

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

На правах рукописи



Баженова Мария Дмитриевна

**Коллоидно-химические основы золь-гель синтеза мембранных
катализаторов с различной архитектурой на основе Mo_2C**

1.4.10 – Коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Д.х.н., доцент Гаврилова Н.Н.

Москва – 2026

Работа выполнена на Кафедре коллоидной химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент

Гаврилова Наталья Николаевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор

Остроушко Александр Александрович

Руководитель отдела химического материаловедения Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

доктор химических наук, профессор

Алентьев Александр Юрьевич

Заведующий лабораторией № 29 «Мембранного газоразделения» федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

Защита состоится «20» октября 2026 г. в 16.00 на заседании диссертационного совета РХТУ.1.4.02 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., д.9) в конференц-зале (ауд.443).

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

https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат диссертации разослан «28» августа 2026 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета РХТУ.1.4.02

д.х.н., доцент



Мурашова Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Рынок отечественных промышленных катализаторов показывает масштабный спад в областях их разработки, обновления ассортимента и модернизации производства. В результате доля импорта катализаторов нефтегазовой переработки составляет 60% (Grace, UOP, Axens, BASF и др.). Это не соответствует национальным интересам и экономической безопасности России. Поэтому разработка новых эффективных катализаторов, в том числе в области переработки легких углеводородов, является актуальной задачей.

Высокотемпературные реакции превращений легких углеводородов сопровождаются значительным диффузионным торможением, в результате чего поверхность катализатора, как правило дорогостоящего, используется не более чем на 7 %. Поэтому большой интерес представляет проведение химических превращений в мембранных каталитических реакторах (МКР) с использованием мембранных катализаторов (МК). Где МК представляет собой композиционную мембрану с бимодальной пористой структурой, состоящую из инертного носителя, обладающего крупными транспортными порами и распределенного по нему каталитически активного вещества с развитой мезо/микропористой структурой. За счет различий в пористой структуре носителя и катализатора возможно возникновение различных механизмов массопереноса. В таком случае может осуществляться интенсификация протекания процесса как за счет эффективного состава катализатора, так и за счет влияния на массоперенос в его пористой структуре. Например, интенсивность протекания углекислотной конверсии метана (УКМ), которая рассматривается как перспективный способ получения синтез-газа с определенным соотношением H_2/CO , в МКР по сравнению с традиционным реактором с неподвижным слоем катализатора возрастает более чем в 30 раз при использовании МК определенной пористой структуры. Причина данного феномена связана с интенсификацией массопереноса в пористой структуре МК благодаря возникновению явления теплового скольжения. Известно, что тепловое скольжение может наблюдаться при определенных условиях (давление, температура, состав реакционной смеси) лишь в порах определенного диапазона размеров. Таким образом, синтез МК с различной структурой и архитектурой является важной задачей

для дальнейшего развития и внедрения МК для проведения различных высокотемпературных реакций.

Золь-гель метод – гибкий, масштабируемый способ получения покрытий, пленок, селективных слоев и катализаторов. Один из вариантов которого базируется на использовании зольей – устойчивых дисперсий наночастиц. Карбид молибдена рассматривается как перспективная альтернатива дорогостоящим металлам платиновой группы. Среди его преимуществ отмечается каталитическая активность на уровне благородных металлов, устойчивость к спеканию, закоксовыванию и действию многих каталитических ядов. Его перспективным золем-прекурсором являются молибденовые сини (МС), где частицы представлены высокодисперсными практически монодисперсными полиоксомолибдатными кластерами размером не более 5 нм. В качестве мезопористых материалов-носителей успешно используются оксиды Al_2O_3 и твердые растворы $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$. Таким образом, разработка синтеза МК различных архитектур на основе Mo_2C с использованием золь-гель метода является перспективной.

Цель работы. Разработка коллоидно-химических основ золь-гель синтеза мембранных катализаторов различной архитектуры на основе Mo_2C .

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1) определить некоторые коллоидно-химические свойства зольей AlOOH и МС, знание которых необходимо для разработки основ получения МК с заданной архитектурой (размер, форма, ζ -потенциал частиц; зависимость данных характеристик от значения pH дисперсионной среды, реологические свойства);

2) разработать способ получения бездефектного подслоя мезопористого носителя с требуемым фазовым составом на внешней поверхности пористой подложки с использованием зольей бемита и $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, не содержащих дополнительные добавки;

3) синтезировать МК с массивным слоем Mo_2C на внешней поверхности пористой подложки ($\text{Mo}_2\text{C}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), МК с равномерным распределением Mo_2C по исходной подложке ($\text{Mo}_2\text{C}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), а также МК, с распределением Mo_2C по слою мезопористого носителя из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$);

4) синтезировать МК с мезопористым $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, равномерно распределенным по исходной подложке ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и по подслою $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$);

5) установить влияние условий термообработки ксерогелей МС на фазовый состав, морфологию и пористые характеристики образующихся карбидов молибдена;

6) определить каталитическую активность МК с разной архитектурой в реакции УКМ и установить взаимосвязь характеристик пористой структуры МК с их каталитической активностью.

На защиту выносятся данные о коллоидно-химических и реологических свойствах золь-бемитов и молибденовых синей, условия получения мезопористого подслоя на пористой подложке из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе золь-бемитов толщиной от 1,0 до 3,0 мкм и преобладающим размером пор 22 нм, условия получения карбида молибдена из ксерогелей молибденовых синей тремя разными способами, результаты кинетических экспериментов в реакции УКМ на мембранных катализаторах различного состава и архитектуры в мембранном реакторе в режиме контактора с диффузионным массопереносом.

Научная новизна

- впервые проведено сопоставление условий термического разложения ксерогелей молибденовых синей в различных средах с пористыми характеристиками и фазовым составом образующихся карбидов молибдена;

- впервые разработан способ получения массивного слоя катализатора Mo_2C на пористой подложке из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с использованием химической модификации исходной подложки раствором ПЭГ;

- впервые установлено влияние соотношения $[\text{H}^+]:[\text{Al}]$ при синтезе золь-бемитов на характеристики слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного нанесением данного золь-бемита (толщину и морфологию);

- впервые проведены кинетические исследования протекания реакции УКМ с использованием МК состава $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, определены константы скорости на мембранных катализаторах с различной архитектурой.

Теоретическая и практическая значимость. Предложен метод расчета толщины слоев, полученных нанесением золь-бемитов с различными концентрационно-вязкостными характеристиками с учетом капиллярной фильтрации и пленочного покрытия, протекающих совместно при однократном нанесении

погружением/извлечением пористых цилиндрических подложек. Данный метод позволяет вычислять требуемые параметры нанесения (скорость погружения/извлечения, время выдержки) золь бемита для получения слоя заданной толщины. Разработаны 3 способа получения карбидов молибдена, поддающиеся масштабированию и основанные на термическом разложении ксерогелей Mo_2C , которые позволяют получать карбиды с различным фазовым составом: $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}/\eta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{C}$, разными характеристиками пористой структуры ($S_{\text{уд}}$ - от 1,5 до 175,0 $\text{м}^2/\text{г}$ и объемом мезопор до 0,03 $\text{см}^3/\text{г}$). Получены образцы МК на основе Mo_2C , позволяющие увеличить удельную каталитическую активность катализатора в 115 раз по сравнению с порошкообразным Mo_2C .

