Шульмин, Денис Александрович. Углекислотная конверсия углеводородов с использованием мембранных катализаторов : диссертация ... кандидата химических наук : 05.17.07 / Шульмин Денис Александрович; [Место защиты: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева].- Москва, 2011.- 181 с.: ил. РГБ ОД, 61 12-2/18

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева



На правах рукописи

**04.2.0 1 1 6 6 7 8 3 \***

**Шульмин Денис Александрович**

**Углекислотная конверсия углеводородов с использованием мембранных катализаторов**

05.17.07 - химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: к.т.н., доцент Скудин В. В.

**Москва - 2011 год**

**Содержание**

[Введение 3](#bookmark4)

[Глава 1. Обзор литературы 5](#bookmark5)

1. [Мембранные катализаторы и мембранные реакторы 5](#bookmark6)
2. [Получение оксидов переходных металлов VI группы методом химического осаждения из газовой фазы 22](#bookmark12)
3. [Получение карбидов переходных металлов VI группы 37](#bookmark18)
4. [Углекислотная конверсия лёгких углеводородов в синтез-газ 52](#bookmark19)

[Выводы из обзора литературы 58](#bookmark23)

[Глава 2. Методики экспериментов 61](#bookmark24)

1. [Материалы и реактивы 61](#bookmark25)
2. Методика химического осаждения из газовой фазы оксидов молибдена и вольфрама 62
3. [Методика составления материального баланса CVD-установки проточно-циркуляционного типа 64](#bookmark28)
4. [Методика получения порошкообразного триоксида молибдена ! 65](#bookmark29)
5. Методика температурно-программированного карбидирования и определения

каталитической активности порошкообразных карбидов молибдена и вольфрама 65

1. Методика определения каталитической активности мембранных катализаторов в мембранных реакторах различного типа 69
2. [Методика хроматографического анализа 72](#bookmark37)
3. Рентгенофазовый анализ (РФА) : 74­2.9. Электронная микроскопия-и энергодисперсионный анализ 74

[2.10. Адсорбционные измерения 75](#bookmark40)

Глава 3. Получение композиционных мембран на\* основе оксидов молибдена и

вольфрама методом, химического осаждения из газовой фазы 77

1. [Материальный\*баланс CVD-установки проточно-циркуляционного типа 77](#bookmark41)
2. [Скорость осаждения оксидов молибдена и вольфрама GVD-методом 79](#bookmark42)
3. [Фазовый состав оксидов молибдена и вольфрама, полученных CVD-методом; 82](#bookmark44)
4. Структура и морфология композиционных.мембран на основе оксидов молибдена и

вольфрама, полученных CVD-методом ~ 87

[Выводы из главы 3 101](#bookmark48)

Глава 4. Получение мембранных катализаторов на основе карбидов молибдена и

[вольфрама методом температурно-программированного карбидирования 104](#bookmark49)

* 1. Температурно-программированное карбидирование порошкообразных оксидов молибдена и вольфрама ; 104
	2. Температурно-программированное карбидирование композиционных мембран на основе

[оксидов молибдена и вольфрама 114](#bookmark27)

[Выводы из 4 главы 130](#bookmark55)

Глава 5; Углекислотная конверсия метана-и пропана с использованием мембранных

катализаторов на основе карбидов молибдена и вольфрама 132

1. [Предварительные эксперименты 132](#bookmark57)
2. [Углекислотная конверсия метана и пропана на порошкообразных карбидах молибдена и вольфрама 135](#bookmark58)
3. Углекислотная конверсия метана и пропана с использованием мембранных катализаторов

 146

[Выводы из главы 5 164](#bookmark67)

[Выводы 166](#bookmark68)

[Список литературы 167](#bookmark69)

[Приложения 177](#bookmark73)

