

**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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева"

Научный руководитель:

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

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор  
**Пешнев Борис Владимирович**,  
профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»

Кандидат химических наук, доцент  
**Шешко Татьяна Федоровна**,  
доцент кафедры физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов» национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Защита состоится «23» декабря 2024 г. в 15<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 Москва, Миусская пл., д. 9) в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте [https://www.muotr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse\\_announcements/](https://www.muotr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат диссертации разослан

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета РХТУ.2.6.10,  
к.х.н



Воронов М.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*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». 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  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  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.** 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 результатов.** Математическую обработку полученных результатов осуществляли с помощью программы «Microsoft Excel».

Массив экспериментальных данных получен в трех–пятикратной повторности. Результаты представлены в виде среднего значения.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы 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 г.), XXV Международная конференция по химическим реакторам «ХимРеактор-25» (Тюмень, 2023 г.).

**Публикации.** По теме 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.

**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»).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования и изложена ее цель.



В **главе 1** приведен обзор литературы, который включает описание современного состояния мембранного катализа. Представлен анализ различных механизмов транспорта газов в пористых мембранах. Обоснован выбор реакции УKM в качестве исследуемой реакции в МКР. Дан термодинамический анализ реакции УKM и описаны применяемые катализаторы. Проанализированы работы по изучению УKM в МР.

В **главе 2** перечислены используемые материалы и их характеристики, приведены методики получения и определения каталитической активности катализаторов, методики оценки транспортных характеристик мембранного катализатора, а также методика математического описания представленной кинетической схемы.

**Глава 3** посвящена обсуждению результатов. Исследование реакции УKM проводили в МКР (рисунок 1)

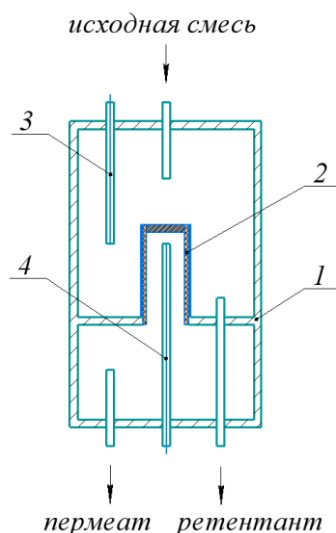


Рисунок 1 – Схема мембранного каталитического реактора с мембранным катализатором: 1 – корпус реактора, 2 – мембранный катализатор, 3, 4 – термопары, контролирующие температуру во внешнем объеме мембранного катализатора (в межтрубном пространстве реактора) и во внутреннем объеме МК

Основным элементом данного реактора является МК, который представляет собой слой карбида молибдена, нанесенный на микрофильтрационную корундовую мембрану цилиндрической формы. Важно отметить, что конструкция МКР позволяет измерять температуру в двух точках – в кольцевом пространстве

реактора и во внутреннем пространстве МК (данная температура соответствовала температуре процесса).

Результаты, полученные в МКР, сравнивались с результатами в традиционном реакторе с порошкообразным слоем катализатора. ПК был выбран в качестве эталонного по ряду причин. Во-первых, оба катализатора имели одинаковый химический и фазовый состав (таблица 1). Во-вторых, ПК имел минимально возможные размеры частиц, что в свою очередь позволяло минимизировать диффузионное торможение.

Таблица 1 – Характеристики катализаторов

Катализатор	Масса активного компонента, г	Фазовый состав	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г
Мембранный	0,154	$\beta$ -Mo <sub>2</sub> C, $\eta$ -MoC	0,8	0,053
Порошкообразный	0,262	$\beta$ -Mo <sub>2</sub> C, $\eta$ -MoC	3,2	0,010

На рисунке 2 представлена зависимость степени превращения исходных реагентов от времени контакта на МК и ПК в условиях УКМ.