Личный вклад соискателя состоял в постановке цели и задач исследования, планировании и проведении экспериментов, обработке и анализе полученных данных. А также в написании статей, тезисов докладов и участии в конференциях.

Апробация работы. Результаты работы апробированы на следующих конференциях: «Мембраны» Международная научная конференция (Минск 2025, Владимир 2013), Conference of the European Colloid and Interface Society «ECIS» (Афины, 2021), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), Всероссийская конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Плес, 2016), Международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2014» (Суздаль, 2014), Международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы» (2013), IV International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics IC-CCPCM (Москва, 2013) Всероссийская молодежная конференции «Успехи химической физики» (Минск, 2012), Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2012» (Тула, 2012), Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «UCChT-МКХТ» (Москва 2011, 2012).

Публикации. Результаты, полученные в ходе выполнения диссертации опубликованы в 2 статьях в журналах, индексируемых Scopus, 3 статьях Crossref, Белом списке и в 16 тезисах докладов всероссийских и международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 153 страницах машинописного текста и включает в себя введение, 7 глав, заключение, список литературы из 211 источников. Работа содержит 25 таблиц и 104 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении излагается актуальность работы и сформулирована цель и задачи исследования.

Глава 1 посвящена обзору литературы на тему получения карбида молибдена, применения мембранных каталитических реакторов, перспективах использования мембранного реактора в режиме контактора при проведении газофазных реакций и возникновения явления теплового скольжения в порах мембранного катализатора. А также рассматриваются особенности золь-гель метода в технологии создания нанесенных функциональных слоев на гладких, шероховатых и пористых подложках. Проведен анализ литературы по получению мезопористых материалов на основе бемита, а также работ, посвященных свойствам и составу дисперсий молибденовых синей.

В **Главе 2** указаны характеристики использованных реагентов, способы синтеза золей $Al(OH)_3$ и молибденовых синей, а также описаны методы исследований.

В **Главе 3** приводится обоснование создания МК различной архитектуры применительно к проведению процесса УКМ в МР. Из анализа параметров протекания процесса и длины свободного пробега молекул используемых веществ следует, что диффузии Кнудсена (свободно-молекулярный режим) соответствуют поры, диаметр которых не превышает 23 нм (Таблица 1).

Таблица 1 – Граничные диаметры пор, соответствующие различным режимам диффузии молекул в процессе УКМ для 800°C

Режим диффузии в порах катализатора в условиях УКМ	Диаметр пор, мкм	Число Кнудсена K_n	Параметр разреженности δ
Обычная диффузия	> 230	$< 10^{-3}$	> 1000
Переходный режим	$0,023 - 230$	$10^{-3} - 1$	$1 - 1000$
Свободно-молекулярный режим	$0,002 - 0,023$	> 1	< 1

Таким образом, активированный массоперенос, возникающий в результате теплового скольжения, будет тем интенсивней, чем больше количество пор,

соответствующих по своему диаметру указанному диапазону. С целью увеличения количества таких пор в МК, было рассмотрено получение образцов МК с мезопористым дополнительным слоем.

Был обоснован выбор зольей бемита для получения мезопористого подслоя на внешней поверхности пористой подложки методом погружения. В условиях смачивания в пористой структуре подложки при погружении возникает капиллярное давление, вызывающее поток золя в поры подложки. Соотношение диаметров пор подложки и среднего гидродинамического радиуса частиц золя влияет на вероятность проникновения частиц в поры подложки. Поэтому размер, форма и ζ -потенциал частиц золя являются критически важными характеристиками дисперсии для нанесения. Для зольей бемита параметром, влияющим на эти свойства, является соотношение $[H^+]:[Al]$, используемое при пептизации. На основе этого, для нанесения были выбраны два вида золя, отличающиеся соотношением $[H^+]:[Al]$. В качестве дополнительного мезопористого компонента также использовались твердые растворы $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, полученные нанесением зольей, как на исходную подложку, так и на подслой на основе бемита. $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ в составе носителя используется как вещество, способное предотвратить дезактивацию каталитической фазы – Mo_2C из-за окисления до MoO_3 , снизить количество свободного углерода на кислотных центрах $\gamma-Al_2O_3$, способствовать образованию пористой структуры, требуемой для реализации поставленной задачи.

В главе 4 рассматриваются свойства прекурсоров пористых компонентов МК – зольей $Al(OH)_3$, $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ и молибденовых синей. При нанесении зольей на подложку большое значение имеют такие характеристики, как размер и форма частиц дисперсной фазы, знак и величина ζ -потенциала и условия золь-гель перехода.

Для получения мезопористого слоя $\gamma-Al_2O_3$ использовали два образца зольей бемита (далее Б1 и Б2), отличающихся соотношением $[H^+]:[Al]$. Для золя Б1 данное соотношение достигало 0,03 (pH=4,2), средний гидродинамический радиус частиц составляет 23 нм (рисунок 1а). Для золя Б2 с соотношением $[H^+]:[Al]=0,5$ (pH=3,8) средний гидродинамический радиус – 26 нм. Оба золя агрегативно устойчивы в диапазоне pH от 3,5 до 4,5, дисперсная фаза представлена частицами в форме пластин.

На рисунке 1б приведена зависимость ζ -потенциала частиц от pH. Как видно из представленных данных с уменьшением величины pH с 5,5 до 3,5 наблюдается рост

ζ -потенциала за счет адсорбции ионов H^+ , затем происходит снижение значения за счет роста растворимости частиц бемита и существенного увеличения ионной силы дисперсионной среды. Максимальное значение ζ -потенциала составило +22 мВ (золя Б1, рН=4,0), и +37 мВ (золя Б2, рН=3,5).

Интересно отметить, что для образца Б2 наблюдается большее значение ζ -потенциала, что обусловлено присутствием в дисперсионной среде большого количества катионных форм алюминия (Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ и др.), участвующих в формировании слоя потенциал-определяющих ионов.

