

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

На правах рукописи



Губин Сергей Александрович

**Интенсификация углекислотной конверсии метана в
реакторе с мембранным катализатором**

2.6.10. Технология органических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент

Скудин Валерий Всеволодович

Москва – 2024

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	11
1.1 Мембранный катализ.....	11
1.1.1 Мембрана. Мембранный процесс.....	11
1.1.2 Классификация мембран.....	13
1.1.3 Мембранный катализ.....	14
1.1.4 Классификация мембранных реакторов.....	16
1.1.5 Мембранный катализатор или традиционный катализатор в сочетании с мембраной?.....	21
1.2 Явления переноса в пористых мембранах.....	28
1.2.1 Тепловое скольжение.....	32
1.2.2 Компрессор или микронасос Кнудсена.....	35
1.3 Углекислотная конверсия метана.....	38
1.4 Углекислотная конверсия метана в мембранном реакторе.....	48
1.5 Выводы из литературного обзора.....	54
Глава 2. Методики экспериментов.....	57
2.1 Используемые материалы и газы.....	57
2.2 Методики получения мембранного и порошкообразного катализаторов..	58
2.3 Методика определения каталитической активности мембранного и порошкообразного катализаторов.....	62
2.4 Математическое описание углекислотной конверсии метана.....	67
2.5 Методика экспериментального определения эффективного коэффициента диффузии и массовых потоков реагентов в мембранном каталитическом реакторе в изотермических и неизотермических условиях.....	70

2.6	Методика хроматографического анализа.....	72
2.7	Электронная микроскопия.....	73
2.8	Рентгенофазовый анализ.....	74
2.9	Адсорбционные измерения.....	74
Глава 3. Результаты кинетического эксперимента и обсуждение		75
3.1	Характеристики катализаторов	78
3.2	Кинетический эксперимент	79
3.3	Транспортные характеристики мембранного катализатора.....	87
3.4	Тепловое скольжение и аналогия реактора с мембранным катализатором и компрессором Кнудсена.....	92
3.5	Углекислотная конверсия метана на мембранном катализаторе с учетом явления теплового скольжения.....	95
3.6	Определение констант прямых и обратных реакций на порошкообразном катализаторе.....	98
3.7	Определение констант прямых и обратных реакций на мембранном катализаторе.....	101
Заключение		104
Выводы		109
Список литературы		111

Введение

Актуальность исследования. В своей книге «Физические методы интенсификации процессов химической технологии» Г.А. Кардашев приводит следующую цитату: «Традиционная база для разработки процессов и аппаратов химической технологии сложилась много десятилетий назад и, как правило, не содержит новых достижений физики и достижений в смежных областях техники» [1]. В полной мере это утверждение может быть отнесено как к каталитическим, так и к мембранно-каталитическим процессам.

Существующие промышленные процессы, действительно, исчерпали потенциал усовершенствования, как в результате улучшения химического состава катализаторов, так и усовершенствования реакторов для их применения. После открытия академиком В.М. Грязновым мембранного выделения водорода на селективных палладиевых пленках казалось, что появилась возможность изменять термодинамическое равновесие в каталитических процессах, и таким образом интенсифицировать их. Однако низкая проницаемость мембран на основе палладия и его сплавов, сделала их применения экономически нецелесообразным. Попытки достичь аналогичного эффекта на пористых мембранах тоже оказались безуспешными из-за низкой селективной проницаемости мембран и мембранных катализаторов. К тому же в условиях диффузии Кнудсена селективное удаление компонентов (продуктов реакции) недостижимо, а уменьшение размеров пор для достижения ситового эффекта и селективной проницаемости пока результатов не дало.

Вместе со сказанным выше необходимо отметить, что на протяжении нескольких десятилетий оставались без объяснения, наблюдавшиеся рядом исследователей факты, указывающие на возможность интенсификации газофазных реакций на мембранных катализаторах (МК). В частности, в некоторых работах авторы отмечали, что реакции, имеющие кинетические ограничения, на мембранных катализаторах происходили без диффузионного

торможения. Скорость таких реакций на МК оказалась намного выше, чем на традиционном катализаторе такого же состава. Для того чтобы дать объяснение этим фактам необходимо было провести систематическое кинетическое исследование. Разрозненные попытки сравнения традиционного каталитического реактора и мембранного встречаются, но не во всех таких публикациях эффект интенсификации наблюдали авторы. Возможно, это связано с выбором определённого типа мембранного реактора (МР), который был выбран для сравнения.

В МР катализатор может располагаться на самой мембране (или мембрана выполнять функции катализатора) или располагаться в виде самостоятельного слоя, локализоваться в разных с мембраной частях реактора (например, размещаясь в виде стационарного слоя катализатора (порошкообразного катализатора (ПК)) внутри или снаружи селективной мембраны). В каждом из этих реакторов можно осуществить несколько режимов (концепций), которые будут отличаться способом подачи в реактор реагентов и удаления из них реакционной смеси.

Режим контактора может быть реализован только в реакторе с мембранным катализатором, такой реактор называется мембранным каталитическим реактором (МКР). Различают несколько разновидностей контактора: межфазный контактор (interfacial contactor) и проточный контактор (forced flow-through contactor). В первом случае реагенты вводятся отдельно с каждой стороны МК и встречаются в каталитической зоне. При этом подразумевается, что процесс легко управляется изменением давления одного из реагентов. Достоинством этого подхода считается предотвращение проскока реагента через реакционную зону внутри МК без участия в целевой реакции. Межфазный контактор находит применение в случаях несовместимости реагентов, например, каталитических реакциях газ-жидкость. В случае проточного контактора происходит принудительный перенос реагентов через МК. Такой режим особенно перспективен для быстрых реакций, в которых часто проявляются кинетические ограничения, обусловленные

внутридиффузионным торможением. Именно, в этом режиме МКР была обнаружена интенсификация реакции углекислотной конверсии.

Реакция углекислотной конверсии метана (УКМ) в качестве получения синтез-газа наряду с преимуществами имеет и ряд существенных недостатков. К основным из них можно отнести кинетические ограничения (внутридиффузионное торможение) и термодинамические ограничения (проблема, связанная с отложением углерода на катализаторах УКМ).

Степень разработанности темы. Мембранный катализ берет свое начало с 60-х годов прошлого века. С тех пор опубликовано много работ, в которых сравниваются процессы в мембранном и традиционном реакторах. Однако нам не удалось найти работы, в которых интенсификацию процесса на мембранном катализаторе связывали бы с возникновением в поровой структуре физического явления теплового скольжения.

Цель исследования. Определение механизмов массопереноса веществ и степени интенсификации углекислотной конверсии метана путем сравнения кинетических показателей этой реакции в реакторах с порошкообразным и мембранным катализаторами.

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

1. Провести кинетический эксперимент и сопоставить показатели процесса УКМ в МКР с МК и в традиционном реакторе с порошкообразным слоем катализатора;
2. Исследовать УКМ на МК в режиме «диффузионного» транспорта и сопоставить результаты с режимом «принудительного» транспорта;
3. Провести расчет чисел Кнудсена для всех газов в условиях проведения УКМ и установить режим течения газов в порах МК;
4. Рассчитать и сопоставить плотности потока по метану в изотермических условиях (эксперимент по определению эффективного

коэффициента диффузии) и в неизотермических условиях (кинетический эксперимент);

5. Определить константы скоростей всех промежуточных стадий процесса УКМ на мембранном и порошкообразном катализаторах;

6. На основании анализа кинетических данных, исследования характеристик поровой структуры и массообменных характеристик МК сделать заключение об особенностях массопереноса в поровой структуре МК в условиях УКМ.

Научная новизна:

1. Впервые установлено, что причиной интенсификации УКМ на МК является активированный массоперенос в поровой структуре, основанный на явлении теплового скольжения;

2. На основе представлений о тепловом скольжении предложена кинетическая схема процесса УКМ, которая, являясь основной схемой для процесса на ПК, дополнена уравнением газификации углеродных отложений водяными парами, образующимися в обратной реакции сдвига «водяного газа»;

3. Подтверждено, что в реакторе с МК удельная константа скорости крекинга метана превосходит эту же константу в традиционном реакторе с ПК более чем в 30 раз;

4. Экспериментально установлены эффективные коэффициенты диффузии по метану и диоксиду углерода на МК в изотермических условиях. Показано, что эффективные коэффициенты диффузии по метану, определенные в смесях с разными инертными газами, близки друг к другу. Кроме этого, эффективные коэффициенты диффузии по CH_4 и CO_2 относятся друг к другу как корень квадратный из отношения обратных молекулярных масс этих реагентов. Всё это указывает на возникновение кнудсеновской диффузии в поровой структуре МК;

5. Проведен полный кинетический анализ углекислотной конверсии и показано, что гетерогенные реакции на промежуточных стадиях УКМ протекают

в условиях разреженного потока теплового скольжения, а химическое равновесие в них «смещено» в сторону образования продуктов. При этом наибольшую вероятность имеют реакции, в которых участвуют вещества с меньшей молекулярной массой, а гомогенные реакции реагентов и продуктов реакции УКМ в этих условиях невозможны из-за отсутствия межмолекулярных столкновений. В реакциях газификации углеродных отложений, образующихся в реакции крекинга, возникает конкуренция между реагентами – диоксидом углерода и водяным паром.

Теоретическая и практическая значимость работы. Показано, что для интенсификации гетерогенных газофазных реакций и для обратимых реакций, протекающих с увеличением объема продуктов, для смещения химического равновесия вплоть до полной необратимости, целесообразно создавать поровую структуру мембранных катализаторов, обеспечивающую возникновение в них массо- и теплопереноса, основанного на тепловом скольжении.

Использование мембранных катализаторов с поровой структурой, обеспечивающей возникновение и существование тепло- и массопереноса, основанного на тепловом скольжении, позволит создавать высокопроизводительные и малогабаритные реакторы для различных гетерогенных и газовых реакций.

Полученные результаты позволяют приступить к масштабированию и проектированию аппаратов для получения синтез-газа и водорода из природного газа.

Методология и методы исследования. Методология исследования состоит в совместном использовании методов получения и исследования, свойственных областям традиционных катализаторов и мембран. Для исследования каталитических свойств мембранных катализаторов использовался кинетический метод, а для исследования транспортных характеристик – методы, применяемые в мембранной технологии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Проведение УКМ в МКР приводит к интенсификации процесса;
2. Избыточное давление на входе в МКР, работающем в режиме контактора, не сказывается на показателях УКМ;
3. Транспорт веществ в поровой структуре МК подчиняется диффузии Кнудсена;
4. На поверхности пор МК возникает явление теплового скольжения;
5. Тепловое скольжение и встречный осевой поток создают циркуляционный контур;
6. Гетерогенные реакции протекают в *разреженном* состоянии, а гомогенные – в состоянии *сплошности*;
7. На порошкообразном катализаторе водяной пар является конечным продуктом реакции УКМ, а на МК – промежуточным реагентом.

Степень достоверности и апробация результатов. Математическую обработку полученных результатов осуществляли с помощью программы «Microsoft Excel». Массив экспериментальных данных получен в трех–пятикратной повторяемости. Результаты представлены в виде среднего значения.

Результаты исследования были представлены на следующих научных конференциях: Всероссийская Конференция (Симпозиум) «XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике» (Московская область, пос. Поведники, 2019 г.), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019 г.), XXVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2020 г.), International scientific conference «Catalysis for a Sustainable World» (Москва, 2020 г.), IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 2021), XXV Международная конференция по химическим реакторам «ХимРеактор-25» (Тюмень, 2023 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 печатные работы, входящие в международную реферативную базу данных Scopus и международную

реферативную базу WoS. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 7 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Личный вклад автора. Представленные в работе экспериментальные данные получены лично автором или при его непосредственном участии на всех этапах исследований, включая планирование и проведение экспериментов, обработку полученных результатов, написание и оформление публикаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка литературы, включающего 180 источников. Работа изложена на 131 страницах машинописного текста, включая 29 рисунков, 12 таблиц.

Финансовая поддержка. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004 «Научные основы катализа системами на базе переходных металлов перспективных окислительно-восстановительных реакций селективного превращения углеводородов и кислородсодержащих органических субстратов»).

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Мембранный катализ

Катализ – одна из важнейших химических технологий. На 2010 год около 90 % химической продукции и более 20 % всей промышленной продукции производилось с помощью каталитических процессов [2]. Необходимость достижения устойчивого роста требует дополнительных и существенных разработок в области каталитических процессов.

Перспективным путем реализации устойчивого роста является стратегия интенсификации процессов (ИП) [3, 4]. ИП – это общий термин, который берет свое начало в 1970-х годах. Изначально под ИП подразумевали стратегию резкого уменьшения размера завода (в 100–1000 раз) для достижения поставленной цели [5]. Затем этот термин был расширен и включал разработку инновационных устройств и методов, которые могли бы принести существенные улучшения.

Другими словами, под термином ИП подразумевается стратегия, направленная на получение конкретных преимуществ за счет уменьшения размеров оборудования, повышения эффективности установки, экономии энергии, снижения капитальных затрат, уменьшения воздействия на окружающую среду, повышения безопасности и т.д. [6, 7].

Интеграция реакции и одной или нескольких единичных операций (разделение, теплообмен или фазовый переход) в одном устройстве является перспективным направлением ИП [8–11].

1.1.1 Мембрана. Мембранный процесс

Примерно в 60-е годы XIX века Максвеллом была выдвинута идея демона, который мог следить за траекторией каждой молекулы и выполнять совершенно недоступные для нас действия. Другими словами, если представить сосуд,

разделенный на две части перегородкой, в которой есть маленькие отверстия, этот демон, сидя возле этих отверстий, способен контролировать пропускание определенных молекул через них [12].

Мембрана, как и «демон Максвелла», способна отличать разные по форме, размерам и химической структуре молекулы.

В литературных источниках встречается множество определений понятия мембрана. Согласно IUPAC по мембранам и мембранной технологии, *мембрана* представляет собой объект, имеющий размер в одном измерении (толщину) значительно меньший, чем в двух других измерениях, через который осуществляется массоперенос, вызванный действием различных движущих сил [13]. В качестве движущей силы может выступать градиент концентрации, давления, температуры и электрического потенциала [14, 15].

Согласно другому определению *мембрана* представляет собой проницаемую или полупроницаемую фазу (селективный барьер), которая контролирует обмен веществ между двумя соседними фазами [16, 17].

В общем виде мембранный процесс представлен на рисунке 1. Сырьевой поток, поступающий в ячейку с мембраной, разделяется на два потока: прошедший через мембрану *пермеат* и оставшийся после этого *ретенат* [8, 12, 16].

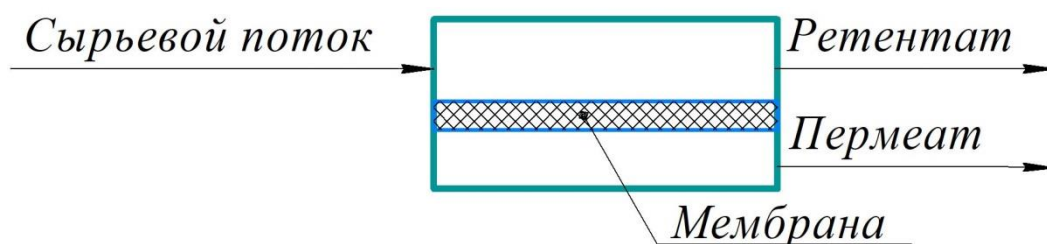


Рисунок 1 – Процесс мембранного разделения [12]

Для оценки эффективности разделения мембран важны два параметра: селективность и поток через мембрану. Последний, представляет собой объем, прошедший через единицу площади мембраны в единицу времени. Селективность мембраны характеризуется либо задержанием (R), либо фактором разделения (α).

В случае газовой смеси, которая состоит из компонентов А и В, фактор разделения можно выразить следующим образом:

$$\alpha_{A/B} = \frac{C_A^p / C_B^p}{C_A^c / C_B^c}, \quad (1)$$

где C_A^p и C_B^p – концентрации А и В в пермеате, а C_A^c и C_B^c – концентрации А и В в сырьевом потоке.

1.1.2 Классификация мембран

Существует несколько способов классификации мембран. По природе мембраны можно разделить на природные (биологические) и синтетические. В данной работе сфокусировано внимание только на синтетических мембранах, которые в свою очередь подразделяются на органические (полимерные) и неорганические (керамические, металлические). Недостатком органических мембран является их ограниченная термическая стабильность [11, 18, 19]. Их обычно используют при температурах до 300 °С. При температурах выше 250 °С возможно использование только неорганических мембран. Также неорганические мембраны способны работать в агрессивных средах за счет хорошей химической стойкости. Основными недостатками данных мембран является их стоимость и хрупкость [11].

С точки зрения морфологии и/или структуры твердые синтетические мембраны можно разделить на симметричные и ассиметричные [12, 18].

Симметричная мембрана представляет собой однородный слой одного материала с пористой или плотной структурой. Ассиметричная мембрана может состоять из двух или более неоднородных слоев одного и того же материала. Разновидностью ассиметричных мембран является композиционная мембрана, которая также состоит из нескольких неоднородных слоев с покрытием из другого материала [12].

Кроме этого мембраны могут быть пористые и плотные. В частности, пористые мембраны можно классифицировать по диаметру пор на микропористые ($d_p < 2$ нм), мезопористые ($2 \text{ нм} < d_p < 50$ нм) и макропористые ($d_p > 50$ нм) [11, 18, 21, 22].

Макропористые материалы, такие как $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, не выполняют разделительной функции, но могут использоваться в качестве основы для слоев с меньшим диаметром пор. Проникновение в мезопористых материалах, таких как стекло Викор и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, регулируется диффузией Кнудсена. Микропористые материалы обеспечивают потенциал молекулярного сита с высоким коэффициентом разделения. К ним относятся материалы на основе углерода, диоксида кремния, цеолита и т.д. [18, 21].

Плотные мембраны обычно обеспечивают высокую селективность по отношению к определенным компонентам, однако они ограничены низкой проницаемостью [19].

1.1.3 Мембранный катализ

Мембранный катализ является относительно молодой отраслью науки. Ниже приведены основные определения, используемые в данной области науки.

Катализатор – вещество, которое ускоряет химическую реакцию [23]. Согласно более обширному определению [24], катализатор – это вещество (индивидуальное химическое соединение или их смесь), присутствие которого в смеси реагентов приводит к возбуждению или существенному ускорению термодинамически разрешенной химической реакции между реагентами, в ходе которой это вещество не расходуется.

Мембранный катализатор – устройство, объединяющее мембрану и каталитически активное вещество, которое позволяет осуществить химическую реакцию в условиях управляемого массопереноса.

Мембранный реактор – устройство, в котором одновременно осуществляется химическая реакция и мембранный процесс [8, 11, 18, 20, 21, 25, 26]. Согласно более обширному определению любой реактор, в котором химическая реакция протекает в присутствии мембраны, называется мембранным реактором [14].

Первые мембранные реакторы основывались на уникальном свойстве палладия и его сплавов – поглощении водорода и только водорода. Впервые это свойство палладия обнаружил английский ученый Томас Грэм в 1861 году [27, 28]. Также важным моментом этого исследования было то, что водород, проникающий через мембрану из палладия, получался с минимальным количеством примесей (не более 0,000001 %) [29].

Примерно через столетие советские ученые использовали трубчатую палладиевую мембрану при изучении реакции гидрирования этилена.

Одним из основоположников науки о катализе в мембранных реакторах считается академик В.М. Грязнов. Именно он впервые показал преимущества сочетания разделительных и каталитических свойств в одном материале. В 1964 г. В.М. Грязновым с соавторами было открыто явление сопряжения реакций на палладиевой мембране [30–32].

Первые такие опыты были осуществлены в Университете дружбы народов в Москве. В качестве МК выступала трубка из палладия со слоем палладиевой черни. Идея заключалась в том, чтобы с одной стороны мембраны проводить реакцию с отщеплением водорода, а с другой стороны – использовать водород первой реакции для проведения второй реакции. В качестве первой реакции было получение бензола из циклогексана на внешней стороне трубки, а в качестве второй – получение бензола из толуола во внутренней части трубки с участием водорода, проникшего через палладиевую мембрану. Эксперимент оказался удачным. При этом следует отметить, что сопряженные реакции протекали со значительно большим выходом по сравнению с отдельным их проведением.

Данное явление сопряжения заложило фундамент для исследований реакций с поглощением и выделением водорода на палладиевых мембранах.

Начиная с конца XX века число публикаций, посвященных мембранному катализу, растет большими темпами [18, 21, 33]. Это связано с появлением новых материалов, благодаря которым стало возможным увеличение производительности МК и расширение диапазона температур их эксплуатации.

1.1.4 Классификация мембранных реакторов

Существует множество способов комбинирования мембраны и катализатора. Катализатор может располагаться на самой мембране (или мембрана выполнять функции катализатора) или катализатор и мембрана локализируются в разных частях реактора (например, совмещение катализатора в виде стационарного/псевдоожиженного слоя и мембраны, которая выполняет только управление массопереносом).

Например, в работе [21] представлена классификация МР по способу совмещения катализатора и мембраны (таблица 1).

Таблица 1 – Классификация мембранных реакторов

Сокращение	Расшифровка
МКР	Мембранный каталитический реактор
МРСС	Мембранный реактор со стационарным слоем
МКРСС	Мембранный каталитический реактор со стационарным слоем
МРПС	Мембранный реактор с псевдоожиженным слоем
МКРПС	Мембранный каталитический реактор с псевдоожиженным слоем
НМКР	Неселективный мембранный каталитический реактор
ЦМР	Цеолитный мембранный реактор
ПМР	Первапорационный мембранный реактор

Согласно данной классификации, МР, в котором мембрана сама по себе является каталитически активной называется мембранным каталитическим

реактором. Если же мембрана обеспечивает только функцию разделения (селективная подача реагентов и/или удаление продуктов), и катализатор находится в виде стационарного или псевдооживленного слоя, то такую систему называют мембранным реактором со стационарным слоем (МРСС) или мембранным реактором с псевдооживленным слоем (МРПС). В случае, когда в дополнение к каталитической функции стационарного или псевдооживленного слоя мембрана также выполняет каталитическую функцию, то такой реактор называется мембранным каталитическим реактором со стационарным слоем (МКРСС) или мембранным каталитическим реактором с псевдооживленным слоем (МКРПС).

Авторы другой работы [20] приводят более обширную классификацию МР. Кроме классификации по способу размещения мембраны и катализатора в данной работе предлагают классифицировать МР по природе материала мембраны, по природе катализатора и по функциям, которые может выполнять мембрана в МР.

Безусловно, последняя классификация получила самое широкое распространение [8, 11, 20, 21, 25, 34–37]. Функции, которые мембрана способна выполнять в МР очень разнообразны:

- удаление одного из продуктов в реакциях, ограниченных термодинамическим равновесием для обеспечения более высокой конверсии или понижения температуры процесса;
- удаление одного из продуктов реакции для предотвращения нежелательных побочных реакций или предотвращения отравления катализатора;
- контролируемое добавление одного из реагентов через мембрану для поддержания его низкой концентрации, что также может приводить к ограничению нежелательных побочных реакций и предотвращению дезактивации катализатора;
- контролируемое добавление одного из реагентов через мембрану для достижения более высокой концентрации этого реагента на поверхности

катализатора. Это может быть выгодно в случаях, когда концентрация реагента на поверхности катализатора ограничена из-за конкурентной адсорбции;

- усиление контакта между реагентами и катализатором;
- передача тепла. Например, когда тепло экзотермической реакции с одной стороны мембраны может быть использовано эндотермической реакцией с другой стороны мембраны;
- удержание катализатора в реакционном объеме.

Выше перечислены далеко не все функции мембраны. Возможны также комбинации нескольких из них в одном МР. Чаще всего на основе данной классификации выделяют следующие типы (концепции) МР: экстрактор, дистрибьютор и контактор.

Самой изученной концепцией МР является экстрактор (рисунок 2). Если реакция ограничена термодинамическим равновесием, то в замкнутой системе удаление одного из продуктов может приводить к повышению выхода продукта реакции. Также экстрактор может снизить протекание нежелательных побочных реакций путем удаления желаемых промежуточных частиц. Еще одно преимущество избирательного удаления состоит в снижении затрат по отделению целевого продукта.

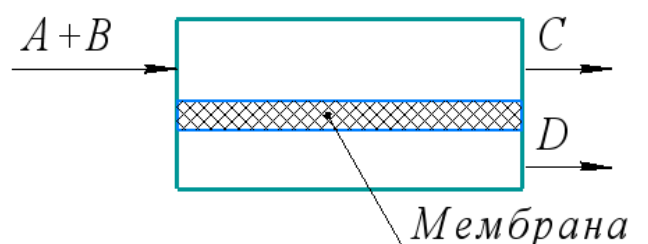


Рисунок 2 – Принципиальная схема экстрактора для реакции $A + B \leftrightarrow C + D$ [8]

Другая функция мембраны в экстракторе также может заключаться в удержании катализатора в реакционной смеси (рисунок 3). В данных МР извлечение, регенерация и повторное использование катализатора в последующих каталитических циклах обычно проще, чем в других каталитических системах.

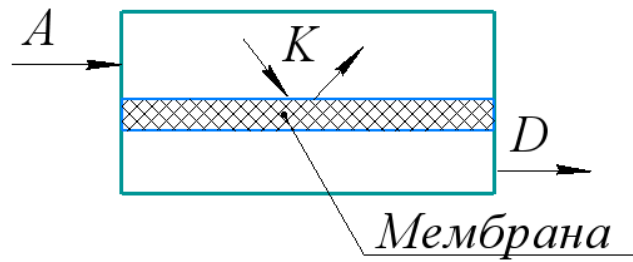


Рисунок 3 – Принципиальная схема экстрактора с удержанием катализатора для реакции $A \xrightarrow{K} D$ [8]

Другой разновидностью МР является дистрибьютор (рисунок 4). В рамках этой концепции мембрана способна контролировать добавление одного из реагентов к реакционной смеси с целью предотвращения горячих точек и побочных реакций.

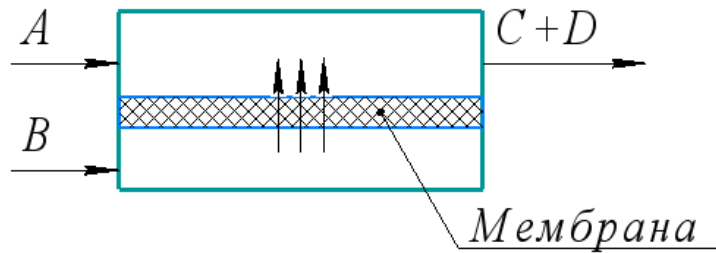


Рисунок 4 – Принципиальная схема дистрибьютор для основной $A + B \rightarrow C$ и побочной $C + B \rightarrow D$ реакций [8]

Кроме этого, мембрану в данной концепции можно использовать в качестве разделительной установки, расположенной выше по потоку, для дозирования одного компонента из смеси (рисунок 5).

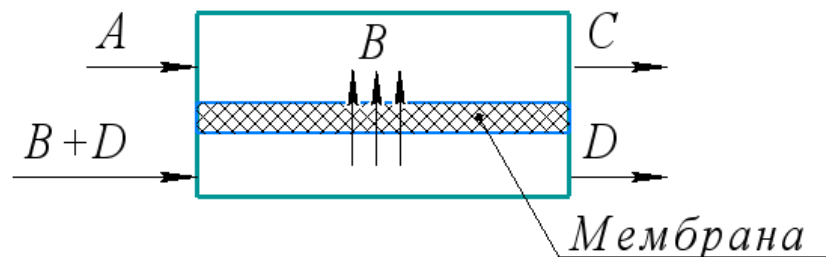


Рисунок 5 – Принципиальная схема дистрибьютор для реакции $A + B \rightarrow C$ [8]

Последней разновидностью МР в данной классификации является контактор. В отличие от предыдущих концепций в данном случае мембрана не обязательно должна быть селективной, но должна быть каталитически активной.

Различают межфазный контактор (interfacial contactor) и проточный контактор (forced flow-through contactor). В межфазном контакторе реагенты вводятся отдельно с каждой стороны мембраны и встречаются в каталитической зоне (рисунок 6). При этом подразумевается, что процесс легко управляется изменением давления одного из реагентов. Достоинством этого подхода считается предотвращение проскока реагента через реакцию зону внутри мембранного катализатора без участия в целевой реакции. Межфазный контактор находит применение в случаях несовместимости реагентов, например каталитических реакциях газ–жидкость.

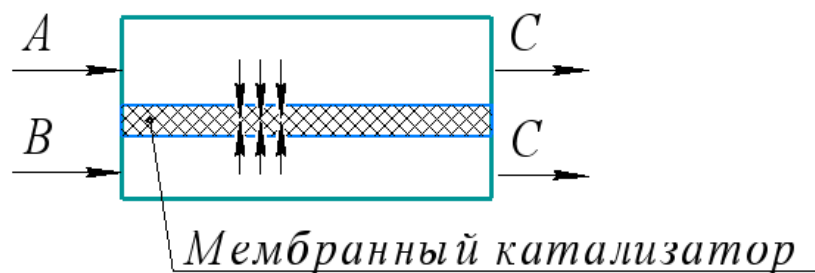


Рисунок 6 – Принципиальная схема межфазного контактора для реакции $A + B \rightarrow C$ [8]

В случае проточного контактора происходит принудительный перенос реагентов через мембрану (рисунок 7). Функция мембраны заключается в обеспечении реакционного пространства с контролируемым временем пребывания. Такой режим особенно перспективен для быстрых реакций, в которых часто проявляются кинетические ограничения, обусловленные внутридиффузионным торможением.

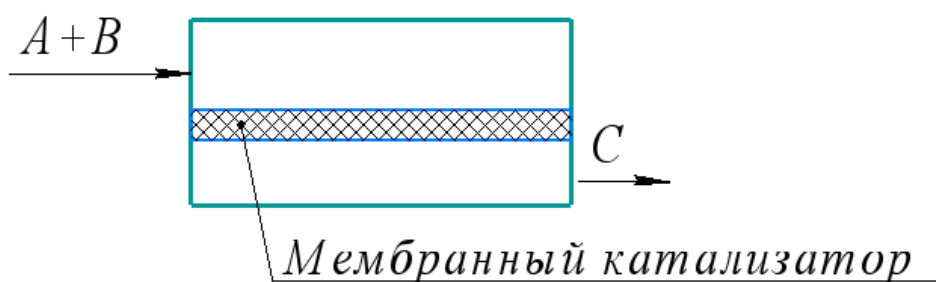


Рисунок 7 – Принципиальная схема проточного контактора для реакции $A + B \rightarrow C$ [8]

Обычно проточный контактор используют либо для достижения полной конверсии за минимальное время, либо для достижения максимальной селективности из-за узкого распределения времени контакта.