**Введение**

Производство синтез-газа является одним из основных шагов на пути превращения природного газа в другие углеводороды. Существует три основных способа получения синтез-газа: паровая конверсия метана, парциальное окисление метана и углекислотная конверсия метана (УКМ). И если первые два способа реализованы в промышленности, то УКМ пока находится на стадии лабораторных исследований и считается» достаточно перспективным способом получения синтез-газа по следующим причинам: 1) получаемый синтез-газ имеет низкое отношение Н2/СО, близкое к единице, что позволяет использовать его для синтеза Фишера-Тропша, при производстве диметилового эфира, формальдегида и других органических соединений; 2) в данном процессе утилизируются\* сразу два парниковых газа (СО2 и **СН**4**),** это имеет существенное значение для улучшения качества окружающей среды; 3) в качестве исходного сырья можно использовать.природный газ из месторождений с высоким\* содержанием углекислого газа, что позволяет избежать дорогого и сложного этапа отделения GO2. В последнее время также возник интерес к углекислотной конверсии- других лёгких углеводородов, (например,, этана и пропана), осуществление которой совместно с УКМ позволяет проводить превращение природных и попутных газов в синтез-газ без предварительного выделения из них углеводородов С2-С4.

Большинство работ, касающихся углекислотной, конверсии метана, имеют целью либо разработку новых катализаторов данного процесса (например, интерметаллических или карбидных) или улучшение качества уже существующих катализаторов на основе никеля (основным недостатком которых является быстрая дезактивация вследствие закоксовывания), либо разработку новых способов осуществления конверсии с использованием реакторов различных конструкций (помимо обычных насадочных реакторов), например, реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора (что позволяет снизить скорость закоксовывания никелевых катализаторов) или мембранных реакторов с мембранами, селективными по отношению к водороду.

Карбиды молибдена и вольфрама, в отличие от никелевых катализаторов и ката­лизаторов на основе благородных металлов, более устойчивы к спеканию, закоксовыванию и воздействию каталитических ядов. Это делает их перспективными для использования в процессах углекислотной конверсии лёгких углеводородов. Использование же мембранных реакторов может позволить достичь больших степеней превращения исходных веществ и выходов продуктов, по сравнению с традиционными реакторами, как за счёт отведения из зоны реакции водорода, так и за счёт подавления побочных реакций, сопровождающих процессы конверсии. Оба эти направления исследований являются актуальными в настоящее время и совместно реализуются в данной работе.

Целью диссертационной работы является осуществление процессов углекислотной конверсии метана и пропана в мембранных реакторах различного типа ("экстрактор", "дистрибьютор" и "контактор") с использованием мембранных катализаторов на основе карбидов молибдена и вольфрама, а также выбор на основании полученных данных наиболее подходящих конструкций мембранных реакторов.

**Выводы**

1. В результате исследования углекислотной конверсии метана и пропана в, мем­бранных реакторах различного типа наибольшие степени превращения исходных, веществ и выходы продуктов получены: для УКМ в мембранном реакторе типа "дистрибьютор" за счёт подавления побочной' реакции взаимодействия1 водорода и углекислого газа (Х(СН.1)=85%, Х(С02)=63%, соотношение Н2/СО~1 при 910°С и расходе смеси 20 нмл/мин), для УКП в мембранном реакторе типа "контактор" (В(СО)=78%, В(Н2)=69% при 800°С и расходе смеси 20 нмл/мин). .
2. Предложен вариант CVD-метода, который позволяет получать композиционные мембраны на основе оксидов молибдена и Г вольфрама: (прекурсоры: мембранных катализаторов)- со слоями различного фазового? состава (аморфных МохОу и- WxOy, кристаллических Мо02, Мо03, W02;72, W03), с различным распределением оксидов по глубине подложки (можно равномерно распределять, оксиды по порам подложки и создавать плотные слои оксидов на поверхности). ;
3. Метод ТПК позволяет получать мембранные\* катализаторы на основе карбидов: молибдена и вольфрама с использованием в качестве прекурсоров; композиционных мембран на основе соответствующих оксидов- (за счёт использования различных; кар- бидирующих агентов и температурных режимов). . ■
4. G использованием комбинации методов химического осаждения из газовой фазы и температурно-программированного карбидирования получены- мембранные\* катализаторы на основе карбидов молибдена и вольфрама различного фазового состава (r|-MoCi.x, р- Мо2С и их смеси, а также WC, P-W2C и их смеси). Возможно получение катализаторов различной структуры (с равномерным распределением активного компонента по порам' подложки и с плотным слоем на поверхности) и с различными поровыми характеристиками (Syfl и УмезоПор)-