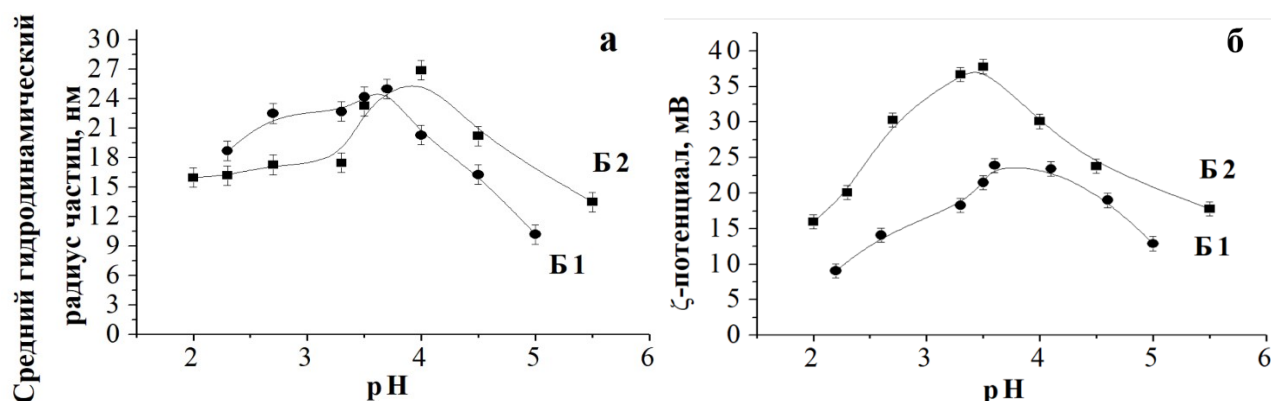


Рисунок 1 - Зависимость среднего гидродинамического радиуса частиц (а) и ζ -потенциала (б) от рН золей бемита Б1 и Б2

Поскольку золи бемита будут использованы для нанесения погружением в них подложки, важно установить их реологические свойства, которые характеризуют изменение вязкости золя при концентрировании и упаковку частиц дисперсной фазы в гель-слое на поверхности подложки.

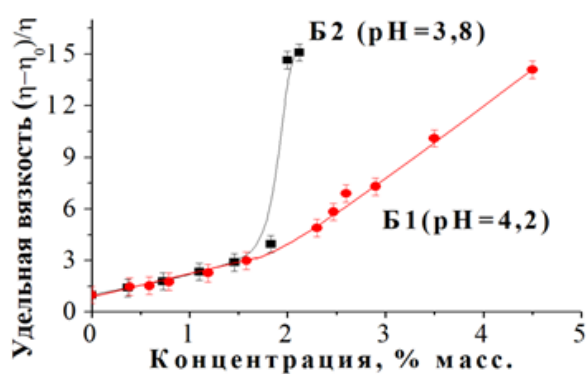


Рисунок 2 - Зависимость вязкости от концентрации золей

Было установлено, что золи Б1 и Б2 в диапазоне концентраций от 0,3 до 2,0 % масс. в пересчете на Al_2O_3 проявляют свойства ньютоновских жидкостей. Для золя Б1 зависимость вязкости от концентрации (рисунок 2) имеет характер близкий к линейному до 1,8 % масс, для золя Б2 – до 1,5 % масс. Резкое увеличение вязкости и переход золя Б2 в

гель наблюдается при концентрациях равных 1,7% масс., в то время как для золя Б1 такого перехода не наблюдается в исследуемом диапазоне концентраций.

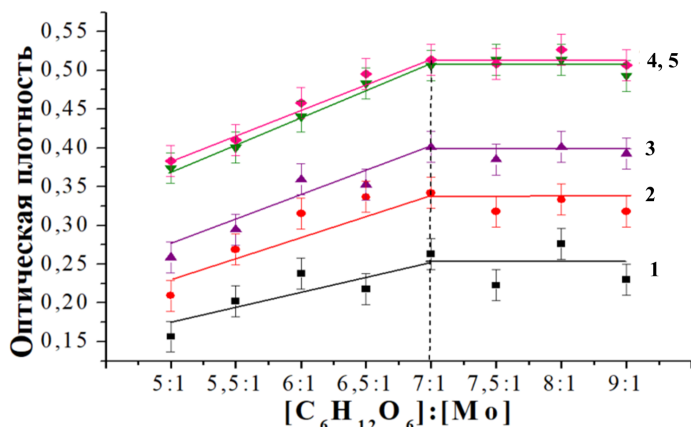


Рисунок 3 - Зависимость оптической плотности ($\lambda=730$ нм) от соотношения $[C_6H_{12}O_6]:[Mo]$ через: 1 – 7, 2 – 10, 3 – 13, 4 – 22, 5 – 33 сут

было установлено, что процесс самосборки заканчивается после 22 суток (рисунок 3).

Установлено, что агрегативно устойчивые золи могут быть получены при $[C_6H_{12}O_6]:[Mo]$ от 5 до 9. Верхний предел ограничен растворимостью глюкозы, нижний –

Синтез молибденовых синей осуществляли добавлением раствора глюкозы в раствор гептамолибдата с последующим добавлением соляной кислоты до мольного соотношения $[H^+]:[Mo]=0,5$. Формирование

кластеров молибденовых синей происходит в результате самосборки молибденосодержащих фрагментов, которое протекает длительное время. На основании спектрофотометрического анализа

наличием в золе осадка MoO_3 , что является результатом недостатка восстановителя в системе. Варьирование соотношения $[C_6H_{12}O_6]:[Mo]$ при синтезе золь позволяет регулировать содержание углеродсодержащего компонента, что в свою очередь позволяет влиять на фазовый состав продуктов термообработки ксерогелей.

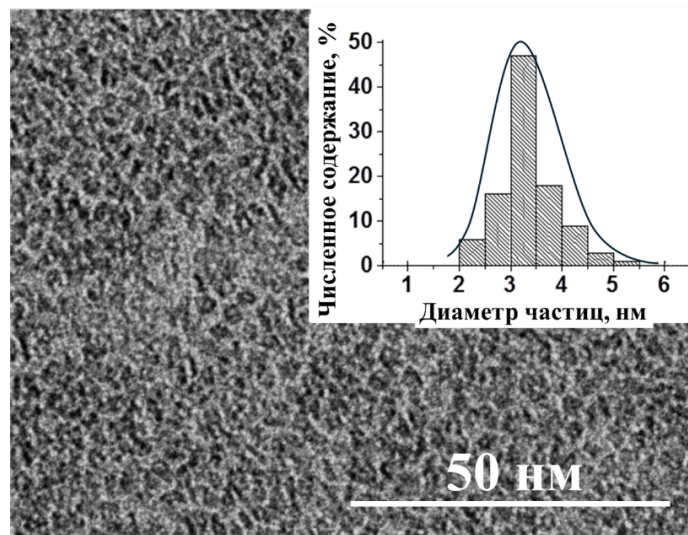


Рисунок 4 - Микрофотография частиц МС (ПЭМ) и распределение частиц по диаметрам

нм. В диапазоне pH от 0,7 до 3,0 частицы имеют отрицательный ζ -потенциал (рисунок

По данным ПЭМ (рисунок 4) преобладающий диаметр частиц молибденовых синей составляет 3,5

5). Максимальный по абсолютному значению ζ -потенциал соответствует $\text{pH}=2,0$. При pH менее 0,7 происходит перезарядка поверхности.