1.1.5 Мембранный катализатор или традиционный катализатор в сочетании с мембраной?

Из литературных источников следует [36], что в большинстве примеров в режиме экстрактора катализатор представляет собой обычный стационарный слой (реже псевдооживленный) в сочетании с мембраной, которая должна изменять термодинамические условия в объеме реактора со стационарным слоем катализатора. При этом предполагается, что мембрана способна селективно удалять один из продуктов реакции. И катализатор, и мембрана должны иметь сопоставимые возможности, то есть быть кинетически совместимыми. В экстракторе мембрана должна извлекать количество продукта, произведенное катализатором, и наоборот, катализатор должен производить достаточное количество продукта, который должен быть извлечен.

Однако есть также несколько примеров экстрактора с МК. Но в этих случаях количество катализатора зачастую слишком мало для того чтобы конкурировать с эффективностью мембраны. В опубликованных работах нет примеров пористых мембран, способных удалять селективно один из продуктов

реакции, при этом сохраняя проницаемость сопоставимую с объемной производительностью стационарного каталитического слоя. Плотные мембраны из палладия, используемые в качестве каталитических мембран для реакций с образованием водорода, обычно имеют недостаточно высокую каталитическую активность для промышленного применения. Поэтому их часто комбинируют с обычным стационарным слоем, который обеспечивает большую производительность.

В случае дистрибьютора также в основном встречаются примеры, сочетающие обычные катализаторы (в основном, стационарный слой катализатора) и мембраны для контроля массопереноса. Однако возникает вопрос, подходит ли МК для применения в этом режиме МР. В этом случае пористая каталитическая мембрана будет больше похожа на контактор, поскольку оба реагента могут проникать в реакционную зону. Контроль процесса в зоне реакции будет затруднен и будет зависеть от таких параметров как диффузия реагентов, кинетика реакции, положение катализатора и т.д.

Что касается контактора, то сама по себе эта концепция обязательно включает использование МК, поскольку реагенты либо подаются с каждой стороны мембраны (межфазный контактор), либо принудительно протекают через активную пору (проточный контактор).

Теперь рассмотрим, как мембрана может повлиять на катализатор. Для начала рассмотрим режим **экстрактора**. По сравнению с обычным реактором, удаление одного или нескольких продуктов реакции изменит состав реакционной среды, что может повлиять (как положительно, так и отрицательно) на характеристики катализатора с точки зрения активности, селективности или стабильности.

Каталитическая активность. В случае обратимых реакций, селективный отвод продукта мембраной приведет к смещению равновесия. Чем выше эффективность отвода, тем больше сдвиг. И можно предположить, что таким образом можно достичь 100 % конверсии. Однако это не так, если активность

катализатора слишком мала, чтобы соответствовать характеристикам мембраны. В этом случае катализатор будет ограничивать характеристики МР.

В качестве примера можно рассмотреть исследование реакции дегидрирования изобутана в мембранном реакторе в режиме экстрактора [38]. В данном исследовании использовались два типа трубчатых мембран. Первая мембрана была получена путем кристаллизации цеолита MFI в порах подложки из оксида алюминия, а вторая – химическим осаждением палладия на той же самой подложке. Коэффициент разделения H_2 /изо- C_4H_{10} , как и ожидалось, был выше на мембране из палладия (60 против 10 на мембране из цеолита). При этом проницаемость по водороду на Pd-мембране также была выше в 6 раз. В условиях реакции дегидрирования изобутана все эти показатели говорят о более предпочтительном использовании мембраны на основе палладия, чем на основе цеолита. Однако в каталитическом эксперименте (и в том и в другом случае катализатором выступал PtIn/цеолит) обе мембраны показали схожие результаты.

Во избежание такой ситуации необходимо предпринимать шаги в направлении улучшения активности катализатора в условиях эксперимента. Этого можно достичь разными способами: от увеличения времени контакта и/или температуры процесса до изменения соотношения объем катализатора/площадь мембраны. Однако, как увеличение времени контакта, так и увеличение температуры процесса также могут положительно повлиять на параметры мембранного разделения и, следовательно, не изменить ситуацию в пользу активности катализатора. В случае изменения соотношения объем катализатора/площадь мембраны также можно столкнуться с ограничениями, так как эффективность отвода продукта через мембрану будет зависеть от расстояния между катализатором и мембраной.

Селективность катализатора. В МР типа экстрактор мембрана может по-разному влиять на селективность катализатора.

Если отведенный через мембрану продукт может участвовать в нежелательных побочных реакциях, то это положительно скажется на

селективности. Однако проникновение продукта должно быть быстрее, чем скорости нежелательных побочных реакций. При этом отведенный компонент может быть, как побочным (например, H_2 в реакциях дегидрирования), так и целевым продуктом. В качестве примера такого положительного эффекта можно привести реакцию дегидрирования этилбензола, где отвод побочного продукта (H_2) ограничивает нежелательную побочную реакцию деструктивного гидрирования [26].

Стабильность катализатора. Вероятно, стабильность катализатора при помещении в МР, может быть одним из ключевых моментов поведения катализатора. По сути условия, которые создаются в экстракторе, могут оказаться благоприятными для дезактивации катализатора.

Например, авторы работы [39] обратили внимание на то, что отведение водорода в реакции дегидрирования пропана в экстракторе способствует процессам отложения углерода, которые и так имеют решающее значение при традиционном дегидрировании. В этой работе были исследованы два типичных промышленных катализатора реакции дегидрирования, $PtSn/Al_2O_3$ и Cr_2O_3/Al_2O_3 , которые сочетались с микропористыми мембранами из SiO_2 . Такие мембраны показывают проницаемость по H_2 , сопоставимую с активностью катализатора. Полученные результаты сравнивали с результатами тех же катализаторов, установленных в обычных реакторах со стационарным слоем. Как и ожидалось, выходы пропилена были выше в МР, однако в них же происходило более быстрое снижение производительности по сравнению с обычными реакторами. После 3 часов работы МР давал либо сопоставимые, либо даже более низкие выходы пропилена. Это было связано с увеличением отложения углерода из-за удаления H_2 из реакционной зоны.

Однако встречаются и обратные ситуации, когда удаление продукта из реакционной зоны положительно влияет на стабильность катализатора. Например, при проведении синтеза Фишера–Тропша, когда образующаяся H_2O удаляется путем селективного проникновения через цеолитную мембрану ZSM-5 [40]. Здесь

вода выступает в качестве дезактивирующего агента катализатора на основе железа, кроме этого, она имеет тенденцию окислять металлические катализаторы на основе кобальта и железа. Использование мембраны, способной извлекать воду из зоны реакции, способствует повышению стабильности катализатора.

Теперь рассмотрим, как влияет мембрана на катализатор в случае **дистрибьютора**. По сравнению с обычным реактором контролируемое добавление одного реагента через мембрану будет влиять на локальный состав в реакционной зоне, что может напрямую сказаться на состоянии катализатора.

В качестве примера рассмотрим реакцию окисления н-бутана до малеинового ангидрида. По мере продвижения исходного реагента (н-бутана) от входа к выходу происходит постепенное изменение отношения $O_2/n-C_4H_{10}$. Фактически, происходит уменьшение концентрации н-бутана за счет его превращения, в то время как концентрация кислорода увеличивается из-за непрерывного подведения. В результате получается, что катализатор, помещенный в зону подачи н-бутана, оказывается в более восстановительной атмосфере, а с другой стороны – в более окислительной атмосфере.

Аналогичная ситуация с градиентом реагентов по длине реактора может встречаться при проведении реакции селективного гидрирования в дистрибьюторе. В этом случае на входе состав реагентов будет с низким содержанием водорода, что может вызывать локальную дезактивацию катализатора.

В МР, работающем в режиме контактора, мембрана и катализатор являются одним целым. Поэтому здесь основное внимание будет уделено МК.

В отличие от экстрактора и дистрибьютора, в контакторе нет ни селективного удаления продукта, ни контролируемого ввода реагента. В этом режиме мембрана является носителем катализатора, которая контролирует и регулирует время контакта.

Что касается катализатора, то в контакторе состав реакционной среды не претерпевает кардинальных изменений, в отличие от экстрактора и дистрибьютора.

Однако другая ситуация прослеживается с оставшейся частью мембранного реактора, а именно мембраной, и здесь она будет играть важную роль. Структура и свойства мембраны должны быть адаптированы к условиям эксплуатации.

Ключевым моментом в межфазном контакторе является локализация контакта реагентов, которая должна происходить в месте, где расположен катализатор. Мембрана в этом режиме часто представляет собой многослойную структуру, состоящую из макропористой основы и мезопористого верхнего слоя. Если рассматривать газожидкостные реакции, то здесь возможны два случая: жидкий компонент подводится либо с макропористой, либо с мезопористой стороны, а газ, соответственно, подается с другой стороны.

В первом случае граница раздела газ–жидкость будет располагаться в мезопористом слое, вблизи от внешней поверхности. Это справедливо, если не прикладывается избыточное давление газа. Во втором случае капиллярные силы позволяют жидкости проникнуть в поры настолько, насколько позволяет трансмембранное давление. Газ диффундирует со стороны макропористой подложки и растворяется в жидкости на границе раздела фаз. Далее растворенный компонент диффундирует через поры, заполненные жидкостью, и вступает в реакцию на каталитически активных центрах. Из-за градиента давления продукты реакции преимущественно диффундируют на сторону жидкости.

Добавление реагентов с разных сторон мембранного катализатора позволяет независимо контролировать потоки. Вещества могут быть доставлены в каталитическую зону без сопротивления массопереносу. Даже при низкой растворимости не требуется высокое давление, так как газ подается непосредственно в зону, где и происходит реакция.

Также важными параметрами мембраны в режиме контактора являются геометрия и распределение пор по размерам. Как в случае газожидкостных, так и

в случае газофазных реакций при наличии неоднородности размера пор поток будет предпочтительно проходить через большие сквозные поры, что приведет к большому распределению времени пребывания в порах МК. Кроме того, при наличии дефектов реагенты предпочтительно будут проходить через эти дефекты, при этом эффективность МК будет значительно ниже. Все это противоречит концепции контактора.

Помимо структуры мембраны, важную роль играет локализация катализатора. Как правило, он должен располагаться в верхнем слое, где контакт между реагентами и катализатором является предпочтительным и его легче контролировать. Это связано с тем, что верхний слой имеет меньшие размеры пор и большую удельную поверхность.

Подводя итог можно сделать вывод, что в зависимости от типа и применения мембрана и катализатор могут выполнять совершенно разные функции.

В экстракторе мембрана должна обладать высокой проницаемостью и селективностью. Катализатор и мембрана должны обладать сопоставимыми уровнями эффективности.

В дистрибьюторе мембрана представляет собой диффузионный барьер, который используется для равномерного распределения реагента в объеме катализатора. Что касается катализатора, то наличие градиента реагентов по длине реактора может изменить природу активной фазы.

В контакторе катализатор и мембрана совмещены в одном устройстве. Мембрана должна иметь довольно однородную структуру, что облегчает управление процессом. Что касается катализатора, то он должен располагаться в месте, благоприятствующем контакту реагентов.

В данной работе исследования проводились в реакторе, который согласно вышеописанной классификации будем называть МКР. Это связано с тем, что каталитически активный слой расположен непосредственно на мембране. МКР работал в режиме проточного контактора. Однако из-за особенностей

конструкции нашего реактора мы могли осуществлять режим проточного контактора в двух разновидностях: контактор с «принудительным» транспортом и контактор с «диффузионным» транспортом. Подробное описание режимов реактора приведено в методической части работы.

1.2 Явления переноса в пористых мембранах

Перенос вещества через поровую структуру является сложным и не до конца изученным процессом в условиях каталитической реакции. Важную роль играет морфология мембран. В зависимости от способа получения мембраны реализуется различная геометрия поровой структуры. Это приводит к тому, что для описания транспорта в таких поровых средах необходимо применение различных моделей.

Если транспорт веществ осуществляется через ассиметричную мембрану, состоящую из структурно неоднородных слоев, то в разных её частях могут реализовываться различные механизмы транспорта.

Ключевым безразмерным показателем течения газов в порах является число Кнудсена. Оно представляет собой отношение длины свободного пробега молекулы газа (λ) к геометрическому размеру (l), в качестве которого зачастую выступает диаметр поры:

$$K_n = \frac{\lambda}{l}. \quad (2)$$

Длину свободного пробега молекулы газа можно охарактеризовать как расстояние, пройденное молекулой до столкновения с другой молекулой или каким-либо препятствием, например, стенкой поры. Эту величину можно найти с помощью следующей формулы:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}, \quad (3)$$

где n – концентрация молекул; d – кинетический диаметр молекул.

Если считать рабочий газ идеальным, то увеличить длину свободного пробега молекулы можно либо за счет уменьшения давления, либо за счет увеличения температуры.

Также часто используют параметр разрежения газа (δ), который связан с числом Кнудсена следующим выражением:

$$\delta = \frac{l\sqrt{\pi}}{2\lambda} = \frac{\sqrt{\pi}}{2K_n}. \quad (4)$$

В зависимости от числа Кнудсена и параметра разрежения выделяют следующие режимы течения [41–43]:

– при $K_n = 0$ ($\delta \rightarrow \infty$) – гидродинамический предел. Справедливы уравнения Эйлера;

– при $K_n < 10^{-3}$ ($\delta > 10^3$) – вязкое течение, газ можно рассматривать как сплошную среду. Применимы уравнения Навье–Стокса;

– при $10^{-3} \leq K_n \leq 10^{-1}$ ($10^3 \leq \delta \leq 10$) – режим скольжения. Уравнения Навье–Стокса остаются применимыми при условии учета скорости скольжения и скачка температуры на стенках;

– при $10^{-1} < K_n < 10$ ($10 > \delta > 10^{-1}$) – переходный режим. Справедливо уравнение Больцмана;

– для $K_n \geq 10$ ($\delta \leq 10^{-1}$) – диффузия Кнудсена (кнудсеновская диффузия, эффузия или свободномолекулярный режим). Описывается уравнением Больцмана без столкновений.

Пределы описанных режимов носят ориентировочный характер и могут варьироваться от случая к случаю (в зависимости от выбора геометрии потока) [41, 42, 44]. Поэтому в разных работах встречается расхождение значений числа Кнудсена применительно к конкретному режиму течения. Например, довольно часто в литературе переход между вязким течением и режимом скольжения характеризуется числом Кнудсена, равным 10^{-2} [44–49].

На рисунке 8 схематически представлены механизмы транспорта в пористых мембранах. В некоторых случаях молекулы могут перемещаться через пористое тело за счет нескольких механизмов.

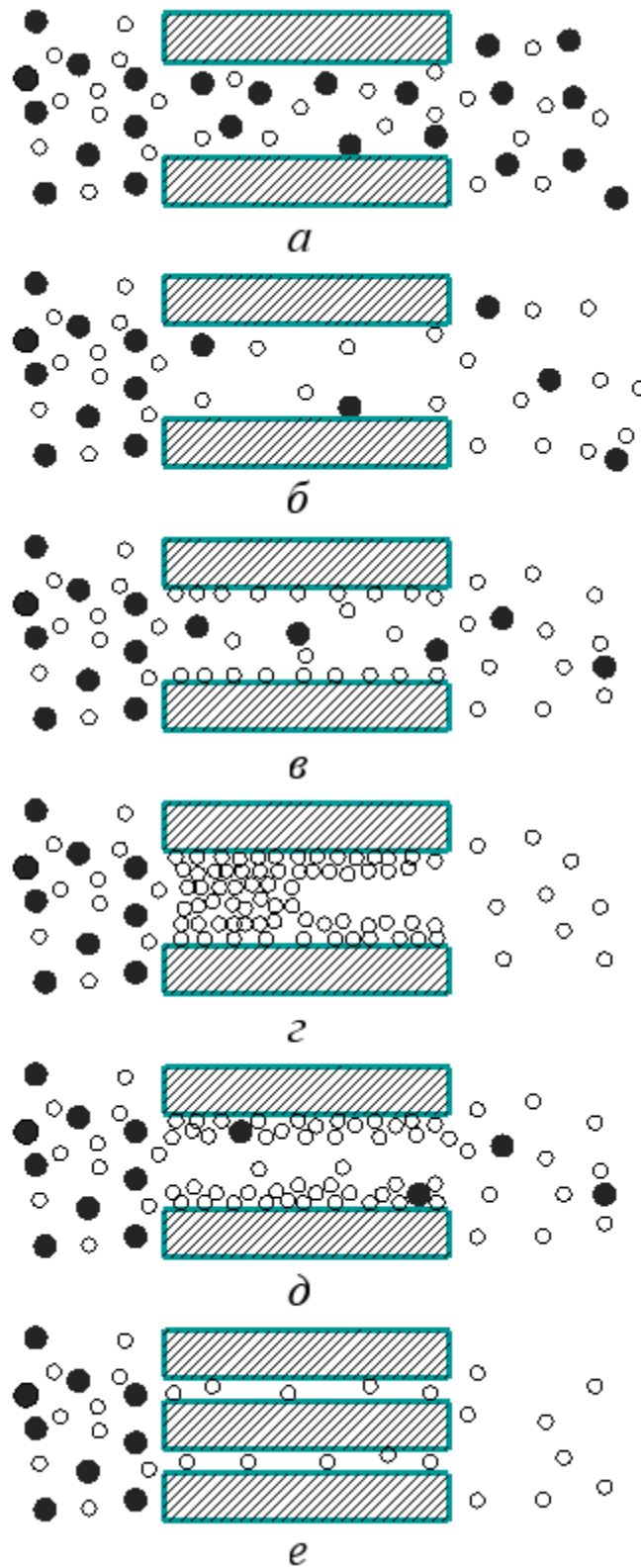


Рисунок 8 – Механизмы транспорта в пористых мембранах: а – вязкий поток или поток Пуазейля; б – диффузия Кнудсена; в – поверхностная диффузия; г – капиллярная конденсация; д – многослойная диффузия; е – молекулярное просеивание [14, 18]

При вязком течении (рисунок 8а) длина свободного пробега молекулы мала по сравнению с диаметром пор, и молекулы непрерывно сталкиваются друг с другом. Достичь такого режима можно за счет увеличения диаметра канала или повышения давления. В мембранах, в которых реализуется вязкое течение, не происходит разделения газов в порах [15]. В основном, такие мембраны применяются для основы (подложки) асимметричной или композиционной мембраны.

Свободномолекулярный режим (рисунок 8б) становится существенным при малых размерах пор (до 50 нм) и/или пониженном давлении. Длина свободного пробега молекулы намного превышает диаметр пор, что практически исключает межмолекулярные взаимодействия или, другими словами, приводит к разрежению газа. В работе [50] было показано, что при возникновении кнудсеновской диффузии проницаемость индивидуального компонента смеси в изотермических условиях не зависит от давления, а определяется только молекулярной массой и температурой. Процесс разделения в таких мембранах зависит только от отношения молекулярных масс. Свойства мембраны и такие параметры процесса, как температура и давление, не оказывают влияния на разделительную способность.

Авторы работы [51] предложили оценивать вклад вязкого и свободномолекулярного течений по экспериментальным данным по проницаемости. Ниже представлено уравнение, которое связывает проницаемость (A) и среднее давление на мембране $P_{\text{ср}}$:

$$A = \alpha + \beta P_{\text{ср}}, \quad (5)$$

где α – вклад свободномолекулярного течения, β – вклад вязкого течения.

Было установлено, что с увеличением доли селективного слоя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) на подложке ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) уменьшалась проницаемость, но увеличивалась площадь поверхности по БЭТ и вклад свободномолекулярного течения. Так, например, на подложке без селективного слоя вклад свободномолекулярного течения составлял 22,5 %, а площадь поверхности по БЭТ – 0,12 м²/г. А при нанесении 2,3 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

на подложку вклад свободномолекулярного течения увеличился до 62 %, а площадь поверхности по БЭТ – до 4,9 м²/г. При этом проницаемость уменьшилась в 6 раз.

Поверхностная диффузия (рисунок 8в) возникает, когда одна из проникающих молекул адсорбируется на стенке поры. Этот механизм транспорта может протекать параллельно с диффузией Кнудсена. Поверхностная диффузия может снизить проницаемость за счет уменьшения эффективного диаметра поры.

В достаточно малых порах, когда один из компонентов смеси конденсируется под действием капиллярных сил, имеет место механизм транспорта, называемый капиллярной конденсацией (рисунок 8г). Такой механизм способен обеспечивать высокие коэффициенты разделения. При узком распределении пор по размерам все поры могут быть заполнены одним из компонентов, а проницаемость остальных компонентов будет ограничена их растворимостью в конденсируемой фазе [52].

Многослойную диффузию (рисунок 8д) можно рассматривать как промежуточный режим между поверхностной диффузией и капиллярной конденсацией. Она имеет место, когда взаимодействие одного из компонентов смеси с поверхностью сильное.

Молекулярное просеивание (рисунок 8е) возникает, когда диаметр пор настолько мал, что механически предотвращает попадание более крупных молекул в поры мембраны.

1.2.1 Тепловое скольжение

При наличии температурного перепада по длине узкого канала газ начинает перетекать из холодного объема в горячий. Данное явление носит название *теплого скольжения* [53–55], в зарубежной литературе – *тепловой транспирации (thermal transpiration)* [41–44, 49, 56–73]. Под узким каналом подразумевают канал, в котором длина свободного пробега молекулы больше

диаметра канала. Другими словами, газ, протекающий по узкому каналу, находится либо в переходном, либо в свободномолекулярном режиме, что соответствует условиям течения разреженного газа.

Суть явления теплового скольжения можно описать следующим образом. Рассмотрим неравномерно нагретую поверхность твердого тела (рисунок 9). Молекулы газа, соударяясь с поверхностью, передают ей некоторый импульс, который можно разложить на нормальную и тангенциальную составляющие. Тангенциальный импульс (импульс в направлении поверхности) будет больше у молекул, приходящих из более нагретых объемов. В итоге, от неравномерно нагретого покоящегося газа к поверхности будет передаваться некоторый результирующий тангенциальный импульс в направлении слева направо. Согласно третьему закону Ньютона от поверхности к пристеночному газу будет передаваться тангенциальный импульс, равный по величине, но противоположный по направлению. Следовательно, пристеночный слой газа будет двигаться по направлению от холодного объема к горячему [43, 53, 55, 56].

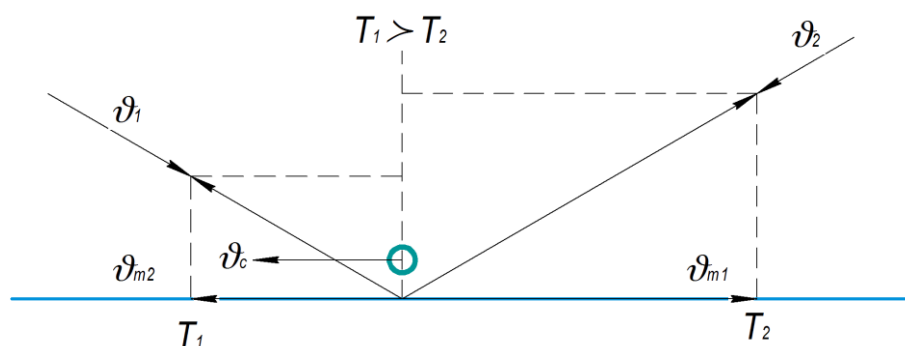


Рисунок 9 – Тепловое скольжение вблизи неравномерно нагретой поверхности: T_1 и T_2 – температуры поверхности стенки; v_c – скорость теплового скольжения; v_1 и v_2 – скорости молекул газа, приходящих из горячего и холодного объемов соответственно; v_{m1} и v_{m2} – тангенциальные составляющие импульса, передаваемые молекулами из горячего и холодного объемов, соответственно [55]

Встречаются и другие объяснения явления теплового скольжения [44]. Допустим мы имеем два сосуда, заполненные одним и тем же газом. Давление в

сосудах одинаковое, а температура в первом сосуде выше, чем во втором ($P_1 = P_2$, $T_1 > T_2$).

Предположим, что сосуды соединены узким каналом, когда длина свободного пробега молекулы газа намного больше диаметра канала, то есть поток находится в состоянии свободномолекулярного течения. Допустим, что взаимодействие молекулы со стенкой зеркально, и на основании этого проведем следующий анализ. Будем считать, что плотность текучей среды пропорциональна числу молекул в единичном объеме ($\rho \sim n$), а температура – пропорциональна квадрату средней молекулярной скорости ($T \sim \bar{v}^2$).

Сосуд с большей температурой обозначим как «горячий», а с меньшей – как «холодный». Массовые потоки на концах канала можно описать следующими выражениями:

$$mn_1\bar{v}_1 \text{ и } mn_2\bar{v}_2, \quad (6)$$

где, m – масса молекулы газа.

Тогда:

$$\frac{mn_1\bar{v}_1}{mn_2\bar{v}_2} \approx \frac{\rho_1}{\rho_2} \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{0,5} = \frac{P_1}{P_2} \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{0,5} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{0,5} \leq 1. \quad (7)$$

Для вывода формулы (7) использовались следующие выражения:

$$P = \rho RT \text{ и } \frac{P_1}{P_2} = 1. \quad (8)$$

Приведенный выше анализ показывает, что при наличии градиента температур по длине узкого канала возникает поток, который перемещается от холодного к горячему пространству.

Тепловое скольжение влияет на массовый поток в узком канале. В случае, если градиенты температуры и давления сонаправлены, то массовый поток уменьшается, в противоположном случае – увеличивается. Следовательно, можно получить ненулевой поток в микроканале даже при нулевом градиенте давления.

Рейнольдс открыл это явление в 1878 году. Он исследовал две области, соединенные пористой пробкой. При этом области поддерживались при разных

температурах ($T_{гор}$ и $T_{хол}$). Было показано, что при малых плотностях равновесные давления в камерах связаны выражением:

$$\frac{P_{гор}}{P_{хол}} = \sqrt{\frac{T_{гор}}{T_{хол}}}. \quad (9)$$

Максвелл внимательно следил за исследованием Рейнольдса и предложил математическое описание явления. В 1909 году Кнудсен доказал справедливость выражения Рейнольдса в случае трубки. Он выявил, что выражение справедливо на конечной стадии равновесия с нулевым потоком. Также Кнудсен пришел к идее, что если разность температур по длине трубки поддерживать постоянной, то при одинаковом давлении на концах трубки получаем непрерывный поток газа.

Новый виток интереса к явлению теплового скольжения вызвало появление микроэлектромеханических систем (МЭМС).

1.2.2 Компрессор или микронасос Кнудсена

Газовые насосы микронного размера требуются в широком спектре микросистем, таких как масс-спектрометры, газовые хроматографы и т.д. В большинстве существующих микросистем используются миниатюрные версии коммерчески доступных газовых насосов. К сожалению, большинство из этих насосов либо несоразмерно велики, либо не обеспечивают оптимальную скорость откачки. Кроме того, такие миниатюрные версии газовых насосов обычно имеют несколько движущихся частей. А при уменьшении их размера отношение площади поверхности к объему этих движущихся частей увеличивается, что приводит к увеличению потерь на трение. Всё это отрицательно сказывается на их производительности и сроке службы. Миниатюрный и надежный газовый насос остается перспективным направлением исследований [56].

Тепловые молекулярные насосы не имеют движущихся частей, следовательно, они лишены вышеописанных недостатков. Существует три разновидности тепловых молекулярных насосов: аккомодационный насос, термомолекулярный насос и насос Кнудсена [56].

В данной работе были выделены 4 основные стадии явления теплового скольжения: от начальной стадии, где при одинаковом давлении и разных температурах возникает поток теплового скольжения, до конечной стадии (стационарной стадии), где поток Пуазейля уравнивает поток теплового скольжения. В итоге, при достижении стационарной стадии возникает циркуляционный контур из двух потоков.

Схема типичного одноступенчатого насоса Кнудсена представлена на рисунке 12. Он состоит из трех камер А, В, и С. Камера В имеет более высокую температуру, чем камеры А и С. Камеры А и В соединены узкими каналами, а камеры В и С – широким каналом. За счет явления теплового скольжения возникает поток газа из камеры А в камеру В. Это приводит к понижению давления в камере А и повышению в камере В. Так как камеры В и С соединены широким каналом, то они имеют одинаковое давление независимо от их температуры. Таким образом, происходит перемещение молекул газа из камеры А в камеру С, которые находятся при одинаковой температуре.

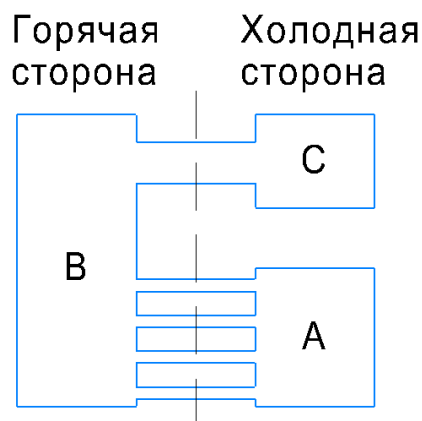


Рисунок 12 – Типичная схема насоса Кнудсена [56]

В качестве преимуществ насоса Кнудсена можно выделить отсутствие движущихся частей, относительно простую конструкцию, простоту эксплуатации, длительный срок службы, низкое электропотребление и разнообразие в источниках энергии.

Основной проблемой при проектировании насосов, работающих на основе теплового скольжения, является обеспечение приемлемой теплоизоляции между горячим и холодным объемами насоса. На теплоизоляцию в данном случае влияют теплопроводность материала канала и длина канала. Обычно в насосе Кнудсена используют активный нагрев одной камеры и пассивное охлаждение второй.

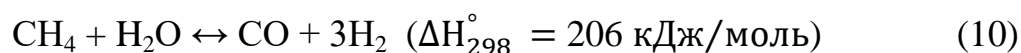
В некоторых исследованиях [74–76] в качестве инициирования явления теплового скольжения использовали каталитические химические реакции для создания разницы температур в насосе Кнудсена.