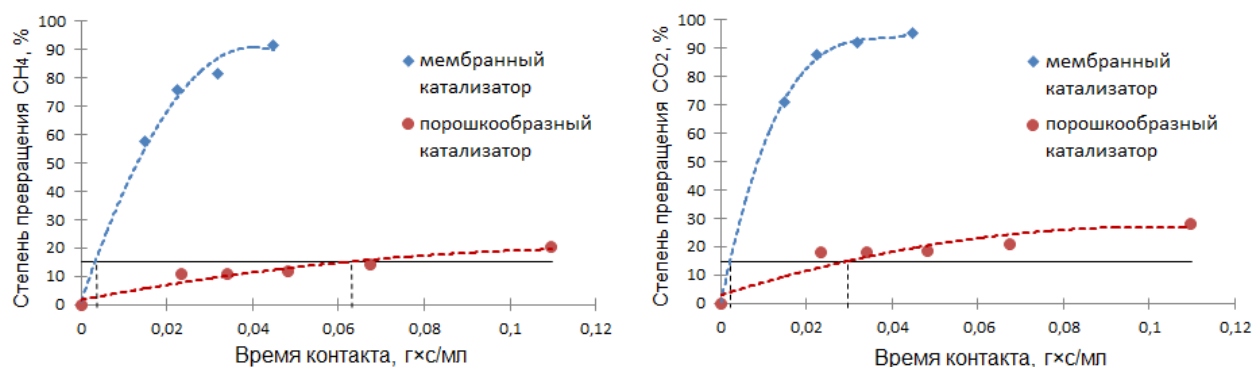


Рисунок 2 – Зависимость степени превращения метана (слева) и диоксида углерода (справа) от времени контакта в традиционном и мембранном реакторах с активным компонентом – Mo<sub>2</sub>C при температуре 850 °С и стехиометрическим соотношением реагентов на входе в реактор

Видно, что на МК одних и тех же степеней превращения можно достичь за гораздо меньшее время контакта. Кроме этого, константа скорости лимитирующей стадии УКМ (реакции диссоциации метана) на МК более чем в 30 раз превышает этот показатель на ПК (таблица 2). И это при условии, что энергия активации на

МК вдвое меньше, чем на ПК, что скорее соответствует внутридиффузионной области протекания реакции.

Таблица 2 – Сравнение параметров УКМ в двух типах реакторов

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

Конструкция МКР с МК позволяет варьировать режимы работы в зависимости от способа подачи реагентов и способа отвода продуктов реакции из реакционной зоны. Ниже показаны два похожих друг на друга режима работы МКР.

