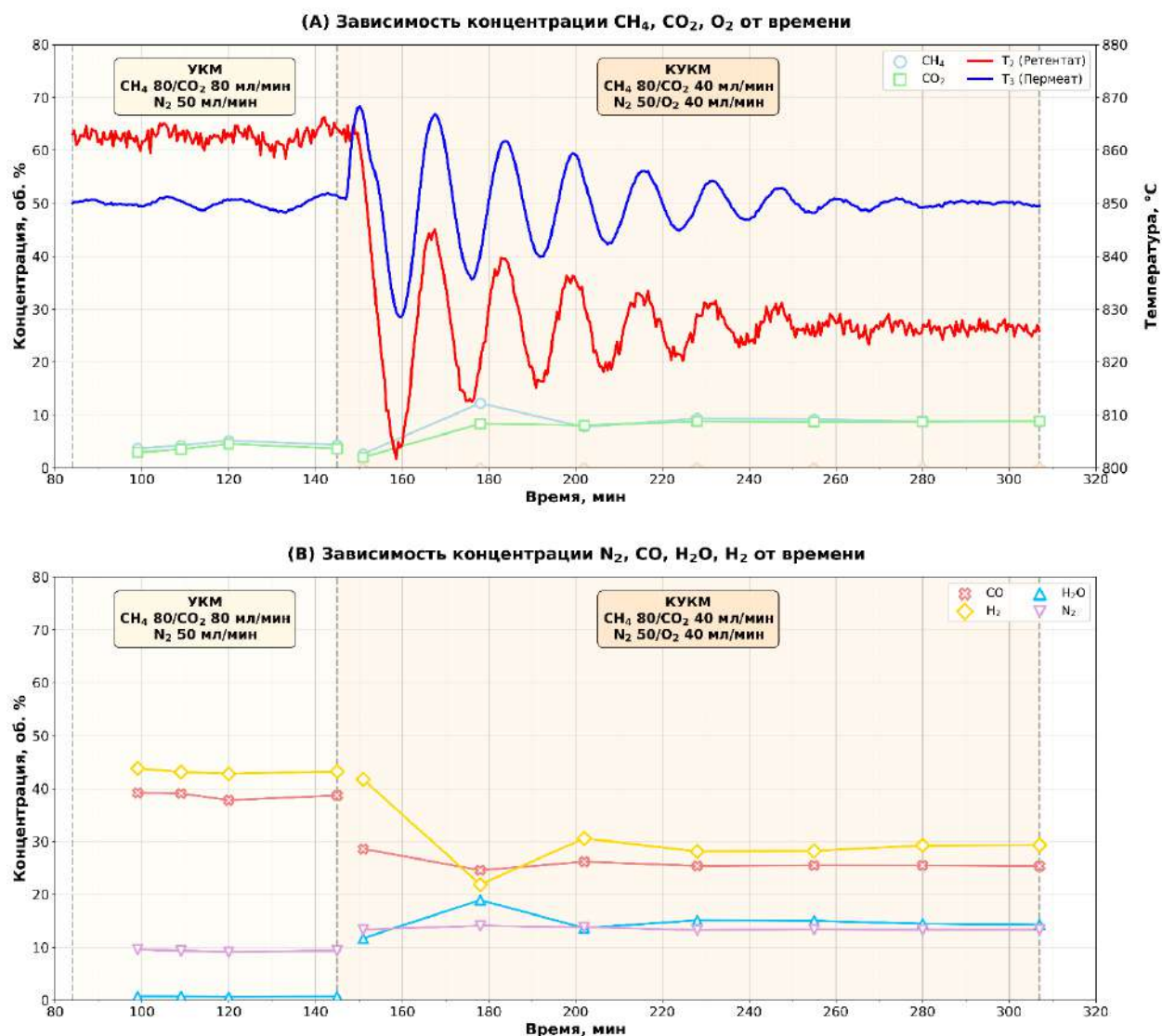


Рисунок 32 – Зависимость концентраций реагентов (А) и продуктов (В) в
 УКМ и КУКМ от времени в эксперименте 2

Как видно из рисунков 32 и 33, концентрации метана и диоксида углерода в реакционной смеси оказались близки друг другу в процессах углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии метана. Это происходило несмотря на то, что концентрация диоксида углерода на входе в реактор в процессе кислородно-углекислотной конверсии метана снижалась более чем на половину от эквимолярного значения (с 38,1 об.% до 18,1 об.%).

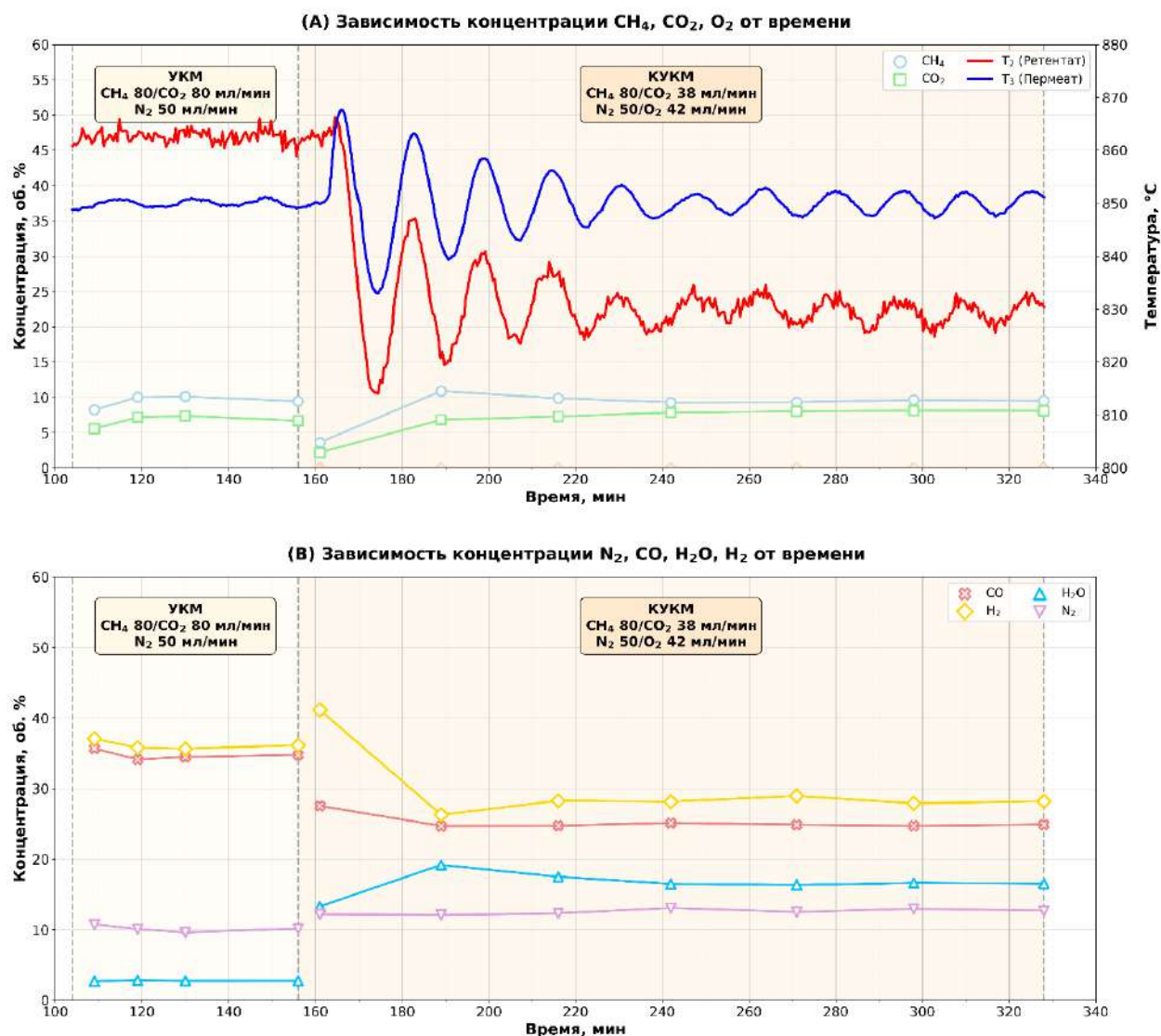


Рисунок 33 – Зависимость концентраций реагентов (А) и продуктов (В) в
УКМ и КУКМ от времени в эксперименте 3

При кислородно-углекислотной конверсии метана концентрация кислорода в реакционной смеси практически мгновенно снижалась до уровня, находящегося ниже предела обнаружения хроматографическим методом. Концентрация инертного азота в обоих процессах незначительно возросла, что позволяет предположить об уменьшении общего объема реакционной смеси вследствие протекания промежуточных реакций, сопровождающихся уменьшением объема образующихся продуктов. Увеличение концентрации азота по мере повышения содержания кислорода на входе в реактор позволяет предположить, что этот эффект связан с реакцией с участием кислорода.