Хотя явление теплового скольжения известно уже давно, очень мало исследований было сосредоточено на работе насоса Кнудсена при атмосферном давлении. Для этого необходимы материалы с каналами диаметром менее 100 нм [41].

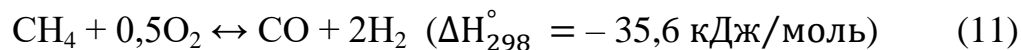
1.3 Углекислотная конверсия метана

Основными способами получения синтез-газа (смесь CO и H₂) из метана являются:

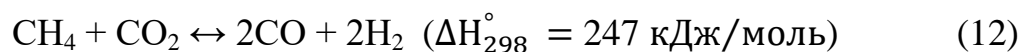
1) паровая конверсия



2) парциальное окисление



3) углекислотная конверсия



Паровая конверсия метана является самым распространённым способом получения синтез-газа и водорода. Этим способом производят почти 95 % всего синтез-газа [77]. В ходе этой реакции получают синтез-газ состава H₂:CO = 3:1. Такое соотношение водорода к монооксиду углерода позволяет использовать синтез-газ в реакции синтеза аммиака. К недостаткам паровой конверсии метана

можно отнести высокую стоимость перегретого водяного пара, стоимость оборудования, примеси диоксида углерода и дезактивацию катализатора за счет образования углеродных отложений [78, 79].

Другим способом получения синтез-газа является парциальное окисление метана. Получаемый по этой реакции синтез-газ имеет соотношение $H_2:CO = 2:1$, что подходит для синтеза Фишера–Тропша и получения метанола. В мире реализовано несколько установок по реализации данного способа переработки метана. Две из них принадлежат компании Shell и находятся в Малайзии и Катаре [80]. Недостатками этого метода являются: дороговизна кислорода (стоимость кислорода составляет около половины стоимости всего процесса), локальные перегревы катализатора, образование углерода по газофазным реакциям, содержание в конечном продукте остаточных количеств азота и его оксидов, риск взрыва за счет радикально–цепного механизма реакции [79].

Последним методом получения синтез-газа из метана является УКМ. Впервые эту реакцию провели Фишер и Тропш в 1928 году на никелевом катализаторе [81, 82]. Синтез-газ, получаемый по этой реакции имеет соотношение $H_2:CO$ близкое к 1:1. Такой синтез-газ может быть использован в процессе Фишера-Тропша, в получении диметилового эфира, этиленгликоля, уксусной кислоты и многих других органических соединений.

УКМ пока не нашла применения в промышленности. Однако всё чаще встречается информация по пилотным установкам для проведения УКМ. Так в 2015 году группа Linde представила первые пилотные установки [83]. Две другие успешно реализованные пилотные установки – это проекты SPRAG и CALCOR [84].

Одним из важных преимуществ данного процесса является утилизация сразу двух парниковых газов – диоксида углерода и метана. Безусловно, основным парниковым газом является водяной пар, на долю которого приходится 36–70 % парникового эффекта. Однако диоксид углерода и метан также вносят

существенный вклад – 9–26 % и 4–9 % соответственно [85, 86]. Следовательно, с экологической точки зрения реакция УКМ является перспективной.

Также к преимуществам УКМ можно отнести сокращение операционных затрат на 20% по сравнению с другими способами [87] и возможность использования в качестве сырья природного газа из месторождений с высоким содержанием диоксида углерода, что позволяет избежать дорогого и сложного этапа отделения углекислого газа [88].

Одной из основных проблем УКМ является дезактивация катализатора, которая происходит главным образом за счет отложения углеродных отложений и спекания активных частиц катализатора. Также большую проблему при проведении процесса создает эндотермический эффект реакции УКМ, что приводит к необходимости подвода большого количества тепла в реакционную зону. Кроме этого, к недостаткам следует отнести значительное внутридиффузионное торможение. Согласно литературным источникам степень использования внутренней поверхности Ni катализатора в условиях УКМ не превышает 6 % [89].

Согласно термодинамическому анализу [90], основанному на изменении свободной энергии Гиббса, УКМ является благоприятной реакцией при температурах выше 727 °С. Обратная реакция сдвига «водяного газа» (реакция 13) сильно зависит от равновесия во всем исследуемом диапазоне температур (300 – 1200 °С).

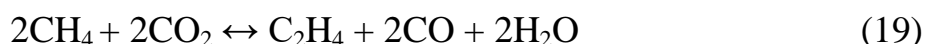


Образование углерода может происходить по следующим реакциям: диссоциация метана (реакция 14), диспропорционирование СО (реакция 15), гидрирование диоксида углерода (реакция 16) и монооксида углерода (реакция 17). Диссоциация метана вероятна при высоких температурах, тогда как три других реакции возможны при более низких температурах (< 527 °С).

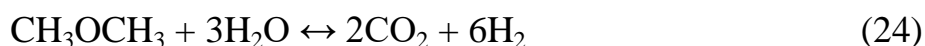




Реакции 18 и 19 возможны только при очень высоких температурах. Дегидрирование этана (реакция 20) возможна при высоких температурах, хотя на реакцию также могут влиять ограничения, связанные с равновесием. Кроме этого, эта реакция протекает вместе с реакциями 18 и 19. Равновесие в реакциях 21 и 22 при высоких температурах смещено в сторону образования исходных реагентов.



Реакции 23–25 могут иметь место во всем диапазоне температур, а реакция 26 зависит от равновесных ограничений. Реакции метанирования (реакции 27 и 28) могут происходить при температурах ниже 527 °С.



Также в данной работе было исследовано влияние соотношения CO_2/CH_4 (0,5–3), температуры реакции (300–1200 °С) и давления (1–25 атм) на равновесный состав продуктов. Было установлено, что оптимальными рабочими условиями получения синтез-газа с соотношением $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ являются температура выше 900 °С и соотношение $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$. Высокие температуры подавляли образование углеродных отложений, но увеличивали количество образующейся воды. Высокие давления во всем интервале температур усиливали

образование углеродных отложений и снижали образование целевых продуктов за счет реакций 14 и 15.

Авторы другой работы по термодинамическому анализу УКМ [91] также пришли к выводу, что повышение температуры до 1000 °С должно приводить к высоким степеням превращения метана при соотношении $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$. А при более низких температурах (около 750 °С) соотношение CO_2/CH_4 должно быть высоким (около 5).

Безусловно, данные полученные на основании термодинамических расчетов не совсем корректно сравнивать с фактическими результатами. В работе [92] провели термодинамический анализ с учетом влияния состава катализатора и типа носителя. Было показано, что реакция диссоциации метана (реакция 14) протекает при температуре выше 557 °С, а реакция диспропорционирования СО (реакция 15) – при температуре ниже 700 °С. Также авторы данной работы предполагают, что оптимальная температура проведения реакции УКМ при соотношении $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ лежит в диапазоне 870 °С – 1040 °С.

В литературе встречается много работ по УКМ, в которых большое внимание уделяется каталитическим системам [80, 92–101]. Основными катализаторами УКМ являются металлы группы железа (Ni, Co, Fe), благородные металлы (Pt, Rh, Ir и т.д.) и катализаторы на основе Mo и W.

Катализаторы на основе Ni показывают высокую активность и селективность в реакции УКМ. Однако они подвержены закоксовыванию и спеканию металлической фазы. Существует несколько подходов к решению этих проблем. Например, добавление промотора повышает стабильность катализаторов на основе никеля. В таблице 2 приведены примеры использования промоторов в реакции УКМ с никелевым катализатором.

Таблица 2 – Катализаторы на основе Ni с разными промоторами в условиях реакции УКМ

Катализатор	Температура процесса, °С	Степень превращения CO ₂ , %	Степень превращения CH ₄ , %	H ₂ /CO	Литературный источник
Ni-Co/SiO ₂	700	82,0	79,0	–	102
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	800	58,0	40,0	< 1	103
Ni/MgO/SiO ₂	670	70,0	80,0	0,80	104
Ni/MgO/ZrO ₂	850	97,0	95,0	0,97	105
Ni/Gd/Ce	700	75,0	65,0	0,80	106
Ni/Al ₂ O ₃ /La	750	58,5	47,4	0,91	107
Ni/MgO-MgSiO ₃	700	80,0	75,0	0,60	108
Zr/Ni/SiO ₂	450	9,1	6,5	0,60	109
Ag/Ni/CeO ₂	760	25,0	20,0	0,46	110

Введение промоторов (Co, Mo, La, Gd и Ag) в каталитическую систему предотвращает дезактивацию катализатора на основе никеля за счет уменьшения образования углеродных отложений. Также добавление Co и Gd повышает дисперсность Ni, присутствие La повышает основность каталитической системы. В отличие от других промоторов, Ag сильно снижает каталитическую активность Ni катализатора. Однако добавление серебра уменьшает углеродные отложения, что приводит к повышению стабильности каталитической системы.

Другим фактором, влияющим на природу отложений углерода, являются тип используемой подложки. Авторы работы [111] проводили углекислотную конверсию метана на никелевом катализаторе. В качестве подложки выступали различные оксиды (Al₂O₃, CeO₂, La₂O₃, ZrO₂). Содержание никеля в каждом образце было фиксированным и составляло 10 масс.%. Самым активным оказался никель, нанесенный на CeO₂, хотя в этом случае авторы наблюдали признаки дезактивации катализатора. Никель, нанесенный на ZrO₂, показал себя как активный и стабильный катализатор в процессе УКМ. Кроме этого, в данной

работе проводилось изучение влияния добавки 0,5 масс.% металлов K и Li в катализатор Ni/CeO₂. Было установлено, что добавление этих металлов препятствует осаждению углерода. Однако степень превращения была ниже по сравнению с немодифицированным катализатором.

Авторы работы [78] утверждают, что добиться уменьшения отложения углерода на катализаторах, активным компонентом которых является никель, можно с помощью: уменьшения размера частиц катализатора и путем частичного отравления катализатора различными добавками. Например, процесс SPARG [112], в котором образование углеродных отложений на никелевом катализаторе подавляли путем пассивации серой.

Кобальт, как и никель, показывает хорошую активность и стабильность в условиях УКМ. Катализаторы на основе Co находят широкое применение при исследовании УКМ из-за их доступности и относительно низкой стоимости. Однако, как и в случае с Ni катализаторами, они подвержены дезактивации за счет образования углеродных отложений.

Повысить активность и стабильность катализаторов на основе Co в реакции УКМ пытались с помощью добавления промоторов, таких как церий [113], цирконий [114], магний [115] и т.д.

Также в качестве катализаторов УКМ применяют благородные металлы. Они проявляют большую активность и менее подвержены отложению углерода. Однако их существенным недостатком является высокая стоимость и ограниченная доступность. В работе [116] порядок активности металлов в реакции УКМ был представлен следующим образом: Ru \approx Rh > Ir > Pt > Pd. Авторы другой работы [117] приводят свой ряд активности: Rh \approx Ni > Pd > Ni > Ce. В таблице 3 представлены примеры использования катализаторов на основе благородных металлов в реакции УКМ.

Таблица 3 – Катализаторы на основе благородных металлов в условиях УКМ

Катализатор	Температура процесса, °С	Степень превращения CO ₂ , %	Степень превращения CH ₄ , %	H ₂ /CO	Литературный источник
1 % Ir/Al ₂ O ₃	850	65	95	0,98	118
2 % Ir/Ce _{0,9} La _{0,1} O ₂	800	85	74	0,95	119
0,86 % Pd-CeO ₂	800	97	93	0,80	120
1 % Pt/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	700	78	90	0,90	121
2 % Ru/La ₂ Zr ₂ O ₇	625	54	86	2,3	122
4 % Ru/TiO ₂	800	95	98	0,90	123
3 % Ru/CeZr _{0,5} GdO ₄	800	89	92	0,90	124
3 % Ru/ZnLaAlO ₄	800	89	89	2,1	125
0,3 % Ru/ZrO ₂ -SiO ₂	800	99	87	~ 0,90	119
1 % Rh/9,6 % Zr-γ-Al ₂ O ₃	700	–	88	0,91	127
0,5 % Rh/Al ₂ O ₃ -20 % La ₂ O ₃	750	–	~ 95	~ 1,15	128
1 % Rh/100 % ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	800	–	94	–	129
1 % Rh/3 % La ₂ O ₃ -γ-Al ₂ O ₃	850	~ 100	–	–	130
4 % Ni-0,2 % Au-2 % Pt/Al	800	~ 97	~ 93	–	131
3 % AuNi/NgAl ₂ O ₄	800	~ 100	60	1,42	132

Можно отметить, что катализаторы на основе благородных металлов хорошо показывают себя с точки зрения активности при довольно умеренных

температурах. Кроме этого, получаемый синтез-газ в большинстве случаев имеет значение близкое к 1.

Карбиды переходных металлов VI группы (Mo_2C и WC) также обладают каталитическими свойствами в условиях УКМ [112, 114, 133–139]. Катализаторы на основе Mo и W привлекают внимание к себе за счет высокой каталитической активности, хорошей селективности и стабильности при высоких температурах, и при этом их использование сопряжено с меньшими затратами по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов.

Карбид вольфрама характеризуется высокой прочностью, сопротивлением к истиранию и устойчивостью к высоким температурам (температура плавления выше $2600\text{ }^\circ\text{C}$, температура кипения – $6000\text{ }^\circ\text{C}$).

В литературе отмечается, что WC и Mo_2C проявляют высокую активность только при относительно высоких давлениях [109]. При атмосферном давлении происходит дезактивация данных катализаторов за счет окисления диоксидом углерода. Однако, в общем случае, стабильность будет определяться способностью преобразования оксидной формы обратно в карбидную, что происходит при высоких температурах.

Также известны случаи использования WC в сочетании с Ni и Co . Несмотря на все свои преимущества, WC имеет поверхность с сильным сродством к кислороду. Это может приводить к блокировке поверхности в случае необратимой адсорбции кислородсодержащих веществ, что, в свою очередь, снижает каталитическую активность [140, 141]. Решением этой проблемы являются системы ядро-оболочка, где ядра WC покрываются металлическим покрытием.

Карбид молибдена также характеризуется стабильностью при высоких температурах и высокой тепло- и электропроводностью, коррозионной стойкостью и твердостью.

Физико-химические свойства и каталитическая активность катализаторов на основе карбида молибдена зависят от соотношения молибдена к углероду. В

работе [142] провели серию экспериментов по исследованию влияния соотношения Mo:C на каталитическую активность в условиях УКМ. Наибольшая активность наблюдалась в случае катализатора, содержащего 30 масс.% молибдена. Также в работе исследовали влияние носителя на стабильность и активность каталитической системы. Было обнаружено, что носители с низкой площадью поверхности (MgO, α -Al₂O₃) снижают каталитическую активность, а носители с высокой площадью поверхности (γ -Al₂O₃, ZrO₂) – улучшают.

Авторы другой работы [143] получили схожие результаты. На основании проведенного исследования ими был составлен ряд активности каталитических систем в условиях реакции УКМ: Mo₂C/Al₂O₃ > Mo₂C/ZrO₂ > Mo₂C/SiO₂ > Mo₂C/TiO₂.

Катализаторы на основе карбида молибдена можно сочетать с другими металлами (Ni, Co и Fe) для снижения дезактивации из-за окисления при атмосферном давлении.

В работе [138] было проведено сравнение каталитической активности карбидных катализаторов с катализаторами на основе благородных металлов в условиях УКМ. Результаты показывают, что Mo₂C обладает сопоставимой активностью с Ir/Al₂O₃, который, как известно, является активным катализатором паровой и УКМ. В результате был составлен ряд активности катализаторов в процессе УКМ: Ru > Rh > Ir \approx Mo₂C > WC > Pd > Pt.

Поиск подходящего катализатора для реакции УКМ является компромиссом между активностью и стабильностью. Катализаторы на основе неблагородных металлов являются дешевыми и распространенными по отношению к благородным металлам, но их ускоренная дезактивация за счет образования углеродных отложений и спекания активных частиц катализатора представляет собой серьезную проблему. Катализаторы на основе молибдена и вольфрама показывают хорошую активность в данной реакции, но при этом, в отличие от неблагородных металлов, они устойчивы к отложению углерода и имеют более низкую стоимость по сравнению с благородными металлами.

Подводя итог, можно сделать вывод о том, что УКМ является перспективным процессом по ряду факторов: в этом процессе утилизируются сразу два парниковых газа, в качестве сырья возможно использовать природный газ из месторождений с высоким содержанием CO_2 , сокращаются операционные затраты по сравнению с другими способами. Также УКМ пока не нашла промышленного применения из-за отсутствия постоянного источника диоксида углерода с высокой концентрацией и без примесей других газов.

1.4 Углекислотная конверсия метана в мембранном реакторе

В литературе встречается не так много работ, посвященных исследованию УКМ в МР. Практически все работы посвящены режиму экстрактора, который состоит из селективной мембраны, выполняющей только разделительную функцию, и стационарного слоя катализатора. Главным преимуществом этого режима работы МР является возможность смещения равновесия реакции УКМ в сторону образования продуктов за счет селективного отвода водорода из реакционной зоны.

Кроме этого в качестве преимущества часто встречается преодоление или ограничение процесса образования углеродных отложений. Например, в работе [144] решение проблемы образования углеродных отложений связывают со снижением температуры процесса ниже $600\text{ }^\circ\text{C}$, что по словам авторов ниже температурного диапазона, при котором легко происходит осаждение углеродных отложений. Основываясь на представленном выше термодинамическом анализе реакции УКМ эти рассуждения выглядят немного спорными, так как при низких температурах возможны реакции диспропорционирования CO и гидрирования CO и CO_2 .

В качестве мембран, в основном, используются мембраны на основе палладия или его сплавов. В меньшей степени встречаются мембраны на основе диоксида кремния, стекла Викор, никеля и т.д.

Авторы работы [145] исследовали различные реакции, в том числе УКМ, в реакторе с композиционной мембраной, которая включала пленку Pd или Pd-Ag, нанесенную на внешнюю поверхность пористой керамической трубки из оксида алюминия. Авторы подтверждают эффективность использования таких мембран в реакции УКМ, которая заключается в смещении равновесия реакции в сторону продуктов.

Авторы другой работы [146] также использовали мембрану Pd/Al₂O₃ в реакции УКМ при температурах 550–600 °С. Результаты, полученные в МР, сравнивали с показателями в традиционном реакторе со стационарным слоем катализатора. Было установлено, что степень превращений метана в МР выше, чем в традиционном (37,5 % против 17,2 % при температуре 550 °С и 48,6 % против 40,9 % при температуре 600 °С). Также авторы указывают на проблему образования углеродных отложений в МР и предполагают, что такие мембраны не будут применяться для отделения водорода.

В работе [147] представлены результаты, полученные на мембранах Pd и Pd-Ag. Пленки металлов наносили на модифицированную пористую нержавеющую сталь. В качестве катализатора реакции УКМ использовался Rh/La₂O₃. Мембрана на основе палладия показала себя лучше в реакции УКМ, чем Pd-Ag мембрана. Во всех экспериментах баланс по углероду превышал 98,5 %, что указывало на отсутствие углеродных отложений.

В работе [148] исследовали УКМ в МР с мембранами на основе Pd, нанесенного на различные подложки и сравнивали с результатами в традиционном реакторе. Была показана перспективность использования в качестве подложки полых волокон Al₂O₃ по сравнению с пористой подложкой из нержавеющей стали. В качестве преимуществ полых волокон приводят более высокое соотношение площади к объему и кратно меньшее использование Pd для достижения аналогичных показателей процесса (для полых волокон требуется в 15 раз меньше Pd, чем для подложки из нержавеющей стали). При этом степень

превращения CH_4 в реакторе с полыми волокнами была на 72 % выше, чем в традиционном реакторе со стационарным слоем катализатора.

Авторы работы [149] получали водород в реакторе с Pd-Ag мембраной и стационарным слоем катализатора на основе Pt и Rh. Было показано, что данные катализаторы значительно увеличивают показатели процесса УКМ в МР. Оба катализатора демонстрировали низкое осаждение углерода после более чем 100 часов работы. Также авторами был составлен ряд активности катализаторов в данном МР: Rh (0,6 %) > Rh (0,2 %) > Pt (0,93 %).

Получением водорода путем УКМ также занимались авторы работы [150]. Испытания проводили в реакторе с катализатором Pt/20 % CeZrO₂/Al₂O₃ и Pd-Ag мембраной при температуре 550 °С. Результаты показали увеличение степени превращения метана на 60 % по сравнению с реактором со стационарным слоем катализатора.

В работе [151] в качестве исходного сырья углекислотной конверсии использовали биогаз. Исследования проводили в реакторе со стационарным слоем катализатора 3,31 % Ni/ γ -Al₂O₃ и Pd-Ag мембраной при температурах 500 °С, 550 °С и 600 °С. Лучшие результаты показал эксперимент при температуре 600 °С, в котором степень превращения CH_4 достигает значений 83 % и удваивается выход H_2 по сравнению с результатами без использования мембраны.

В работе [88] исследовали УКМ в МР со стационарным слоем катализатора 0,5 % Ru/Al₂O₃ и Pd-Ag мембраной. Был проведен термодинамический анализ двух случаев: 1 – сочетание УКМ с обратной реакцией сдвига «водяного газа» и 2 – сочетание УКМ, обратной реакции сдвига «водяного газа» и реакции диспропорционирования СО. Также в работе представлены экспериментальные данные УКМ в МР в зависимости от соотношения CO_2/CH_4 и давления подачи исходной смеси. При температуре 500 °С степень превращения CH_4 имела значение 26 %, что превышало равновесную.

Авторы работы [152] представили средне- и низкотемпературную систему, объединенную с МР, в которой солнечная энергия эффективно преобразуется в

химическую. В качестве водород-селективной мембраны использовалась мембрана на основе Pd-Ag, а в качестве катализатора – 2 % Ru/ γ -Al₂O₃. Степень превращения CH₄ достигает 20,27 % и 30 % при температурах 400 °С и 425 °С соответственно.

В работе [153] исследуют повышение эффективности производства водорода в реакции УКМ с использованием реактора со стационарным слоем катализатора 5 % Ni/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ и мембраной Pd₇₆Ag₁₉Cu₅. При соотношении исходных реагентов CH₄/CO₂ = 1 и температуре 550 °С степень превращения CH₄ была увеличена в 3,5 раза по сравнению с традиционным реактором без мембраны.

В работе [154] в качестве водород-селективной мембраны в реакции УКМ была использована плотная пленка диоксида кремния, нанесенного на стекло Викор. В качестве преимуществ кварцевых мембран по сравнению с палладием приводят стабильность при высоких температурах (до 850 °С), химическую инертность и меньшую стоимость. В качестве катализатора использовался слой 0,1 % Rh/SiO₂. Было достигнуто значительное увеличение показателей процесса УКМ при температурах 550–750 °С.

Также в качестве мембран в реакции УКМ в МР используют стекло Викор [155, 156]. В данных работах также отмечается увеличение показателей процесса УКМ по сравнению с показателями в реакторе со стационарным слоем.

В работе [157] сообщается о никелевой мембране, которая состояла из тонкого неактивного слоя никеля, нанесенного на пористый оксид алюминия. В условиях реакции УКМ такая мембрана проявляла только функцию селективного отвода водорода из зоны реакции. Сообщается, что наличие никелевой мембраны увеличило степень превращения CH₄ на 67 % при температуре 450 °С, на 22 % при 500 °С и на 18 % при 550 °С.

Авторы работы [158] исследовали УКМ в реакторе со стационарным слоем катализатора 9 % NiO-La₂O₃/ γ -Al₂O₃ и мембраной La₂NiO₄. При температуре 400 °С показатели процесса УКМ в МР были сопоставимы с показателями в

реакторе без мембраны. Однако при более высоких температурах наблюдалось увеличение показателей в МР.

При использовании в МР мезопористой мембраны из муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$), которая имеет низкую селективность по водороду, авторы работы [159] не наблюдали увеличения показателей процесса УКМ, но обнаружили, что соотношение H_2/CO превосходит аналогичный показатель в реакторе со стационарным слоем катализатора.

В литературе встречается крайне мало работ по УКМ, посвященных другим режимам работы МР. В качестве примера дистрибьютора можно привести МР с двухфазной мембраной $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ [160]. Данная мембрана проявляет селективность по отношению к CO_2 и открывает возможность использования дымовых газов для производства потока CO_2 в качестве химического сырья. Смесь, содержащая углекислый газ (например, дымовые газы), подается на одну сторону мембраны, а метан – на другую. CO_2 проникает через мембрану и вступает в реакцию с метаном. При этом катализатор расположен со стороны подачи метана.

В нашей стране исследованием УКМ в МР занимаются в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Были изучены мембранно–каталитические системы на основе $[\text{La-Ce}]\text{-MgO-TiO}_2/\text{Ni-Al}$ и $\text{Pd-Mn-TiO}_2/\text{Ni-Al}$, которые при температурах 600–650 °С показали производительность по синтез-газу 10500 и 7500 л/ч×дм³ соответственно [161]. В последующих работах на мембране $\text{Ni-Co}_3\text{O}_4$ удалось достичь степени превращения CH_4 выше 90 % [162]. В последствии упомянутая мембрана была объединена с водород-селективной мембраной Pd (94 %)- Ru (6 %) с целью одновременного получения синтез-газа и сверхчистого водорода [163].

Подводя итог, можно отметить, что подавляющее большинство публикаций посвящено режиму экстрактора, который объединяет селективную мембрану и стационарный слой катализатора. В основном, исследования направлены на установление состава катализатора, эффективного в условиях

низкотемпературной углекислотной конверсии метана. Меньшее число работ посвящено влиянию мембраны на процесс углекислотной конверсии метана. Отмечается, что максимальную селективность по водороду обеспечивают мембраны из благородных металлов и их сплавов. Применение таких мембран характеризуется низкой производительностью, не представляющей интерес для практического применения. Использование пористых мембран, обладающих более высокой проницаемостью, не позволяет обеспечивать высокую селективность по водороду. Однако при этом предполагается, что для пористых мембран существуют условия селективного выделения одного из продуктов реакции. Часто это предположение обосновывается, так называемым, фактором разделения, который является феноменологическим коэффициентом, не связанным с материальным балансом исследуемого процесса.

В литературе практически отсутствуют систематические исследования, в которых изучались бы кинетические особенности применения мембран, и их влияние на массообменные стадии каталитических процессов. В качестве показателей сравнения часто используются относительные величины, такие как степень превращения. Практически никогда не рассматриваются физические процессы и явления, на которых могут основываться те или иные режимы мембранных реакторов или свойства мембран.

Крайне мало исследований реакторов, в которых каталитическое вещество нанесено на мембрану, хотя для них ряд авторов отмечают способность ускорять каталитические процессы, особенно, протекающие при высоких температурах или подверженных диффузионному торможению.

Исследование углекислотной конверсии метана в мембранном каталитическом реакторе в режиме проточного контактора видится перспективным по ряду причин. Во-первых, реакция углекислотной конверсии – это сильно эндотермическая реакция, протекающая при высокой температуре и с большим количеством побочных реакций. Во-вторых, она протекает со значительным внутридиффузионным торможением.

1.5 Выводы из литературного обзора

1. Существующие на данный момент классификации мембранных реакторов демонстрируют широкое разнообразие устройств, предназначенных для осуществления как гомогенных, так и гетерогенных и гетерофазных реакций. Мембранные реакторы принципиально различаются по расположению в них мембраны и катализатора. При осуществлении гетерогенных каталитических реакций катализатор в реакторе может располагаться в виде самостоятельного стационарного или псевдооживленного слоя (или слоев). Последние годы предпочтение отдается пористым мембранам, т.к. они обеспечивают более высокую производительность реактора. В реакторе со стационарным слоем катализатора мембраны должны обладать селективностью по проницаемости молекул реагентов и/или продуктов реакции. Предполагается, что абсолютная селективность мембраны к одному из продуктов реакции, является основанием для создания эффективного мембранного реактора. Неселективная по проницаемости мембрана может применяться, если на ней располагается каталитическое вещество. В нашей и зарубежной литературе такие мембраны называют каталитически активными или мембранными катализаторами. Из-за ограниченного количества катализатора, которое можно расположить на мембране, реакторы с таким расположением катализатора оказались к настоящему моменту малоисследованными. Очевидно, что функции мембраны в этих двух типах мембранных реакторов различаются. В реакторе со стационарным слоем катализатора мембрана должна обеспечивать изменение химического равновесия в слое катализатора, а в реакторе с мембранным катализатором она может оказывать влияние на массоперенос в поровой структуре каталитического слоя;

2. Среди публикаций по мембранным реакторам практически отсутствуют систематические кинетические исследования реакций, осуществляемых в мембранных реакторах. В работах, в которых сравниваются

мембранные и традиционные катализаторы, наблюдается неопределенность с выбором условий для такого сравнения, в частности, температуры процесса. Разные исследователи за температуру процесса принимают температуру либо над мембранным пространством реактора (в ретентате), либо во внутри мембранном пространстве (в пермеате), при использовании трубчатых мембран. Тем самым во многих работах не учитывается тепловой эффект реакции, а также температура в поровом канале. Многие авторы игнорируют в каком состоянии находятся реагирующие газы, а именно состояние сплошности или разрежения реакционной среды в поровом пространстве мембранного катализатора. Сравнение мембранного и традиционного реакторов выполняется не всегда корректно, так как нет единого подхода к такому сравнению;

3. Концепции мембранных реакторов для гетерогенных каталитических реакций, в основном рассматривают возможное их применение без учета физических явлений, которые обеспечивали бы их селективную проницаемость, за исключением применения в исследованиях плотных металлических мембран. Часто селективность проницаемости принимается априори достижимой;

4. Применение мембранных реакторов с мембранами, на которых размещен катализатор (каталитические мембраны или мембранные катализаторы) может приводить к существенной интенсификации процесса массопереноса в поровой структуре мембранного катализатора. Однако причины такой интенсификации на данный момент исследованы недостаточно глубоко;

5. Известно, что мембранный реактор, работающий в режиме контактора, способен улучшить взаимодействие между реагентами и катализатором. Особенно выгодно его применение смотрится в условиях реакций с термодинамическими и кинетическими ограничениями. Одной из таких реакций является углекислотная конверсия метана. Реакция является сильно эндотермической, протекающей с большим числом побочных реакций. Тепловой эффект реакции может индуцировать градиент температуры, который является причиной возникновения теплового скольжения (активированного

массопереноса). Кроме этого, углекислотная конверсия метана испытывает значительное внутридиффузионное торможение, которое может быть ослаблено (или усилено) в зависимости от направления тангенциального градиента температуры и средней температуры газа в узком канале;

6. Карбиды Mo и W проявляют активность в реакции углекислотной конверсии метана, при этом, в отличие от катализаторов на основе никеля, они устойчивы к отложению углерода и имеют более низкую стоимость по сравнению с благородными металлами. Их применение в качестве активного компонента мембранных катализаторов представляется весьма перспективным в реакции углекислотной конверсии метана и других легких углеводородных газов. На данный момент разработаны несколько методов нанесения их на инертные керамические материалы;

7. В каталитическом акте массоперенос в порах гетерогенных катализаторов может протекать по разным механизмам, а зачастую сразу по нескольким из них. Понимание основных механизмов и процессов транспортировки газов в пористых средах позволяет использовать модели для оценки и оптимизации характеристик и конструкции каталитических систем.