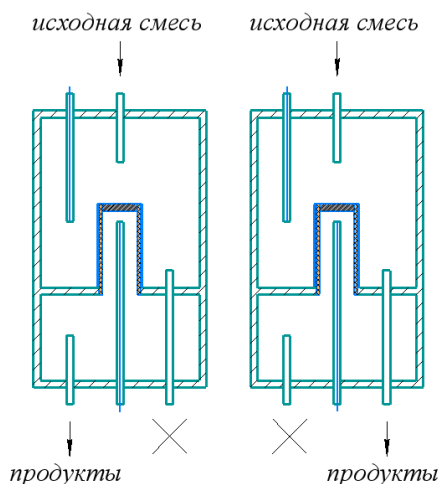
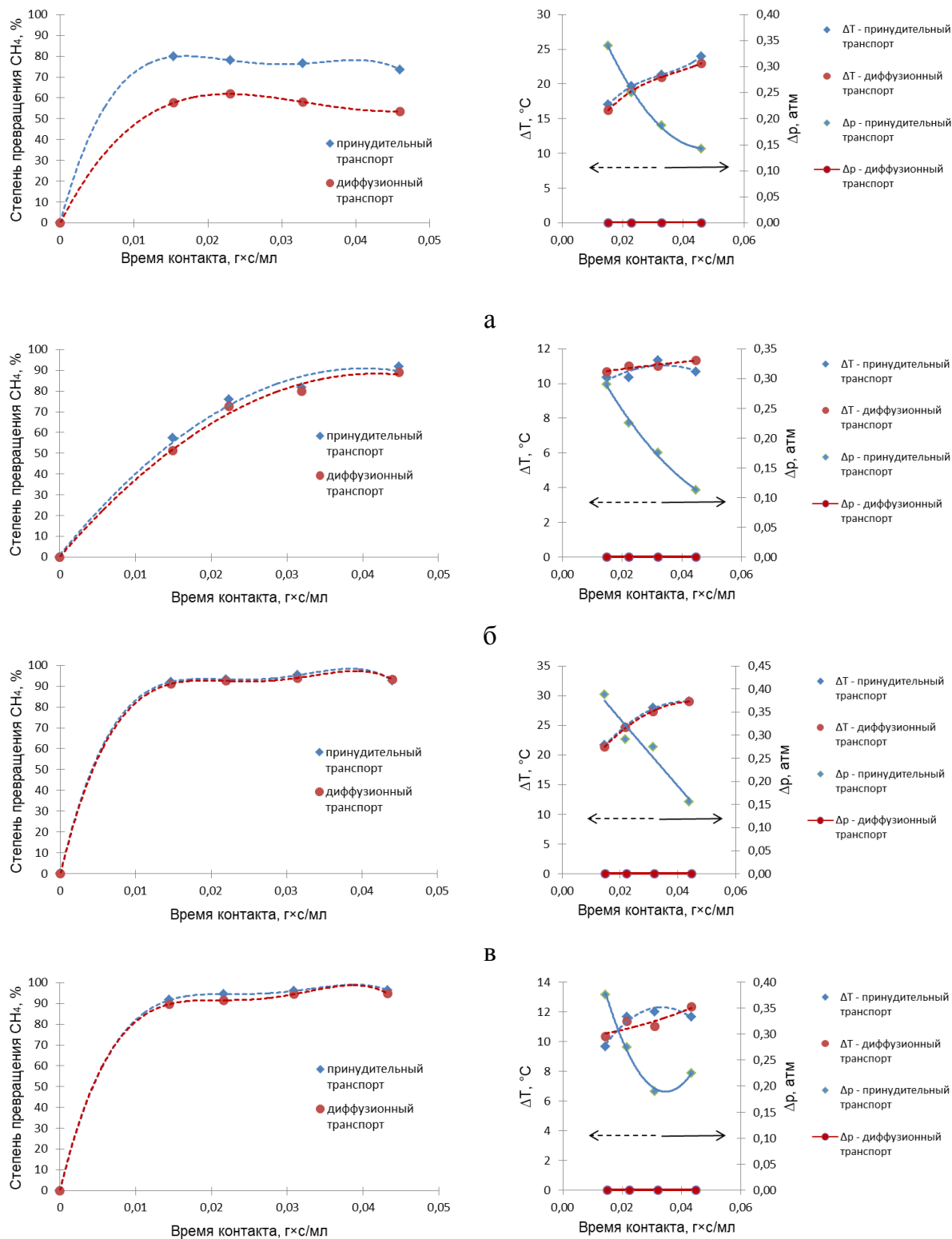


Рисунок 3 – Схема МКР, работающего в режиме контактора с «принудительным» транспортом (слева) и в режиме контактора с «диффузионным» транспортом (справа)

В режиме с «принудительным» транспортом перекрыт канал ретентата и исходная смесь за счет избыточного давления транспортируется через поровую структуру МК. А в режиме с «диффузионным» транспортом перекрыт канал пермеата и исходная смесь «омывает» внешнюю поверхность МК и выводится из реактора. Ниже представлено сопоставление показателей процесса УКМ в обоих из этих режимов.



Г

Рисунок 4 – 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

За исключением температуры 820 °С, степень превращения по метану в обоих режимах практически не отличается. Это свидетельствует о том, что создание избыточного давления на входе в реактор незначительно или вообще не сказывается на показателях процесса УКМ. Также можно отметить, что в обоих режимах и при всех температурах эксперимента наблюдаются положительные значения разности температур по обе стороны МК.

С целью объяснения вышеуказанных результатов были определены транспортные характеристики компонентов реакционной смеси при различных температурах, как в присутствии химической реакции, так и при её отсутствии на МК.

Режим течения газов в порах МК определяли, рассчитывая число Кнудсена (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты расчета числа Кнудсена при температуре 850°С для основных компонентов реакционной смеси УКМ

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

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

Результаты, представленные в таблице 3, указывают на возникновение диффузии Кнудсена в условиях протекания УКМ, что в свою очередь сводит роль межмолекулярных соударений к минимуму в порах катализатора. Очевидно, это приводит к более эффективному использованию внутренней поверхности катализатора. Данное явление в зарубежных публикациях называют эффектом разрежения (*rarefaction effect*).

Также на возникновение диффузии Кнудсена указывают результаты экспериментов по определению эффективного коэффициента диффузии в изотермических условиях (таблица 4). Во-первых, эффективные коэффициенты диффузии по метану, установленные для разных смесей, имеют близкие значения (5,33 и 5,42 м<sup>2</sup>/с). Во-вторых, отношение эффективных коэффициентов диффузии

метана и диоксида углерода оказалось обратно пропорциональным корню квадратному из отношения молярных масс  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ .

Таблица 4 – Эффективные коэффициенты диффузии по метану и диоксиду углерода

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

Эксперименты проводились в МКР, в котором МК выступал в роли диафрагмы. Роль диафрагмы заключалась в разделении реакционного пространства МКР на две самостоятельные камеры с отдельными входами и выходами реагентов. Так как давление в камерах поддерживалось одинаковым, то, следовательно, обмен веществ между камерами мог происходить только за счет диффузии газов через диафрагму.

На основании значений эффективного коэффициента диффузии были рассчитаны плотности потока по метану, которые соответствовали количеству вещества, проникшему в поровую структуру МК за счет диффузии. И эти значения были сопоставлены с плотностью потока в условиях реакции (таблица 5). Последние были найдены на основании данных хроматографического анализа исходных реагентов и продуктов реакции.

Таблица 5 – 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

Не трудно заметить, что поток метана в условиях УКМ превышает поток метана, установленный в изотермических условиях при температуре 200 °С. И это

без учета увеличения вязкости газа и снижения проницаемости с ростом температуры.

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.

Суть теплового скольжения в теории диффузии Кнудсена 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 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 мембранного катализатора, то не сложно обнаружить сходство между МКР, работающим в режиме контактора с «диффузионным» транспортом и компрессором Кнудсена (рисунок 5).

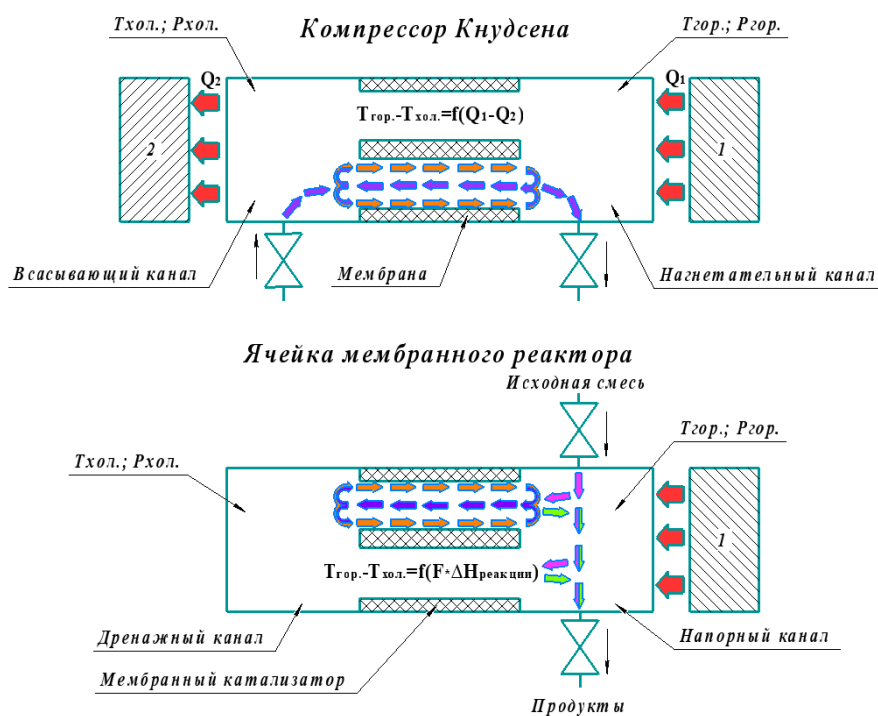
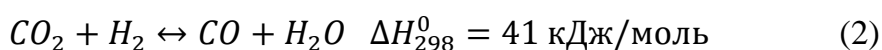
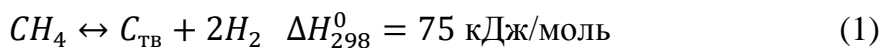


Рисунок 5 – Структурная аналогия компрессора Кнудсена и реактора с мембранным катализатором: 1 – нагреватель, 2 - холодильник

Здесь важно подчеркнуть несколько моментов. Для создания условий возникновения теплового скольжения необходимо выполнить два условия. Первое – узкие каналы, в которых движение газов подчиняется диффузии Кнудсена. И второе – градиент температур вдоль этих узких каналов. При этом совсем не важно, каким образом создается этот градиент температур.