Подача кислорода в реакционную смесь, образовавшуюся в процессе углекислотной конверсии метана, проявляется в увеличении концентрации водорода по сравнению с концентрацией монооксида углерода. Необходимо отметить, что по окончании периода возмущений, вызванных подачей кислорода, концентрации водорода и монооксида углерода снижаются, стабилизируясь на новых стационарных условиях, тогда как концентрация водных паров во всех экспериментах существенно возрастает. Поскольку концентрация кислорода снижается практически мгновенно, то скорость его взаимодействия с углеродными отложениями намного превосходит скорости всех других гетерогенных стадий в процессе кислородно-углекислотной конверсии метана. Возможно, скорость взаимодействия кислорода с углеродными отложениями сопоставима со скоростью обратной реакции сдвига водяного газа. При этом максимальная концентрация образующегося водяного пара почти сравнивается с объемной концентрацией кислорода, подаваемого в реакционную смесь. Из этого наблюдения можно предположить, что практически весь молекулярный кислород взаимодействует с углеродом на поверхности поровых каналов с образованием диоксида углерода, который уже в обратной реакции сдвига водяного газа преобразуется в водяные пары и монооксид углерода. Поэтому в продуктах кислородно-углекислотной конверсии не наблюдается увеличения концентрации диоксида углерода, а наблюдается увеличение водяных паров. При этом разница между концентрациями кислорода и водяных паров, показывает какая часть этих паров участвует в газификации углеродных отложений на поверхности поровых каналов мембранного катализатора в стационарных условиях.

Помимо фиксации температурных изменений в ходе экспериментов, связанных с влиянием подачи кислорода в реакционную смесь, контролировали и изменения энергопотребления резисторной печи в этих процессах (рисунок 34 и 35).

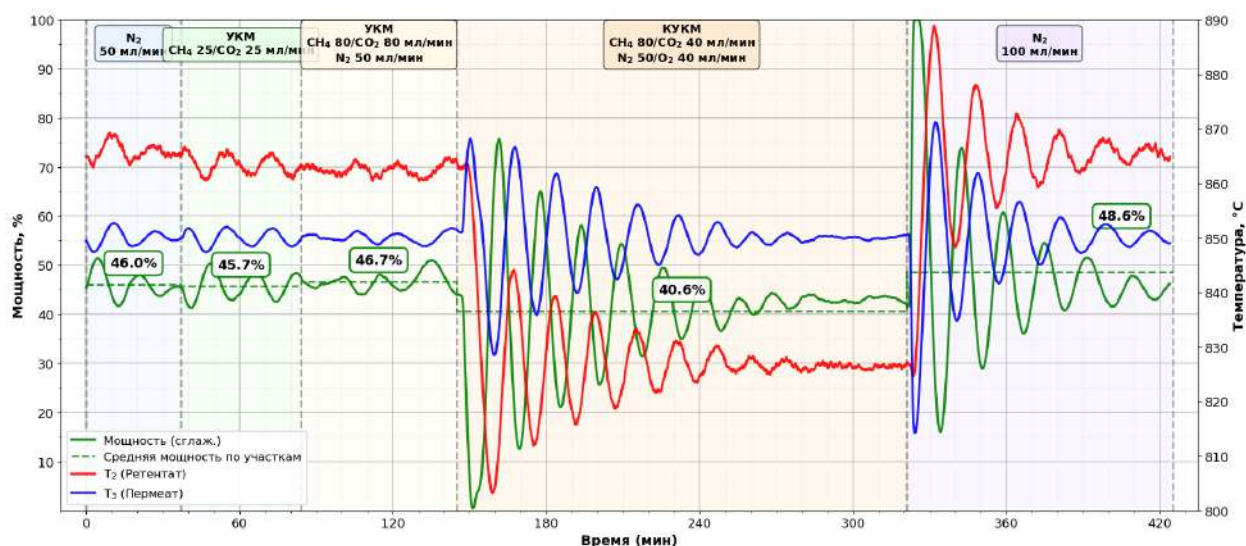


Рисунок 34 – Зависимость относительной мощности установки и температур в смежных объемах мембранного реактора от времени в эксперименте 2

Разность между затратами на углекислотную конверсию и потерями в окружающую среду была незначительной, но наблюдалась в большинстве проведенных экспериментов. Это свидетельствовало о том, что дополнительные затраты на эндотермическую реакцию были небольшими по сравнению с потерями в окружающее пространство. При добавлении кислорода в смесь реагентов на входе в реактор разность температур между пермеатом и ретентатом возрастала в некоторой пропорции от концентрации молекулярного кислорода на входе в реактор. Также увеличивалась доля компенсируемых общих потерь тепла. При концентрации кислорода, равной 19 об.%, средняя разность температур достигала почти 23 °С (рисунок 34). Увеличение концентрации кислорода до 20 об.% уменьшало среднюю разность температур до 19 °С (рисунок 35). Снижение концентрации кислорода до нуля приводило к возвращению разности температур (примерно 12-15 °С), которая наблюдалась в процессе углекислотной конверсии метана (рисунок 34). Это указывает на то, что обратимость инверсии температур связана с участием кислорода в процессах конверсии метана.

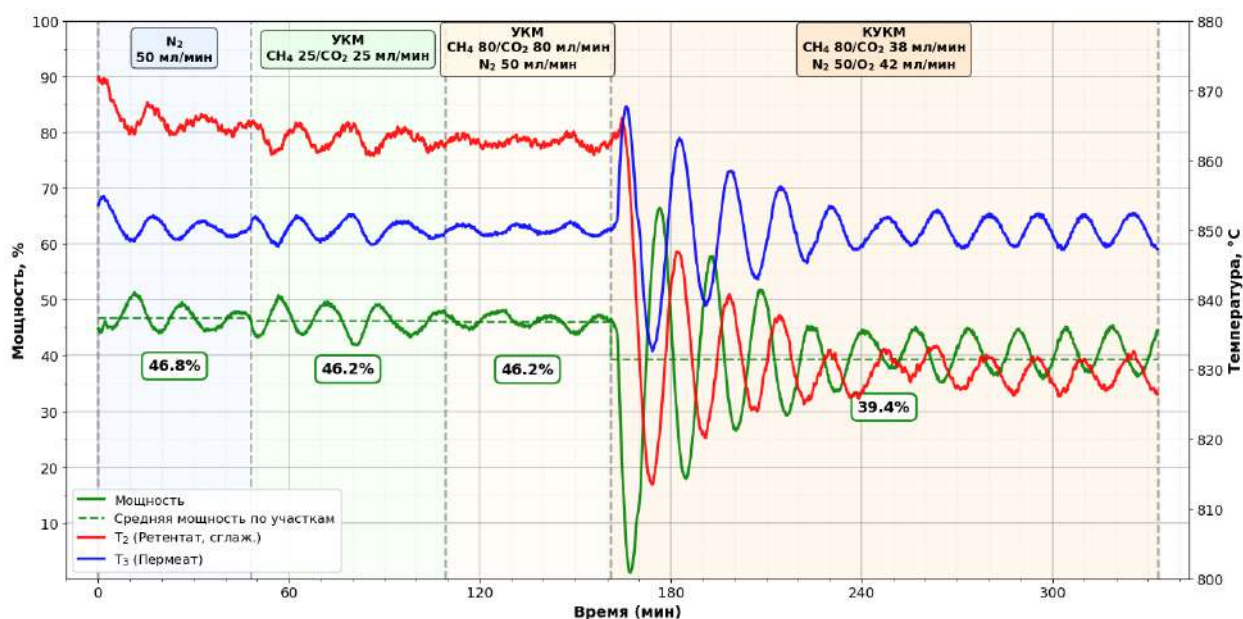


Рисунок 35 – Зависимость относительной мощности установки и температур в смежных объемах мембранного реактора от времени в эксперименте 3