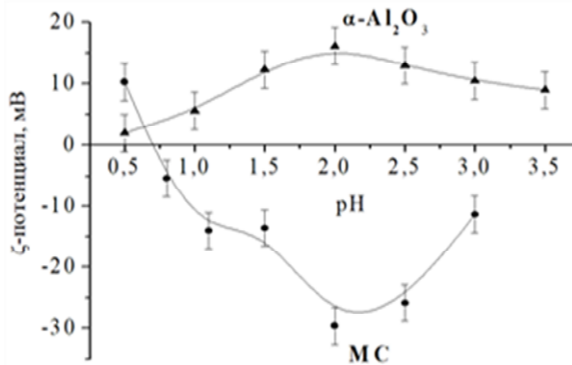


Рисунок 5 - Зависимость заряда частиц молибденовых синей и подложки при разном pH

Золи агрегативно устойчивы в диапазоне pH от 0,8 до 3,0, при положительном знаке ζ -потенциала золи теряют агрегативную устойчивость в течение суток. Противоположные знаки ζ -потенциала частиц и подложки, а также малый размер частиц по сравнению с диаметром пор способствует равномерному распределению частиц золя по пористой структуре подложки.

Реологические исследования показали, что золи МС не являются ньютоновскими жидкостями (рисунок 6), структура разрушается при очень низких напряжениях сдвига.

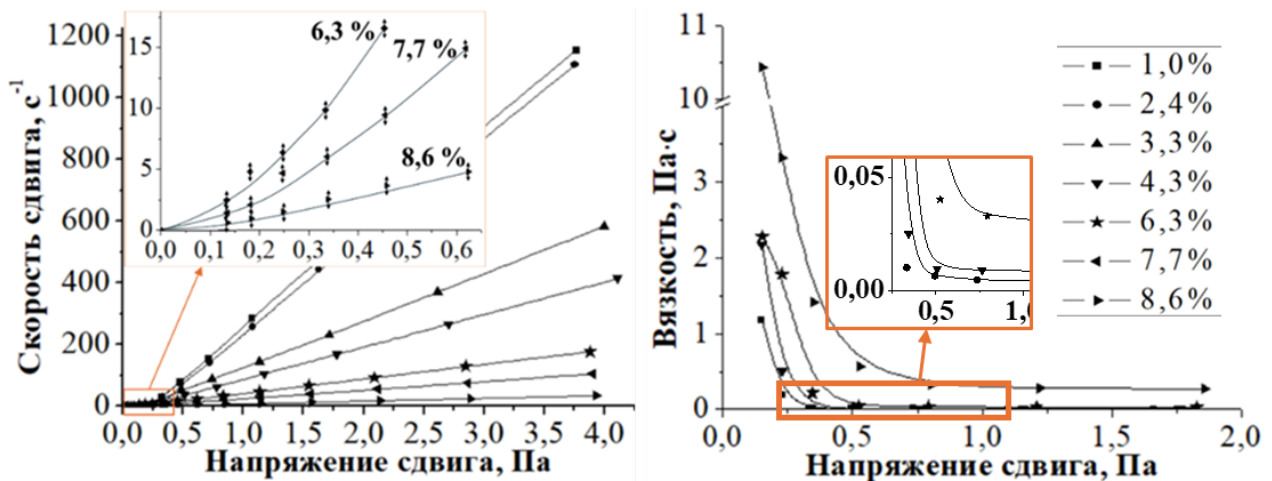


Рисунок 6 - Кривые течения (слева) и кривые вязкости (справа) молибденовых синей при разных концентрациях

В Главе 5 работы описывается нанесение золь на пористую подложку. В качестве подложек использовались микрофльтрационные мембраны из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с открытой пористостью $\sim 40\%$, состоящие из 2х слоев. Внутренний слой состоит из частиц ~ 15 мкм, а внешний – из частиц $\sim 0,5\text{-}1,0$ мкм. Внешний вид и некоторые характеристики представлены на рисунке 7.

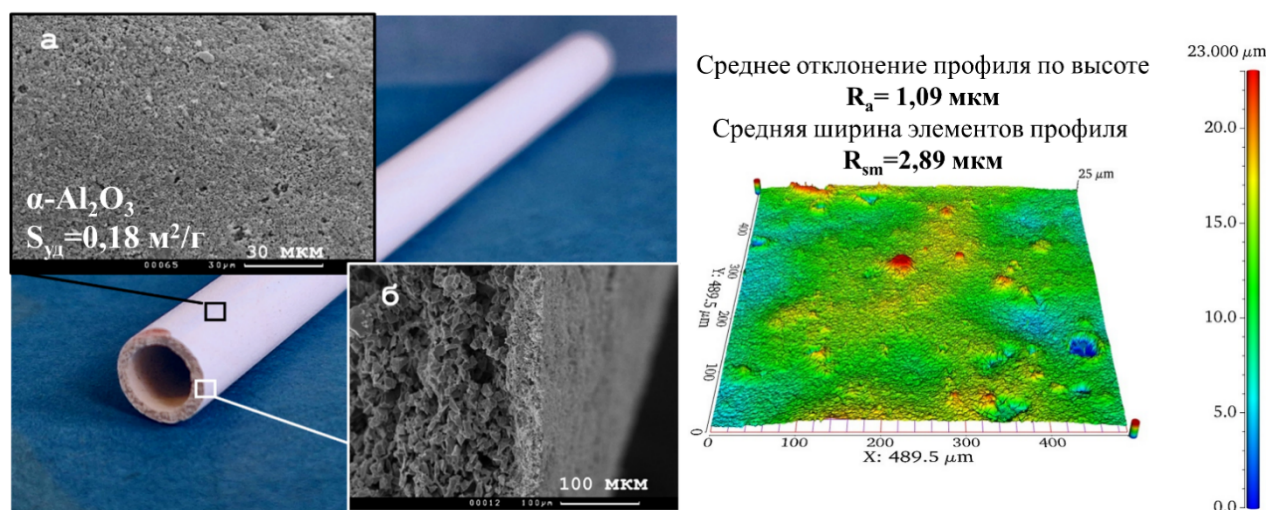


Рисунок 7 - Слева: микрофльтрационная подложка и микрофотографии СЭМ – а) поверхности подложки, б) поперечного скола подложки. Справа: 3D-изображение профиля шероховатости поверхности подложки

На основе этих микрофльтрационных подложек были синтезированы МК различного состава и архитектуры (рисунок 8): МК-1 со слоем массивного катализатора Mo_2C на поверхности подложки, МК-2 и МК-3 с распределением компонентов по объему мезопористого подслоя, МК-4 и МК-5 с равномерным распределением компонентов по сечению.