8. В неизотермических условиях в порах с диаметром менее 100 нм даже при атмосферном давлении, при наличии градиента температур по длине узкого канала реализуется явление теплового скольжения. Под действием градиента температур по длине узкого канала возникает пристеночный поток из холодной области в горячую. Возникающий градиент давления является причиной встречного потока по оси поры. В условиях химической реакции эти два потока являются энергетически сопряженными. Если эти два потока уравниваются друг друга, то тогда возникает циркуляционный контур, который увеличивает время пребывания реагентов в реакционной зоне и, соответственно, конверсию.

Глава 2. Методики экспериментов

2.1 Используемые материалы и газы

В данной работе основой для приготовления мембранного катализатора в качестве подложки использовалась микрофльтрационная корундовая ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) мембрана (МКМ) цилиндрической формы, которая состоит из двух структурных слоев. Основа МКМ сформирована из частиц номинальным размером 20 мкм, на которую нанесен слой более мелких частиц (2 мкм), толщина которого составляла 80 – 120 мкм. Оба слоя составляли толщину мембраны порядка 0,95 – 1,00 мм. Основные характеристики подложки представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Основные характеристики подложки

Наименование	Значение
Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	0,44
$\sum V_{\text{пор}}$, мл/г	0,0015
Внешний диаметр трубки, мм	10
Внутренний диаметр трубки, мм	7–8

Используемые газы представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Используемые газы

Газ	Доля компонента, мол. %
Метан, марка А	99,90
Углекислый газ, высший сорт	99,90
Азот, марка А	99,99
Водород, марка А	99,99
Аргон, марка А	99,99
Гелий, марка А	99,99

2.2 Методики получения мембранного и порошкообразного катализаторов

МК на основе карбида молибдена получали в две стадии. Сначала при атмосферном давлении методом химического осаждения из паро-газовой (азот - пары гексакарбонила молибдена (ГКМ)) фазы (CVD-метод) на внешней поверхности корундовой подложки формировали массивный слой прекурсора (оксида молибдена), который затем переводили в карбид с помощью температурно-программируемого карбидирования (ТПК).

Осаждение оксидов проводилось в CVD-реакторе с «холодными» стенками и циркуляционным контуром (рисунок 13). Микрофилтратционную подложку (1) длиной 20 см закрепляли на трубчатом (патронном) электронагревателе (2). Навеску (1,0 или 1,5 г) исходного реагента (карбонилы Mo, W или их смеси) размещали в сублиматоре (3), обогреваемом патронным электронагревателем. Осаждение паров осуществляли в инертной атмосфере, подавая в реактор азот в качестве газа-носителя. Расход газа-носителя составлял 40 л/ч, контроль осуществляли с помощью реометра (на схеме не указан), расположенного на входе в реактор. Сначала реактор и циркуляционный контур продували азотом марки А при включенном циркуляционном вентиляторе, обеспечивающем расход от 10 до 13 м³/час и линейную скорость паро-газовой смеси около 1,5 м/с в течении 1 часа (для снижения концентрации кислорода в циркуляционном контуре и реакторе). Затем с помощью ленточного нагревателя (на схеме не указан) циркуляционный контур нагревался до 60 °С, а реактор – до 40 °С путем подачи подогретой воды в рубашку реактора для предотвращения десублимации паров ГКМ. Далее нагревали подложку до температуры 250–350 °С и включали нагреватель сублиматора, поднимая температуру в нем до 70 °С. Осаждение длилось около 1,0–1,5 ч, в зависимости от массы загрузки. Продолжительность осаждения диоксида молибдена контролировали по остаточному содержанию ГКМ в сублиматоре после его отключения и охлаждения, а массу диоксида на

МКМ взвешиванием подложки после каждой операции нагревания–охлаждения. После завершения осаждения нагрев подложки циркуляционного контура и сублиматора отключали. После охлаждения подложки до комнатной температуры производили разборку реактора и извлечение подложки с нанесенным слоем с фиксацией нижнего и верхнего положения. Это необходимо для того, чтобы при следующем осаждении подложка была установлена противоположно. Эта операция связана с неравномерностью осаждения слоя по длине подложки из-за снижения концентрации паров ГКМ при прохождении над МКМ в результате разложения при их контакте с внешней поверхностью подложки. Продолжительность каждой операции нанесения разбивали на два равных временных интервала, которые отличались только положением подложки относительно направления движения газа в CVD-реакторе. После взвешивания подложку вновь устанавливали в реактор и повторяли осаждение до тех пор, пока удельный прирост массы не достигнет заданного значения.

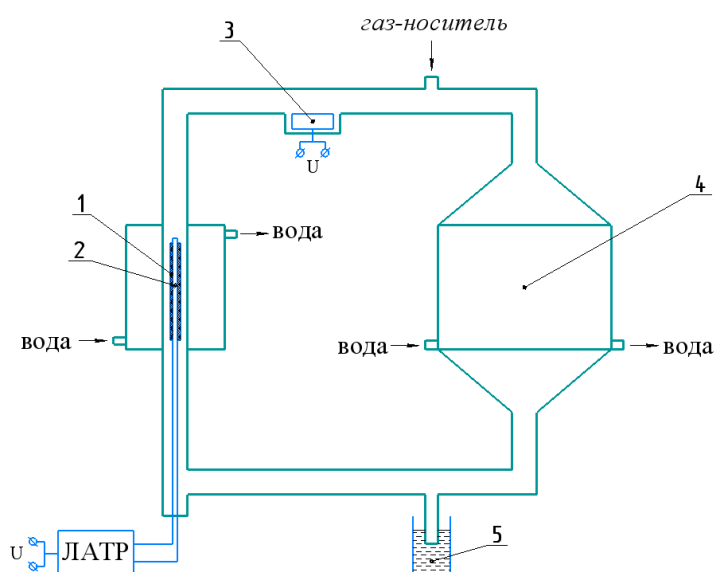


Рисунок 13 – Схема CVD-реактора с "холодными" стенками и циркуляционным контуром: 1 – микрофилтративная корундовая подложка; 2 – нагреватель; 3 – сублиматор; 4 – вентилятор и пластинчатый теплообменник (в одном корпусе); 5 – гидрозатвор

Удельный прирост массы нанесенного слоя ($m_{уд.}$, г) вычисляли по следующей формуле:

$$m_{уд.} = \frac{m_k - m_n}{m_n}, \quad (29)$$

где m_k – масса подложки после осаждения, г; m_n – масса подложки до осаждения, г.

Выбор реактора с «холодными» стенками обусловлен необходимостью поддержания пониженной температуры паров исходного реагента в реакционном объеме (45 °С – 80 °С) для снижения нежелательного разложения паров в газовой фазе. Известно, что данный процесс под действием температуры может происходить, как в объеме газовой фазы (самопроизвольно), так и на поверхности твердого тела (в данном случае – на подложке и стенках CVD-реактора). Поэтому, понижая температуру стенок реактора и газовой среды, мы уменьшаем расход исходного реагента на нецелевые процессы.

Циркуляционный контур позволяет снизить потери газа–носителя и исходного реагента при увеличении линейной скорости потока в реакторе. Что, в свою очередь, необходимо для интенсификации радиального перемещения и турбулизации газовой среды в вертикально расположенном CVD-реакторе. Постоянство температурного режима в реакторе и циркуляционном контуре поддерживалось термостатированием воды на входе в реактор и охлаждением выходящей воды из установки в воздушном пластинчатом теплообменнике.

В качестве исходного летучего соединения молибдена использовался гексакарбонил молибдена ($Mo(CO)_6$). Под общими преимуществами карбониллов можно выделить сравнительно невысокие температуры сублимации выше 45°С, достаточную инертность при комнатной температуре, доступность и относительную простоту конструкции сублиматора (устройство для возгонки паров твердых реагентов) CVD-реакторов при использовании этих соединений [164]. Постоянство концентрации паров карбониллов в реакторе поддерживалось постоянством температуры в сублиматоре и циркуляционном контуре и

постоянством расхода продувочного газа-носителя, подаваемого и отводимого из установки.

В качестве температуры CVD-процесса выбирали температуру на поверхности микрофльтрационной корундовой мембраны, которую контролировали с помощью термопары, установленной на поверхности образца. Осаждение проводилось при температуре 250 °С. При более низких температурах осаждение происходит преимущественно в порах подложки, а с увеличением температуры уменьшается глубина проникновения паров исходного реагента. Более подробно получение мембран методом химического осаждения из газовой фазы описано в работах [165–167].

Процесс ТПК заключается в преобразовании оксида в карбид молибдена с помощью карбидирующей смеси. Процесс проводили в МКР (рисунок 14) непосредственно перед проведением каталитических испытаний.

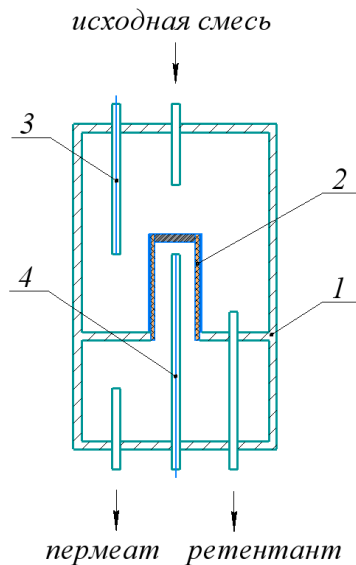


Рисунок 14 – Схема мембранного каталитического реактора с мембранным катализатором: 1 – корпус реактора, 2 – мембранный катализатор, 3, 4 – термопары, контролирующие температуру во внешнем объеме мембранного катализатора (в межтрубном пространстве реактора) и во внутреннем объеме МК

Исходная смесь для процесса карбидирования ($\text{CH}_4/\text{H}_2 = 20/80$ об.%) подавалась в реактор с расходом 50 мл/мин. Продукты и непрореагировавшие

реагенты выводились с потоком пермеата (в данном процессе поток ретентата был перекрыт). Нагрев до 400 °С осуществлялся со скоростью 800 °С/час, от 400 до конечной температуры карбидирования (800 °С) со скоростью 180 °С/час, затем осуществлялась выдержка. О завершении процесса судили по анализу хроматографических данных. Температурный режим задавался и контролировался с помощью прибора ТермоДат-17Е5 (Россия).

Порошкообразный катализатор получали золь–гель методом из дисперсий молибденовых синей, которые синтезировали из гептомолибдата аммония смешением с аскорбиновой кислотой. Полученная дисперсия концентрировалась упариванием. Полученный продукт подвергали термической обработке в токе инертного газа (N₂) при конечной температуре 900 °С. Порошкообразный катализатор был получен на кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева.

2.3 Методика определения каталитической активности мембранного и порошкообразного катализаторов

Каталитические исследования проводились в мембранном каталитическом реакторе с мембранным катализатором в режиме контактора с «принудительным» и «диффузионным» транспортом реагентов к внешней поверхности и в традиционном реакторе со слоем порошкообразного катализатора.

На рисунке 15 представлена схема проточной установки для исследования мембранного и порошкообразного катализаторов в условиях УКМ. Исходные газы (метан и диоксид углерода) подавались в виде смеси в нагретый до определенной температуры реактор (мембранный или традиционный). Расход и состав этих газов контролировали с помощью двух регуляторов массового расхода EL-Flow «Bronkhorst High-Tech B.V.» (Нидерланды) в диапазоне от 35 до 170 мл/мин. Нагрев реактора осуществлялся с помощью печи сопротивления. Выходящая из реактора смесь поступала в осушитель, заполненный силикагелем

для удаления остаточной влаги. Расход выходящей смеси также контролировали с помощью расходомера ADM - 2000 фирмы Agilent (США). Состав смеси на входе и выходе анализировали с помощью газового хроматографа «Кристаллюкс-4000М» (Россия).

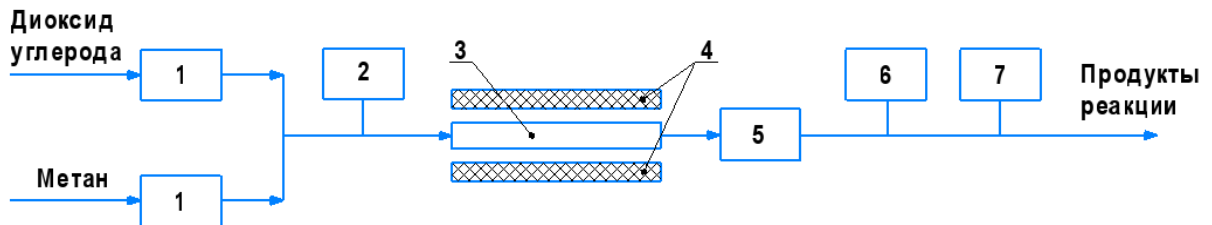


Рисунок 15 – Схема установки для определения каталитической активности мембранного и порошкообразного катализаторов: 1 – регулятор расхода газа, 2 – манометр, 3 – мембранный (или традиционный) реактор, 4 – печь сопротивления, 5 – осушитель, 6 – расходомер, 7 – газовый хроматограф

Принципиальная схема мембранного реактора с мембранным катализатором представлена выше (рисунок 14). Один конец мембранного катализатора герметично был закреплен в специальном держателе, а другой запаян газонепроницаемым материалом. Таким образом, мембранный катализатор делит реакционное пространство мембранного реактора на две части: объем между обечайкой и мембранным катализатором (объем формирования *ретентата*) и объем внутри мембранного катализатора (объем формирования *пермеата*). Образец мембранного катализатора с длиной внешней рабочей поверхности 5,2 см содержал 0,1535 г карбида молибдена.

Температура внутри реактора контролировалась в ретентате и в пермеате с помощью двух хромель-алюмелевых термопар 3 и 4, спаи которых были расположены на одном уровне. В качестве температуры процесса в мембранном реакторе была принята температура внутри мембранного катализатора (объем пермеата). Для управления температурными режимами использовали ПИД-регулятор Термодат-17Е5 с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. В качестве температуры процесса

принималось показание термопары 4. Как было отмечено в литературном обзоре, существуют разные режимы работы мембранного реактора. В данной работе эксперимент проводили в режиме контактора с «принудительным» и с «диффузионным» транспортом реагентов к внешней поверхности МК (рисунок 16).

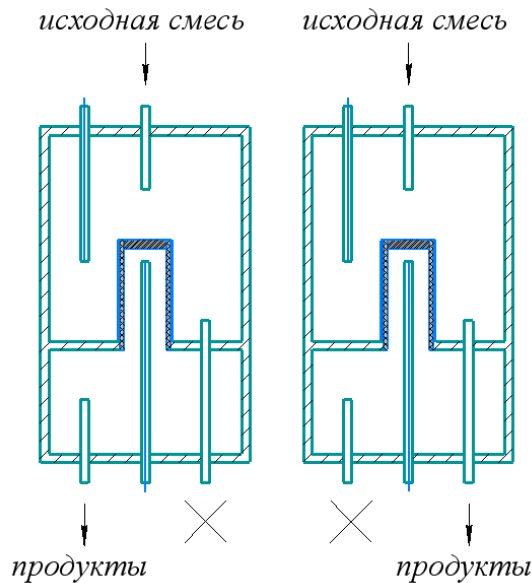


Рисунок 16 – Схема мембранного каталитического реактора, работающего в режиме контактора с «принудительным» транспортом (слева) и в режиме контактора с «диффузионным» транспортом (справа)

Названия «принудительный» и «диффузионный» приняты нами по формальным признакам и полностью не отражают суть режима, но позволяют различать два варианта режима контактора, в которых реагенты подаются в реактор и выводятся из него в смесях (без разделения).

Смесь метана и диоксида углерода с молярным соотношением 1:1 подавали в мембранный реактор в кольцевое пространство между стенкой реактора и внешней поверхностью мембранного катализатора. В зависимости от режима работы мембранного реактора продукты реакции и непрореагировавшие вещества отводили либо через линию пермеата (режим «принудительного» транспорта реагентов), либо через линию ретентата (режим «диффузионного» транспорта

реагентов). При этом эксперимент был построен таким образом, что при каждой температуре исследовали УКМ последовательно в этих двух режимах.

Углекислотная конверсия метана является газофазной гетерогенной реакцией, а, как известно, изучение таких реакций зачастую осложняется изменениями объемов входящих и выходящих потоков.

В условиях протекания реакции УКМ вода образуется в газовой фазе и присутствует в ней в парообразном состоянии, её количество в выходящем из реактора потоке определяли, используя материальный баланс реакции УКМ. В процессе хроматографического анализа реакционная смесь предварительно осушалась силикагелем.

В ходе эксперимента при стехиометрическом соотношении реагентов или при избытке окислителя мы не наблюдали отложений углерода на катализаторе. Это позволило определять концентрацию водяных паров, степень превращения и селективность используя следующую последовательность уравнений:



где коэффициенты α , β и γ соответствуют стехиометрии.

Поскольку сумма молярных потоков углеродсодержащих молекул должна оставаться постоянной до и после реакции, то справедливо следующее равенство:

$$\sum C_0 Q_0 = \sum C_t Q_t \text{ или } \sum C_t / \sum C_0 = Q_0 / Q_t \equiv N, \quad (31)$$

где $\sum C_0$ и $\sum C_t$ – концентрации углеродсодержащих молекул до и после реакции соответственно, об.%; Q_0 и Q_t – потоки на входе и на выходе соответственно, мл/мин; N – степень разбавления реакционной массы, б/в.

Вышеуказанное равенство справедливо как для углеродсодержащих молекул, так и для других компонентов. Другими словами, отношение конечных сумм $\sum H_t$ и $\sum O_t$ и исходных $\sum H_0$ и $\sum O_0$ должны соответствовать значению N .

В данном случае вода должна быть включена в баланс, концентрация которой неизвестна. Тем не менее, должно выполняться следующее равенство:

$$\sum H_t / \sum H_0 = \sum O_t / \sum O_0 = N, \quad (32)$$

где

$$\sum H_0 = 4C_0^{CH_4} \quad (33)$$

$$\sum O_0 = 2C_0^{CO_2} \quad (34)$$

$$\sum H_t = 4C_t^{CH_4} + 2C_t^{H_2} + 2C_t^{H_2O} \quad (35)$$

$$\sum O_t = 2C_t^{CO_2} + C_t^{CO} + C_t^{H_2O}, \quad (36)$$

где C^{CH_4} , C^{CO_2} , C^{H_2} , C^{CO} и C^{H_2O} – концентрации соответствующих реагентов, об.%.

Индексы «0» и «t» означают, что объемные (или молярные) концентрации соответствующих реагентов и продуктов соответствуют концентрациям на входе и на выходе соответственно.

Степень превращения исходных реагентов вычисляли согласно:

$$X^{CH_4} = \frac{C_0^{CH_4} - C^{CH_4}}{C_0^{CH_4}} 100\% \quad (37)$$

$$X^{CO_2} = \frac{C_0^{CO_2} - C^{CO_2}}{C_0^{CO_2}} 100\%, \quad (38)$$

где X^{CH_4} и X^{CO_2} – степени превращения метана и углекислого газа, %.

Испытания порошкообразного катализатора проводили на установке, представленной на рисунке 15, в которой мембранный реактор заменяли на кварцевый с термодержателем, вокруг которого размещали испытуемый катализатор. Принципиальная схема кварцевого реактора представлена на рисунке 17. Катализатор предварительно смешивали с дробленым кварцем с максимальным размером частиц менее 200 мкм в объемном соотношении 1:1, для снижения эндотермического эффекта реакции углекислотной конверсии метана. Смесь порошкообразного катализатора и кварца располагали на сетчатой полке в реакторе, над и под слоем которого размещались слои крупномолотого кварца. Процесс проводили в диапазоне 850 °С – 900 °С. Масса карбида молибдена в эксперименте составляла 0,261 г.

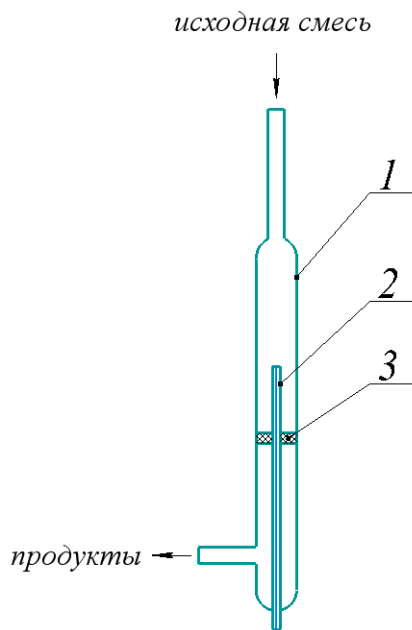


Рисунок 17 – Схема кварцевого реактора:

1 – корпус реактора; 2 – термопарный чехол; 3 – полка

2.4 Математическое описание углекислотной конверсии метана

У кинетического эксперимента в реакторе с МК было несколько основных целей. Во-первых, получение объективных данных для выявления причин интенсификации каталитического процесса в реакторе с МК. Во-вторых, установление констант всех промежуточных реакций в УКМ и определение их вклада в формирование основного продукта конверсии метана – синтез-газа. В-третьих, определение основных факторов воздействия на массоперенос в процессе конверсии в условиях возникновения теплового скольжения компонентов реакционной среды в порах МК.

Интенсификацию углекислотной конверсии устанавливали путем кинетического сравнения этого процесса на мембранном и порошкообразном катализаторах одного состава по изменению концентрации метана в реакции крекинга.

Эксперименты проводили на мембранном и традиционном (порошкообразном) катализаторах с активным компонентом на основе карбида молибдена. Для обоих катализаторов температурные интервалы совпадали (от 820 °С до 900 °С). Порошкообразный катализатор испытывали в кварцевом реакторе с термопарным карманом, размещенным по оси реактора. В МР измеряли две температуры термопарами, которые располагались в кольцевом пространстве реакционной зоны и в зоне, расположенной внутри МК. Температуру реакционной зоны внутри катализатора принимали за температуру процесса.

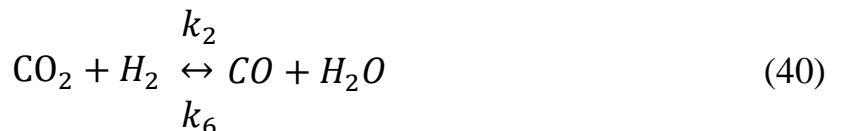
Степень интенсификации УКМ находили, определяя соотношение констант начальных скоростей реакции крекинга метана для мембранного и порошкообразно катализаторов. Для полного кинетического анализа УКМ на обоих катализаторах определяли константы прямых и обратных скоростей для всех промежуточных стадий этого процесса в соответствии с его кинетической схемой.

На основе литературных данных по термодинамическому анализу УКМ [80, 90, 91, 168–171] для кинетической схемы были выбраны следующие уравнения реакций (обоснование кинетической схемы УКМ представлено в разделе 3.5):

- реакция диссоциации (крекинга) метана:



- обратная реакция сдвига «водяного газа»:



- реакция газификации диоксидом углерода (реакция Белла):



- реакция газификации водяным паром:



Порядок по метану и диоксиду углерода был принят за единицу. Таким образом, кинетическая модель процесса УКМ, отвечающая приведенной выше схеме химических реакций, будет иметь следующий вид:

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{d\tau} = -k_1[\text{CH}_4] + k_5[\text{C}][\text{H}_2], \quad (43)$$

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{d\tau} = -k_2[\text{CO}_2][\text{H}_2] - k_3[\text{C}][\text{CO}_2] + k_6[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] + 2k_7[\text{CO}], \quad (44)$$

$$\frac{d[\text{CO}]}{d\tau} = k_2[\text{CO}_2][\text{H}_2] + 2k_3[\text{C}][\text{CO}_2] + k_4[\text{C}][\text{H}_2\text{O}] - k_6[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] - 2k_7[\text{CO}] - k_8[\text{CO}][\text{H}_2], \quad (45)$$

$$\frac{d[\text{H}_2]}{d\tau} = 2k_1[\text{CH}_4] - k_2[\text{CO}_2][\text{H}_2] + k_4[\text{C}][\text{H}_2\text{O}] - 2k_5[\text{C}][\text{H}_2] + k_6[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] - k_8[\text{CO}][\text{H}_2], \quad (46)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{d\tau} = k_2[\text{CO}_2][\text{H}_2] - k_4[\text{C}][\text{H}_2\text{O}] - k_6[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] + k_8[\text{CO}][\text{H}_2], \quad (47)$$

$$\frac{d[\text{C}]}{d\tau} = k_1[\text{CH}_4] - k_3[\text{C}][\text{CO}_2] - k_4[\text{C}][\text{H}_2\text{O}] - k_5[\text{C}][\text{H}_2] + 2k_7[\text{CO}] + k_8[\text{CO}][\text{H}_2]. \quad (48)$$

С помощью программы Excel подбирали значения констант ($k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7$ и k_8) таким образом, чтобы получилось минимальное расхождение между экспериментальными и расчетными значениями концентраций всех реагентов и продуктов реакции. Шаг и диапазон времени контакта равнялись 0,0005 г×с/мл и 0,00–0,05 г×с/мл соответственно.

Доверительный интервал ($\Delta\bar{\varphi}$) определяли согласно формуле:

$$\Delta\bar{\varphi} = t_\alpha \sqrt{S_{\text{ад}}^2}, \quad (49)$$

где t_α – критерий Стьюдента; $S_{\text{ад}}^2$ – дисперсия адекватности, об. %.

Значение критерия Стьюдента зависит от числа степеней свободы ($n - p$) и доверительной вероятности (принимали равной 0,95). Число параметров системы (p) для экспериментов с мембранным и порошкообразным катализаторами при

всех температурах равнялось 8 (число удельных констант скоростей стадий в кинетической схеме). Количество экспериментальных точек (n) для МК при всех температурах равнялось 16, а для ПК – 20.

Дисперсию адекватности определяли по следующей формуле:

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{\text{эксп.}} - C_{\text{расч.}})^2}{n-p}, \quad (50)$$

где $C_{\text{эксп.}}$ – концентрация i-го компонента, найденная в ходе эксперимента, об.%;
 $C_{\text{расч.}}$ – концентрация i-го компонента, найденная расчетным способом, об.%.

2.5 Методика экспериментального определения эффективного коэффициента диффузии и массовых потоков реагентов в мембранном каталитическом реакторе в изотермических и неизотермических условиях

Диффузия определяется эффективным коэффициентом диффузии в отсутствие конвективного потока и застойных зон. Существует много методов определения эффективного коэффициента диффузии. Одним из таких способов является так называемый метод диафрагм, который был разработан Ройтером с сотрудниками [172].

Для нахождения эффективного коэффициента диффузии мы модернизировали конструкцию МКР. Вместо термопары 4 (рисунок 14) был организован еще один вход в реактор. Таким образом, мы получили две самостоятельные камеры, отделенные друг от друга МК (диафрагмой). Каждая камера имела отдельный вход и выход для реагентов. На рисунке 18 представлена модернизированная схема МКР для определения эффективного коэффициента диффузии. Давление в обеих камерах всегда поддерживается одинаковым и, следовательно, обмен веществ между камерами может происходить только за счет диффузии газов через диафрагму.

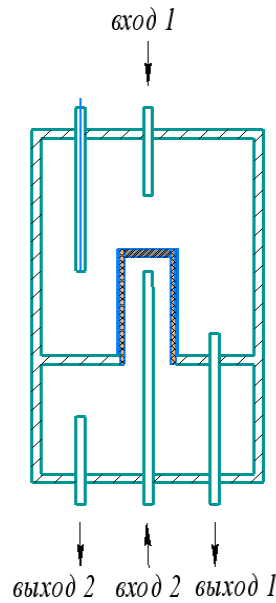


Рисунок 18 – Схема мембранного каталитического реактора для определения эффективного коэффициента диффузии

Собственно определение эффективного коэффициента диффузии производилось следующим образом: в одну камеру поступал инертный газ, а во вторую – инертный газ с добавлением реагента, скорость диффузии которого определяется. Входящие и выходящие потоки анализировали с помощью газового хроматографа «Кристаллюкс-4000М» (Россия) и расходомера ADM-2000 фирмы Agilent (США).

Эффективный коэффициент диффузии (D^* , м²/с) вычисляли по формуле:

$$D^* = \frac{bl}{(C_0 - C)S_{\text{бок.пов.}}}, \quad (51)$$

где b – количество вещества, продиффундировавшего в единицу времени, моль/с; l – толщина каталитического слоя мембранного катализатора, м; C_0 и C – концентрации реагента в газовом потоке соответственно в верхнем и нижнем частях прибора, моль/м³; $S_{\text{бок.пов.}}$ – площадь боковой поверхности мембраны, м².

На рисунке 19 показаны направления потоков при определении $D_{\text{CH}_4}^*$ в смеси с азотом и диоксидом углерода, а также направления потоков при определении $D_{\text{CO}_2}^*$ в смеси с азотом.