Очевидно, введение кислорода должно изменить кинетическую схему углекислотной конверсии метана на схему, соответствующую кислородно-углекислотной конверсии. При этом новая схема должна соответствовать и учитывать изменения, установленные в эксперименте. Поскольку в процессе КУКМ по сравнению с процессом УКМ увеличилось число окислителей (CO_2 , H_2O , O_2) углеродных отложений, а количество продуктов осталось прежним (H_2 , CO , H_2O), то следуя основной гипотезе процесса УКМ, можно предположить, что основные изменения произошли в гетерогенных стадиях. 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 УКМ. При этом в смеси реагентов его концентрация надежно определялась в концентрациях выше 10 об.%;

б) *уменьшение концентрации CO_2 не приводит к существенному снижению концентраций основных продуктов реакции*. В процессе

кислородно-углекислотной конверсии метана, 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. Например, в эксперименте ТМ-10 (1) содержание водяных паров возрастало с 0,66 до 17 об.%, в ТМ-10 (2) – с 2,44 до 12,68 об.%, в ТМ-10 (3) – с 2,76 до 16,57 об.%, а в ТМ-10 (4) – с 0,70 до 14,74 об.%. При этом никакой зависимости от концентрации кислорода не наблюдалось;

г) **снижение энергопотребления** наблюдалось также во всех экспериментах. Этот эффект проявлялся независимо от способа подачи кислорода в реакционную смесь, образовавшуюся в процессе УКМ. При добавлении кислорода (в смеси с азотом) в количестве 12,5; 14,3; 19 и 20 об.% снижение энергопотребления составляло 3,3; 3,4; 6,1 и 6,4 % (от максимальной мощности нагревателя) соответственно;

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

Итоги выполненного исследования. Углекислотная конверсия метана представляет собой один из основных видов окислительной конверсии, где в качестве окислителя выступает диоксид углерода. Помимо экологической и экономической привлекательности, данная реакция была выбрана в качестве модельной для исследований в реакторе с пористым мембранным катализатором благодаря простоте определения продуктов взаимодействия метана с диоксидом углерода. Ранее эта реакция исследовалась в разных режимах реактора с пористым мембранным катализатором. При кинетическом исследовании одного из основных режимов мембранного реактора – принудительного контактора – была предложена гипотеза, основанная на физическом явлении – эффекте теплового скольжения, ранее не рассматривавшемся в гетерогенном катализе, но известном в физике газов уже более полутора веков. Это явление массопереноса газов в узких каналах и порах определенного размера в последние десятилетия привлекает внимание исследователей из многих смежных областей техники, в частности в микроэлектромеханических системах (МЭМС). На основе данного явления было предложено объяснение интенсификации углекислотной конверсии метана, ранее экспериментально обнаруженной некоторыми научными группами, в том числе исследователями из РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Результаты кинетических экспериментов углекислотной конверсии метана в основных режимах реактора (контактора, экстрактора, дистрибьютора) стали основой для выбора режима реактора и методики исследования сопряжения процессов УКМ и парциального окисления (молекулярным) кислородом. КУКМ – это комбинированный процесс конверсии метана, представляющий интерес возможностью создания, сбалансированного по теплу или автотермического реактора, не требующего внешнего подвода энергии.

В представленных ранее экспериментах (раздел 3.1) было получено подтверждение возможности управления не только химическим равновесием, но и скоростью на гетерогенных стадиях процесса УКМ. Так для режима экстрактора (наиболее исследованного режима мембранного реактора) было установлено, что, изменяя соотношение отдельно выходящих потоков (в виде ретентата и пермеата) из реактора с пористым мембранным катализатором, можно существенно интенсифицировать стадию крекинга метана. При этом, в отличие от других режимов реактора, эта стадия проходила в условиях, близких к равновесию (при близких значениях констант прямой и обратной реакций крекинга в обоих потоках) [74]. Кроме того, различался состав выходящих потоков, вследствие чего реакция сдвига водяного газа протекала не в обратном, а в прямом направлении (становилась экзотермической).

В режиме дистрибьютора, при котором метан и диоксид углерода подавались отдельно в объемы ретентата и пермеата соответственно, соотношение констант прямых и обратных скоростей всех гетерогенных стадий оставалось сильно смещенным в сторону образования продуктов. Однако по сравнению с режимами контактора (диффузионным и принудительным) увеличение констант прямых реакций наблюдалось только для стадий крекинга метана и паровой газификации углеродных отложений, тогда как константа их газификации диоксидом углерода несколько снизилась. При этом, как и в случае с режимом экстрактора, в обратной реакции сдвига водяного газа радикально изменилось равновесие. Прямая реакция стала преобладающей и ее тепловой эффект стал положительным. Также в данном режиме реактора наблюдалось небольшое накопление углерода, которое можно рассматривать как негативное явление. Вероятно, при полностью отдельной подаче реагентов в процессе УКМ в режиме дистрибьютора происходит частичное образование углерода в газовой фазе (сажеобразование), поскольку при визуальном осмотре мембранного катализатора углеродные отложения не были обнаружены.

С учетом отмеченных выше особенностей и сравнительного анализа режимов работы реактора с пористым мембранным катализатором для проведения экспериментов по сопряжению углекислотной конверсии метана и его парциального окисления был выбран режим дистрибьютора по следующим причинам:

1. Раздельная подача метана и молекулярного кислорода в каталитический мембранный реактор является наиболее безопасным способом осуществления процесса кислородно-углекислотной конверсии метана. Благодаря такому режиму исключается стадия образования взрывоопасной газовой смеси;

2. Режим дистрибьютора превосходит режим контактора в условиях углекислотной конверсии по степени интенсификации гетерогенных стадий этого процесса;

3. Режим дистрибьютора можно модифицировать таким образом, чтобы исключить возможное сажеобразование. Для этого в условиях УКМ метан и диоксид углерода необходимо подавать в объем ретентата, а в объем пермеата – азот. Последующее добавление кислорода к потоку азота позволит обеспечить переход от УКМ к КУКМ, не нарушая структуру потоков в мембранном реакторе.