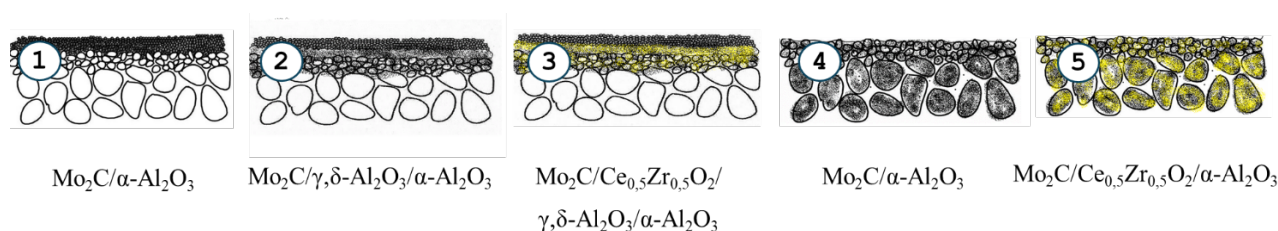


Рисунок 8 - Мембранные катализаторы различной архитектуры (серым цветом изображено распределение Mo_2C , желтым – распределение $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$)

Для изготовления МК со слоем массивного катализатора Mo_2C стояла задача в получении слоя молибденовых синей на поверхности подложки и, следовательно, предотвращении инфильтрации частиц в поры. Известно, что кластеры полиоксомолибдатов могут образовывать ассоциаты с молекулами полимеров, взаимодействуя с их функциональными группами, в частности -ОН группами. Поэтому поверхность подложек перед нанесением молибденовых синей была предварительно обработана с использованием ряда полимеров, чтобы при погружении подложки в золь частицы задерживались макромолекулами. Было установлено, что равномерный слой

молибденовых синей на поверхности подложки может быть получен с использованием ПЭГ (4000).

Нанесение осуществлялось с использованием автоматической установки, работающей по принципу нанесения погружением (dip-coating). Было установлено, что снижение скорости погружения/извлечения модифицированной подложки ниже 60 мм/мин без выдержки в золе не позволяет получить неинфильтрованный слой на внешней поверхности подложки. Можно предположить, что для адагуляции частиц молибденовых синей к поверхности модифицированной ПЭГ требуется время, не превышающее 80 с. За это время слой ПЭГ становится рыхлым и при высоких скоростях извлечения разрушается, снижение скорости извлечения позволяет сохранить целостность слоя полимера, насыщенного частицами молибденовых синей и получить бездефектный слой Mo_2C на поверхности.

Для синтеза МК-2 и МК-3 стояла задача получить мезопористый подслоя. Это осуществлялось нанесением описанных выше золь бемита с последующей сушкой и термообработкой. Смачивание золь при погружении будет способствовать возникновению капиллярного давления в пористой структуре подложки, которое по оценке составляет более 0,2 кПа. В ходе нанесения варьировалось время выдержки подложки в золе. Были получены образцы мембран со слоем из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на поверхности, толщина слоев составляла от 1 до 10 мкм. С увеличением времени выдержки толщина слоя увеличивалась.

Известно, что при нанесении золь существует несколько режимов. Режим «капиллярной фильтрации» реализуется при погружении и выдержке, когда дисперсионная среда проходит в поры, а частицы концентрируются на поверхности образуя гель-слой. Режим «пленочного покрытия» реализуется в момент извлечения, когда золь в виде тонкой пленки остается на гель-слое.

Был произведен расчет теоретической толщины слоя при различном времени выдержки с учетом режима капиллярной фильтрации и режима пленочного покрытия. Прямая, полученная на основе экспериментальных данных (синяя пунктирная линия) на рисунках 9а и 9б отсекает на оси ординат отрезок, равный толщине, образованной за счет режима пленочного покрытия. Прямая полученная расчетным способом (оранжевая

линия) учитывает только режим «капиллярной фильтрации» и пересекает оси в начале координат. Сумма двух режимов ложится на линию тренда экспериментальных данных.

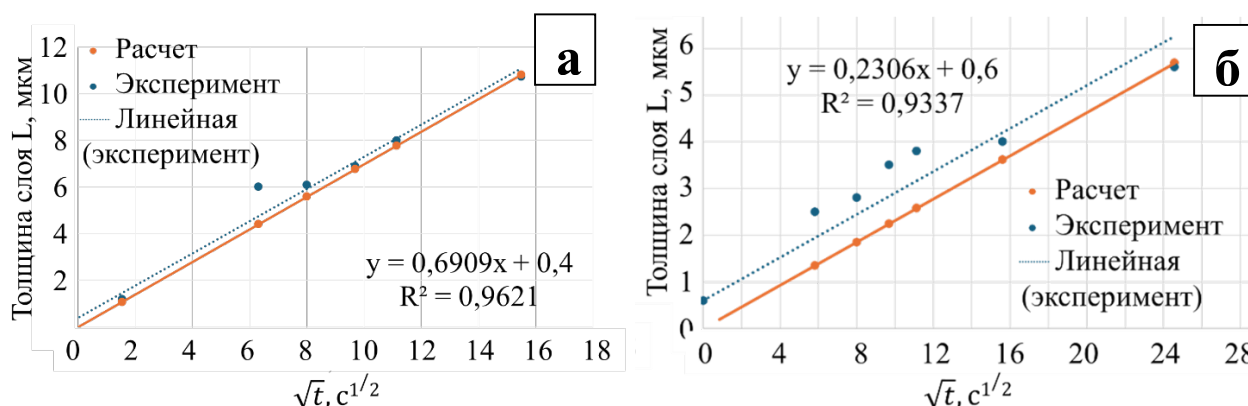


Рисунок 9 - Экспериментальные данные и расчет по режиму «капиллярной фильтрации» при нанесении: а – золь Б1 с концентрацией 2,37 % масс., б – золь Б2 с концентрацией 2,00% масс.

Между полученными расчетными и экспериментальными значениями толщин наблюдается хорошее соответствие. Доверительный интервал составил порядка 1 мкм. Это позволяет осуществлять целенаправленный синтез мезопористого подслоя из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с заданной толщиной.

Также получены подложки с подслоем на основе двух мезопористых оксидов - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ и МК на их основе. Для этого подложка с предварительно полученным подслоем из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ подвергалась пропитке золем $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$. Было установлено, что при максимальной скорости извлечения и без времени выдержки частицы $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ проникают на глубину порядка 30 мкм, максимальная концентрация $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ приходится на слой из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Аналогичная ситуация наблюдалась при нанесении молибденовых синей - при максимальной скорости извлечения и без времени выдержки частицы молибденовых синей проникают на глубину порядка 30 мкм, максимальная концентрация приходится на мезопористый подслои из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$. Получение МК-4 и МК-5 осуществлялось погружением подложки в золи на 30 минут, за это время золь пропитывал подложку на всю глубину.

В Главе 6 изложены результаты исследования влияния способов и условий термообработки на морфологию, пористые характеристики и фазовый состав нанесенных материалов. Скорость нагрева при обжиге регулирует баланс между

растягивающим напряжением вследствие усадки слоя и сжимающим напряжением микроструктуры слоя, что позволяет избежать его растрескивания. На основании термогравиметрического анализа ксерогелей бемита и экспериментов по изменению скорости нагрева был выбран режим термообработки для получения слоев без дефектов. Было установлено, что скорость подъема температуры не должна превышать 2°/мин. По данным РФА фазовый состав после обжига при 900°С представлен γ -Al₂O₃. Полученный материал является мезопористым с преобладающим размером пор 22,3 нм и объемом пор, по диаметру соответствующих диффузии Кнудсена в условиях протекания УКМ – 0,0008 см³/г.