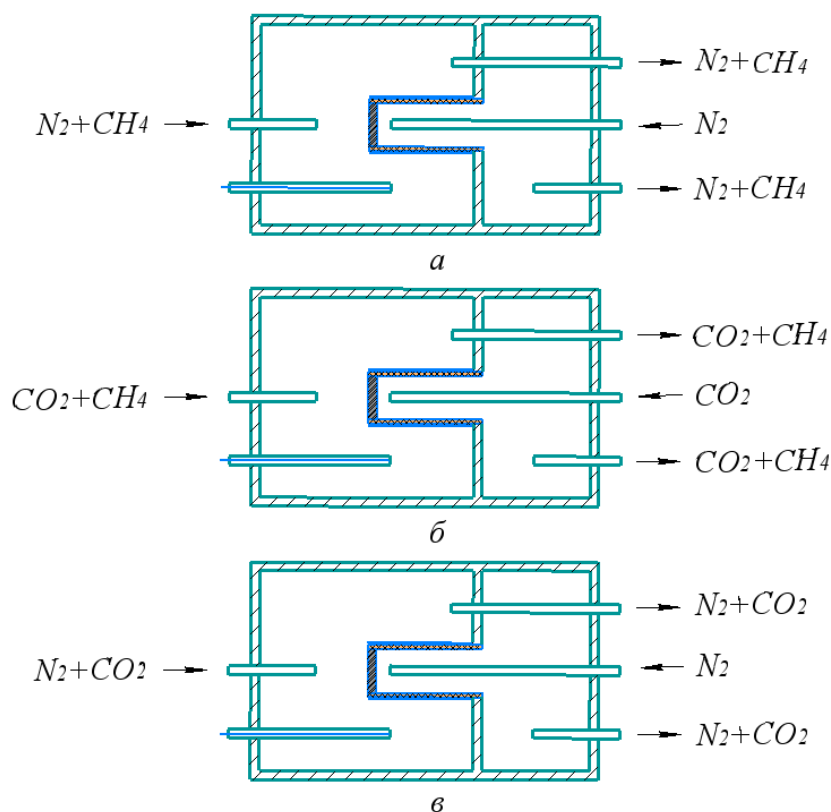


Рисунок 19 – Схема мембранного каталитического реактора для определения эффективного коэффициента диффузии: а – по метану в смеси с азотом; б – по метану в смеси с диоксидом углерода; в – по диоксиду углерода в смеси с азотом

Этот эксперимент проводили при температуре 200 °С с целью снижения влияния коэффициента поверхностной диффузии и адсорбции. Длина рабочей поверхности МК составляла 4,2 см.

2.6 Методика хроматографического анализа

Анализ продуктов на выходе из МКР осуществляли с помощью газового хроматографа «Кристаллюкс-4000М» (Россия). Хроматограф снабжен двумя хроматографическими колонками, в которых в качестве адсорбентов выступали карбосив-Г и цеолит. В первом случае в качестве газа-носителя выступал гелий, а во втором – аргон.

Использовался режим, в котором определялись следующие компоненты: H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2 (температура колонок – $110\text{ }^\circ\text{C}$, температура детектора – $150\text{ }^\circ\text{C}$, время анализа – 7 минут). Типичные хроматограммы приведены на рисунке 20.

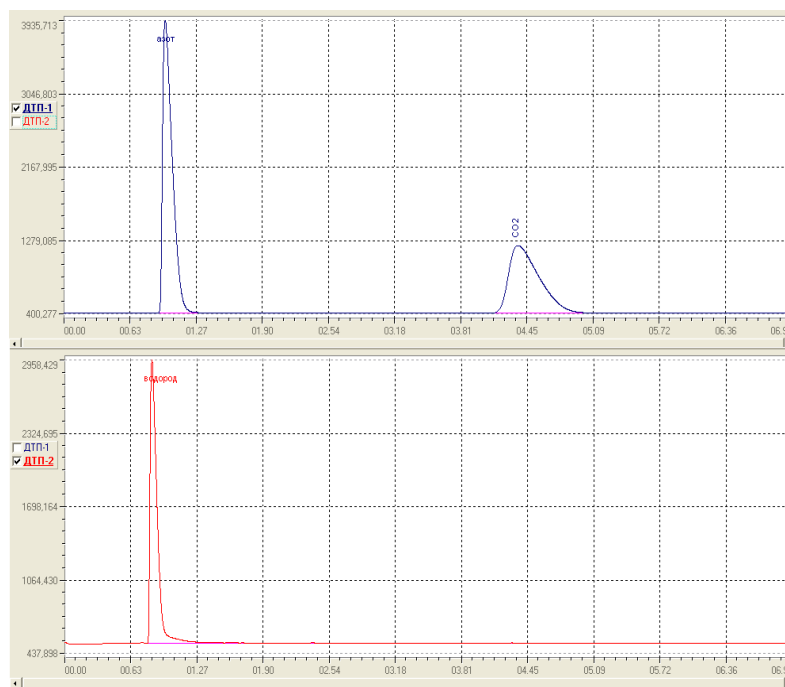


Рисунок 20 – Типичные хроматограммы

2.7 Электронная микроскопия

Электронно-микроскопические исследования проводились на микронном комплексе на базе растрового (сканирующего) электронного микроскопа "Jeol JSM-6408LV" (Япония). С помощью метода электронной микроскопии изучали внешнюю поверхность МК на наличие неоднородностей и включений и поперечное сечение МК на распределение карбида молибдена по толщине мембраны. Кроме этого, оценивали среднее значение толщины каталитического слоя МК с помощью программного обеспечения ImageTool 3.0.

2.8 Рентгенофазовый анализ

Исследование фазового состава проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (Япония) с CuK α -излучением. Для идентификации фаз использовали данные Международного центра по дифракции (ICDD), а также литературные данные.

2.9 Адсорбционные измерения

Оценка поровых характеристик проводилась на основании данных по низкотемпературной адсорбции азота на измерителе Gemini VII фирмы Micromeritics. Исследования проводили в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева. Удельная поверхность образцов рассчитывалась по методу БЭТ. Объем микропор оценивали с помощью уравнения Дубинина-Радушкевича.

При расчете удельной поверхности и объема пор образцов исходили из предположения, что общая удельная поверхность складывается из удельной поверхности подложки и удельной поверхности слоя. Расчет проводили по следующим формулам:

$$S_{\text{уд}}^{\text{слоя}} = \frac{S_{\text{уд}}^{\text{обр}} - S_{\text{уд}}^{\text{подл}}}{m}, \quad (52)$$

$$V_{\text{уд}}^{\text{слоя}} = \frac{V_{\text{уд}}^{\text{обр}} - V_{\text{уд}}^{\text{подл}}}{m}, \quad (53)$$

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, определённые по адсорбционным данным; $S_{\text{уд}}^{\text{подл}}$ и $V_{\text{уд}}^{\text{подл}}$ – удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$) и объем пор ($\text{мл}/\text{г}$) подложки, определённые по адсорбционным данным; m – массовая доля соединения молибдена на подложке.

Глава 3. Результаты кинетического эксперимента и обсуждение

В ряде публикаций по УКМ [173, 174] было отмечено несколько существенных отличий протекания этого процесса на порошкообразных и мембранных катализаторах. Во-первых, отмечалось многократное увеличение скорости реакции крекинга метана в процессе углекислотной конверсии на МК. Во-вторых, отмечалось, что температуры, при которых на порошкообразном и мембранном катализаторах наблюдаются одинаковые степени превращения, отличаются на 100 °С – 140°С. На ПК температуры процесса УКМ были выше.

Представленные в работе [174] зависимости селективности от количества вступившего в реакцию метана для обоих катализаторов основывались на предположительной кинетической схеме промежуточных реакций. При этом отмечалось, что на ПК вода (пары) образуется как продукт углекислотной конверсии, а на мембранном – как промежуточное вещество. Эта схема противоречила схеме, известной для ПК в том, что образование воды в углекислотной конверсии рассматривалось, как образование промежуточного продукта. При этом оставался не понятным тот факт, почему на мембранном и порошкообразном катализаторах с идентичными активными компонентами катализаторов возникают разные механизмы протекания процесса УКМ?

Кроме отмеченного выше противоречия оставался без объяснения тот факт, что на измельченном МК удельная константа крекинга метана в процессе УКМ оказывалась на порядок меньше той же самой константы на мембранном (неизмельченном) катализаторе. Отсюда следовал вывод о том, что активность катализатора зависит от его формы – в форме трубки активность выше, чем в измельченном виде. Этот вывод, безусловно, противоречит современным представлениям о катализе. Обычно с формой катализатора связывают гидравлическое сопротивление потоку в каталитическом реакторе.

Так как составы активного компонента мембранного и порошкообразного катализаторов были идентичными, авторы работы [174] предположили, что

различие результатов может быть связано с разными механизмами массопереноса на этих катализаторах. И наконец, представлялось не очевидным, что отмеченные выше артефакты воспроизведутся на порошкообразном и мембранном катализаторах с другим активным компонентом.

Выбор условий эксперимента. В представленном ниже эксперименте в качестве активного компонента исследуемых катализаторов был выбран карбид молибдена (Mo_2C). Ранее было установлено, что он более активен в реакции углекислотной конверсии, чем карбид вольфрама. И УКМ на нем происходит при менее высоких температурах [167] $760\text{ }^\circ\text{C} - 900\text{ }^\circ\text{C}$.

В качестве модельной реакции была выбрана УКМ, реагенты и продукты которой легко контролировать в условиях современной хроматографии. При сравнении кинетических характеристик реакции УКМ в реакторах с порошкообразным и мембранным катализаторами исходили из следующих положений.

Во-первых, эталонный катализатор должен иметь такой же химический и фазовый состав, как и МК, и такая возможность была подтверждена ранее в работах [173, 175]. Это необходимое условие идентичности механизмов УКМ при сравнении порошкообразного и мембранного катализаторов.

Во-вторых, определить какая из температур, измеряемых в реакторе с МК, лучше соответствует названию «температура процесса». В литературе по этому поводу нет единого и обоснованного взгляда. Из-за деления реакционного пространства мембраной (мембранным катализатором) возникает двойственность в понимании «температуры процесса». В работах по мембранному катализу за температуру процесса принимается температура в объеме ретентата (часть реакционного пространства в который подается исходная смесь реагентов), либо в объеме пермеата (часть реакционного пространства под МК). Прямое измерение температуры, при которой находится МК, является сложным из-за того, что толщина стенки невелика и, к тому же, состоит из разных материалов, слои которых имеют также разную толщину. В физике такие материалы с

неоднородной структурой, у которых один из размеров меньше других, принято оценивать средними показателями, для установления которых необходимы два измерения. По этой причине, в реакторе с МК были установлены два термомпарных чехла в объемах пермеата и ретентата.

В-третьих, наиболее подходящим выбором в качестве эталонного видится порошкообразный (традиционный) катализатор, который имеет минимальную пористость частиц. В свою очередь, активный компонент МК должен располагаться на внешней поверхности инертной микрофильтрационной мембраны из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в виде массивного слоя, который по формальным признакам наиболее близок к структуре порошкообразного катализатора.

В-четвертых, исследования обоих катализаторов (мембранного и порошкообразного) осуществляли при температурах 820 °С – 900 °С. В этом температурном интервале, как было установлено ранее, можно зафиксировать изменения концентраций всех компонентов реакционной смеси в условиях УКМ для обоих типов исследуемых катализаторов.

В-пятых, в реакторе с МК возможно осуществление каталитической реакции в нескольких режимах (экстрактор, дистрибьютор и контактор). По формальным признакам режим контактора в реакторе с МК наиболее близок к реактору с порошкообразным катализатором. В работе рассматриваются два из возможных режимов контактора – режим с «принудительным» транспортом реагентов к поверхности катализатора и режим с «диффузионным» транспортом реагентов к поверхности катализатора. В режиме с «диффузионным» транспортом отсутствует перепад давления на входе в реактор, а смесь реагентов «омывает» поверхность МК, попадая в поры исключительно за счет движущих сил диффузии.

Моделирование термодинамики УКМ [90, 91] показывает, что для получения синтез-газа со стехиометрическим соотношением, а также достижения высокой конверсии и снижения образования углеродных отложений наиболее

подходящими условиями проведения процесса являются температура выше 850 °С, низкое давление (1–3 атм) и соотношение исходных реагентов близкое к 1.

3.1 Характеристики катализаторов

Форма порошкообразного и мембранного катализаторов, безусловно, различаются. Форма МК – трубчатая и многослойная, а ПК – объемные частицы. Общими для обоих катализаторов являются химический и фазовый состав, которые идентичны – это карбиды молибдена. В МК карбиды молибдена нанесены на внешнюю поверхность инертной микрофльтрационной мембраны из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Предполагается, что между карбидом и подложкой имеется физическое взаимодействие, и каких-либо новых соединений между ними не образуется.

На рисунке 21а представлена электронная фотография поперечного сечения образца МК. Крупные частицы (в правой части) составляют основу керамической мембраны, далее (в центральной части) располагается селективный слой из более мелких частиц. Четкая светлая область на микрофотографии представляет собой слой карбида молибдена.

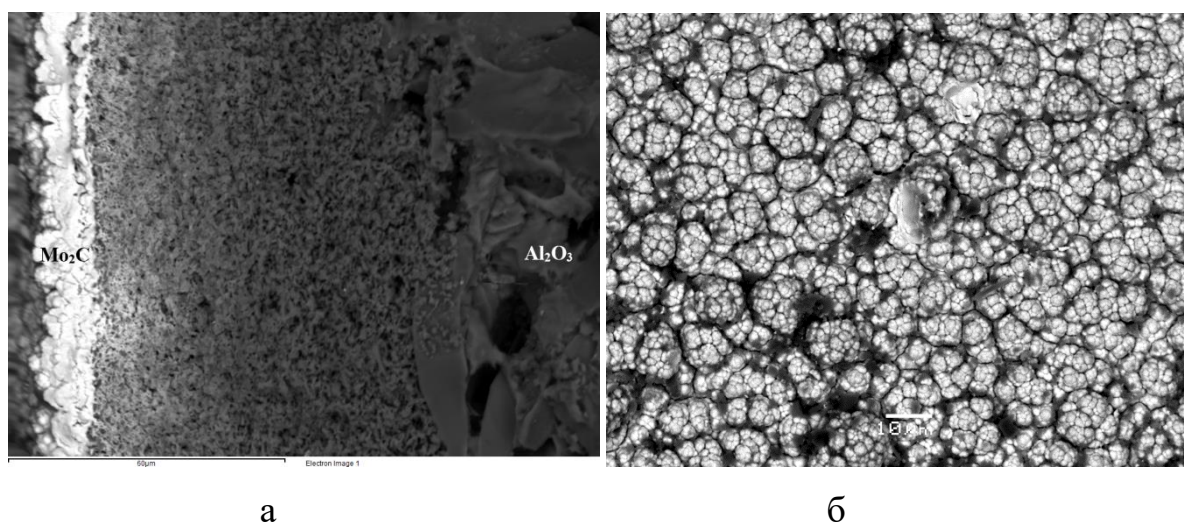


Рисунок 21 – Электронные фотографии поперечного сечения (а) и внешней поверхности (б) мембранного катализатора

Видно, что основная масса Mo_2C содержится в этом слое толщиной около 10–14 мкм. Однако относительно небольшая часть каталитически активного компонента распределена по внешнему (селективному) слою микрофильтрационной мембраны. На внешней поверхности карбида молибдена (рисунок 21б) видны крупные поры, но, несмотря на это, слой катализатора представляет собой сплошное покрытие.

Хорошо заметно, что МК представляет собой массивный слой карбида молибдена, который расположен на внешней поверхности цилиндрической подложки. Ниже представлены некоторые характеристики обоих катализаторов.

Таблица 6 – Характеристики катализаторов

Катализатор	Масса активного компонента, г	Фазовый состав	Удельная поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
Мембранный	0,154	$\text{V-Mo}_2\text{C}$, $\eta\text{-MoC}$	0,8	0,053
Порошкообразный	0,262	$\text{V-Mo}_2\text{C}$, $\eta\text{-MoC}$	3,2	0,010

Поровые характеристики мембранного и порошкообразного катализаторов определены на грамм соответствующего образца. Порошкообразный образец состоял только из карбидов молибдена, а в МК их содержание было – 4,58 масс.%.

Идентичность фазового и химического состава позволяет исключить влияние этих характеристик на каталитическую активность образцов и сравнить особенности массообмена в их поровых структурах.

3.2 Кинетический эксперимент

УКМ по-прежнему является, в основном, объектом исследований, несмотря на её экологическую и экономическую привлекательность. Среди причин,

препятствующих её коммерциализации, с одной стороны, есть проблемы, связанные с наличием углекислого газа в количествах, эквивалентных тем, которые требуются для промышленной переработки метана, а также высокая эндотермичность реакции УКМ, отсутствие катализатора промышленного процесса и т.д. С другой стороны, эта реакция подвержена кинетическим и термодинамическим ограничениям в реакторах с порошкообразными катализаторами, которые вынуждают искать инженерные решения, позволяющие интенсифицировать этот процесс и сделать его более эффективным.

Способность МК преодолевать кинетические ограничения давно отмечена некоторыми исследователями [51]. Однако причины такой способности МК были неясны из-за отсутствия систематических кинетических исследований МК. Авторы этой работы отмечали, что разность температур с обеих сторон мембраны с нанесенным на нее катализатором в ходе экспериментов изменялась от 10 °С до 20 °С при изменении условий. Однако эти результаты остались без комментариев, так же, как и интенсификация окисления паров толуола. Сопоставление мембраны с нанесенным катализатором и массивным (например, в виде порошка) в этой работе не проводилось.

Систематическое исследование было представлено позже. Например, в работе [173] сравнивали мембранный и традиционный реакторы путем сопоставления удельных констант скорости на примере УКМ. В обоих случаях в качестве катализатора выступал карбид вольфрама. Было установлено, что, несмотря на меньшую массу активного компонента, МК позволяет достичь более высоких показателей процесса УКМ. Более того, будучи измельченным, МК утрачивал способность интенсификации этой реакции. Авторы этой работы предположили, что интенсификация обусловлена особенностями массопереноса по механизму диффузии Кнудсена в поровом пространстве МК.

Аналогичная ситуация наблюдается с МК на основе карбида молибдена в данной работе. На рисунке 22 представлено сравнение показателей процесса УКМ в реакторах с порошкообразным карбидом молибдена и МК с каталитическим

массивным слоем того же карбида на керамической подложке при температуре 850 °С.

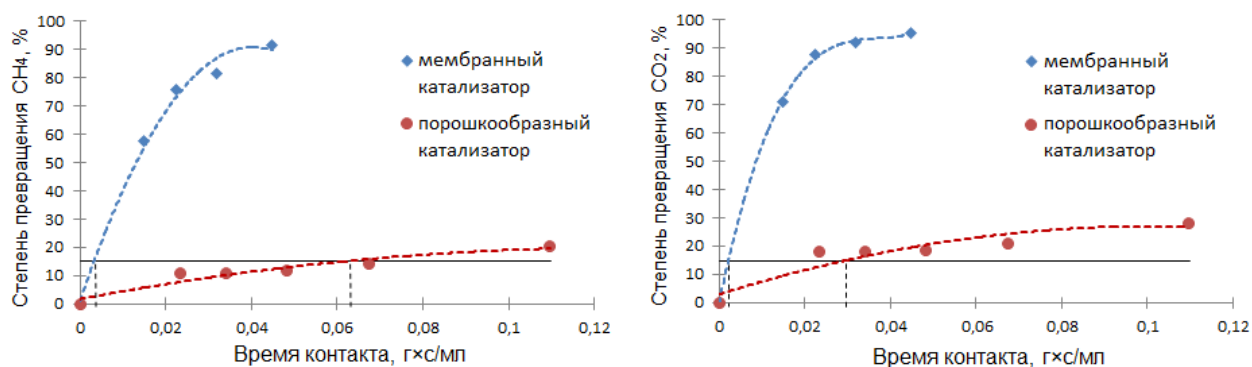


Рисунок 22 – Зависимость степени превращения метана (слева) и диоксида углерода (справа) от времени контакта в традиционном и мембранном каталитическом реакторах с активным компонентом – Mo_2C при температуре 850 °С и стехиометрическим соотношением реагентов на входе в реактор

По представленным зависимостям можно отметить, что в МКР по сравнению с традиционным, одних и тех же степеней превращения можно достичь за гораздо меньшее время контакта. При этом, для диоксида углерода степень превращения, как для мембранного, так и для порошкообразного катализаторов, оказывается выше, чем по метану при одних и тех же временах контакта. Это можно объяснить тем, что диоксид углерода участвует одновременно в двух промежуточных реакциях – реакции газификации углеродных отложений на поверхности катализаторов и в обратной реакции сдвига «водяного газа». Таким образом, видно, что интенсификация проявляется в отношении обоих реагентов, но корректнее для анализа использовать превращение метана, который участвует только в одной промежуточной реакции – диссоциации метана.

Значения энергии активации по метану на мембранном и порошкообразном катализаторах также сильно отличаются (таблица 7). В реакторе с МК значение энергии активации реакции диссоциации метана вдвое ниже, чем в реакторе с порошкообразным катализатором. Это снижение энергии активации можно

трактовать, как результат протекания химической реакции во внутридиффузионной области [23]. Однако, на порошкообразных катализаторах скорость процессов во внутридиффузионной области, как правило, меньше, чем в кинетической. В случае же с МК наблюдается обратная картина – скорость химической реакции – возрастает на катализаторе, в котором величина энергии активации соответствует скорее диффузионной области, а не кинетической. Причем, возрастает более чем в 30 раз.

Таблица 7 - Сравнение параметров УКМ в двух типах реакторов

Тип реактора	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	Удельная константа скорости по метану, мл/(г×с)
Мембранный с мембранным катализатором	116,5	54,51
Традиционный с порошкообразным катализатором	225,2	1,67

Конструкция реактора с МК позволяет варьировать режимы работы в зависимости от способа подачи реагентов и способа отвода продуктов реакции из реакционной зоны. Выше были представлены два режима работы реактора с МК, в которых транспорт реагентов формально отличается (рисунок 15).

В первом случае, когда канал ретентата перекрыт, исходная смесь за счёт избыточного давления (принудительно) транспортируется через поровую структуру МК. Во втором же случае, когда перекрыт канал пермеата, исходная смесь «омывает» внешнюю поверхность МК и выводится из реактора.

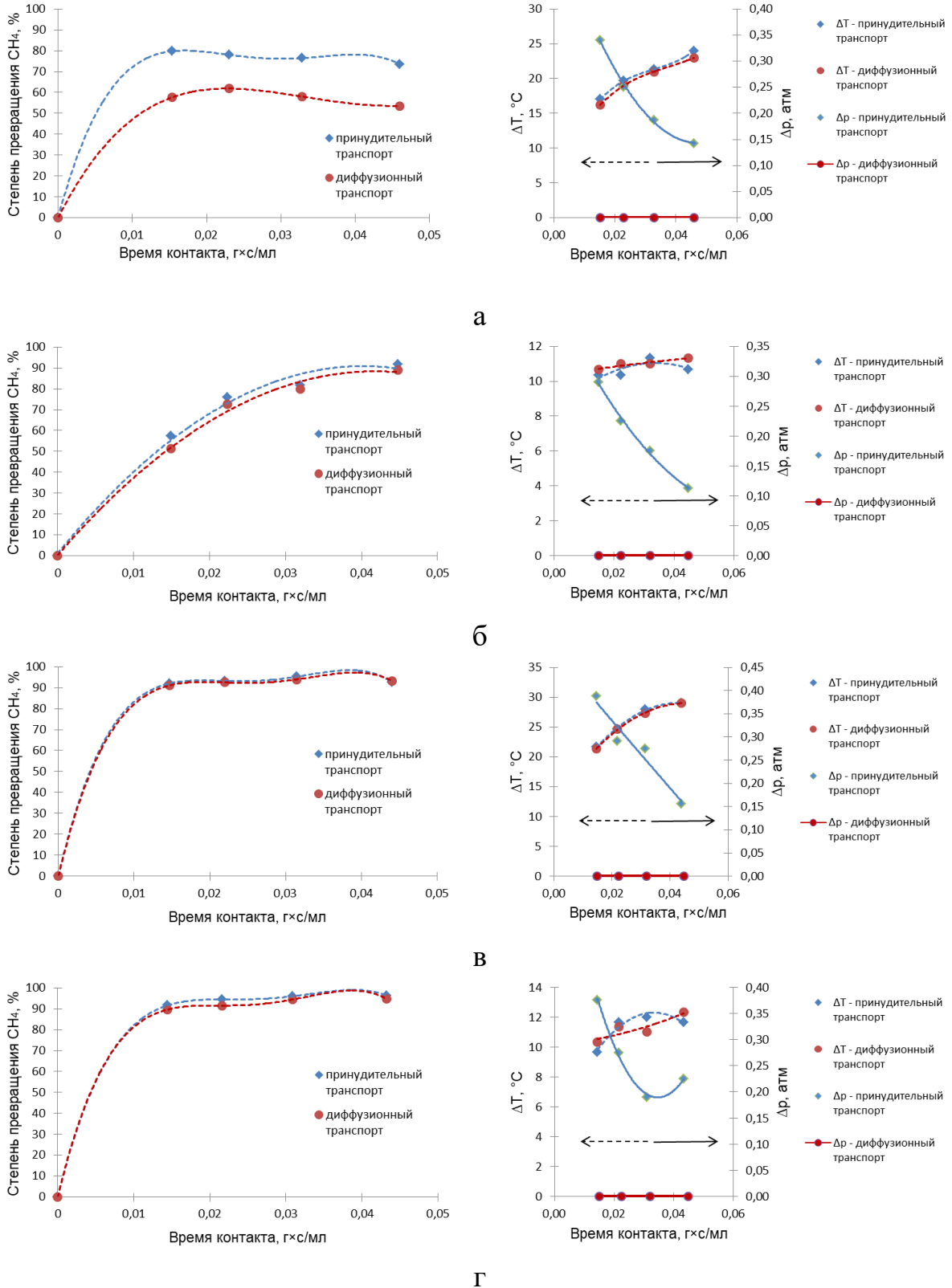


Рисунок 23 – Зависимость степени превращения метана от времени контакта (слева) и зависимость разности температуры и давления по обе стороны мембранного катализатора от времени контакта (справа) для контактора с «принудительным» транспортом и контактора с «диффузионным» транспортом при различных температурах: а – 820 °С, б – 850 °С, в – 870 °С и г – 890 °С

На рисунке 23 (а-г) представлен кинетический эксперимент, в котором сравниваются два режима контактора: с «принудительным» и с «диффузионным» транспортом. Видно, что степень превращения метана от времени контакта в исследуемом интервале температур практически не отличаются (за исключением эксперимента при температуре 820 °С, где имеется небольшое расхождение между кривыми). При этом влияние избыточного давления на входе в реактор на показатели процесса УКМ в обоих режимах контактора оказывается незначительным или отсутствует вообще. И это наблюдается в условиях, когда в контакторе с «диффузионным» транспортом разность давления на входе в реактор пренебрежимо мала или, если точнее, равна гидродинамическому сопротивлению кольцевого канала реактора.

Также можно отметить, что в обоих режимах контактора и при всех температурах эксперимента мы наблюдаем положительные значения разности температур по обе стороны МК. То есть температура во внутреннем пространстве МК (температура, которая выбрана нами в качестве характеристики процесса УКМ) всегда оказывается ниже, чем температура в кольцевом пространстве реактора (над МК).

При анализе экспериментальных результатов различных реакции в мембранных реакторах, у большинства авторов отсутствуют данные об измерении температур по обе стороны МК.

Линии тренда, представленные на рисунке 24, характеризуют математические зависимости, по которым изменяются концентрации реагентов и продуктов реакции по мере расходования метана на обоих катализаторах. Эти закономерности получены аппроксимацией экспериментальных точек при разных температурах и расходах реагентов на мембранном и порошкообразном катализаторах. Часть точек, полученных на ПК, не совпадают с линиями тренда. При каждой температуре в исследованном интервале есть концентрации целевых компонентов, которые отклоняются от линии тренда для МК. Такое отклонение

точек на ПК может указывать на некоторые различия в протекании реакции УКМ в традиционном реакторе.

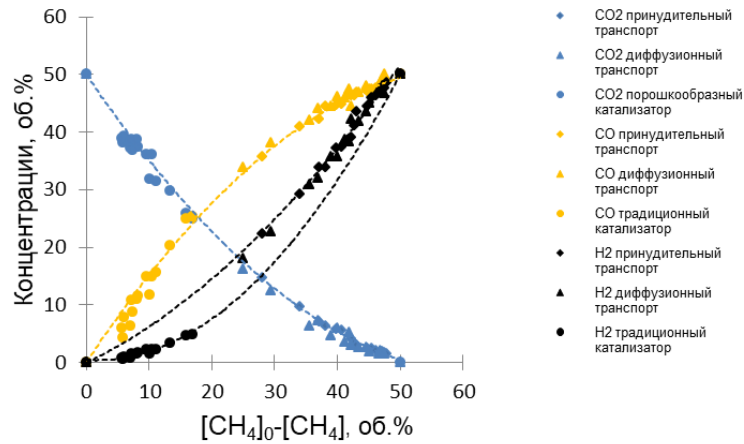


Рисунок 24 – Зависимость изменения концентраций реагентов и продуктов углекислотной конверсии от количества метана вступившего в реакцию

Наиболее отчетливо эти различия проявляются в реакциях образования и расходования водорода и воды (рисунки 24 и 25). Закономерность образования и расходования воды на МК указывает на то, что она является промежуточным компонентом реакционной смеси. А точки, характеризующие УКМ на ПК, заметно отклоняются от этой линии тренда (рисунок 25).

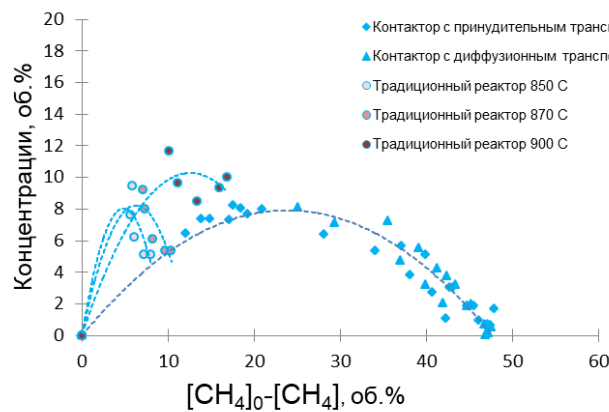


Рисунок 25 – Зависимость изменения концентрации воды от количества метана вступившего в реакцию на порошкообразном и мембранном катализаторах в интервале температур процесса 820 °C – 890 °C

Можно отметить, что на порошкообразном и мембранном катализаторах в одинаковых условиях процесса углекислотной конверсии количество метана,

вступившего в реакцию, значительно отличается. При этом максимальные концентрации водяных паров, наблюдающиеся на обоих катализаторах, очень близки. Для каждой из исследованных температур на ПК обнаруживаются концентрации водяного пара, которые лежат на линии тренда для МК. Эти точки соответствуют максимальным количествам метана, вступившим в реакцию при соответствующей температуре. Точки, отклоняющиеся от линии тренда, соответствуют меньшим количествам метана, участвующего в реакции и, соответственно, меньшим временам контакта. Для ПК в эксперименте удалось установить только ту часть зависимости, на которой наблюдается снижение концентрации водяных паров в реакционной смеси на выходе из реактора. Для МК экспериментальные значения лежат как на восходящей, так и на нисходящей ветвях кривой.