Необходимым условием проведения таких сопряженных конверсий также является выбор состава активного слоя мембранного катализатора, способного сохранять стабильную активность в условиях обоих процессов на протяжении всего эксперимента. Такие мембранные катализаторы на основе индивидуальных и бинарных составов ранее получали методом химического осаждения из парогазовых смесей карбониллов Mo и W. Для управления составом смеси оксидов Mo и W при формировании каталитического слоя на внешней поверхности пористой керамической подложки предварительно создавали «барьерный» слой из оксида молибдена, снижающего проникновение паров обоих карбониллов вглубь поровой структуры. Однако предварительные испытания таких мембранных катализаторов показали их

низкую устойчивость. В условиях кислородно-углекислотной конверсии метана наблюдалась быстрая деградация каталитического слоя, сопровождаемая механическим разрушением. По наблюдаемым вторичным признакам (образование осадка белого цвета на стенках реактора, изменение формы и размера слоя на поверхности катализатора) предполагаемой причиной такой деградации является окисление диоксида молибдена до триоксида с последующей его сублимацией. В связи с этим для повышения устойчивости мембранного катализатора в качестве «барьерного» слоя было предложено использовать оксид вольфрама, обладающий более высокой температурой плавления и большей термической стабильностью по сравнению с оксидом молибдена.

После определения наиболее подходящих условий формирования вольфрамового «барьерного» слоя были получены мембранные катализаторы бинарного состава Mo-W с различным соотношением компонентов активного слоя (с преобладанием оксида одного из металлов), а также с их приблизительно равным содержанием (раздел 3.2). По результатам сравнительного анализа активности полученных мембранных катализаторов (ТМ-6, ТМ-8 и ТМ-10) наиболее полно требованиям отвечал образец с избытком вольфрама, сохранявший стабильную каталитическую активность в условиях обоих процессов на протяжении всего эксперимента. В связи с этим данный мембранный катализатор (ТМ-10) был выбран для исследования влияния концентрации кислорода на комбинированный процесс кислородно-углекислотной конверсии метана. По результатам которого были отмечены основные эффекты, возникающие при введении молекулярного кислорода в процесс УКМ. При рассмотрении этих эффектов следует учитывать, что с молекулярным кислородом принципиально могут реагировать три компонента, образующиеся в процессе углекислотной конверсии метана. Это водород, моноксид углерода и углерод. Два первых компонента, как следует из кинетических исследований в режиме дистрибьютора мембранного реактора, маловероятно. Во-первых, после подачи кислорода концентрации этих

компонентов остаются близкими друг к другу и несколько снижаются, изменяясь симбатно. При этом наблюдается увеличение концентрации водяного пара в реакционной смеси. Это означает, что компонентом, с которым взаимодействует кислород в кислородно-углекислотной конверсии является углерод, образующийся в реакции крекинга метана.

Приведенные выше наблюдения, установленные экспериментально, кажутся противоречивыми и труднообъяснимыми. Однако если рассматривать кислородно-углекислотную конверсию метана с позиции гипотезы о роли теплового скольжения, которая позволяет объяснить некоторые необычные эффекты, наблюдаемые на пористом мембранном катализаторе, то выявленные особенности процесса также могут быть объяснены в рамках этой гипотезы.

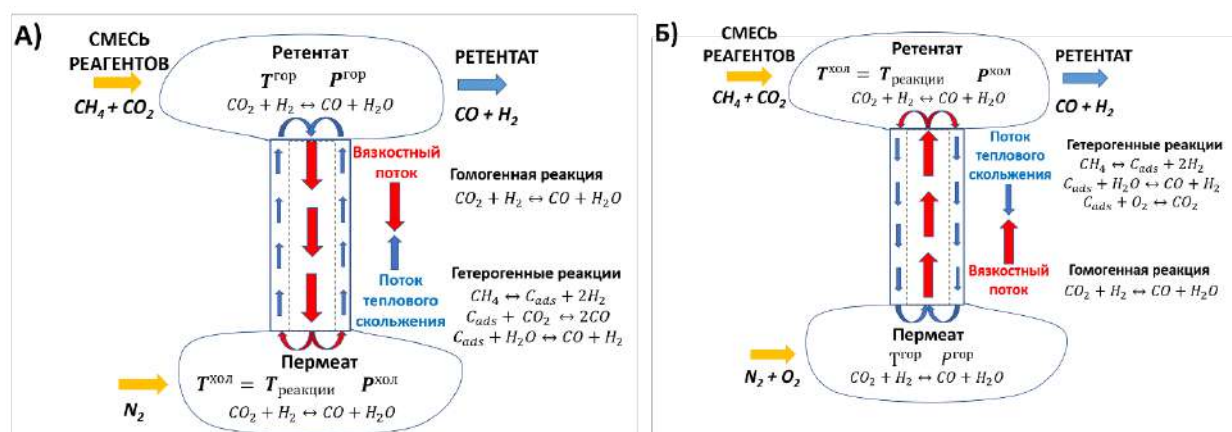


Рисунок 36 – Инверсия движущей силы (тангенциального градиента температуры) активного массопереноса в единичном поровом канале мембранного катализатора в процессах УКМ (А) и КУКМ (Б)

Тепловое скольжение относится к явлениям массопереноса, происходящее на субмикронном уровне в узких каналах и порах, совпадающих с диапазоном пор гетерогенных катализаторов. Его особенности, наблюдаемые в газовых средах, могут оказаться полезными для оказания воздействия на массоперенос в катализе с участием газов. Особенно такое воздействие будет полезным в высокотемпературных гетерогенно-каталитических процессах, подверженных диффузионному торможению. Влияние теплового скольжения на химические процессы проще рассматривать на элементе реакционного

пространства с единичным поровым каналом мембранного катализатора, через который происходит массообмен между смежными объемами мембранного реактора.

В соответствии с представлениями о неравновесной термодинамике, в поровых каналах определенного размера (мезопоры) при наличии температурного градиента возникает поток теплового скольжения. В пристеночном слое в единичном поровом канале газ находится в разреженном состоянии, из-за чего молекулы преимущественно сталкиваются со стенками пор чаще, чем друг с другом, и вдоль неравномерно нагретой стенки возникает направленный перенос вещества.

На примере единичного порового канала (рисунок 36) представлена структура потоков в поровом пространстве мембранного катализатора для углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии метана в режиме дистрибьютора. Следует учитывать, что средний диаметр пор в обоих процессах соответствует диапазону мезопор, в котором газы находятся в состоянии разреженности. Возникновению температурной неоднородности в таких поровых каналах является причиной индуцирования массопереноса, называемого тепловым скольжением. В левой части (рисунок 36А) показана углекислотная конверсия метана 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 разряжения, 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

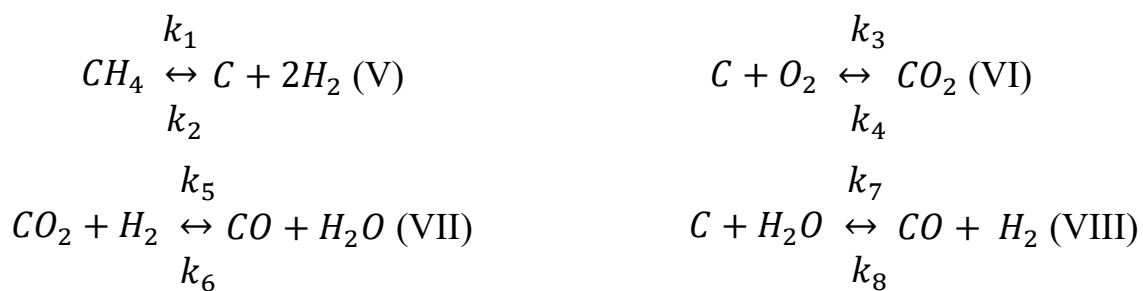
градиента химического потенциала, в частности, против разности температур, возникающей из-за протекания на стенке канала эндотермических гетерогенных реакций. Этот поток переносит молекулы реакционной смеси через поровый канал из объема пермеата в объем ретентата (синие стрелки вдоль стенок поры). В соответствии с законами газовой динамики молекулы газовой смеси движутся 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 этими 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 таком контуре 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).