Для получения каталитически активной фазы Mo₂C с развитой удельной поверхностью из ксерогелей молибденовых синей были разработаны способы термообработки в различных средах. Один из распространенных способов получения Mo₂C – температурно-программируемое карбидирование MoO₃ в среде CH₄/H₂. Сначала ксерогели молибденовых синей подвергали обжигу при 600°С, после чего проводили ТПК, температура образования карбида в этом случае составила 700°С. Вторым способом Mo₂C получали с использованием ТПК ксерогелей молибденовых синей без перевода в оксидную фазу, образование карбидов происходило при 700°С. Третий способ получения карбида состоял в термическом разложении ксерогелей МС при 900°С в инертной среде N₂, без использования карбидирующей смеси. Карбид образуется благодаря большому количеству органических компонентов в составе МС, которые при термообработке разлагаются, вступая в химическое взаимодействие с Мо, а также образуя углеродную матрицу. Характеристики образующихся карбидов представлены в Таблице 2.

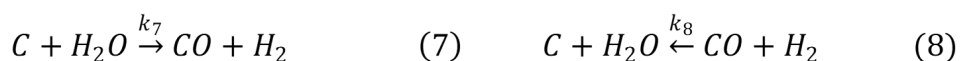
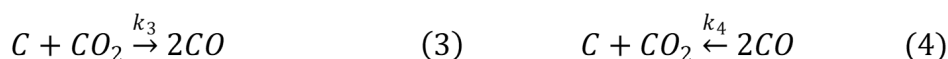
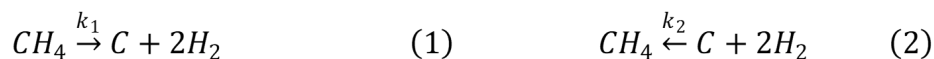
Таблица 2 – Характеристики карбидов молибдена, полученных из МС различными способами

Способ синтеза	ТПК MoO ₃	ТПК ксерогелей МС	Термическое разложение МС в инертной среде с [C ₆ H ₁₂ O ₆]:[Mo]		
			4:1	5:1	7:1
Фазовый состав	β -Mo ₂ C	α -Mo ₂ C, η -Mo ₂ C, C	α -Mo ₂ C, C	α -Mo ₂ C, C	α -Mo ₂ C, η -Mo ₂ C, C
S _{уд} (БЭТ), м ² /г	1,5	28,0	7,1	130,9	174,9
S _{уд микро} (t-метод), м ² /г	-	-	2,8	63,1	110,7
$\Sigma V_{\text{пор}}$, см ³ /г	0,01	0,04	0,0107	0,0966	0,0793
V _{мезопор} , см ³ /г	-	0,03	0,0072	0,0355	0,0008
V _{микропор} , см ³ /г	-	-	0,0030	0,0515	0,0714

Было установлено, что изменение количества углеродсодержащего компонента (глюкозы), используемое в синтезе молибденовых синей, позволяет варьировать фазовый состав карбидов, образующихся при термическом разложении в инертной среде. При соотношениях $[C_6H_{12}O_6]:[Mo] < 7:1$, фазовый состав представлен α - Mo_2C и аморфным углеродом. С увеличением содержания глюкозы в исходных ксерогелях до 7 и выше, на дифрактограммах добавляются рефлексы, соответствующие фазе η - MoC .

В Главе 7 приводятся результаты каталитических испытаний МК различного состава и архитектуры в реакции УКМ. Реакцию УКМ проводили в МР в режиме контактора при отсутствии избыточного давления реагентов. Исходные реагенты подавались в стехиометрическом соотношении $[CH_4]:[CO_2]=1$. В качестве МК использовали 5 образцов, схемы и фазовый состав которых были представлены выше на рис. 9. Согласно проведенным экспериментам, температура зажигания всех МК составила 700-750°C и практически не зависела от состава и архитектуры.

Для сравнения активности МК был проведен кинетический эксперимент в диапазоне температур от 800°C до 900°C. При анализе данных реакция УКМ была представлена, как система последовательных и параллельных реакций (1)-(8)¹:



На основе данной схемы была построена кинетическая модель и определены константы скоростей всех промежуточных реакций. Константа крекинга CH_4 при каталитических испытаниях порошкообразного Mo_2C при 850°C составила 0,2 мл/(г·с). Результаты, полученные для МК при 850°C, приведены в Таблице 3.

Было установлено, что гетерогенные реакции (1, 3, 7) практически необратимы. Что может объясняться тем, что реакции с увеличением объема реакционной смеси с большей вероятностью будут идти в условиях разряжения на стенках поры катализатора. В то же время реакции (5,6) находятся в состоянии близком к равновесию. Реакции (5,6) являются гомогенными и протекают в основном в объеме реактора, на сдвиг их

¹Скудин В. В. и др. Экстракторный режим в реакторе с мембранным катализатором // Мембраны и мембранные технологии. 2025. Т. 15, № 3. С. 174–188.

равновесия влияет состав газов, образующихся в порах в результате гетерогенных реакций. Такая интерпретация результатов кинетических экспериментов не противоречит термодинамическим представлениям о реакции УКМ, представленным в литературе.

Таблица 3 – Константы скоростей реакций и пористые характеристики МК (t=850°C)

Реакция	Константы мл/(г·с)	Порошок Mo ₂ C	Мембранный катализатор				
			4 Mo ₂ C/ α-Al ₂ O ₃	1 Mo ₂ C/ α-Al ₂ O ₃	5 Mo ₂ C/ Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ / α-Al ₂ O ₃	2 Mo ₂ C/ γ-Al ₂ O ₃ / α-Al ₂ O ₃	3 Mo ₂ C/ Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ / γ-Al ₂ O ₃ / α-Al ₂ O ₃
CH ₄ ↔ C + 2H ₂	k ₁ →	0,2	10,4	13	15,7	22	23
	k ₂ ←	7	0	2	0	1	4
C + CO ₂ ↔ 2CO	k ₃ →	0,5	21	55	70	70	90
	k ₄ ←	1	7	23	21	35	30
CO ₂ + H ₂ ↔ CO + H ₂ O	k ₅ →	1,1	12	45	15	15	40
	k ₆ ←	2	6	48	20	21	35
C + H ₂ O ↔ CO + H ₂	k ₇ →	1,7	100	100	100	100	100
	k ₈ ←	0,8	0	0	0	0	0
X(CH ₄), %		14,92	29,24	36,40	57,80	46,16	52,16
X(CO ₂), %		16,11	45,62	55,88	62,95	48,26	55,20
H ₂ /CO		0,14	0,26	0,41	0,45	0,33	0,39
V _{пор} для D _{Кнуд} (до/после УКМ), см ³ /г		0,0138/ 0,0553	0,0042/ 0,0005	0,0001/ 0,0006	0,0028/ 0,0007	0,0031/ 0,0011	0,0008/ 0,0009
S _{уд} (до/после УКМ), м ² /г		174,9/ 118,5	3,99/ 0,39	3,87/ 0,53	4,90/ 0,67	3,86/ 0,61	0,52/ 0,5

Для определения оптимальной пористой структуры МК проводилось сопоставление констант лимитирующей стадии реакции (крекинга метана) и объема пор, подходящих по размеру для возникновения теплового скольжения (Таблица 4).