Скорость химической реакции с участием любого катализатора, в общем случае, определяется двумя составляющими – химическим составом катализатора и транспортом реагентов к каталитической поверхности. Поскольку химические и фазовые составы обоих катализаторов имеют идентичный состав активного компонента, можно предположить, что, именно, транспортом реагентов к каталитической поверхности отличаются процессы УКМ на мембранном и порошкообразном катализаторах. Экстремальный характер изменения концентрации водяных паров от количества прореагировавшего метана (рисунок 25) косвенно указывает на то, что на МК водяные пары являются промежуточным веществом, которое образуется и расходуется в ходе УКМ. Поскольку мембранные катализаторы изучены меньше, чем порошкообразные, а мембрана в таком катализаторе имеет функцию управления массопереносом, то особенности этого процесса следует устанавливать, в первую очередь, для МК.

Различие степеней превращения реагентов на мембранном и порошкообразном катализаторах может быть следствием изменения равновесных степеней превращения, однако такой вывод противоречит термодинамике. В

частности, противоречит положению о невозможности изменения этого показателя с помощью катализатора.

Объяснить наблюдаемые при сравнении мембранного и порошкообразного катализаторов факты и, в том числе, интенсификацию на основании анализа только реакции диссоциации метана невозможно без полного кинетического анализа и понимания физических явлений, лежащих в основе интенсификации сложной реакции УКМ.

3.3 Транспортные характеристики мембранного катализатора

Для достижения максимального эффекта от размещения мембраны в реакторе по сравнению с традиционным реактором должна быть определена совместимость между производительностью МК и его проницаемостью, или количеством вещества, которое может пройти через мембрану, и количеством вещества, которое расходуется или образуется в ходе химических реакций. Такая информация позволит найти ответ на следующие вопросы: «какая площадь поверхности мембраны необходима для проведения конкретной реакции?» и «оправдано ли более детальное исследование совместимости реакции и массопереноса через конкретную мембрану?» [19].

В данной части работы определяли транспортные характеристики компонентов реакционной смеси при различных температурах, как в присутствии химической реакции, так и при её отсутствии на МК.

Транспорт газов в поровых каналах любого катализатора, с одной стороны, обусловлен характеристиками его структуры, состоянием газов (сплошностью или разрежением) и движущими силами, индуцирующими их движение, с другой стороны. Основные характеристики поровой структуры – это средний диаметр, удельная поверхность пор, удельный объем пор и их распределение по размерам. В зависимости от этих характеристик и термодинамических условий в них определяется состояние газов и механизм транспорта. В общем случае

движущими силами в них могут быть разности концентраций, разности давлений и разности температур, которые определяют интенсивность движения газов в поровых каналах. Также имеет значение вид пор – открытые, полуоткрытые и закрытые. Очевидно, что закрытые поры не пригодны для транспорта газов.

Режим течения газов в порах МК определяли, рассчитывая число Кнудсена. Результаты расчета представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты расчета числа Кнудсена при температуре 850°C для основных компонентов реакционной смеси УКМ

Компонент	Длина свободного пробега молекулы (λ) $\times 10^9$, м	Число Кнудсена
CH ₄	359	23,5
CO ₂	320	20,9
CO	394	25,8
H ₂	754	49,3

Примечание. Средний диаметр пор в расчётах составлял $15,3 \times 10^{-9}$ м.

Для всех компонентов реакционной смеси при температуре 850 °C число Кнудсена превышает 10, что указывает на возникновение свободномолекулярного течения газов (диффузии Кнудсена) в изотермических условиях. Роль межмолекулярных соударений в данных условиях пренебрежимо мала, по сравнению, со столкновениями молекул с поверхностью поры. Или другими словами, газ в этих условиях является разреженным, то есть утрачивает состояние сплошной среды, и у молекул появляется возможность проникать в поры на большую глубину. Очевидно, это приводит к более эффективному использованию внутренней поверхности катализатора. Это явление в зарубежных публикациях называют эффектом разрежения (rarefaction effect). В зависимости от распределения температуры в порах с разреженным газом транспорт в порах может осуществляться по двум механизмам. В изотермических условиях в порах движение газа в разреженном состоянии будет определяться разностью

концентраций, а в неизотермических условиях и при возникновении тангенциального градиента температуры в поровых каналах – тепловым скольжением (в зарубежной терминологии – thermal transpiration, thermal creep и т.д.).

Транспорт в изотермических условиях. Нами были экспериментально (по методу диафрагм [172]) установлены значения коэффициентов эффективной диффузии по метану и диоксиду углерода.

Результаты, представленные в таблице 9, также указывают на возникновение диффузии Кнудсена. Во-первых, эффективные коэффициенты диффузии по метану, установленные для разных смесей, имеют близкие значения (5,33 и 5,42 м²/с). Во-вторых, отношение эффективных коэффициентов диффузии метана и диоксида углерода оказалось обратно пропорциональным корню квадратному из отношения молярных масс CO₂ и CH₄. Возникновение диффузии Кнудсена в порах мембранного катализатора в изотермических условиях косвенно свидетельствует о том, что компоненты газовой смеси находятся в разреженных условиях.

Таблица 9 – Эффективные коэффициенты диффузии по метану и диоксиду углерода

Компонент	$D^* \times 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{\text{CH}_4}^*/D_{\text{CO}_2}^*$	$\sqrt{M(\text{CO}_2)/M(\text{CH}_4)}$
CH ₄ -N ₂ (рисунок 19а)	5,33	1,63	1,61
CH ₄ -CO ₂ (рисунок 19б)	5,42	1,66	1,61
CO ₂ -N ₂ (рисунок 19в)	3,26	–	–

Транспорт в неизотермических условиях. Также было проведено сопоставление количества вещества по метану, которое проникло в поровую структуру МК за счет диффузии ($J_{\text{диф}}$) и количества вещества, вступившее в реакцию ($J_{\text{кин}}$). При этом учитывали, что реакция УКМ является сильно эндотермичной. Поскольку при движении газа в поровом канале в условиях УКМ концентрация будет снижаться, то и тепловой эффект также будет уменьшаться,

следовательно в поровом канале температура будет возрастать. В единичных поровых каналах должен возникать тангенциальный градиент температуры, который в кнудсеновском диапазоне пор индуцирует тепловое скольжение. Измерение температуры в условия УКМ подтвердило это предположение. Температуры в объемах реактора по обе стороны МК различались, как это было установлено в изложенном выше эксперименте.

Таблица 10 – Значения плотности потока по метану

Температура, С	$J_{\text{кин.}} \times 10^3, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{С*М}^2}$	$J_{\text{диф.}} \times 10^3, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{С*М}^2}$
820	2,20	0,37
850	2,30	0,37
870	2,53	0,37
890	2,47	0,37

Расчет количества вещества, которое вступило в реакцию, проводился на основании данных хроматографического анализа исходных реагентов и продуктов реакции. А расчет количества вещества, которое проникло в поровую структуру за счет диффузии в изотермических условиях, было рассчитано на основании экспериментальных данных по определению эффективного коэффициента диффузии.

По данным таблицы 10 видно, что в условиях УКМ поток метана в поровой структуре МК превышает поток метана при 200 °С и это без учета увеличения вязкости газа и снижения проницаемости с ростом температуры.

По результатам, представленным в таблице можно прийти к выводу о том, что с увеличением температуры процесса УКМ количество метана, вступающего в реакцию, хоть и незначительно, но возрастает. Это также является косвенным подтверждением разреженного состояния метана в поровых каналах. Только в разреженном состоянии скорость движения молекул может увеличиваться с ростом температуры. В условия сплошности и постоянства температуры в

поровых каналах при увеличении температуры вязкость газов возрастает, и, это возрастание уменьшает количество газов, проникающих в поры.

Подведём краткий итог, мы наблюдаем интенсификацию УКМ в мембранном каталитическом реакторе с мембранным катализатором в сравнении с традиционным реактором с порошкообразным катализатором. При этом фазовый и химический состав обоих катализаторов идентичен. В качестве показателей интенсификации можно привести уменьшение времени контакта при достижении одних и тех же степеней превращения и увеличение удельной константы скорости реакции диссоциации метана более чем в 30 раз. И это при том, что масса мембранного катализатора практически в два раза меньше массы порошкообразного катализатора.

Также при анализе результатов кинетического эксперимента в мембранном каталитическом реакторе, работающем в режимах «принудительного» и «диффузионного» транспорта, было обнаружено, что создание избыточного давления на входе в реактор не оказывает существенного влияния на показатели углекислотной конверсии метана. Кроме этого, как выше было установлено, на мембранном катализаторе в отличие от порошкообразного, образование водяных паров в реакции углекислотной конверсии метана является промежуточным продуктом.

По результатам определения транспортных характеристик мембранного катализатора, расчета числа Кнудсена и эффективного коэффициента диффузии для исходных реагентов реакции углекислотной конверсии метана было выявлено, что движение компонентов реакционной смеси в порах порошкообразного и мембранного катализаторов подчиняются диффузии Кнудсена. И наконец, сопоставление количества вещества (по метану), которое проникло в поровую структуру мембранного катализатора за счет диффузии в изотермических условиях при 200°C и количества вещества, вступившее в реакцию в исследованном экспериментально диапазоне температур ($820 - 890^{\circ}\text{C}$)

отличаются практически на порядок. В неизотермических условиях реакции на мембранном катализаторе оно возрастает, в изотермических – оно снижается.

Выяснение причин и обоснование принципиальной возможности такой интенсификации массопереноса в мембранном катализаторе должно стать целью дальнейших экспериментов. Основой, объясняющей причины интенсификации массопереноса, должно стать физическое явление, которое в неизотермических условиях диффузии Кнудсена объясняло бы также все особенности, наблюдавшиеся в кинетическом эксперименте.

3.4 Тепловое скольжение и аналогия реактора с мембранным катализатором и компрессором Кнудсена

В предыдущем разделе было установлено, что в неизотермических условиях движение молекул в порах МК подчиняется диффузии Кнудсена. Кроме этого, было продемонстрировано, что по длине пор МК в условиях УКМ возникает разность температур (рисунок 23). В литературе можно встретить явление транспорта газов в узких каналах, возникающее в данных условиях, а именно тепловое скольжение.

Тепловое скольжение было открыто больше века назад, однако из-за отсутствия материалов с достаточно маленькими каналами изучение этого явления приостановилось на многие годы. В настоящее время тепловое скольжение находит применение в компрессорах Кнудсена [56, 57, 59, 60] или системах, в которых присутствует компрессор Кнудсена (например, системах охлаждения [70], газовых хроматографах [60, 65], масс-спектрометрах [67], спутниковых двигателях [64] и т.д.) и в системах разделения газов (например, газовых сепараторах [62, 66, 73, 176]). В основном в качестве преимуществ устройств на основе данного явления приводят: отсутствие механически движущихся частей, отсутствие вибрации и шума, а также долговечность.

Разность температур по длине пор МК является следствием эндотермического эффекта реакции УКМ. Экспериментальные данные по определению эффективного коэффициента диффузии были получены в изотермических условиях, а в кинетическом эксперименте на внутренней поверхности пор МК возникал тангенциальный градиент температур, который проявлялся в снижении температуры в поровом пространстве от внешней поверхности каталитического слоя к его внутренним частям.

Суть теплового скольжения в теории свободномолекулярного транспорта кратко можно представить следующим образом. Разность температуры на поверхности поры в условиях нарушения сплошности газовой среды в поровом пространстве диафрагмы, поровые каналы которой соединяют обе части рабочего пространства устройства, вызывает явление теплового скольжения любого газа вдоль поверхности узкого канала из холодного объема в нагретый. В изолированных от окружающей среды объемах рабочего пространства это приводит к росту давления в нагретом объеме и понижению – в холодном. Возникшая в каналах разность давлений вызывает встречный поток газа, движущийся по оси поры в направлении обратном потоку теплового скольжения. Особенность этого переноса вещества состоит в том, что этот поток находится *в состоянии сплошности*. По истечении некоторого времени с момента появления разности температур устанавливаются стационарные потоки. Строго говоря, в порах устанавливается *разреженное состояние*, а *разность давлений* устанавливается в газовой среде за пределами порового пространства диафрагмы (или МК).

Если рассматривать поперечное сечение МК, то не сложно обнаружить сходство между МКР, работающим в режиме контактора с «диффузионным» транспортом и компрессором Кнудсена.

Тепловое скольжение в компрессоре Кнудсена. Эта аналогия представлена на рисунке 26.

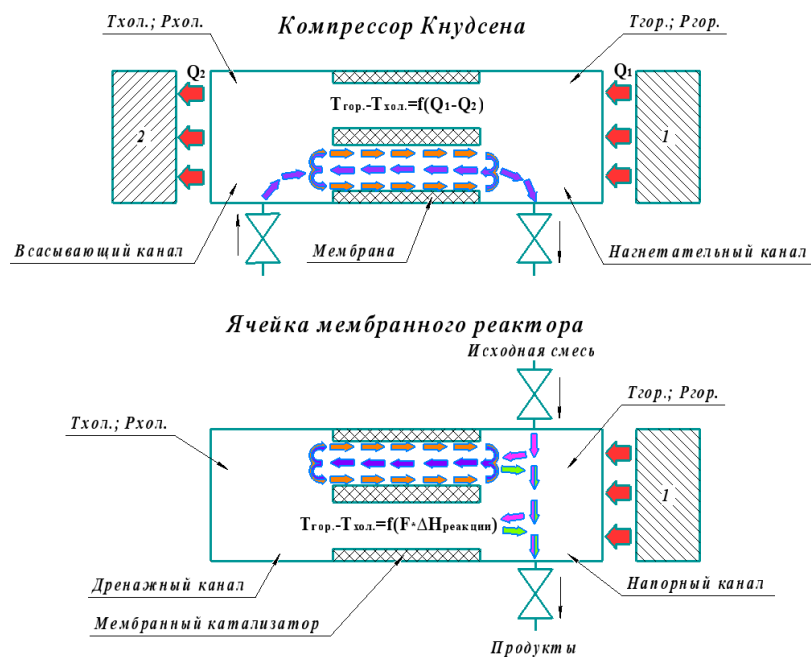


Рисунок 26 – Структурная аналогия компрессора Кнудсена и реактора с мембранным катализатором: 1 – нагреватель, 2 – холодильник

Принцип действия компрессора Кнудсена известен давно и широко используется в различных МЭМС. Разность температур в таком устройстве создается искусственно, например, с помощью нагревателя (рисунок 26, поз. 1) и холодильника (рисунок 26, позиция 2) за счет разности тепловых потоков ($Q_1 - Q_2$).

Разность температур вблизи поверхности поровых каналов генерирует потоки молекул газов в пристеночном слое газовой среды (оранжевые стрелки). В результате переноса молекул, в замкнутом (изолированном от внешней среды) охлаждаемом объеме возникает разрежение ($P_{гор} - P_{хол}$), которое вызывает поток газов из нагретого объема в обратном направлении по оси канала (синие стрелки). Этот поток, составляет часть потока, попадающего в нагретый объем, а другую часть составляет газ, покидающий компрессор. При установившихся температурах (в стационарных условиях) между пристеночным потоком газов и потоком, возвращающимся в охлаждаемый объем, устанавливается некоторое соотношение, позволяющее рассматривать эти потоки, как *циркуляционный контур*.

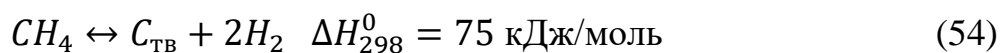
На рисунке 26 можно отметить, что в компрессоре Кнудсена, и в реакторе с МК рабочее пространство разделяется пористой перегородкой на две камеры. При этом в обоих случаях в поровых каналах этой перегородки создается разность температур. Однако в компрессоре Кнудсена эта разность температур создается искусственным путем, например, нагреванием одной камеры и охлаждением другой ($T_{гор} - T_{хол}$), а в МКР охлаждение происходит за счет *эндотермического эффекта реакции УКМ*.

Кроме этого, при анализе массопереноса важно отметить, что пристеночный и осевой потоки циркуляционного контура описываются разными физическими законами. Первый поток (тепловое скольжение) подчиняется закону Больцмана (закон идеальных газов), а второй – закону Дарси (закон для вязкой среды в узких каналах). В работах Шарипова [177–180] принимается, что циркуляция ограничена длиной каналов, а обмена веществом и энергией в прилежащих к диафрагме частях рабочего объема компрессора не происходит. Наши эксперименты в МКР это не подтверждают. Наблюдаемые изменения концентраций указывают на то, что такой обмен происходит с высокой интенсивностью. При анализе химических превращений в поровых каналах МК особенности такого обмена должны обязательно учитываться. Ниже будет рассмотрено влияние теплового скольжения на кинетику сложной реакции УКМ на всех промежуточных стадиях этого процесса.

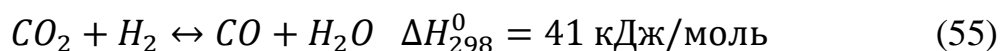
3.5 Углекислотная конверсия метана на мембранном катализаторе с учетом явления теплового скольжения

УКМ представляет собой сложную реакцию из нескольких последовательно-параллельных стадий. Число этих стадий разнится в различных публикациях. Однако две реакции встречаются практически у всех исследователей УКМ. Первая – реакция диссоциации (крекинга) метана (реакция 54), которая считается лимитирующей стадией как паровой, так и

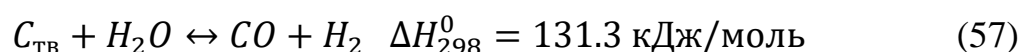
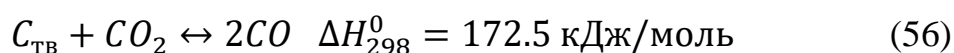
углекислотной конверсии. Эта стадия протекает с участием катализатора. Очевидно, что углерод при температурах процесса в условиях данного эксперимента может существовать только в твердом виде, и поэтому он локализуется на каталитической поверхности. Водород переходит в газовую фазу.



Вторая – обратная реакция сдвига «водяного газа» (реакция 55). Водород, полученный в первой реакции, взаимодействует с диоксидом углерода. Реакция при температурах этого процесса протекает в газовой фазе с высокой скоростью и практически всегда достигает равновесных значений концентраций. Поэтому мы предполагаем, что она локализуется в кольцевом пространстве реактора и в центральной части поры катализатора.



В результате реакции 55 образуются монооксид углерода и пары воды. Направление реакции зависит от температуры и концентрации компонентов реакционной смеси. Здесь можно предположить несколько вариантов дальнейших стадий процесса УКМ. Углерод, образовавшийся в результате первой реакции, локализуется на каталитической поверхности (углеродные отложения). Если процесс УКМ протекает достаточно продолжительное время без торможения, это может свидетельствовать, что углеродные отложения «расходятся», а не «накапливаются» в данном процессе. В условиях протекания УКМ (высокая температура и низкое давление) реакция гидрирования углеродных отложений является маловероятной. Напротив, в данных условиях реакции газификации диоксидом углерода и водяным паром (реакции 56 и 57) являются термодинамически благоприятными.



Обе реакции газификации вероятны в данных условиях и в обоих образуются целевые продукты. Однако зависимость для концентрации диоксида углерода снижается монотонно с увеличением времени контакта, а зависимость концентрации водяных паров имеет экстремальный характер. В зависимости от используемого катализатора (мембранного или порошкообразного) преимущественной может стать, либо одна, либо другая. Это преимущество определяется транспортом реагентов и продуктов, образующихся в реакциях диссоциации метана и обратной реакции сдвига «водяного газа». В вязкостном потоке в поровых каналах МК (в условиях циркуляции и разрежения) водяные пары вместе с другими компонентами реакционной смеси будут транспортироваться из внешнего реакционного пространства (из объема ретентата) во внутренний объем реакционного пространства (в объем пермеата внутри МК), а из него потоком теплового скольжения обратно. В разреженном состоянии потока теплового скольжения все компоненты реакционной смеси будут перераспределяться по скоростям в соответствии с их молярными массами и взаимодействовать со стенками порового канала. При этом всякие межмолекулярные взаимодействия в этом потоке будут исключены, и все молекулы будут обмениваться энергией с поверхностью стенок поровых каналов. При этом часть молекул будут вступать в реакции на этой поверхности, а часть – только обмениваться энергией. В этом потоке смогут эффективно осуществляться только *гетерогенные* реакции, а преимущество получат те из них, в которых будут участвовать реагенты с меньшей молярной массой. Скорость водяных паров будет выше, чем скорость диоксида углерода (за счет меньшей молярной массы). И поэтому мы предполагаем, что реакция газификации водяным паром будет, как минимум, конкурировать с газификацией углеродных отложений диоксидом углерода, или даже преобладать над ней.

На основании анализа полученных данных можно предположить новую кинетическую схему промежуточных стадий УКМ и их локализацию в МКР (рисунок 27).

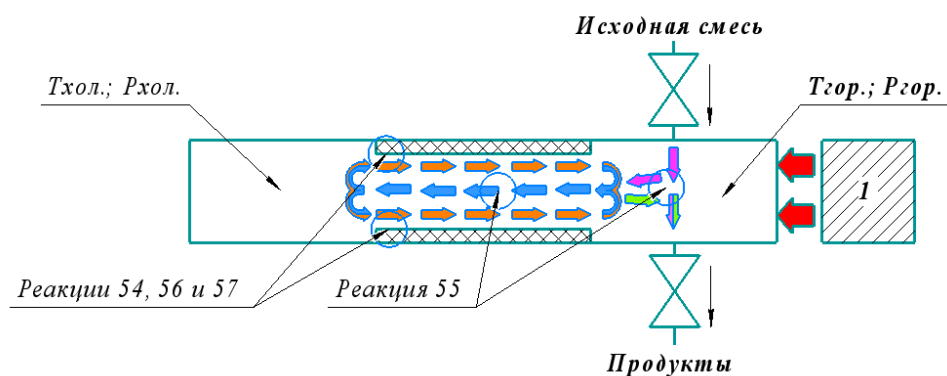


Рисунок 27 – Локализация стадий процесса УКМ на примере единичной поры в реакторе с мембранным катализатором: 1 – нагреватель

При этом реакции 54, 56 и 57 также как реакция УКМ являются эндотермическими и такая локализация реакций не противоречит общей гипотезе интенсификации УКМ в реакторе с мембранным катализатором за счет возникновения явления теплового скольжения. Таким образом, реакции 54–57 можно принять в качестве кинетической схемы процесса углекислотной конверсии на мембранном и, возможно, на порошкообразном катализаторе.

3.6 Определение констант прямых и обратных реакций на порошкообразном катализаторе

На основании экспериментальных данных и согласно описанной выше методике было представлено математическое описание кинетической схемы УКМ на обоих катализаторах. Особенность этого эксперимента состоит в том, что активный компонент обоих катализаторов имеет идентичные фазовые и химические составы. Многие авторы ограничиваются определением константы скорости лимитирующей стадии. Определение констант скорости промежуточных стадий позволит подтвердить или опровергнуть описанную нами гипотезу по кинетической схеме процесса УКМ. Ниже представлены зависимости концентраций всех компонентов от времени контакта на ПК (отдельные символы

– экспериментальные данные, кривые – результаты, полученные расчетным методом).

Из рисунка 28 видно, что основными продуктами процесса УКМ на ПК являются монооксид углерода и водяной пар. Концентрация CO сильно возрастает с повышением температуры. Также в продуктах присутствует значительная часть исходных реагентов (CH_4 и CO_2) и небольшое количество водорода и углерода.

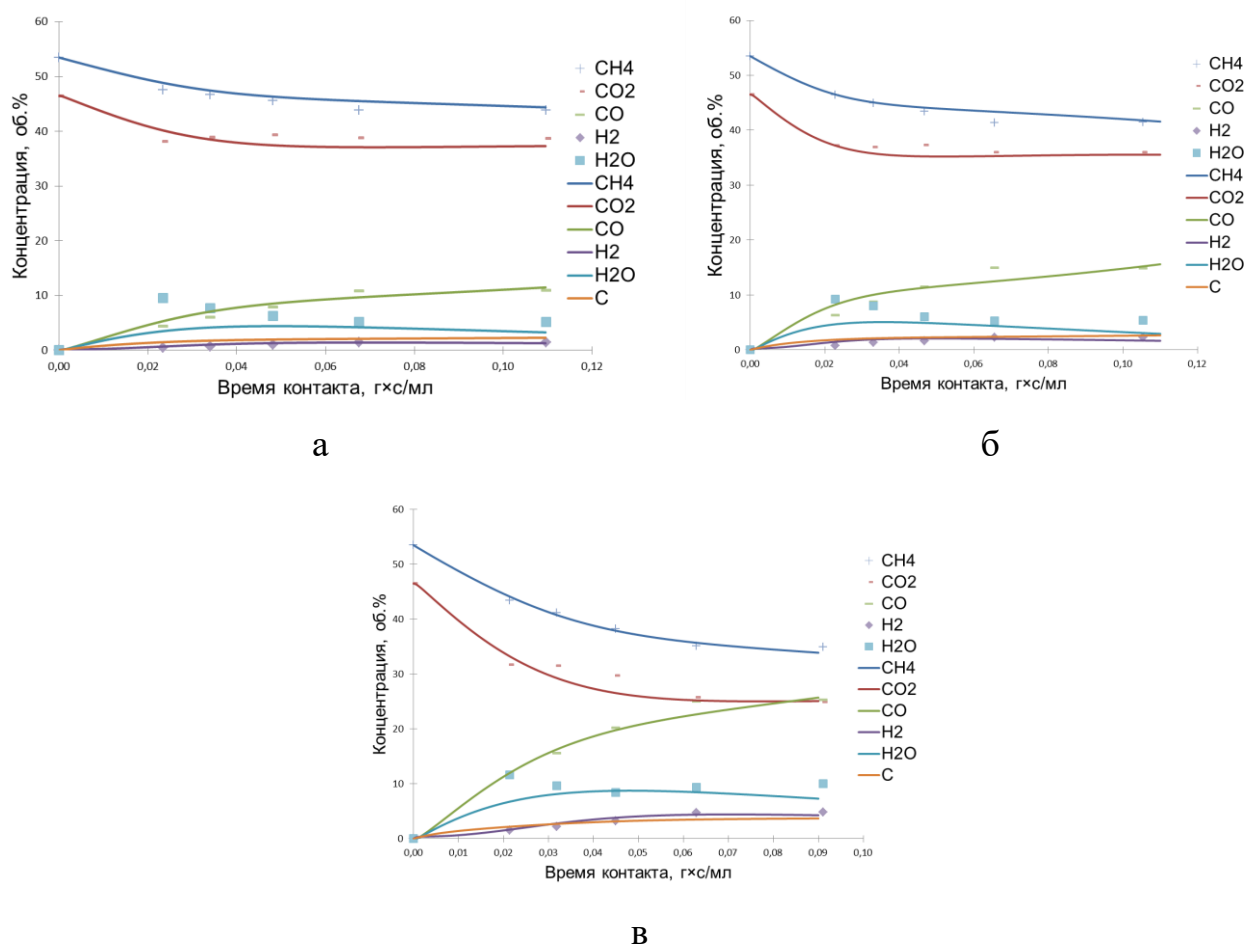


Рисунок 28 – Сравнение результатов расчета концентраций от времени контакта в процессе УКМ по модели с экспериментальными результатами на порошкообразном катализаторе при: (а) 850 °С, (б) 870 °С, (в) 900 °С

Ниже представлены значения констант скоростей всех промежуточных реакций, найденных с помощью математического описания представленной выше кинетической схемы УКМ.

Таблица 11 – Значения констант скорости реакций для системы уравнений на порошкообразном катализаторе

Реакция	Константа скорости	Температура, °С		
		850	870	900
$CH_4 \leftrightarrow C_{ТВ} + 2H_2$	$K_1 \rightarrow$	2,0	3,5	4,5
	$K_5 \leftarrow$	30,0	30,0	8,0
$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	$K_2 \rightarrow$	30,0	25,0	25,0
	$K_6 \leftarrow$	40,0	35,0	15,0
$C_{ТВ} + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	$K_3 \rightarrow$	1,5	2,5	3,0
	$K_7 \leftarrow$	5,0	6,0	5,0
$C_{ТВ} + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	$K_4 \rightarrow$	0,0	0,0	0,0
	$K_8 \leftarrow$	3,0	4,0	1,0

При этом принимали, что на обоих катализаторах вероятно обратимое протекание одних и тех же реакций.

Видно, что константы скорости всех обратных реакций в абсолютных значениях больше, чем константы скорости прямых реакций. Это указывает на то, что во всех этих реакциях равновесие смещено в сторону образования исходных реагентов. Также стоит отметить, что реакция газификации водяным паром протекает только в обратном направлении. Обратная реакция сдвига «водяного газа» протекает вблизи равновесия, но константа скорости обратной реакции немного выше константы прямой реакции.

Всё это противоречит некоторым публикациям, в которых авторы считали, что реакция диспропорционирования возможна при температурах ниже 740 °С. В представленном эксперименте она проявляется вплоть до 900 °С. При этом в реакциях газификации (56 и 57) преобладают обратные реакции. То есть, происходит накопление углеродных отложений, которые расходятся в реакции гидрирования (или, что тоже, в обратной реакции крекинга метана). В результате, вместо синтез-газа происходит образование водяного газа – смеси монооксида углерода и водяных паров. Можно предположить, что накопление углеродных отложений на поверхности катализатора не происходит, поскольку обратная

константа крекинга метана имеет значение в несколько раз превосходящее значения констант этих реакций. В целом, исследованный интервал температур оказался неблагоприятным для получения синтез-газа на порошкообразном катализаторе.

3.7 Определение констант прямых и обратных реакций на мембранном катализаторе

Ниже представлены зависимости изменения концентраций исходных реагентов (CH_4 и CO_2), продуктов реакции (CO и H_2) и промежуточных компонентов (C и H_2O) от времени контакта в условиях УКМ при температурах 820 – 890 °С.