Выявленные закономерности переноса газовых смесей в поровых каналах мембранного катализатора применимы как к углекислотной, так и к кислородно-углекислотной конверсии метана с учетом различий в протекающих реакциях. В рассматриваемых экспериментах перераспределяемым компонентом в режиме дистрибьютора является азот, а не диоксид углерода. Это позволяет сохранить сопоставимую структуру потоков и оценивать изменение активности и состояния катализатора при переходе от УКМ к КУКМ.

В процессе кислородно-углекислотной конверсии метана после подачи кислорода со стороны пермеата в режиме дистрибьютора он равномерно распределяется по внутренней поверхности мембранного катализатора. Практически мгновенно происходит изменение (инверсия) температур в объемах ретентата и пермеата. На физическом уровне это означает изменение направления теплового скольжения в поровом канале (рисунок 36Б). 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 относительной мощности процесса.

Можно предположить, что в установившихся условиях молекулярный кислород взаимодействует в поровом канале с углеродными отложениями. Такое взаимодействие сопровождается снижением конверсии метана и увеличением концентрации водяного пара 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. Вероятно, при взаимодействии кислорода с углеродом образуется диоксид углерода. Скорость этого гетерогенного взаимодействия превосходит скорости других реакций на каталитической поверхности, что приводит к полному расходованию кислорода в данной реакции. Образующийся диоксид углерода затем в реакции сдвига водяного газа (быстрая гомогенная реакция) взаимодействует с водородом, образуя монооксид углерода и водяной пар. В результате, наряду с монооксидом углерода и водородом, конечным продуктом становится водяной пар.

Таким образом, кинетическая схема кислородно-углекислотной конверсии может быть представлена следующими реакциями:



Реакция газификации углеродных отложений диоксидом углерода не включена в схему кислородно-углекислотной конверсии метана, поскольку при транспорте веществ за счет теплового скольжения в поровых каналах мембранного катализатора вероятность этой реакции будет наименьшей из-за самой большой молекулярной массы диоксида углерода из всех компонентов реакционной смеси и минимальной скорости его транспорта. 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 кислородно-углекислотной конверсии метана на пористом мембранном катализаторе может быть получено только в кинетическом эксперименте.

ВЫВОДЫ

По результатам диссертационного исследования сделаны следующие выводы:

1. В настоящем исследовании экспериментально показана возможность сопряжения углекислотной конверсии метана, имеющей эндотермический эффект, с экзотермической реакцией окисления (газификации) углеродных отложений молекулярным кислородом в режиме дистрибьютора в реакторе с пористым мембранным катализатором. 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 мембранных катализаторов 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 углекислотной и кислородно-углекислотной конверсиях метана 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 мембранных катализаторов, а также кинетическую схему реакций углекислотной конверсии метана, были получены константы прямых и обратных реакций этого процесса

в основных режимах мембранного контактора при постоянной температуре, одинаковых составах смеси реагентов, подаваемых в реактор. Установлено, что, изменяя способ подачи реагентов и соотношения между ними (в режимах контактора, экстрактора и дистрибьютора), на мембранном катализаторе можно изменять равновесие и интенсивность в гетерогенных реакциях, протекающих в поровых каналах. На основании этих результатов был выбран режим дистрибьютора.

4. Установлено, что в процессе кислородно-углекислотной конверсии метана 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 углекислотной конверсии метана в реакторе с пористым мембранным катализатором наблюдали явление инверсии температур в смежных объемах реакционного пространства. Возникновение инверсии температур происходит в результате снижения температуры в ретентате и сопровождается снижением потребления энергии извне, которое объясняется экзотермическим тепловым эффектом реакции окисления углерода, образующегося на поверхности катализатора в реакции крекинга метана.

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 расходовании при замене им эквивалентного объема диоксида углерода в смеси реагентов.

8. После подробного анализа промежуточных стадий процесса кислородно-углекислотной конверсии метана предложена его предполагаемая кинетическая схема промежуточных стадий, основанная на явлении

массопереноса тепловым скольжением. В рамках этой гипотезы снижение температуры в объеме ретентата при подаче молекулярного кислорода объясняется изменением направления циркуляции реакционной смеси в единичных поровых каналах каталитического слоя, размещенного на инертной керамической пористой мембране, и увеличением числа эндотермических реакций на входе реакционной смеси в поровые каналы из объема ретентата.

Перспективы дальнейшего исследования. Кислородно-углекислотная конверсия метана в данном исследовании рассматривалась, как удобная в эксперименте эталонная реакция, в которой происходит сопряжение эндотермических и экзотермических процессов. При этом пористый мембранный катализатор обеспечивает в этом процессе механизм активного массопереноса через мембрану, похожий на транспорт через мембрану в биологической клетке или в плотной металлической мембране с селективным транспортом водорода. Эти оба случая похожи в том смысле, что перенос массы в них происходит против градиентом химического потенциала, а энергией, затрачиваемой на такой массоперенос, служит энергия, высвобождаемая в химической реакции. Выгода в таком процессе в первую очередь определяется непосредственным переносом свободной энергии на другой процесс в отсутствии теплообменных устройств и без дополнительного рассеяния в окружающее пространство. Таким образом, есть основания для создания компактных, энергоэффективных каталитических реакторов на основе пористых мембранных катализаторов.

Продолжение этой работы требует проведения кинетического исследования в мембранных реакторах и последующего масштабирования, которые позволят подтвердить сформулированную выше аналогию. Подобный эксперимент можно повторить, используя другие углеводороды и другие мембранные катализаторы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

В первую очередь автор выражает искреннюю благодарность и глубокую признательность своему научному руководителю, профессору кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов, к.т.н. Скудину Валерию Всеволодовичу за ценные научные идеи, постоянную помощь на всех этапах выполнения работы, всестороннюю поддержку и проявленную заботу, без которых данная диссертационная работа не состоялась бы. Сердечную благодарность автор выражает ведущему инженеру кафедры ХТПЭиУМ Шамкиной Н.А. за наставления и поддержку в аспирантской жизни.

Автор также выражает искреннюю благодарность всему коллективу кафедры природных энергоносителей и углеродных материалов за предоставленную возможность выполнения данной работы на кафедре, поддержку и добрую рабочую атмосферу. Отдельную благодарность автор выражает профессору, д.х.н. Бухаркиной Т.В. за неравнодушное отношение, оказанное содействие и полезные советы, которые были важны при выполнении диссертационной работы и заведующему кафедрой ХТПЭиУМ, доценту, к.т.н. Шишанову М.В. за неравнодушное отношение, человеческую поддержку и помощь, оказанную в сложный для автора период. Также автор выражает благодарность студентам и выпускникам кафедры ХТПЭиУМ, с которыми ему довелось работать в этот период. Особую благодарность автор выражает магистру Макарову А.С. и бакалавру Нешину М.В. за активное участие и помощь при выполнении экспериментальной работы.

Отдельно автор выражает благодарность сотрудникам других кафедр, оказавших помощь в исследовании образцов: сотруднику кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, к.т.н. Желудковой Е.А. и заведующей кафедрой коллоидной химии, д.х.н. Гавриловой Н.Н.