Таблица 4 – Взаимосвязь каталитической активности и пористых характеристик МК

Характеристика	Мембранный катализатор				
	4	1	5	2	3
Отношение констант скоростей крекинга метана МК (k _i) к константе крекинга метана для МК-5 (k ₅) при 850°C (k _i /k ₅)	0,45	0,57	0,68	0,95	1,00
Отношение объема пор, соответствующих диффузии Кнудсена МК (V _i) к объему пор, соответствующих диффузии Кнудсена для МК-5 (V ₅) при 850°C (V _i /V ₅)	0,52	0,63	0,74	1,10	1,00

Как видно из представленных данных, наблюдается корреляция между относительными величинами констант крекинга метана и объема пор, по размеру соответствующих возникновению в них диффузии Кнудсена для разных МК. Это подтверждает предположение о том, что активированный массоперенос играет важную роль в процессе УКМ, реализованном с использованием мембранного катализатора.

В ходе проведенных экспериментов было установлено, что наибольшие степени превращения $X(\text{CH}_4)$ и $X(\text{CO}_2)$ у МК-2 и МК-5. МК-2 обладает наибольшей удельной поверхностью и соответственно бóльшим количеством доступных каталитических центров. А МК-5, при относительно невысокой удельной поверхности, обладает наибольшим объемом пор, соответствующих активированному массопереносу. С увеличением температуры реакции до 890°C показатели МК-5 составили $X(\text{CH}_4)=91,6$, $X(\text{CO}_2)=82,6$, $\text{H}_2/\text{CO}=0,6$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были разработаны основные этапы золь-гель синтеза мембранных катализаторов на основе Mo_2C с различной архитектурой. Было показано, что правильный подбор архитектуры МК позволяет сочетать высокую активность каталитических фаз в реакции УКМ и особенности массопереноса, вызванного тепловым эффектом реакции в сочетании с Кнудсеновской диффузией в его пористой структуре (тепловым скольжением).

Выводы:

1. Получен массив данных, характеризующих коллоидно-химические и реологические свойства золь бемита и молибденовых синей, позволяющий осуществлять синтез МК различной архитектуры.
2. Разработан способ получения бездефектного подслоя из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с развитой мезопористой структурой на внешней поверхности пористой подложки из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом погружения в золи бемита без введения пластификаторов и регуляторов вязкости. Установлено, что на морфологию и толщину слоя оказывает влияние соотношение $[\text{H}^+]:[\text{Al}]$ при пептизации в ходе синтеза золя бемита.
3. Предложен метод расчета толщины слоев из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных нанесением золь бемита, что позволяет перейти к получению мезопористых покрытий на основе

беми́та с заданной толщиной. Установлено, что для расчета необходимо учитывать как режим «капиллярной фильтрации», так и режим «пленочного покрытия».

4. Синтезирован МК со слоем Mo_2C на внешней поверхности пористой подложки при отсутствии инфильтрации частиц вглубь подложки. Установлены оптимальные условия нанесения золь-молибденовых синей с концентрацией 2% масс. на подложки, модифицированные ПЭГ (скорость погружения/извлечения составляет 60 мм/мин, без времени выдержки), для получения равномерного слоя толщиной порядка 2 мкм и содержанием Mo_2C 0,85% масс.
5. Получен комплекс данных об образовании карбидов молибдена из ксерогелей МС с использованием различных способов. Установлено, что карбиды молибдена с наибольшей удельной поверхностью ($175 \text{ м}^2/\text{г}$) образуются в результате термической деструкции МС в инертной среде при нагреве до 900°C . Способы синтеза позволяют получать карбиды с различным фазовым составом. Способ термического разложения в инертной среде при соотношении $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]:[\text{Mo}] < 7$ позволяет получить $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}/\text{C}$, с увеличением данного соотношения образуются карбиды состава $(\alpha\text{-Mo}_2\text{C}, \eta\text{-Mo}_2\text{C})/\text{C}$. В результате ТПК MoO_3 , полученного обжигом ксерогелей МС, образуется $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, при ТПК непосредственно ксерогелей молибденовых синей фазовый состав представлен $(\alpha\text{-Mo}_2\text{C}, \eta\text{-Mo}_2\text{C})/\text{C}$.
6. На основе кинетических экспериментов по проведению процесса УКМ в МР в режиме контактора с использованием МК различной архитектуры установлено увеличение их каталитической активности с увеличением объема пор, по размеру соответствующих возникновению активированного массопереноса (в результате теплового скольжения). Установлено, что подбор архитектуры МК позволяет увеличить его удельную каталитическую активность более чем в 2 раза. В сравнении с порошкообразным катализатором на основе Mo_2C , удельная каталитическая активность МК выше в 115 раз.

Перспективы дальнейшей разработки темы состоят в получении МК с использованием допирующих добавок, позволяющих улучшить их кинетические характеристики. Что требует проведения исследований в области синтеза и коллоидно-химических свойств золь-прекурсоров с новым составом, включающим допирующие

вещества, а также разработку способов синтеза катализаторов из этих золей с последующими каталитическими экспериментами.

Благодарность. Автор выражает искреннюю благодарность за поддержку, терпение и помощь в исследованиях своему научному руководителю д.х.н., доценту Гавриловой Н. Н., д.х.н., профессору Назарову В. В., к.х.н. Мячиной М. А., к.т.н., профессору Скудину В. В., а также к.х.н. Богданову А. Г. (МГУ им. М.В. Ломоносова).

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ:

1. Гаврилова, Н.Н. Синтез каталитических мембран $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ методом ТПК с использованием дисперсий молибденовых синей / Н.Н. Гаврилова, М.А. Мячина, Ю.И. Гаврикова, **М.Д. Баженова**, Назаров В.В. // Химическая промышленность сегодня. – 2024. – №6. – С. 70-80. (*Белый список, ВАК, Crossref*)
2. Gavrilova, N.N. Mo_2C Synthesis via Temperature-Programmed Carburization with the Use of Molybdenum Blue Xerogels / N.N. Gavrilova, **M.D. Bazhenova**, M.A. Myachina, V.V. Nazarov // Inorganic Materials. – 2022. – Vol. 58. – P. 501–508. DOI: 10.1134/S002016852205003X (*Scopus*)
3. Bazhenova, M.D. Some colloidochemical properties of molybdenum blues synthesized using glucose as a reducing agent / **M.D. Bazhenova**, N.N. Gavrilova, V.V. Nazarov // Colloid Journal of the Russian academy of science. – 2015. – Vol. 77. – P. 1–5. DOI: 10.1134/S1061933X15010032 (*Scopus*)
4. Баженова, М.Д. Синтез и некоторые свойства карбида молибдена, полученного на основе молибденовых синей / **М. Д. Баженова**, Н.Н. Гаврилова, А.С.Крыжановский, В.В. Назаров, В.В. Скудин, П.А. Витязь, Л.В. Судник // Химическая промышленность сегодня. – 2014. – Т. 11. – С. 4-10. (*Белый список, ВАК, Crossref*)
5. Бухаркина, Т.В. Каталитическое моделирование углекислотной конверсии метана в мембранном каталитическом реакторе контакторе и в реакторе со стационарным слоем катализатора / Т.В. Бухаркина, **М.Д. Баженова**, Н.Н. Гаврилова, А.С. Крыжановский, В.В. Скудин// Химическая промышленность сегодня. – 2013. – Т. 11. – С. 4-11. (*Белый список, ВАК, Crossref*)
6. Баженова, М.Д. Применение мембранных катализаторов разных архитектур на основе карбида молибдена в реакции углекислотной конверсии метана / **М.Д.**