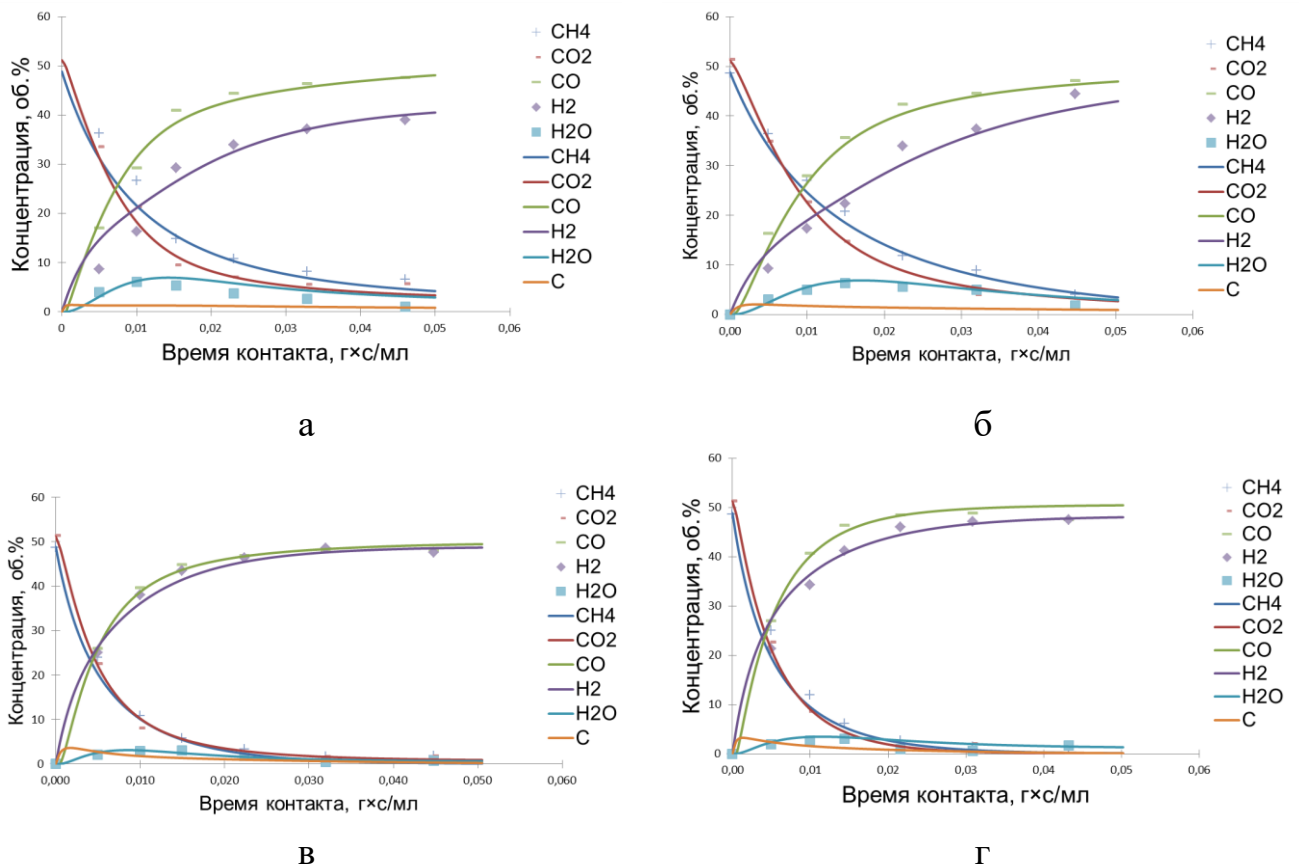


Рисунок 29 – Сравнение результатов расчета концентраций от времени контакта в процессе УКМ по модели с экспериментальными результатами на мембранном катализаторе при: (а) 820, (б) 850, (в) 870 и (г) 890 °С

Из представленных зависимостей видно, что при всех температурах процесса как экспериментальные значения концентраций (отдельные символы), так и значения, полученные расчетным методом (кривые), имеют хорошую корреляцию. На МК, в отличие от результатов на ПК, исходные реагенты при всех температурах почти полностью расходуются с образованием синтез-газа. Для моделирования УКМ на МК использовалась та же кинетическая схема, что и для ПК. В таблице 12 представлены значения констант скорости реакций для системы уравнений, описанной выше на МК.

Таблица 12 – Значения констант скорости реакций для системы уравнений на мембранном катализаторе

Реакция	Константа скорости	Температура, °С			
		820	850	870	890
$CH_4 \leftrightarrow C_{ТВ} + 2H_2$	$k_{1 \rightarrow}$	50,0	40,0	105,0	110,0
	$k_{5 \leftarrow}$	2,0	0,0	0,0	0,0
$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	$k_{2 \rightarrow}$	2,0	1,8	1,5	1,2
	$k_{6 \leftarrow}$	2,0	1,5	2,0	0,0
$C_{ТВ} + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	$k_{3 \rightarrow}$	30,0	15,0	15,0	15,0
	$k_{7 \leftarrow}$	1,0	0,0	0,0	0,0
$C_{ТВ} + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	$k_{4 \rightarrow}$	5,0	15,0	60,0	60,0
	$k_{8 \leftarrow}$	0,0	0,0	0,0	0,0

По результатам таблицы 12 видно, что все реакции, кроме обратной реакции сдвига «водяного газа», являются необратимыми и протекают только с образованием продуктов реакции. Исключением является температура 820 °С, при которой константы скорости обратных реакций крекинга метана и углекислотной газификации имеют ненулевое значение. Однако их значения при этой температуре на порядок меньше констант прямых реакций и указывают на незначительную вероятность протекания этих реакций в обратном направлении. Наблюдаемая «необратимость» всех гетерогенных реакций на промежуточных стадиях углекислотной конверсии не является опровержением одного из

основных постулатов гетерогенного катализа о невозможности влияния катализаторов на равновесие химических реакций. В условиях УКМ все эти реакции протекают в разреженном потоке теплового скольжения, который формируется вблизи от поверхности стенок поровых каналов в нем. Поскольку все эти реакции идут с увеличением объема продуктов, то их «необратимость» обусловлена смещением равновесия в результате уменьшения давления до предельно низких значений в потоке теплового скольжения. Кроме того, благодаря особенностям циркуляции в поровых каналах МК становится вероятной реакция паровой газификации углеродных отложений, которая в этих условиях имеет более высокую вероятность из-за того, что в ней участвует реагент, имеющий меньшую молярную массу (H_2O), чем диоксид углерода в углекислотной газификации. Также как на ПК, обратная реакция сдвига «водяного газа» протекает в условиях равновесия.

Подводя итог, можно отметить, что для каждой реакции на мембранном катализаторе создаются более благоприятные условия, чем на порошкообразном образце. Этот факт имеет простое объяснение. На мембранном катализаторе нет реакций, реагенты которых участвуют одновременно в нескольких взаимодействиях, как это происходит с диоксидом углерода на порошкообразном катализаторе. На мембранном катализаторе обратная реакция сдвига «водяного газа» протекает вслед за гетерогенными реакциями и в другом объеме реакционного пространства. То есть, действительно, имеет место различная локализация гомогенной обратной реакции сдвига «водяного газа» и гетерогенных реакций газификации. Также прослеживается четкая конкуренция между реакциями газификации углерода. Константа скорости газификации диоксидом углерода за исключением температуры $820^\circ C$ не изменяется с ростом температуры, а константа скорости газификации водяным паром увеличивается. Таким образом, можно сделать вывод о том, что причиной интенсификации также является локализация в разных объемах реагентов гетерогенных и гомогенных реакций.

Заключение

Массоперенос в каналах поровой структуры диафрагм, мембран, мембранных и традиционных (порошкообразных) катализаторов имеет определяющее значение для многих технологических процессов. Затраты на обеспечение массопереноса в пористых материалах для многих процессов часто становятся фактором, определяющим их экономическую эффективность. Мембранные технологии являются источником примеров как положительного, так и отрицательного влияния массопереноса на экономические показатели. К таким примерам следует отнести результаты экспериментов, представленные в этой работе. Эффективность применения мембран в катализе с самого начала не вызывала сомнения и основным способом достижения положительных результатов считалась возможность изменения термодинамических характеристик химических превращений. Предполагалось, что увеличение равновесной степени превращения может быть достигнуто путем селективного удаления одного из продуктов реакции из реакционной смеси. Однако для большинства гетерогенно–каталитических процессов такое влияние оказывалось физически не достижимым из-за отсутствия практической возможности создания селективных пористых мембранно–каталитических материалов. Абсолютная селективность достигалась только на плотных мембранах из благородных материалов и только при удалении из реакционных смесей водорода. Положительные примеры процессов на мембранных катализаторах (каталитических мембранах) можно найти, например, в обзоре [9].

До последнего времени к отрицательным примерам можно было отнести углекислотную конверсию метана. Для этой реакции характерны не только термодинамические ограничения, обусловленные дезактивацией катализатора при высоких температурах, но и кинетические ограничения, вызванные диффузионным торможением транспорта реагентов в порах катализатора.

Полученные в данной работе результаты не только демонстрируют влияние неизотермичности каталитической поверхности в мембранных катализаторах на массоперенос, но и позволяют объяснить интенсификацию каталитического процесса в присутствии мембранного катализатора, используя современную теорию кнудсеновской диффузии в неизотермических условиях.

1. Проведен кинетический эксперимент, который подтвердил интенсификацию процесса углекислотной конверсии метана в мембранном реакторе с мембранным катализатором по сравнению с традиционным реактором с порошкообразным катализатором. При этом в обоих катализаторах в качестве активного компонента применялся карбид молибдена, химический и фазовый составы которого были идентичны для обоих образцов.

Интенсификация процесса углекислотной конверсии метана проявлялась в увеличении константы скорости лимитирующей стадии (реакции крекинга метана) на мембранном катализаторе более чем в 30 раз по сравнению с экспериментом на порошкообразном катализаторе.

2. Особенность этого эксперимента заключалась в том, что конструкция мембранного каталитического реактора позволяла фиксировать температуры, как во внутреннем объеме мембранного катализатора, так и в кольцевом пространстве реактора или, другими словами, в грубом приближении мы могли оценить изменение разности температуры в обеих частях реакционного пространства реактора, смежных с мембранным катализатором. Это позволяло нам фиксировать среднюю температуру, величину и направление градиента температуры в поровом канале мембранного катализатора.

Кроме этого, было установлено, что показатели процесса углекислотной конверсии метана в мембранном каталитическом реакторе в режиме «принудительного» транспорта и в режиме с «диффузионным» транспортом практически не отличаются. Данные результаты также свидетельствуют о том, что воздействие избыточного давления на входе в реактор в режиме с «принудительным» транспортом не сказывается на показатели (селективность и

степень превращения) углекислотной конверсии метана. Из этого эксперимента следовало, что в реакторе с мембранным катализатором существует движущая сила, которая по абсолютной величине превосходит разность концентраций и разность давлений в реакторе с мембранным катализатором.

3. Учитывая химическую и фазовую идентичность, а также структурные особенности порошкообразного и мембранного катализаторов, было выдвинуто предположение о том, что различия в показателях процесса углекислотной конверсии метана на них достигаются за счет различных по физической сущности механизмов массопереноса, величине и направлению движущих сил массообменных процессов на этих катализаторах.

4. По результатам расчета числа Кнудсена и экспериментального определения эффективного коэффициента диффузии по метану — было установлено, что течение газов в порах мембранного катализатора подчиняется диффузии Кнудсена. Также было проведено сопоставление количества вещества по метану, которое проникло в поровую структуру мембранного катализатора за счет диффузии и количества вещества, вступившее в реакцию. Результаты показывают, что в условиях углекислотной конверсии метана поток метана в поровой структуре мембранного катализатора превышает поток метана при 200 °С и это без учета увеличения вязкости газа и снижения проницаемости с ростом температуры. Таким образом, оказалось, что на мембранном катализаторе наблюдается активированный массоперенос реагентов, участвующих в углекислотной конверсии метана.

5. В ходе анализа изменений концентраций компонентов реакционной среды от количества метана, вступившего в реакцию, было выявлено, что концентрации целевых компонентов на порошкообразном катализаторе отклоняются от линии тренда для мембранного катализатора. Наибольшие отклонения проявляются в реакциях образования/расходования воды. Характер кривых указывает на то, что на порошкообразном катализаторе отсутствует взаимодействие водяных паров с углеродными отложениями на поверхности

катализатора, а на мембранном – вода является промежуточным веществом, которое расходуется в результате взаимодействия с углеродными отложениями на поверхности катализатора.

6. Проанализировав литературу, мы обнаружили явление, которое возникает в условиях разрежения и при наличии градиента температур по обе стороны узкого канала и которое может объяснить активированный массоперенос в условиях углекислотной конверсии метана. Явление, о котором идет речь, называется тепловым скольжением. В стационарных условиях в единичной поре мембранного катализатора сосуществуют два потока: пристеночный и осевой, которые являются энергетически сопряженными. Первый подчиняется закону идеальных газов (закону Больцмана) и индуцируется тангенциальным градиентом температур. Он осуществляется в пристеночном слое газа, в условиях разрежения и направлен из области пониженных температур и давлений в область с более высокими значениями этих величин. Второй подчиняется закону для вязких сред (закону Дарси). Оба этих потока в стационарных условиях протекания углекислотной конверсии метана приводят к появлению циркуляционного контура, который обеспечивает интенсивный массоперенос всех компонентов реакционной среды через поровое пространство мембранного катализатора.

7. Явление теплового скольжения впервые обнаружено в каталитическом процессе – углекислотной конверсии метана, в частности, в мембранном катализе. Этот вид массопереноса обладает особенностями, которые в данной работе были использованы для обоснования кинетической схемы углекислотной конверсии метана и объяснения артефактов мембранного катализа в реакторе с мембранным катализатором, таких как интенсификация углекислотной конверсии, изменение равновесных концентраций в реакциях на промежуточных стадиях этого процесса, снижение температуры процесса углекислотной конверсии метана на мембранном катализаторе и увеличение проницаемости компонентов смеси реагентов через поровую структуру мембранного катализатора, как при возникновении тангенциального градиента

температуры, так и с ростом температуры процесса в исследованном в данной работе интервале ее значений.

8. Анализ массопереноса в мембранном катализаторе с учетом свойств теплового скольжения позволил предложить новую кинетическую схему углекислотной конверсии метана на мембранном катализаторе. Эта кинетическая схема включает четыре обратимые реакции: крекинг метана, реакции газификации углеродных отложений диоксидом углерода и водяным паром, а также обратную реакцию сдвига «водяного газа».

9. Используя математическое описание предложенной в данной работе кинетической схемы углекислотной конверсии метана, были определены константы скоростей реакций на промежуточных стадиях на традиционном и мембранном катализаторах. На основании этих результатов получено обоснование различия продуктов углекислотной конверсии метана, а именно, образование водяного газа ($\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$) на порошкообразном катализаторе и синтез-газа – на мембранном катализаторе в одних и тех же условиях на катализаторах одного и того же химического состава. Основной причиной этого различия является участие водяных паров в реакции газификации углеродных отложений на каталитической поверхности, которое стало возможным благодаря циркуляции реакционной смеси в поровых каналах мембранного катализатора, возникающей в результате теплового скольжения.

10. На основании термодинамического анализа и особенностей явления теплового скольжения была предложена гипотеза о различной локализации гомогенных и гетерогенных реакций на промежуточных стадиях углекислотной конверсии метана в рабочем пространстве реактора с мембранным катализатором. В качестве основных моментов данной локализации можно выделить протекание в разреженном состоянии гетерогенных реакций, и гомогенных реакций – в состоянии сплошности, а также конкуренцию реакций углекислотной и паровой газификации углеродных отложений.

Выводы

1. Экспериментально доказано, что возникновение явления массопереноса – теплового скольжения – в поровом пространстве мембранного катализатора в условиях протекания углекислотной конверсии метана является причиной интенсификации этого процесса;

2. Особенности теплового скольжения позволяют объяснить экспериментальные факты, наблюдающиеся в углекислотной конверсии метана на мембранных катализаторах. В частности, (а) снижение температуры процесса углекислотной конверсии на мембранном катализаторе по сравнению с традиционным (порошкообразным) катализатором с идентичным химическим и фазовым составами; (б) интенсификацию крекинга метана на мембранном катализаторе; (в) необратимость гетерогенных стадий углекислотной конверсии метана на мембранном катализаторе, (г) образование разных продуктов на порошкообразном и мембранном катализаторах, не прибегая к использованию явления селективного удаления продуктов реакции из реакционной смеси;

3. Тепловое скольжение является физическим обоснованием кинетической схемы углекислотной конверсии метана, как на мембранном, так и порошкообразном катализаторах. Математическое описание кинетической схемы углекислотной конверсии метана позволило установить константы всех промежуточных стадий этого процесса;

4. Проведенный кинетический анализ процесса углекислотной конверсии метана на мембранном катализаторе, позволил установить и объяснить «необратимость» гетерогенных стадий в режиме контактора изменением состояния реакционной среды. А, именно, снижением в условиях равновесия давления реакционной среды на несколько порядков и смещением равновесия в реакциях на промежуточных стадиях, протекающих с увеличением объема продуктов.

5. Полученные результаты позволяют приступить к масштабированию и проектированию аппаратов для получения синтез-газа и водорода из природного газа.

Список литературы

1. Кардашев, Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии / Г.А. Кардашев. – М.: Химия, 1990. – 208 с.
2. Zhao, X.S. Immobilizing catalysts on porous materials / X.S. Zhao, X.Y. Bao, W Guo., F.Y. Lee // *Materials Today*. – 2006. – Vol. 9. – no. 3. – P. 32–39.
3. Charpentier, J.–C. Modern Chemical Engineering in the Framework of Globalization, Sustainability, and Technical Innovation / J.–C. Charpentier // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2007. – Vol. 46. – no. 11. – P. 3465–3485.
4. Buonomenna, M.G. Catalysis in polymeric membrane reactors: the membrane role / M.G. Buonomenna, S.H. Choi, E. Drioli // *Catalysis in Polymeric Membrane Reactors*. – 2010. – Vol. 5. – no. 1. – P. 26–34.
5. Ramshaw C. Process intensification and green chemistry / C. Ramshaw // *Green Chemistry*. – 1999. – no. 1. – P. 15–17.
6. Drioli, E. State of the Art and Recent Progresses in Membrane Contactors / E. Drioli, E. Curcio, G. di Profio // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2005. – Vol. 83. – no. 3. – P. 223–233.
7. McLeary, E.E. Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress and prospects / E.E. McLeary, J.C. Jansen, F. Kapteijn // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – Vol. 90. – no. 1–3. – P. 198–220.
8. Westermann, T. Flow-through membrane microreactor for intensified heterogeneous catalysis : Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation / T. Westermann ; RWTH Aachen University. – Germany, 2009. – 181 p.

9. Westermann, T. Flow-through catalytic membrane reactors – principles and applications / T. Westermann, T. Melin // *Chemical Engineering and Processing*. – 2009. – Vol. 48. – no. 1. – P. 17–28.
10. Paturzo, L. High temperature membrane reactors and integrated membrane operations / L. Paturzo, A. Basile, E. Drioli // *Reviews in Chemical Engineering*. – 2002. – Vol. 18. – no. 6. – P. 511–552.
11. Algieri, C. Catalytic membrane reactors: the industrial applications perspective / C. Algieri, G. Coppola, D. Mukherjee, M. I. Shammash, V. Calabro, S. Curcio, S. Chakraborty // *Catalysts*. – 2021. – Vol. 11. – no. 6. – P. 691.
12. 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.
13. 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.
14. Saracco, G. Catalytic inorganic-membrane reactors: Present experience and future opportunities / G. Saracco, V. Specchia // *Catalysis Reviews–Science and Engineering*. . – 1994. – Vol. 36. – no. 2. – P. 305–384.
15. Николаев, Н.И. Диффузия в мембранах / Н.И. Николаев. – М.: Химия, – 1980. – 232 с.
16. Marcano, J.G.S. Catalytic membranes and membrane reactors / J.G.S. Marcano, T.T. Tsotsis. – Weinheim : Wiley–VCH, – 2002. – 252 p.
17. Biniiaz, P. Membrane Reactors, Chapter 9 / P. Biniiaz, M.A. Makarem, M.R. Rahimpour. – Wiley–VCH, – 2019. – 307–324 p.
18. Basile, A. Membrane for membrane reactors / A. Basile, F. Gallucci. – Chichester : Wiley, – 2011. – 646 p.
19. Seidel–Morgenstern, A. Membrane reactors. Distributing reactants to improve selectivity and yield / A. Seidel–Morgenstern. . – Weinheim : Wiley–VCH, – 2010, – 295 p.

20. Drioli, E. Membrane reactors / E. Drioli, E. Fontananova // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. – 2012. – Vol. 22. – P. 393-412.
21. 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.
22. Макарян, И.А. Современные подходы к получению водорода из углеводородного сырья / И.А. Макарян, И.В. Седов, А.В. Никитин, В.С. Арутюнов // *Переработка нефти и газа*. – 2020. – № 1 (24). – С. 50–68.
23. Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика. 2-е изд / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», – 2010. – 504 с.
24. Лихолобов, В.А. Промышленный катализ в лекциях / В.А. Лихолобов ; под общ. ред. А.С. Носкова. – М.: Калвис, – 2005. – 132 с.
25. Luis, P. Fundamental Modelling of membrane systems. Membrane contactors. Chapter 5 / P. Luis. – Elsevier. – 2018. – P. 153–208.
26. She, Y. Palladium membrane reactor for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene / Y. She, J. Han, Y.H. Ma. // *Catalysis Today*. – 2001. – Vol. 67. – no. 1–3. – P. 43–53.
27. Graham, T. On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa / T. Graham // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. – 1866. – Vol. 32. – no. 219. – P. 503–531.
28. Темкин, М.И. О цепном характере поверхностных реакций. / М.И. Темкин, Л.О. Апельбаум // *Проблемы физической химии*. – М., Госхимиздат. – 1958. – Т. 1. – С. 94–100.
29. Грязнов, В.М. Два процесса в одном реакторе (сопряжение реакций на мембранных катализаторах) : научное издание / В.М Грязнов, В.С. Смирнов. – М.: Знание. – 1972. – 48 с.

30. Терещенко, Г.Ф. Металлосодержащие мембранные реакторы / Г.Ф. Терещенко, Н.В. Орехова, М.М. Ермилова // Серия. Критические технологии. – 2007. – №. 1 (33). – С. 4-21.
31. Басов, Н.Л. Мембранный катализ в процессах дегидрирования и производства водорода / Н.Л. Басов, М.М. Ермилова, Н.В. Орехова, А.Б. Ярославцев // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. – №. 4. – С. 352–368.
32. Волков, В.В. Мембраны и нанотехнологии / В.В. Волков, Б.В. Мchedlishvili, В.И. Ролдугин, С.С. Иванчев, А.Б. Ярославцев // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – № 11–12. – С. 67–99.
33. Saracco, G. High-temperature membrane reactors: potential and problems / G. Saracco, H.W.J.P. Neomagus, G.F. Versteeg, W.P.M. van Swaij // Chemical engineering science. – 1999. – Vol. 54. – no. 13–14. – P. 1997–2017.
34. Julbe, A. Role of membranes and membrane reactors in the hydrogen supply of fuel cells / A. Julbe, C. Guizard // Annales de Chimie Science des Matériaux. – No longer published by Elsevier. – 2001. – Vol. 26. – no. 4. – P. 79–92.
35. Miachon, S. Comparison of a contactor catalytic membrane reactor with a conventional reactor: example of wet air oxidation / S. Miachon, V. Perez, G. Crehan, E. Torp, H. Ræder, R. Bredesen, J.-A. Dalmon // Catalysis today. – 2003. – Vol. 82. – no. 1–4. – P. 75–81.
36. Miachon, S. Catalysis in membrane reactors: what about the catalyst? / S. Miachon, J.-A Dalmon // Topics in catalysis. – 2004. – Vol. 29. – no. 1. – P. 59–65.
37. Mota, S. Membrane reactor for selective oxidation of butane to maleic anhydride / S. Mota, S. Miachon, J.-C. Volta, J.-A Dalmon // Catalysis today. – 2001. – Vol. 67. – no. 1–3. – P. 169–176.
38. Van Dyk, L. Comparison of microporous MFI and dense Pd membrane performances in an extractor-type CMR / L. Van Dyk, S. Miachon, L. Lorenzen, M. Torres, K. Fiaty, J.-A Dalmon // Catalysis today. – 2003. – Vol. 82. – no. 1–4. – P. 167–177.

39. Schäfer, R. Comparison of different catalysts in the membrane-supported dehydrogenation of propane / R. Schäfer, M. Noack, P. Kölsch, M. Stöhr, J. Caro // *Catalysis today*. – 2003. – Vol. 82. – no. 1–4. – P. 15–23.
40. Espinoza, R.L. Use of membranes in Fischer-Tropsch reactors / R.L. Espinoza, E. du Toit, J. Santamaria, M. Menendez, J. Coronas, S. Irusta // *Studies in surface science and catalysis*. – Elsevier. – 2000. – Vol. 130. – P. 389–394.
41. Maniou, A. Preliminary design of a Knudsen pump : A Master's Thesis Submitted for the Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science / A. Maniou ; University of Thessaly. – Volos, 2011. – 70 p.
42. Colin, S. Rarefaction and compressibility effects on steady or transient gas flows in microchannels / S. Colin // *International Conference on Nanochannels, Microchannels and Minichannels*. – 2004. – Vol. 41642. – P. 13–24.
43. Faiz, A. Nanoporous Bi_2Te_3 thermoelectric based Knudsen gas pump : diss. ... doctor of philosophy / A. Faiz ; University of Louisville. – Louisville, 2008. – 216 p.
44. 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.
45. Ahmed, I. Rarefaction, compressibility, and viscous heating in gas microfilters / I. Ahmed, A. Beskok // *Journal of thermophysics and heat transfer*. – 2002. – Vol. 16. – no. 2. – P. 161–170.
46. Gugliuzza, A. Membrane contactors: Fundamentals, membrane materials and key operations / A. Gugliuzza, A. Basile // *Handbook of Membrane Reactors*. – Woodhead Publishing. – 2013. – P. 54–106.
47. Park, J. H. Rarefaction effects on shear driven oscillatory gas flows: a direct simulation Monte Carlo study in the entire Knudsen regime / J. H. Park, P. Bahukudumbi, A. Beskok // *Physics of Fluids*. – 2004. – Vol. 16. – no. 2. – P. 317–330.

48. Pitakarnnop J. Rarefied gas flow in pressure and vacuum measurements / J. Pitakarnnop, R. Wongpithayadisai // *Acta Imeko*. – 2014. – Vol. 3. – no. 2. – P. 60–63.
49. Li, J. Numerical study on thermal transpiration flows through a rectangular channel / J. Li, C. Cai, Z.H. Li. – 2020. – P. 1-26.
50. Дытнерский, Ю.И. Мембранное разделение газов / Ю.И. Дытнерский, В.П. Брыков, Г.Г. Каграманов. – М.: Химия, – 1991. – 344 с.
51. Pina, M.P. The Knudsen-diffusion catalytic membrane reactor: An efficient contactor for the combustion of volatile organic compounds / M.P. Pina, M. Menendez, J. Santamaria // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 1996. – Vol. 11. – no. 1. – P. L19–L27.
52. Falconer, J.L. Catalytic membrane reactors / J.L. Falconer., R.D. Noble, D.P. Sperry // *Membrane Science and Technology*. – Elsevier. – 1995. – Vol. 2. – P. 669–712.
53. Романков, П.Г. Массообменные процессы химической технологии / П.Г. Романков, Н.Б. Рашковская, В.Ф. Фролов. – Л.: Химия. – 1975. – 336 с.
54. Коган, В.Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии: Учебное пособие / В.Б. Коган. – Л.: Химия, – 1977. – 592 с.
55. Лыков, А.В. Теория сушки. 2-е издание / А.В. Лыков. – М.: Энергия, – 1968. – 472 с.
56. Gupta, N.K. A motionless gas micropump using thermal transpiration in bulk nanoporous materials : dis. ... doctor of philosophy / N.K. Gupta ; University of Michigan. – Michigan, 2010. – 162 p.
57. Gupta, N.K. Porous ceramics for multistage Knudsen micropumps - modeling approach and experimental evaluation / N.K. Gupta, Y.B. Gianchandani // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2011. – Vol. 21. – no. 9. – P. 1-14.
58. Cardenas, M.R. An experimental and numerical study of the final zero-flow thermal transpiration stage / M.R. Cardenas, I. Graur, P. Perrier, J.G. Meolans //

- Journal of Thermal Science and Technology. – 2012. – Vol. 7. – no. 3. – P. 437–452.
59. Gupta, N.K.. Thermal transpiration in zeolites: A mechanism for motionless gas pumps / N.K. Gupta, Y.B. Gianchandani // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 93. – no. 19. – P. 1-3.
 60. Liu, J. Demonstration of motionless Knudsen pump based micro-gas chromatography featuring micro-fabricated columns and on-column detectors / J. Liu, N.K. Gupta, K.D. Wise, Y.B. Gianchandani, X. Fan // Lab on a Chip. – 2011. – Vol. 11. – no. 20. – P. 3487–3492.
 61. Gupta, N.K. A high-flow Knudsen pump using a polymer membrane: Performance at and below atmospheric pressures / N.K. Gupta, Y.B. Gianchandani // 2010 IEEE 23rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS). – 2010. – C. 1095–1098.
 62. Kugimoto, K. A novel heat pump system using a multi-stage Knudsen compressor / K. Kugimoto, Y. Hirota, T. Yamauchi, H. Yamaguchi, T. Niimi // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2018. – Vol. 127. – P. 84–91.
 63. Orner, P.A. The application of thermal transpiration to a gaseous pump / P.A. Orner, G.B. Lammers // Journal of Basic Engineering. – 1970. – P. 294–302.
 64. Rhodes, B.L. Thermal Transpiration Applied to Small Satellite Propulsion / B.L. Rhodes, P.D. Ronney // AIAA Propulsion and Energy 2020 Forum. – 2020. – P. 3813.
 65. Sugimoto, S. Driving mechanism of thermal transpiration pump with porous material / S. Sugimoto , H. Sugimoto // AIP Advances. – 2020. – Vol. 10. – no. 10. – P. 1-14.
 66. Vargo, S.E. Knudsen compressor as a micro-and macroscale vacuum pump without moving parts or fluids / S.E. Vargo, E.P. Muntz, G.R. Shiflett // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1999. – Vol. 17. – no. 4. – P. 2308–2313.