УКМ представляет собой сложную реакцию, которая состоит из нескольких последовательно-параллельных стадий. Число этих стадий разнится в различных публикациях. Однако две реакции встречаются практически у всех исследователей УКМ. Первая – реакция диссоциации метана (реакция 1), вторая – реакция, обратная реакции сдвига «водяного газа» (реакция 2).

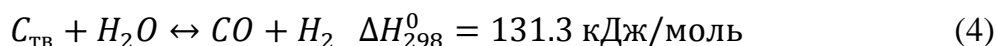
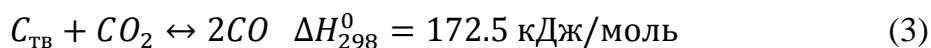


Первая реакция считается лимитирующей и протекает с участием катализатора. Продуктами этой реакции являются углерод и водород. Углерод в условиях эксперимента может существовать только в твердом виде и поэтому локализуется на поверхности катализатора.



Вторая реакция в условиях данного процесса преимущественно протекает в газовой фазе с высокой скоростью и практически всегда достигает равновесных значений.

Так как процесс УКМ в МКР протекает достаточно продолжительное время без торможения, то можно предположить, что углерод «расходуются», 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 3 и 4, соответственно) являются термодинамически благоприятными.



Обе реакции газификации вероятны в данных условиях и в обоих образуются целевые продукты. 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 потоке теплового скольжения в поровых каналах МК (в условиях циркуляции и *разрежения*) водяные пары, вместе с другими компонентами реакционной смеси будут транспортироваться во внутренний объем реакционного пространства, а из него в поток теплового скольжения. В *разреженном* состоянии потока теплового скольжения все компоненты реакционной смеси будут перераспределяться по скоростям в соответствии с их молярными массами. При этом всякие межмолекулярные взаимодействия в этом потоке будут сведены к минимуму. 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 предполагаем, что реакция газификации водяным паром будет, как минимум, конкурировать с газификацией углеродных отложений диоксидом углерода, или даже преобладать над ней.

На основании выявленных выше явлений и анализа возможных промежуточных стадий УКМ была предложена локализация промежуточных стадий УКМ на МК (рисунок 6).

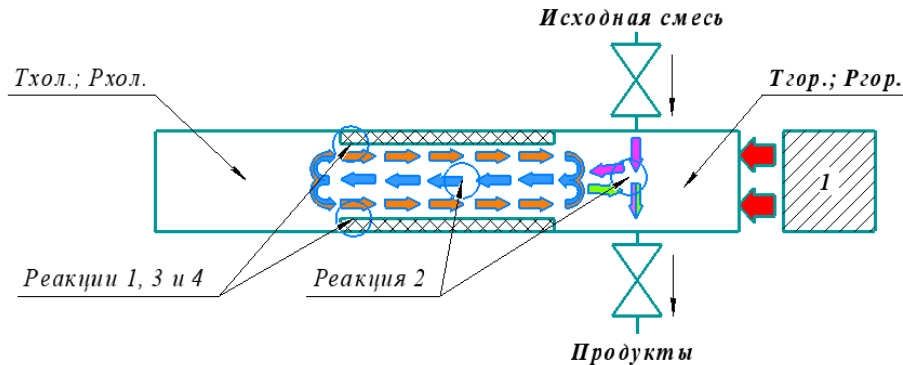


Рисунок 6 – Локализация стадий процесса УКМ на примере единичной поры в реакторе с МК: 1 – нагреватель

Также было сделано математическое описание УКМ с учетом указанных выше реакций. В итоге были получены константы скорости всех промежуточных реакций как на ПК, так и на МК (таблица 6).

Таблица 6 – Значения констант скорости реакций для системы уравнений на ПК и МК

Реакция	Константа скорости	Традиционный реактор с ПК			МКР с МК			
		Температура, °С			Температура, °С			
		850	870	900	820	850	870	890
$CH_4 \leftrightarrow C_{ТВ} + 2H_2$	$K_{1 \rightarrow}$	2,0	3,5	4,5	50,0	40,0	105,0	110,0
	$K_{5 \leftarrow}$	30,0	30,0	8,0	2,0	0,0	0,0	0,0
$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	$K_{2 \rightarrow}$	30,0	25,0	25,0	2,0	1,8	1,5	1,2
	$K_{6 \leftarrow}$	40,0	35,0	15,0	2,0	1,5	2,0	0,0
$C_{ТВ} + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	$K_{3 \rightarrow}$	1,5	2,5	3,0	30,0	15,0	15,0	15,0
	$K_{7 \leftarrow}$	5,0	6,0	5,0	1,0	0,0	0,0	0,0
$C_{ТВ} + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	$K_{4 \rightarrow}$	0,0	0,0	0,0	5,0	15,0	60,0	60,0
	$K_{8 \leftarrow}$	3,0	4,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0

На ПК 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.