- Баженова, Ю.И. Гаврикова, М.А. Мячина и др.** // МЕМБРАНЫ-2025. XVI Международная научная конференция: тезисы докладов. – М.: Издательский центр БГУ. – 2025 – 354 с. – С. 138-139.
7. Gavrilova, N. Sol-Gel transition in dispersions of molybdenum blue. Effect of the reducing agent / N. Gavrilova, **M. Bazhenova**, E. Novaeva et al. // Book of abstracts 35th Conference of the European Colloid and Interface Society «ECIS 2021», 5 – 10 September 2021, Athens, Greece. – 346 p. – P. 234.
 8. Мячина, М.А. Некоторые коллоидно-химические свойства молибденовых синей как дисперсных систем / М.А. Мячина, **М.Д. Баженова**, Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Т. 2а: тез. докл. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016. – 512 с. – ISBN-ISBI 978-5-7691-2450-1. – С. 465.
 9. Гаврилова, Н.Н. Разработка коллоидно-химических основ получения мембранных катализаторов на основе Mo_2C / Н.Н. Гаврилова, М.А. Мячина, **М.Д. Баженова**, В.В. Назаров // Всероссийская конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». 27 июня – 3 июля 2016 г. Плёс: Сборник трудов конференции. – ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2016. – С. 329-331.
 10. Баженова, М.Д. Молибденовые сини. Синтез, свойства, применение / **М.Д. Баженова**, Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров // III Международная конференция стран СНГ «Золь-гель 2014», 8 – 12 сентября 2014 г., г. Суздаль, Россия: Сб. научн. трудов. – 202 с. – ISBN 978-5-85229-486-9. – С. 144.
 11. Гаврилова, Н.Н. Синтез мембранных катализаторов на основе соединений молибдена золь-гель методом / Н.Н. Гаврилова, **М.Д. Каткевич**, В.В. Назаров и др. // Мембраны-2013: тезисы докладов XII Всероссийской научной конференции (с международным участием), Владимир, 01 – 04 октября 2013 года / Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 2013. – 454 с. – ISBN 978-5-9903891-3-7. – С. 388-389
 12. Katkevich, M.D. (Bazhenova M.D.) Rheological properties of molybdenum blues obtained by glucose reduction / **M.D. Katkevich**, N.N. Gavrilova, V.V. Nazarov // IV International

conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics. Book of Abstracts. – Moscow, 2013. – P. 530-531.

13. Гаврилова, Н.Н. Получение композиционных мембранных катализаторов на основе Mo_2C золь-гель методом / Н.Н. Гаврилова, **М.Д. Каткевич**, В.В. Назаров, В.В. Скудин // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка : сб. докл. 8-го Междунар. симп. (Минск, 10–12 апр. 2013 г.). В 2 ч. Ч. 1 / Нац. акад. наук Беларуси [и др.]; редкол.: П. А. Витязь (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Беларуская навука, 2013. – 523 с. : ил. – ISSN 978-985-08-1548-4. – С. 118-123.
14. Гаврилова, Н.Н. Получение молибденовых синей и порошкообразных катализаторов на их основе / Н.Н. Гаврилова, **М.Д. Каткевич**, В.В. Назаров и др. // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка: сб. докл. 8-го Междунар. симп. (Минск, 10–12 апр. 2013 г.). В 2 ч. Ч. 1 / Нац. акад. наук Беларуси [и др.]; редкол.: П. А. Витязь (гл. ред.) [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2013. – 523 с. : ил. – ISSN 978-985-08-1548-4. – С. 113-117.
15. Гаврилова Н.Н. Синтез и коллоидно-химические свойства золь-гелей молибденовых синей, полученных восстановлением аскорбиновой кислотой / Н.Н. Гаврилова, **М.Д. Каткевич**, В.В. Назаров // Успехи химической физики: Сб. тезисов докладов на II Всероссийской молодежной конференции, 19–24 мая 2013 г. – М.: Издательская группа «Граница», 2013. – 264 с. – ISBN 978-5-94691-544-1. – С. 114.
16. Каткевич, М.Д. Влияние условий синтеза на коллоидно-химические свойства золь-гелей молибденовых синей / Н.Н. Гаврилова, **М.Д. Каткевич**, В.В. Назаров // Тезисы докладов XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2012». – М.: Издательство МИТХТ, 2012. – С.316.
17. Болотова, М.В. Получение каталитической мембраны со слоем массивного катализатора Mo_2C на микрофльтрационной подложке золь-гель методом / М.В. Болотова, Н.Н. Гаврилова, **М.Д. Каткевич**, В.В. Назаров, А.С. Ситник, В.В. Скудин // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26, № 2 (231). – С.78-82.

18. Каткевич, М.Д. Синтез зольей молибденовых синей с использованием различных восстановителей / **М.Д. Каткевич**, Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров // IV Всероссийская конференция по химической технологии: сборник тезисов докладов. – М.: ИОНХ РАН, 2012. – Т. 2. – С. 95-97.
19. Болотова, М.В. Получение каталитических мембран на основе соединений молибдена / М.В. Болотова, Н.Н. Гаврилова, **М.Д. Каткевич**, В.В. Назаров // IV Всероссийская конференция по химической технологии: сборник тезисов докладов. – М.: ИОНХ РАН, 2012. – Т. 2. – С. 81-83.
20. Гаврилова, Н.Н. Получение катализаторов углекислотной конверсии метана на основе соединений молибдена золь-гель методом / Н.Н. Гаврилова, **М.Д. Каткевич**, В.В. Назаров, А.С. Ситник, В.В. Скудин // IV Всероссийская конференция по химической технологии: сборник тезисов докладов. – М.: ИОНХ РАН, 2012. – Т. 3. – С. 564-565
21. Каткевич, М.Д. Синтез и коллоидно-химические свойства молибденовых синей, полученных восстановлением глюкозой / **М.Д. Каткевич**, Н.И. Махова, Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров // Успехи химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25, №2. – С. 64-69.