67. Vargo, S.E. Initial results from the first MEMS fabricated thermal transpiration-driven vacuum pump / S.E. Vargo., E.P. Muntz // AIP Conference Proceedings. – American Institute of Physics. – 2001. – Vol. 585. – no. 1. – P. 502–509.
68. Wang, P. Thermal transpiration in molecular gas / P. Wang, W. Su, L. Wu // Physics of Fluids. – 2020. – Vol. 32. – no. 8. – P. 1-15.
69. Ye, J. The hydrogen flow characteristics of the multistage hydrogen Knudsen compressor based on the thermal transpiration effect / J. Ye, J. Shao, J. Xie, Z. Zhao ,J. Yu, Y. Zhang, S. Salem // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – no. 40. – P. 22632–22642.
70. Ye, J. Characteristics of thermal transpiration effect and the hydrogen flow behaviors in the microchannel with semicircular obstacle / J. Ye, J. Shao, Z. Hao, S. Salem , Y. Zhang, Y. Wang, Z. Li // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – no. 56. – P. 29724–29732.
71. Zhang, Z. Study of flow characteristics of gas mixtures in a rectangular Knudsen pump / T. Zhanga , Z. Liua , Y.-A. Zhua , Z. Liub , Z. Suia , K. Zhua, X. Zhoua // Micromachines. – 2019. – Vol. 10. – no. 2. – P. 1-65.
72. Yamaguchi, H. Mass flow rate measurement of thermal creep flow from transitional to slip flow regime / H Yamaguchi, P. Perrier, M.T. Ho, J.G. Méolans, T. Niimi, I. Graur // Journal of Fluid Mechanics. – 2016. – Vol. 795. – P. 690–707.
73. Nakaye, S. Demonstration of a gas separator composed of Knudsen pumps / S. Nakaye, H. Sugimoto // Vacuum. – 2016. – Vol. 125. – P. 154–164.
74. Zeng, P. Thermal transpiration based pumping and power generation devices / P. ZENG, K. WANG, J. AH, P.D. RONNEY // Journal of Thermal Science and Technology. – 2013. – Vol. 8. – no. 2. – P. 370–379.
75. Wang, K. A self-sustaining thermal transpiration gas pump and SOFC power generation system / K. Wang, P. Zeng , J. Ahn, P.D. Ronney // Proceedings of the Combustion Institute. – 2013. – Vol. 34. – no. 2. – P. 3327–3334.

76. Ochoa, F. A thermal transpiration-based self-pressurizing mesoscale combustor / F. Ochoa, P.D. Ronney // Proceedings of the 6th International Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications. – 2006. – P. 13–16.
77. LeValley, T.L. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies-A review / T.L. LeValley, A.R. Richard., M. Fan // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39. – no. 30. – P. 16983–17000.
78. Крылов, О.В. Гетерогенный катализ: учебное пособие для вузов / О.В. Крылов. – М.: ИКЦ «Академкнига», – 2004. – 679 с.
79. Арутюнов, В.С. Окислительные превращения метана / В.С. Арутюнов, О.В. Крылов. – М.: Наука. – 1998. – 350 с.
80. Недоливко, В.В. Углекислотная конверсия метана (обзор) / В.В. Недоливко, Г.О. Засыпалов, А.В. Вутолкина, П.А. Гушин, В.А. Винокуров, Л.А. Куликов, С.В. Егазарьянц, Э.А. Караханов, А.Л. Максимов, А.П. Глотов // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93. – №. 6. – С. 763–787.
81. Крылов, О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ / О.В. Крылов // Росс. Хим. журнал. – 2000. – Т. 44. – № 1. – С. 19–33.
82. Roussi re, T.L. Catalytic reforming of methane in the presence of CO₂ and H₂O at high pressure : Zur Erlangung des akademischen Grades einesDOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN / T.L. Roussi re ; Karlsruher Institut für Technologie. – Nantes, – 2013. – 238 p.
83. Schwab, E. Dry reforming and reverse water gas shift: alternatives for syngas production? / E. Schwab, A. Milanov, S.A. Schun, A. Behrens, N. Schodel // Chemie Ingenieur Technik. – 2015. – Vol. 87. – no. 4. – P. 347–353.
84. Er-Rbib, H. Production of synthetic gasoline and diesel fuel from dry reforming of methane / H. Er-Rbib, C. Bouallou, F. Werkoff // Energy Procedia. – 2012. – Vol. 29. – P. 156–165.

85. Houghton, J.T. *Climate change 2001: the scientific basis* / J.T. Houghton. – Cambridge University Press, – 2001. – 881 p.
86. Jokar, S.M. *Pure hydrogen production in membrane reactor with mixed reforming reaction by utilizing waste gas: a case study* / S.M. Jokar, M.R. Rahimpour, A. Shariati, A. Iulianelli, G. Bagnato, A. Vita, F. Dalena, A. Basile // *Processes*. – 2016. – Vol. 4. – no. 3. – P. 1-15.
87. Ghoneim, S.A. *Review on innovative catalytic reforming of natural gas to syngas* / S.A. Ghoneim, R.A. El-Salamony, S.A. El-Temtamy. // *World Journal of Engineering and Technology*. – 2015. – Vol. 4. – no. 1. – P. 116–139.
88. Caravella, A. *Dry reforming of methane in a Pd-Ag membrane reactor: thermodynamic and experimental analysis* / A. Caravella, A. Brunetti, M. Grandinetti, G. Barbieri // *ChemEngineering*. – 2018. – Vol. 2. – no. 4. – P. 1-17.
89. 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.
90. Nikoo, M.K. *Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation* / M.K. Nikoo, N.A.S. Amin // *Fuel Processing Technology*. – 2011. – Vol. 92. – no. 3. – P. 678–691.
91. Li, Y. *Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane* / Y. Li, Y. Wang, X. Zhang, Z. Mi // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – Vol. 33. – no. 10. – P. 2507–2514.
92. Wang, S. *Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state of the art* / S. Wang, G.Q. Lu, G.J. Millar // *Energy & fuels*. – 1996. – Vol. 10. – no. 4. – P. 896–904.
93. Aziz, M.A.A. *A review of heterogeneous catalysts for syngas production via dry reforming* / M.A.A. Aziz, H.D. Setiabudi, L.P. Tehd, N.H.R. Annuar, A.A. Jalil // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2019. – Vol. 101. – P. 139–158.

94. Abdurashed, A.A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances / A. Abdurasheda, A.A. Jalila, Y. Gamboa, M. Ibrahima, H.U. Hambalia, M.Y.S. Hamida // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2019. – Vol. 108. – P. 175–193.
95. Lavoie, J.M. Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation / J.M. Lavoie // Frontiers in chemistry. – 2014. – Vol. 2. – P. 81.
96. Shi, C. A review of different catalytic systems for dry reforming of methane: Conventional catalysis–alone and plasma-catalytic system / C. Shi, S. Wang, X. Ge, S. Deng a, B. Chen, J. Shen // Journal of CO₂ Utilization. – 2021. – Vol. 46. – P. 1-19.
97. Pakhare, D. Kinetic and mechanistic study of dry (CO₂) reforming of methane over Rh-substituted La₂Zr₂O₇ pyrochlores / D. Pakhare, J. Spivey // Journal of catalysis. – 2014. – Vol. 316. – P. 78–92.
98. Edwards, J.H. The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications / J.H. Edwards, A.M. Maitra // Fuel Processing Technology. – 1995. – Vol. 42. – no. 2–3. – P. 269–289.
99. Jangam, A. Conversion of CO₂ to C₁ chemicals: catalyst design, kinetics and mechanism aspects of the reactions / A. Jangam, S. Das, N. Dewangan, P. Hongmanorom, W.M Hui, S. Kawi // Catalysis Today. – 2020. – Vol. 358. – P. 3–29.
100. Aramouni, N.A.K. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review / N.A.K. Aramounia , J.G. Toumab , B.A. Tarbousha , J. Zeaitera, M.N. Ahmad // Renewable and sustainable energy reviews. – 2018. – Vol. 82. – P. 2570–2585.
101. Fan, M.S. Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas / M.S. Fan, A.Z. Abdullah, S. Bhatia // ChemCatChem. – 2009. – Vol. 1. – no. 2. – P. 192–208.

102. Gao, X. Highly reactive Ni-Co/SiO₂ bimetallic catalyst via complexation with oleylamine/oleic acid organic pair for dry reforming of methane / X. Gao, Z. Tan, K. Hidajat, S. Kawi // *Catalysis Today*. – 2017. – Vol. 281. – P. 250–258.
103. Gaillard, M. New molybdenum-based catalysts for dry reforming of methane in presence of sulfur: A promising way for biogas valorization / M. Gaillard, M. Virginie, A.Y. Khodakov // *Catalysis Today*. – 2017. – Vol. 289. – P. 143–150.
104. Xu, J. NiO-MgO nanoparticles confined inside SiO₂ frameworks to achieve highly catalytic performance for CO₂ reforming of methane / J. Xu, Q. Xiao, J. Zhang, Y. Sun, Y. Zhu // *Molecular Catalysis*. – 2017. – Vol. 432. – P. 31–36.
105. Titus, J. Dry reforming of methane with carbon dioxide over NiO–MgO–ZrO₂ / J. Titus, T. Roussière, G. Wasserschaff, S. Schunk, A. Milanov, E. Schwab, G. Wagner, O. Oeckler, R. Gläser // *Catalysis Today*. – 2016. – Vol. 270. – P. 68–75.
106. Gurav, H.R. Influence of preparation method on activity and stability of Ni catalysts supported on Gd doped ceria in dry reforming of methane / H.R. Gurav, S. Dama, V. Samuel, S. Chilukuri // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2017. – Vol. 20. – P. 357–367.
107. Zhang, L. Dry reforming of methane to syngas over lanthanum-modified mesoporous nickel aluminate/ γ -alumina nanocomposites by one-pot synthesis / L. Zhang, X. Wang, C. Chen, X. Zou, W. Ding, X. Lu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – no. 16. – P. 11333–11345.
108. Ghods, B. Effects of alkaline earth promoters on the catalytic performance of the nickel catalysts supported on high surface area mesoporous magnesium silicate in dry reforming reaction / B. Ghods, F. Meshkani, M. Rezaei // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41. – no. 48. – P. 22913–22921.
109. Yao, L. Low-temperature CO₂ reforming of methane on Zr-promoted Ni/SiO₂ catalyst / L. Yao, J. Shi, H. Xu, W. Shen, C. Hu // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – Vol. 144. – P. 1–7.

110. Yu, M. The promoting role of Ag in Ni-CeO₂ catalyzed CH₄-CO₂ dry reforming reaction / M. Yu, Y.-A. Zhu, Y. Lu, G. Tong, K. Zhu, X. Zhou // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – Vol. 165. – P. 43–56.
111. Barroso-Quiroga, M.M. Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane / M.M. Barroso-Quiroga, A.E. Castro-Luna // *International journal of hydrogen energy*. – 2010. – Vol. 35. – no. 11. – P. 6052–6056.
112. Rostrup-Nielsen, J.R. Promotion by poisoning / J.R. Rostrup-Nielsen // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – Elsevier, 1991. – Vol. 68. – P. 85–101.
113. Paksoy, A.I. A study on characterization and methane dry reforming performance of Co-Ce/ZrO₂ catalyst / A.I. Paksoy, B.S. Caglayan, A.E. Aksoylu // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – Vol. 168. – P. 164–174.
114. Zhang, G. CO₂ reforming of CH₄ over efficient bimetallic Co-Zr/AC catalyst for H₂ production / G. Zhang, L. Hao, Y. Jia, Y. du, Y. Zhang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – Vol. 40. – no. 37. – P. 12868–12879.
115. De Souza, G. Dry reforming of methane over Mg-Co-Al mixed-oxides catalysts: effect of Mg content and reduction conditions / G. de Souza, C. Ruoso, N.R. Marcilio, O.W. Perez-Lopez // *Chemical Engineering Communications*. – 2016. – Vol. 203. – no. 6. – P. 783–790.
116. Remón, J. Effect of biodiesel-derived impurities (acetic acid, methanol and potassium hydroxide) on the aqueous phase reforming of glycerol / J. Remón, J. Ruiz, M. Oliva, L. García, J. Arauzo // *Chemical engineering journal*. – 2016. – Vol. 299. – P. 431–448.
117. Barama, S. Catalytic properties of Rh, Ni, Pd and Ce supported on Al-pillared montmorillonites in dry reforming of methane / S. Barama, C. Dupeyrat-Batiot, M. Capron, E. Bordes-Richard, O. Bakhti-Mohammed // *Catalysis Today*. – 2009. – Vol. 141. – no. 3–4. – P. 385–392.
118. Cheng, Y.W. Hydrogen-rich syngas production via steam reforming of palm oil mill effluent (POME)-A thermodynamics analysis / Y.W. Cheng, Z. S. Lee, C.C.

- Chong, M.R. Khan, C.K. Cheng, K.H. Ng, S.S. Hossain // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – no. 37. – P. 20711–20724.
119. Wang, F. Thermally stable Ir/Ce_{0.9}La_{0.1}O₂ catalyst for high temperature methane dry reforming reaction / F. Wang, L. Xu, W. Shi, J. Zhang, K. Wu, Y. Zhao, H. Li, H. Xing, G.Q. Xu, W. Chen // *Nano Research*. – 2017. – Vol. 10. – P. 364–380.
120. Singha, R.K. Low temperature dry reforming of methane over Pd-CeO₂ nanocatalyst / Rajib K. Singha, A. Yadav, A. Shukla, M. Kumar, R. Bal // *Catalysis Communications*. – 2017. – Vol. 92. – P. 19–22.
121. Carvalho, D.C. A study on the modification of mesoporous mixed oxides supports for dry reforming of methane by Pt or Ru / D.C. Carvalho, H. S. A. de Souza, J.M. Filho, A.C. Oliveira, A. Campos, É. R.C. Milet, F.F. de Sousa, E. Padron-Hernandez, A.C. Oliveira // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 473. – P. 132–145.
122. Pakhare, D. Effect of reaction temperature on activity of Pt- and Ru-substituted lanthanum zirconate pyrochlores (La₂Zr₂O₇) for dry (CO₂) reforming of methane (DRM) / D. Pakhare, C. Shaw, D. Haynes, D. Shekhawat, J. Spivey // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2013. – Vol. 1. – P. 37–42.
123. Singh, S.A. Sonochemical synthesis of Pt, Ru doped TiO₂ for methane reforming / S.A. Singh, G. Madras // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – Vol. 518. – P. 102–114.
124. Shariatinia, Z. Synthesis of a novel 3% Ru/CeZr 0.5 GdO 4 nanocatalyst and its application in the dry and steam reforming of methane / Z. Shariatinia, Y. Khani, F. Bahadoran // *International journal of environmental science and technology*. – 2016. – Vol. 13. – P. 423–434.
125. Li, D. Carbon dioxide reforming of methane over Ru catalysts supported on Mg-Al oxides: A highly dispersed and stable Ru/Mg (Al) O catalyst / D. Li, R. Li, M. Lu, X. Lin, Y. Zhan, L. Jiang // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol. 200. – P. 566–577.

126. Whang, H.S. Enhanced activity and durability of Ru catalyst dispersed on zirconia for dry reforming of methane / H.S. Whang, M.S. Choi, J. Lim, C. Kim, I. Heo, T.-S. Chang, H. Lee // *Catalysis Today*. – 2017. – Vol. 293. – P. 122–128.
127. Fernández, C. Insights into dynamic surface processes occurring in Rh supported on Zr-grafted γ -Al₂O₃ during dry reforming of methane / C. Fernández, N. Miranda, X. García, P. Eloy, P. Ruiz, A. Gordon, R. Jiménez // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – Vol. 156. – P. 202–212.
128. Ghelamallah, M. Supported–induced effect on the catalytic properties of Rh and Pt–Rh particles deposited on La₂O₃ and mixed α -Al₂O₃–La₂O₃ in the dry reforming of methane / M. Ghelamallah, P. Granger // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 485. – P. 172–180.
129. De Caprariis, B. Rh, Ru and Pt ternary perovskites type oxides BaZr (1-x) MexO₃ for methane dry reforming / B. de Caprariis, P. de Filippis, V. Palma, A. Petrullo, A. Ricca, C. Ruocco, M. Scarsella // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – Vol. 517. – P. 47–55.
130. Cimino, S.. Effect of phosphorous addition to Rh-supported catalysts for the dry reforming of methane / S. Cimino, L. Lisi, G. Mancino // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – no. 37. – P. 23587–23598.
131. Wu, H. Bi- and trimetallic Ni catalysts over Al₂O₃ and Al₂O₃-MO_x (M= Ce or Mg) oxides for methane dry reforming: Au and Pt additive effects / H. Wu, G. Pantaleo, V. La Parola, A. M. Venezia, X. Collard, C. Aprile, L.F. Liotta // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – Vol. 156. – P. 350–361.
132. Horváth, A. Sol-derived AuNi/MgAl₂O₄ catalysts: Formation, structure and activity in dry reforming of methane / A. Horváth, L. Guzzi, A. Kocsonya, G. Sáfrán, V. La Parola, L.F. Liotta, G. Pantaleo, A.M. Venezia // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – Vol. 468. – P. 250–259.
133. Czaplicka, N. Metal (Mo, W, Ti) carbide catalysts: Synthesis and application as alternative catalysts for dry reforming of hydrocarbons-A review / N. Czaplicka,

- A. Rogala, I. Wysocka // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2021. – Vol. 22. – no. 22. – P. 12337.
134. Aramouni, N.A.K. Molybdenum and nickel–molybdenum nitride catalysts supported on MgO-Al₂O₃ for the dry reforming of methane / N.A.K. Aramouni, J. Zeaiter, W. Kwapinski, J.J. Leahy, M.N. Ahmad // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2021. – Vol. 44. – P. 101411.
135. Claridge, J.B. New catalysts for the conversion of methane to synthesis gas: molybdenum and tungsten carbide / J.B. Claridge, A.P.E. York, A.J. Brungs, C. Marquez-Alvarez, J. Sloan, S.C. Tsang, M.L.H. Green // *Journal of catalysis*. – 1998. – Vol. 180. – no. 1. – P. 85–100.
136. Dehimi, L. Investigation of dry reforming of methane over Mo-based catalysts / L. Dehimi, M. Gaillard, M. Virginie, A. Erto, Y. Benguerba // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45. – no. 46. – P. 24657–24669.
137. Iyer, M.V. Kinetic modeling for methane reforming with carbon dioxide over a mixed-metal carbide catalyst / M.V. Iyer, L.P. Norcio, E.L. Kugler, D.B. Dadyburjor // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2003. – Vol. 42. – no. 12. – P. 2712–2721.
138. York, A.P.E. Molybdenum and tungsten carbides as catalysts for the conversion of methane to synthesis gas using stoichiometric feedstocks / A.P.E. York, J.B. Claridge, A.J. Brungs, S.C. Tsang, M.L.H. Green // *Chemical Communications*. – 1997. – no. 1. – P. 39–40.
139. Treacy, D. Carbon dioxide reforming of methane over supported molybdenum carbide catalysts / D. Treacy, J.R.H. Ross // *Studies in surface science and catalysis*. – Elsevier, 2004. – Vol. 147. – P. 193–198.
140. Xiao, T. Preparation of nickel-tungsten bimetallic carbide catalysts / T. Xiao, H. Wang, A.P.E. York, V.C. Williams, M.L.H. Green // *Journal of Catalysis*. – 2002. – Vol. 209. – no. 2. – P. 318–330.
141. Shao, H. Effect of temperature on structure and performance of in-house cobalt-tungsten carbide catalyst for dry reforming of methane / H. Shao, E. L. Kugler,

- W. Ma, D. B. Dadyburjor // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2005. – Vol. 44. – no. 14. – P. 4914–4921.
142. Gao, H. Simple and large-scale synthesis of β -phase molybdenum carbides as highly stable catalysts for dry reforming of methane / H. Gao, Z. Yao, Y. Shi, R. Jia, F. Liang, Y. Sun, W. Mao, H. Wang // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2018. – Vol. 5. – no. 1. – P. 90–99.
143. Brungs, A.J. Dry reforming of methane to synthesis gas over supported molybdenum carbide catalysts / A. Brungs, A.P.E. York, J.B. Claridge, C. Marquez-Alvarez, M.L.H. Green // *Catalysis Letters*. – 2000. – Vol. 70. – P. 117–122.
144. Brunetti, A. CO₂ conversion by membrane reactors / A. Brunetti, E. Fontananova // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2019. – Vol. 19. – no. 6. – P. 3124–3134.
145. Kikuchi, E. Palladium/ceramic membranes for selective hydrogen permeation and their application to membrane reactor / E. Kikuchi // *Catalysis Today*. – 1995. – Vol. 25. – no. 3–4. – P. 333–337.
146. Galuszka, J. Methane conversion to syngas in a palladium membrane reactor / J. Galuszka, R.N. Pandey, S. Ahmed // *Catalysis Today*. – 1998. – Vol. 46. – no. 2–3. – P. 83–89.
147. Bosko, M.L. Dry reforming of methane in membrane reactors using Pd and Pd-Ag composite membranes on a NaA zeolite modified porous stainless steel support / M.L. Bosko, J.F. Múnera, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – Vol. 364. – no. 1–2. – P. 17–26.
148. García-García, F.R. Dry reforming of methane using Pd-based membrane reactors fabricated from different substrates / F.R. García-García, M.A. Soria, C. Mateos-Pedrero, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, K. Li // *Journal of membrane science*. – 2013. – Vol. 435. – P. 218–225.

149. Múnera, J. CO₂ reforming of methane as a source of hydrogen using a membrane reactor / J Múnera, S. Irusta, L. Cornaglia, E. Lombardo // *Applied Catalysis A: General.* – 2003. – Vol. 245. – no. 2. – P. 383–395.
150. Silva, F.A. Hydrogen production through CO₂ reforming of CH₄ over Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts using a Pd-Ag membrane reactor / F.A. Silva, C. E. Hori, A.M. da Silva, L. V. Mattos, J. Múnera, L. Cornaglia, F. B. Noronha, E. Lombardo // *Catalysis Today.* – 2012. – Vol. 193. – no. 1. – P. 64–73.
151. Silva, F.S.A. Evaluating hydrogen production in biogas reforming in a membrane reactor / F.S.A. Silva, M. Benachour, C.A.M. Abreu // *Brazilian Journal of Chemical Engineering.* – 2015. – Vol. 32. – no. 1. – P. 201–210.
152. Zhao, Q. Mid/low-temperature solar hydrogen generation via dry reforming of methane enhanced in a membrane reactor / Q. Zhao, B. Su, H. Wang, A. He, R. He, H. Kong, X. Hu // *Energy Conversion and Management.* – 2021. – Vol. 240. – P. 114254.
153. Sumrunronnasak, S. Improved hydrogen production from dry reforming reaction using a catalytic packed-bed membrane reactor with Ni-based catalyst and dense PdAgCu alloy membrane / S. Sumrunronnasak, S. Tantayanon, S. Kiatgamolchai, T. Sukonket // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2016. – Vol. 41. – no. 4. – P. 2621–2630.
154. Ioannides, T. Application of a dense silica membrane reactor in the reactions of dry reforming and partial oxidation of methane / T. Ioannides, X.E. Verykios // *Catalysis letters.* – 1996. – Vol. 36. – P. 165–169.
155. Prabhu, A.K. Supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane in plug flow and membrane reactors / A.K. Prabhu, R. Radhakrishnan, S. T. Oyama // *Applied Catalysis A: General.* – 1999. – Vol. 183. – no. 2. – P. 241–252.
156. Prabhu, A.K. Highly hydrogen selective ceramic membranes: application to the transformation of greenhouse gases / A.K. Prabhu, S.T. Oyama // *Journal of membrane science.* – 2000. – Vol. 176. – no. 2. – P. 233–248.

157. Haag, S. Beneficial effects of the use of a nickel membrane reactor for the dry reforming of methane: Comparison with thermodynamic predictions / S. Haag, M. Burgard, B. Ernst // *Journal of Catalysis*. – 2007. – Vol. 252. – no. 2. – P. 190–204.
158. Liu, B.S. A La_2NiO_4 -zeolite membrane reactor for the CO_2 reforming of methane to syngas / B.S. Liu, C.T. Au // *Catalysis letters*. – 2001. – Vol. 77. – P. 67–74.
159. Ferreira-Aparicio, P. On the applicability of membrane technology to the catalysed dry reforming of methane / P. Ferreira-Aparicio, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – Vol. 237. – no. 1–2. – P. 239–252.
160. Anderson, M. Carbon dioxide separation and dry reforming of methane for synthesis of syngas by a dual-phase membrane reactor / M. Anderson, Y.S. Lin // *AIChE Journal*. – 2013. – Vol. 59. – no. 6. – P. 2207–2218.
161. Федотов, А.С. Превращения метана и диоксида углерода на пористых каталитических мембранах : специальность 02.00.13 «Нефтехимия» и 05.17.18 «Мембраны и мембранная технология» : дис. ... канд. хим. наук / А.С. Федотов ; М.: Ин-т нефтехим. синтеза им. А.В. Топчиева РАН. – Москва, 2009. – 145 с.
162. Голубев, К.Б. Конверсия продуктов биомассы и техногенных отходов в синтез-газ на пористых мембранно-каталитических системах : специальность 02.00.13 «Нефтехимия» : дис. ... канд. хим. наук / К.Б. Голубев ; М.: Ин-т нефтехим. синтеза им. А.В. Топчиева РАН. – Москва, 2014. – 145 с.
163. Антонов, Д.О. Превращение биосубстратов и ДМЭ на гибридном мембранно-каталитическом конвертере с целью получения синтез-газа и водорода : специальность 02.00.13 «Нефтехимия» : дис. ... канд. хим. наук / Д.О. Антонов ; Ин-т нефтехим. синтеза им. А.В. Топчиева РАН. – Москва, 2017. – 120 с.

164. Kaplan, L.H. The deposition of molybdenum and tungsten films from vapor decomposition of carbonyls / L.H. Kaplan, F.M. d'Heurle // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1970. – Vol. 117. – no. 5. – P. 693.
165. Скудин, В.В. Получение мембран методом химического осаждения из газовой фазы в реакторе с «холодными» стенками / В.В. Скудин, С.Г. Стрельцов // *Мембраны*. – 2007. – № 2 (34). – С. 22–33.
166. Стрельцов, С.Г. Получение и применение каталитических мембран дегидрирования пропана : специальность 05.17.07. «Химия и технология топлив и специальных продуктов» и 05.17.18 «Мембраны и мембранная технология» : дис. ... канд. хим. наук / С.Г. Стрельцов ; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2007. – 120 с.
167. Шульмин, Д.А. Углекислотная конверсия углеводородов с использованием мембранных катализаторов : специальность 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» : дис. ... канд. хим. наук / Д.А. Шульмин ; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2011. – 177 с.
168. Angeli, S.D. Reduction of CO₂ emission from off-gases of steel industry by dry reforming of methane / S. D. Angeli, S. Gossler, S. Lichtenberg, G. Kass, A. K. Agrawal, M. Valerius, K. P. Kinzel, O. Deutschmann // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – Vol. 60. – no. 21. – P. 11852–11857.
169. Jang, W.J. Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application / W.-J. Jang, D.-W. Jeong, J.-O. Shim, H.-M. Kim, H.-S. Roh, I. H. Son, S.J. Lee // *Applied energy*. – 2016. – Vol. 173. – P. 80–91.
170. Jensen, C. Thermodynamic analysis of dry reforming of methane for valorization of landfill gas and natural gas / C. Jensen, M.S. Duyar // *Energy Technology*. – 2021. – Vol. 9. – no. 7. – P. 80-91
171. Minh, D.P. Hydrogen production from biogas reforming: an overview of steam reforming, dry reforming, dual reforming, and tri-reforming of methane / D. P.

- Minh, T.J. Siang, D.-V.N. Vo, T. S. Phan, C. Ridart, A. Nzihou, D. Grouset // Hydrogen supply chains. – 2018. – P. 111–166.
172. Иоффе, И.И. Инженерная химия гетерогенного катализа / И.И. Иоффе, Л.М. Письмен. – М. : Химия. – 1965. – 456 с.
173. Александров, А.В. Сравнение мембранного и традиционного реакторов в условиях углекислотной конверсии метана / А.В. Александров, Н.Н. Гаврилова, В.Р. Кислов, В.В. Скудин // Мембраны и мембранные технологии. – 2017. – Том 7. – № 4. С. 293–302.
174. Gavrilova, N.N. Intensification of dry reforming of methane on membrane catalyst / N.N. Gavrilova, V.N. Sapunov., V.V. Skudin // Chemical Engineering Journal. – 2019. – Vol. 374. – P. 983–991.
175. Gavrilova, N. Transport reagents through the pore structure of a membrane catalyst under isothermal and non-isothermal conditions / N. Gavrilova, S. Gubin, M. Myachina, V. Skudin // Membranes. – 2021. – Vol. 11. – no. 7. – P. 497.
176. Sugimoto, H. Numerical analysis on gas separator with thermal transpiration in micro channels / H. Sugimoto, M. Hibino // AIP Conference Proceedings. – American Institute of Physics. – 2012. – Vol. 1501. – no. 1. – P. 794–801.
177. Sharipov, F. Data on internal rarefied gas flows / F. Sharipov, V. Seleznev // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1998. – Vol. 27. – no. 3. – P. 657–706.
178. Sharipov, F. Numerical simulation of rarefied gas flow through a thin orifice / F. Sharipov // Journal of Fluid Mechanics. – 2004. – Vol. 518. – P. 35–60.
179. Sharipov F. Rarefied gas dynamics and its applications to vacuum technology/ F. Sharipov. – 2007. – P. 1–14.
180. Graur, I. Gas flow through an elliptical tube over the whole range of the gas rarefaction / I. Graur, F. Sharipov // European Journal of Mechanics-B/Fluids. – 2008. – Vol. 27. – no. 3. – P. 335–345.