Автор выражает искреннюю благодарность Лось Наталье Сергеевне за моральную и душевную поддержку на протяжении обучения в аспирантуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilcox J. Membrane technology // Carbon capture. – New York, NY : Springer New York, 2012. – С. 177-218.
2. Мулдер, М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер ; пер. с англ. А.Ю. Алентьева и Г.П. Ямпольской ; под редакцией Ю.П. Ямпольского и В.П. Дубяги. – М.: Мир, 1999. – 513 с.
3. Koros, W.J. Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996) / W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu // Pure and Applied Chemistry. – 1996. – Vol. 68. – no. 7. – P. 1479–1489.
4. Marcano, J.G.S. Catalytic membranes and membrane reactors / J.G.S. Marcano, T.T. Tsotsis. – Weinheim : Wiley–VCH, – 2002. – 252 p.
5. Borisov I. L. et al. Properties of Polysulphones Synthetized for Forming of Porous Hollow-Fiber Membranes // Membrany i membrannye tehnologii. – 2023. – Т. 13. – №. 3. – С. 248-256.
6. Basile, A. Membrane for membrane reactors / A. Basile, F. Gallucci. – Chichester : Wiley, – 2011. – 646 p.
7. Vital J., Sousa J. M. Polymeric membranes for membrane reactors // Handbook of Membrane Reactors. – Woodhead Publishing, 2013. – С. 3-41.
8. Дытнерский, Ю.И. Мембранное разделение газов / Ю.И. Дытнерский, В.П. Брыков, Г.Г. Каграманов. – М.: Химия, – 1991. – 344 с.
9. Садыков В. А. и др. Дизайн и характеристика нанокompозитных катализаторов трансформации биотоплив в синтез-газ и водород в структурированных реакторах и мембранах // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60. – №. 5. – С. 588-611.
10. Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика. 2-е изд / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», – 2010. – 504 с.
11. Gryaznov V. Membrane catalysis // Catalysis Today. – 1999. – Т. 51. – №. 3-4. – С. 391-395.

12. Грязнов В. М., Орехова Н. В. Катализ благородными металлами: Динамические особенности. – М.: Наука. – 1989. – 224 с.
13. Григорян Э.А., Мержанов А.Г., Катализаторы XXI века // Наука производству. 1998. №3 (5).
14. Pielaszek J. et al. Molybdenum carbide catalyst formation from precursors deposited on active carbons: XRD studies // Applied Catalysis A: General. – 2005. – Т. 296. – №. 2. – С. 232-237.
15. Гаврилова Н. Н., Назаров В. В., Скудин В. В. Синтез мембранных катализаторов на основе Mo_2C // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56. – №. 5. – С. 679-679.
16. Santucci A., Tosti S., Basile A. Alternatives to palladium in membranes for hydrogen separation: Nickel, niobium and vanadium alloys, ceramic supports for metal alloys and porous glass membranes // Handbook of membrane reactors. – Woodhead Publishing, 2013. – С. 183-217.
17. Gavrilova N. N. et al. Sol–gel synthesis of membrane $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different architectures and their catalytic activity in the reaction of carbon dioxide conversion of methane // Kinetics and Catalysis. – 2018. – Т. 59. – №. 5. – С. 635-643.
18. Cihlar J. et al. Study of the Synthesis of Multi-Cationic Sm-Co-O, Sm-Ni-O, Al-Co-O, Al-Ni-O, and Al-Co-Ni-O Aerogels and Their Catalytic Activity in the Dry Reforming of Methane // Gels. – 2024. – Т. 10. – №. 5. – С. 328.
19. Bao J. et al. Mixed alcohol synthesis from syngas on K–Co–Mo/C catalyst prepared by a sol–gel method // Topics in Catalysis. – 2009. – Т. 52. – №. 6. – С. 789-794.
20. Lin Y. S., Burggraaf A. J. CVD of solid oxides in porous substrates for ceramic membrane modification // AIChE journal. – 1992. – Т. 38. – №. 3. – С. 445-454.
21. Осаждение из газовой фазы / Под ред. К. Пауэлла, Дж. Оксли, Дж. Блочера мл.; Пер. с англ. — М.: Атомиздат, 1970. — 472 с.
22. Ohring, M. The Materials Science of Thin Films / M. Ohring. — San Diego: Academic Press Inc., 1992. — 704 p.

23. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. – М.: Наука, 2000. – 496 с.; ил.
24. Скудин В. В., Шамкина Н. А., Шульмин Д. А. Влияние условий формирования на фазовый состав, морфологию и поровую структуру мембранных катализаторов на основе карбидов молибдена // Химическая промышленность сегодня. – 2011. – №. 9. – С. 6-17.
25. Lu J. et al. Chemical vapour deposition of molybdenum carbides: aspects of phase stability //Thin Solid Films. – 2000. – Т. 370. – №. 1-2. – С. 203-212.
26. Granqvist C. G. Electrochromism and smart window design //Solid State Ionics. – 1992. – Т. 53. – С. 479-489.
27. Cao Z., Owen J. R. Deposition of mixed metal oxides by MOCVD and PECVD // Thin solid films. – 1995. – Т. 271. – №. 1-2. – С. 69-72.
28. Gesheva K. A., Ivanova T. A Low-Temperature Atmospheric Pressure CVD Process for Growing Thin Films of MoO_3 and $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ for Electrochromic Device Applications //Chemical vapor deposition. – 2006. – Т. 12. – №. 4. – С. 231-238.
29. Кислов, В.Р. Углекислотная конверсия метана с использованием мембранных катализаторов на основе двойных карбидов : специальность 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» : дис. ... канд. хим. наук / В.Р. Кислов ; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2018. – 135 с.
30. Иоффе, И. И. Инженерная химия гетерогенного катализа / И. И. Иоффе, Л. М. Письмен. — 2-е изд., перераб. и доп. — Ленинград : Химия, 1972. — 462 с. : ил. — Текст : непосредственный.
31. Seidel–Morgenstern, A. Membrane reactors. Distributing reactants to improve selectivity and yield / A. Seidel–Morgenstern. . – Weinheim : Wiley–VCH, – 2010, – 295 p.
32. Marrelli L., De Falco M., Iaquaniello G. Integration of selective membranes in chemical processes: Benefits and examples // Membrane reactors for hydrogen production processes. – London : Springer London, 2011. – С. 1-19.

33. Tan X., Li K. Inorganic membrane reactors: fundamentals and applications. – John Wiley & Sons, 2015.
34. Al-Juaied M. A., Lafarga D., Varma A. Ethylene epoxidation in a catalytic packed-bed membrane reactor: experiments and model // Chemical Engineering Science. – 2001. – T. 56. – №. 2. – C. 395-402.
35. Dixon, A. Recent research in catalytic inorganic membrane reactors / A. Dixon // International Journal of Chemical Reactor Engineering. – 2003. – Vol. 1. – no 1. – P. 1-35.
36. Net I. E. A. Zero by 2050: a roadmap for the global energy sector // Int energy agency. – 2021. – T. 224.
37. Wang Z. et al. A review of metallic tanks for H₂ storage with a view to application in future green shipping // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – T. 46. – №. 9. – C. 6151-6179.
38. Richard S. et al. Membrane reactors technologies for e-fuel production & processing: A review // International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – T. 112. – C. 446-467.
39. Kalamaras C. M., Efstathiou A. M. Hydrogen production technologies: current state and future developments // Conference papers in science. – Hindawi Publishing Corporation, 2013. – T. 2013. – №. 1. – C. 690627.
40. Ledjeff-Hey K., Roes J., Wolters R. CO₂-scrubbing and methanation as purification system for PEFC // Journal of Power Sources. – 2000. – T. 86. – №. 1-2. – C. 556-561.
41. Bengaard H. S. et al. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts // Journal of Catalysis. – 2002. – T. 209. – №. 2. – C. 365-384.
42. Basile A., Liguori S., Iulianelli A. Membrane reactors for methane steam reforming (MSR) // Membrane reactors for energy applications and basic chemical production. – Woodhead Publishing, 2015. – C. 31-59.
43. Gallucci F. et al. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production // Chemical Engineering Science. – 2013. – T. 92. – C. 40-66.