Другая картина наблюдается на МК. 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 диссоциации 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 *разрежённом* 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.

Подводя итог можно отметить, что для каждой реакции на МК создаются более благоприятные условия, чем на порошкообразном образце. Этот факт имеет простое объяснение. На МК нет реакций, реагенты которых участвуют одновременно в нескольких взаимодействиях, как это происходит с диоксидом углерода на ПК. На МК 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 углеродных отложений. Константа скорости газификации диоксидом углерода за исключением температуры 820 °С 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

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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ:

1. Gavrilova, N.N. Transport reagents through the pore structure of a membrane catalyst under isothermal and non-isothermal conditions / N.N. Gavrilova, **S.A. Gubin**, M.A. Myachina, V.V. Skudin // Membranes. – 2021. – Vol. 11. – no. 7. – P. 497. (**Scopus, WoS**)

2. Gavrilova, N.N. Intensification of dry reforming of methane on membrane catalyst: confirmation and development of the hypothesis / N.N. Gavrilova, **S.A. Gubin**, M.A. Myachina, V.N. Sapunov, V.V. Skudin // Membranes. – 2022. – Vol. 12. – no. 2. – P. 136. (**Scopus, WoS**)

3. Гаврилова, Н.Н. Кинетический анализ углекислотной конверсии метана на традиционном и мембранном катализаторах / Н.Н. Гаврилова, **С.А. Губин**, М.А. Мячина, В.Н. Сапунов, В.В. Скудин // Мембраны и мембранные технологии. – 2023. – Т. 13. – № 6. – С. 505-520. (**Scopus, WoS**)

4. Скудин, В.В. «Эффект кнудсеновского компрессора» в мембранном катализаторе / В.В. Скудин, **С.А. Губин**, М.Ю. Макаревич, А.А. Сластилов // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Санкт-Петербург. – 2019. – Т. 2. – С. 576.

5. Макаревич, М.Ю. Влияние массопереноса в мембранном катализаторе на показатели процесса углекислотной конверсии метана / М.Ю. Макаревич, В.В. Скудин, **С.А. Губин**, В.Р. Кислов // Тез. докл. Всероссийской Конференции (Симпозиума) : XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике. – Московская область, пос. Поведники. – 2019. – С. 65-66.

6. Сластилов, А.А. Определение показателей циркуляции газовой среды в порах мембранного катализатора / А.А. Сластилов, **С.А. Губин**, М.Ю. Макаревич

// Тез. докл. Материалов Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2020». – Москва. – 2020. – С. 1474.

7. Gavrilova, N.N. Membrane catalyst or catalytic membrane? / N.N. Gavrilova, **S.A. Gubin**, M.A. Myachina, V.V. Skudin, A.A. Slastilov // The International scientific conference «Catalysis for a Sustainable World». – Moscow. – 2020. – P. 19-20.

8. Slastilov, Physical modeling of thermal transpiration in the porous structure of a membrane catalyst / A.A. Slastilov, V.V. Skudin, **S.A. Gubin** // The International scientific conference «Catalysis for a Sustainable World». – Moscow. – 2020. – P. 58-60.

9. Гаврилова, Н.Н. Причины интенсификации углекислотной конверсии в мембранном реакторе / Н.Н. Гаврилова, **С.А Губин.**, М.А. Мячина, В.Н. Сапунов, В.В. Скудин // Тез. докл. IV Российского конгресса по катализу «Роскатализ». – Казань. – 2021. – С. 286-287.

10. **Губин, С.А.** Режим контактора в реакторе с мембранным катализатором / **С.А. Губин**, В.В. Скудин // Тез. докл. XXV Международной конференции по химическим реакторам «ХимРеактор-25». – Тюмень. – 2023. – С. 81-82.