Крыжановский, Андрей Сергеевич. Углекислотная конверсия метана на мембранных молибден-карбидных катализаторах : диссертация ... кандидата химических наук : 05.17.07 / Крыжановский Андрей Сергеевич; [Место защиты: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева].- Москва, 2013.- 84 с.: ил. РГБ ОД, 61 14-2/40

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи



Дл.м

04201451651

**Крыжановский Андрей Сергеевич**

**Углекислотная конверсия метана на мембранных молибден-карбидных катализаторах**

05.17.07 - химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук Скудин В.В.

**Москва - 2013**

**Содержание**

[Введение 3](#bookmark3)

[Г лава 1. Обзор литературы 5](#bookmark4)

1. [Классификация мембран, мембранных катализаторов и мембранных реакторов 5](#bookmark5)
2. [Методы получения синтез-газа 12](#bookmark6)

[1.2.1 Газификация каменного угля 12](#bookmark7)

1. [Паровая конверсия метана 13](#bookmark9)
2. [Парциальное окисление метана 14](#bookmark10)
3. [Углекислотная конверсия метана 16](#bookmark11)
4. [Существующие разработки по углекислотной конверсии метана 18](#bookmark12)
5. [Катализаторы 18](#bookmark13)
6. [Варианты осуществления процесса углекислотной конверсии метана 25](#bookmark15)
7. [Кинетическое моделирование процесса углекислотной конверсии метана 29](#bookmark16)

Выводы из обзора литературы 32

[Глава 2. Методики экспериментов 33](#bookmark21)

1. [Материалы и реактивы 33](#bookmark22)
2. [Методика определения каталитической активности мембранных катализаторов в мембранных реакторах различного типа 33](#bookmark23)
3. [Методика хроматографического анализа 36](#bookmark25)
4. [Рентгенофазовый анализ (РФА) 37](#bookmark27)
5. [Электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ 37](#bookmark28)
6. [Адсорбционные измерения 38](#bookmark29)
7. [Кинетические расчеты 39](#bookmark30)

[Глава 3. Углекислотная конверсия метана на мембранных катализаторах в реакторах различного типа 40](#bookmark31)

1. [Описание катализаторов 40](#bookmark32)
2. [Массивный молибден-карбидный катализатор 43](#bookmark33)
3. Нанесенный молибден-карбидный катализатор 46
4. [Углекислотная конверсия метана в каталитических реакторах различного типа 51](#bookmark35)
5. [Углекислотная конверсия метана в реакторе со стационарным слоем катализатора 55](#bookmark36)
6. [Углекислотная конверсия метана в мембранном реакторе-контакторе 58](#bookmark37)
7. [Углекислотная конверсия метана в мембранном реакторе-дистрибьюторе 66](#bookmark38)

[Выводы из главы 3 70](#bookmark39)

Глава 4. Кинетическое моделирование процесса углекислотной конверсии

метана 72

[Выводы из главы 4 75](#bookmark43)

[Выводы 77](#bookmark44)

[Список литературы 78](#bookmark45)

**Введение**

Синтез-газ является важнейшим сырьем химической промышленности, необходимым для производства огромного спектра различных продуктов. Существует три основных способа получения синтез-газа: паровая конверсия метана, парциальное окисление метана и углекислотная конверсия метана (УКМ). В промышленности реализован, по большому счету, только первый из них, организация которого предполагает большие металлоемкость и затраты на производство перегретого пара. Помимо этого, для достижения необходимой температуры в трубках реактора паровой конверсии, используют факельный обогрев, на который расходуется до 50% приходящего на установку сырья.

Два других процесса пока находятся на стадии лабораторных исследований. В частности, УКМ считается достаточно перспективным способом получения синтез-газа по нескольким причинам. Во-первых, это единственная реакция, позволяющая получать синтез-газ с мольным соотношением Н2:СО, равным единице, что даёт возможность напрямую использовать его для синтеза моторных топлив по Фишеру-Тропшу, производства диметилового эфира, проведения реакции гидроформилирования и других превращений. Во-вторых, в качестве исходного сырья можно использовать природный газ из месторождений с высоким содержанием диоксида углерода, что позволяет избежать дорогого и сложного этапа отделения углекислого газа. В-третьих, в данном процессе утилизируются сразу два парниковых газа.

Мембранный катализ - перспективное направление интенсификации и совершенствования гетерогенно-каталитических процессов. Его развитие тормозится отсутствием адекватной методологии исследования. Известные методы, применяемые по отдельности к изучению мембранного эффекта или кинетики и механизма химической реакции, не дают полной картины превращений веществ на поверхности катализатора, организованного в виде мембраны.

Мембранные катализаторы (МК) - это устройства, совмещающие свойства мембран и катализаторов. Их можно рассматривать, как один из

видов гетерогенных катализаторов, предполагая, что к ним также применимы известные закономерности поведения традиционных катализаторов, приемы приготовления и методы исследования. Для использования МК необходим специальный аппарат - мембранный каталитический реактор (МКР), который может функционировать в трех основных режимах: реактор- экстрактор (МКР-э), реактор-контактор (МКР-к) и реактор-дистрибьютор (МКР-д). Чаще всего в публикациях встречается МКР-э, применение же МК в двух других режимах работы МКР практически не изучено и нет никаких сведений о кинетических исследованиях в них каких-либо каталитических реакций. В настоящем исследовании разрабатывался новый, комплексный подход к изучению МКР и протекающим в них реакциям, который позволяет объяснить и предсказать поведение реагентов, а также осуществить кинетическое моделирование превращений веществ.

Данная работа актуальна, т.к. применение МКР-к позволяет значительно увеличить степень использования внутренней поверхности катализатора ввиду принудительного транспорта реагентов через поровую структуру катализатора. Помимо этого в МКР-д молено предотвратить побочное взаимодействие исходных веществ с продуктами реакции за счёт раздельной подачи реагентов на катализатор, а карбид молибдена (М02С), по сравнению с «классическим» для конверсий метана никелем, более устойчив к закоксовыванию и воздействию каталитических ядов.

Целью данной работы является установление закономерностей протекания процесса УКМ в МКР-к и МКР-д на массивных (ММК) и нанесенных (НМК) мембранных катализаторах на основе Мо2С, а также причин интенсификации каталитического процесса в отсутствие разделяющего эффекта мембраны.

выводы

1. На основе представления о природе мембранного катализатора как формы гетерогенного катализатора установлено, что интенсификация гетерогенно-каталитического процесса возможна в отсутствие эффекта мембранного разделения реакционной массы на мембране.
2. Выявлено, что эффект мембранного катализатора обусловлен увеличением степени использования поверхности пор катализатора.
3. Вид кинетической модели реакции показал, что скорость и селективность углекислотной конверсии метана описывается общей системой дифференциальных уравнений для всех исследованных типов катализаторов, как в мембранном реакторе-контакторе, так и в традиционном каталитическом реакторе со стационарным слоем катализатора, а изменение параметров модели отвечает изменению степени доступности внутренней поверхности пор.
4. Определено, что кинетические характеристики углекислотной конверсии метана и различие геометрических характеристик поровой структуры мембранного катализатора не препятствуют проявлению мембранного эффекта независимо от способа его приготовления.