44. Silva J. D., de Abreu C. A. M. Modelling and simulation in conventional fixed-bed and fixed-bed membrane reactors for the steam reforming of methane // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – Т. 41. – №. 27. – С. 11660-11674.
45. Adris A. M., Elnashaie S., Hughes R. A fluidized bed membrane reactor for the steam reforming of methane // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1991. – Т. 69. – №. 5. – С. 1061-1070.
46. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. – М.: Наука, 1998. – 350 с.
47. Burgt M. J. et al. The Shell middle distillate synthesis process // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – Elsevier, 1988. – Т. 36. – С. 473-482.
48. Недоливко, В.В. Углекислотная конверсия метана (обзор) / В.В. Недоливко, Г.О. Засыпалов, А.В. Вутолкина, П.А. Гущин, В.А. Винокуров, Л.А. Куликов, С.В. Егазьянц, Э.А. Караханов, А.Л. Максимов, А.П. Готов // *Журнал прикладной химии*. – 2020. – Т. 93. – №. 6. – С. 763–787.
49. do Carmo Rangel M. Progress in Catalysts for CO₂ Reforming // *Carbon Dioxide Utilization to Sustainable Energy and Fuels*. – Cham : Springer International Publishing, 2021. – С. 31-61.
50. Крылов, О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ / О.В. Крылов // *Росс. Хим. журнал*. – 2000. – Т. 44. – № 1. – С. 19–33.
51. Moulijn J. A., Van Diepen A. E., Kapteijn F. Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do? // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – Т. 212. – №. 1-2. – С. 3-16.
52. Tang, S. Kinetic studies on methane reforming with carbon dioxide / S. Tang, F. Qiu, S. Lu // *Journal of Natural Gas Chemistry*. –1997. – Vol. 6. – no 1. – P. 51–59.
53. Nikoo M. K., Amin N. A. S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation // *Fuel Processing Technology*. – 2011. – Т. 92. – №. 3. – С. 678-691.

54. Minardi E. R., Chakraborty S., Curcio S. Membrane reactors for dry reforming of methane // *Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production*. – Woodhead Publishing, 2015. – C. 99-144.
55. Haag S., Burgard M., Ernst B. Beneficial effects of the use of a nickel membrane reactor for the dry reforming of methane: Comparison with thermodynamic predictions // *Journal of Catalysis*. – 2007. – T. 252. – №. 2. – C. 190-204.
56. Foo S. Y. et al. Oxidative CO₂ reforming of methane on alumina-supported Co–Ni catalyst // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2010. – T. 49. – №. 21. – C. 10450-10458.
57. Li Y. et al. Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – T. 33. – №. 10. – C. 2507-2514.
58. Lucrédio A. F., Assaf J. M., Assaf E. M. Methane conversion reactions on Ni catalysts promoted with Rh: Influence of support // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – T. 400. – №. 1-2. – C. 156-165.
59. Özkara-Aydinoğlu Ş., Aksoylu A. E. CO₂ reforming of methane over Pt–Ni/Al₂O₃ catalysts: Effects of catalyst composition, and water and oxygen addition to the feed // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – T. 36. – №. 4. – C. 2950-2959.
60. Brungs A. J. et al. Dry reforming of methane to synthesis gas over supported molybdenum carbide catalysts // *Catalysis Letters*. – 2000. – T. 70. – №. 3. – C. 117-122.
61. Kim G. J. et al. The reaction of CO₂ with CH₄ to synthesize H₂ and CO over nickel-loaded Y-zeolites // *Catalysis letters*. – 1994. – T. 28. – №. 1. – C. 41-52.
62. Feng X. et al. Highly coke resistant Mg–Ni/Al₂O₃ catalyst prepared via a novel magnesiothermic reduction for methane reforming catalysis with CO₂: the unique role of Al–Ni intermetallics // *Nanoscale*. – 2019. – T. 11. – №. 3. – C. 1262-1272.
63. Al-Fatesh A. S. et al. Role of La₂O₃ as promoter and support in Ni/γ-Al₂O₃ catalysts for dry reforming of methane // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2014. – T. 22. – №. 1. – C. 28-37.

64. Seo H. M., Lee D. H., Lee J. Promotional effect of Ce, Mg, Si, and Ti on Ni/Al₂O₃ catalysts for dry reforming of methane // *Molecular Catalysis*. – 2025. – T. 584. – C. 115285.
65. Horlyck J. et al. Elucidating the impact of Ni and Co loading on the selectivity of bimetallic NiCo catalysts for dry reforming of methane // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – T. 352. – C. 572-580.
66. Khoja A. H., Tahir M., Saidina Amin N. A. Evaluating the performance of a Ni catalyst supported on La₂O₃-MgAl₂O₄ for dry reforming of methane in a packed bed dielectric barrier discharge plasma reactor // *Energy & Fuels*. – 2019. – T. 33. – №. 11. – C. 11630-11647.
67. Alipour Z., Rezaei M., Meshkani F. Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al₂O₃ in dry reforming of methane // *Journal of Industrial and engineering Chemistry*. – 2014. – T. 20. – №. 5. – C. 2858-2863.
68. Da Costa K. Š. et al. Yttrium promoted Ni-based double-layered hydroxides for dry methane reforming // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2018. – T. 27. – C. 247-258.
69. Gao X. et al. Anti-coking and anti-sintering Ni/Al₂O₃ catalysts in the dry reforming of methane: recent progress and prospects // *Catalysts*. – 2021. – T. 11. – №. 8. – C. 1003.
70. Egelske B. T. et al. An analysis of electroless deposition derived Ni-Pt catalysts for the dry reforming of methane // *Journal of Catalysis*. – 2020. – T. 381. – C. 374-384.
71. Damyanova S. et al. Characterization of none and yttrium-modified Ni-based catalysts for dry reforming of methane // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2020. – T. 278. – C. 119335.
72. Levy R. B., Boudart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis // *Science*. – 1973. – T. 181. – №. 4099. – C. 547-549.
73. Czaplicka N., Rogala A., Wysocka I. Metal (Mo, W, Ti) carbide catalysts: synthesis and application as alternative catalysts for dry reforming of

- hydrocarbons—a review // International Journal of Molecular Sciences. – 2021. – T. 22. – №. 22. – C. 12337.
74. Gavrilova N. N. et al. Kinetic Analysis of Dry Reforming of Methane on Traditional and Membrane Catalysts // Membranes and Membrane Technologies. – 2023. – T. 5. – №. 6. – C. 440-453.
75. Amin A. Review of autothermal reactors: Catalysis, reactor design, and processes // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – T. 65. – C. 271-291.
76. Avci A. K., Trimm D. L., Önsan Z. İ. Heterogeneous reactor modeling for simulation of catalytic oxidation and steam reforming of methane // Chemical Engineering Science. – 2001. – T. 56. – №. 2. – C. 641-649.
77. Chen W. H. et al. Thermodynamic analysis of hydrogen production from methane via autothermal reforming and partial oxidation followed by water gas shift reaction // International journal of hydrogen energy. – 2010. – T. 35. – №. 21. – C. 11787-11797.
78. Gallucci F., Paturzo L., Basile A. A simulation study of the steam reforming of methane in a dense tubular membrane reactor // International Journal of Hydrogen Energy. – 2004. – T. 29. – №. 6. – C. 611-617.
79. Patil C. S., van Sint Annaland M., Kuipers J. A. M. Fluidised bed membrane reactor for ultrapure hydrogen production via methane steam reforming: Experimental demonstration and model validation // Chemical Engineering Science. – 2007. – T. 62. – №. 11. – C. 2989-3007.
80. Kniep J., Anderson M., Lin Y. S. Autothermal reforming of methane in a proton-conducting ceramic membrane reactor // Industrial & engineering chemistry research. – 2011. – T. 50. – №. 22. – C. 12426-12432.
81. Coronas J., Menendez M., Santamaria J. Methane oxidative coupling using porous ceramic membrane reactors—II. Reaction studies // Chemical engineering science. – 1994. – T. 49. – №. 12. – C. 2015-2025.

82. Karniadakis, G. Microflows and nanoflows: fundamentals and simulation / G. Karniadakis, A. Beskok, N. Aluru. – New York : Springer Science & Business Media, – 2006. – Vol. 29. – 824 p.
83. Colin S. Rarefaction and compressibility effects on steady or transient gas flows in microchannels // International conference on nanochannels, microchannels, and minichannels. – 2004. – Т. 41642. – С. 13-24.
84. Лыков, А.В. Теория сушки. 2-е издание / А.В. Лыков. – М.: Энергия, – 1968. – 472 с.
85. Lebon G., Jou D., Casas-Vázquez J. Understanding non-equilibrium thermodynamics: foundations, applications, frontiers. – Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2008.
86. Грязнов В. М., Смирнов В. С. Превращения углеводов на мембранных катализаторах // Успехи химии. – 1974. – Т. 43. – №. 10. – С. 1716-1738.
87. Губин, С.А. Интенсификация углекислотной конверсии метана в реакторе с мембранным катализатором : специальность 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» : дис. ... канд. хим. наук / С.А. Губин ; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2024. – 131 с.
88. Скудин В. В. и др. Экстракторный режим в реакторе с мембранным катализатором // Мембраны и мембранные технологии. – 2025. – Т. 15. – №. 3. – С. 174-188.
89. С.А. Губин и др. Кинетический анализ режима дистрибьютора на мембранном катализаторе // РОСКАТАЛИЗ. V Российский конгресс по катализу: Сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия: Новосибирск, Институт катализа СО РАН им. Борескова, 2025. С. 632–633.
90. Шульмин, Д.А. Углекислотная конверсия углеводов с использованием мембранных катализаторов : специальность 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» : диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук / Шульмин Денис Александрович ;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2011. – 177 с.

91. Сыркин В.Г. Карбонильные металлы. – М.: Металлургия, 1978. – 256 с.; ил.

92. Szekeres A. M., Gogova D. S. Optical constants of thin CVD-tungsten oxide films // Optika: 5th Congress on Modern Optics. – SPIE, 1998. – Т. 3573. – С. 200-203.

93. Малхасян Р.Т. Исследование фазового перехода аморфного наноразмерного вольфрама в кристаллическое состояние / Р.Т. Малхасян, Р.В. Арутюнян, Л.В. Камаева, Е.И. Саламатов. – Текст : непосредственный // Известия НАН Армении. Физика. – 2014. – Т. 49, № 1. – С.54-64.

94. Хамский Е.В. Кристаллизация и физико-химические свойства кристаллических веществ / Е.В. Хамский, Е.А. Подзерская, Б.М. Фрейдин, А.Н. Быкова, Н.Д. Седелникова. – Л. : Наука, Ленингр. отд-ние, 1969. – 135 с.

95. Endrychová A. et al. Thermal performance of deposited W and W/Mo coatings on graphite for plasma-facing components // Fusion Engineering and Design. – 2026. – Т. 230. – С. 115917.

ПРОЕКТИРОВАНИЕ И МАСШТАБИРОВАНИЕ ПИЛОТНОГО РЕАКТОРА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Полученные ранее данные по углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии метана, а также выявленные закономерности массопереноса и интенсификации процесса УКМ в реакторе с мембранным катализатором были использованы в качестве основы для проектирования реактора полупромышленного назначения. Разработанная конструкция предназначена для проведения каталитических процессов в условиях, приближенных к масштабированному режиму эксплуатации.

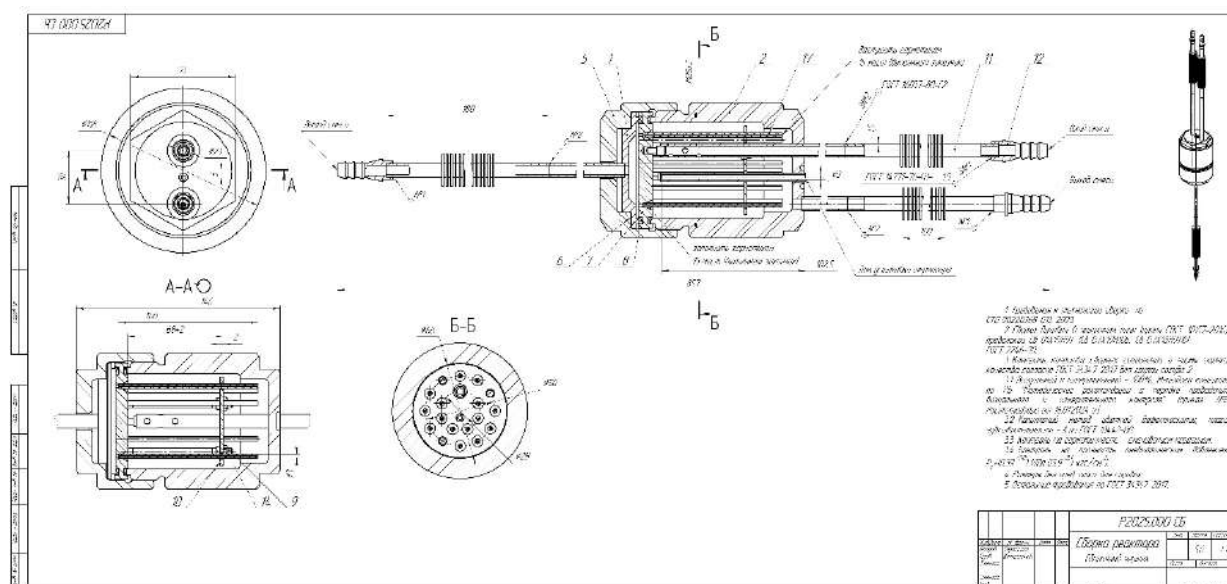


Рисунок 37 – Сборочный чертеж полупромышленного мембранного реактора

Реактор P2025.000 предназначен для подачи газовых компонентов через штуцеры с пластинчатыми холодильниками и вывода их смеси через такие же штуцеры, представляя собой разъемную конструкцию из двух основных частей (позиция 2 и 5 на рисунке 37). Мембранные катализаторы разделяют реакционное пространство реактора на две части – ретентат и пермеат, которые могут сообщаться только через поровые каналы мембраны.

Реактор изготовлен из коррозионностойкой, жаростойкой и жаропрочной высоколегированной стали 12X18H10T аустенитного класса.

Выбор материала обусловлен хорошей свариваемостью и условиями эксплуатации реактора.

Корпус (позиция 2) соединяется через «пакет» деталей, состоящий из вкладыша (позиция 7) и двух прокладок (позиция 8) с шайбой опорной с трубкой (позиция 1) посредством гайки (позиция 5), изготовленной из стали 14X17H2. Между гайкой (позиция 5) и шайбой опорной с трубкой (позиция 1) расположена бронзовая прокладка (позиция 6) для облегчения взаимного скольжения данных компонентов при затяжке.

Патрубки подвода и отвода газов снабжены трубками с радиаторами (позиция 11) для охлаждения и оливками (позиция 12) для подсоединения к коммуникационным магистралям установки, в которой задействован реактор. В центральной части корпуса вварена трубка для ввода термопары, контролирующей температуру внутри корпуса.

Для корпуса (позиция 2) и гайки (позиция 5) выбраны различные марки сталей, так как при применении одинаковых марок, в условиях длительного нагрева (выше 400 °C), на поверхности стали 12X18H10T может образовываться оксидная пленка, которая «сваривает» резьбу. При разработке такие соединения повреждаются, и конструкция становится неработоспособной (эффект закусывания).

Во вкладыш (позиция 7) со стороны полости корпуса установлены решетка под мембранные катализаторы (позиция 10) и их набор (позиция 17). МК устанавливаются во вкладыш на специальный высокотемпературный герметик «Done Deal DD6785» (Done Deal Adhesives Lab, Inc., США). Им же глушатся противоположные концы трубчатых мембран.

Герметичность реактора в сборе обеспечивается надежным обжатием прокладок (позиция 8) и герметичностью сварных соединений конструкции изделия.