



II Всероссийская молодежная конференция
«Успехи химической физики»
19-24 мая 2013 г., Черноголовка



УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ КАРБИДА МОЛИБДЕНА

Гаврилова Н.Н., Каткевич М. Д., Кислов В. Р., Крыжановский А. С., Скудин В. В.

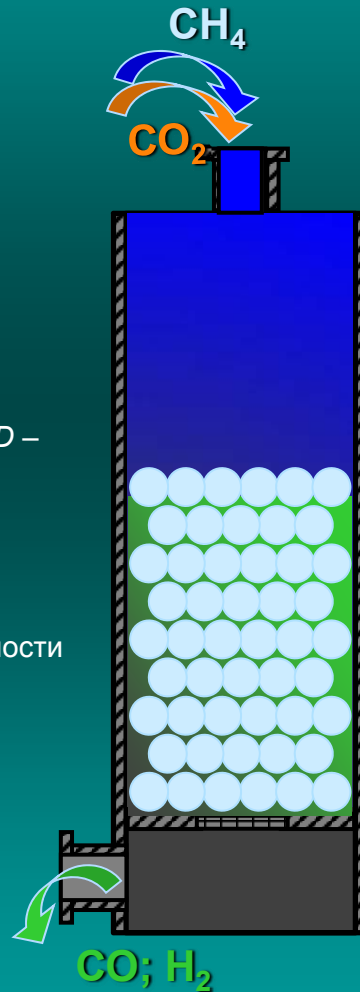
*Российский химико-технологический университет им. Д. И.
Менделеева, Москва, Россия*

E-mail: andrey_kr2013@bk.ru

Транспорт реагентов к поверхности катализатора

ОБЫЧНЫЙ РЕАКТОР

пора в зерне катализатора



Диффузионный модуль Тиле $\Phi_p = \sqrt{\frac{2kl^2}{DR}}$

где k – константа скорости реакции, L – длина поры, D – коэффициент диффузии, R – радиус поры

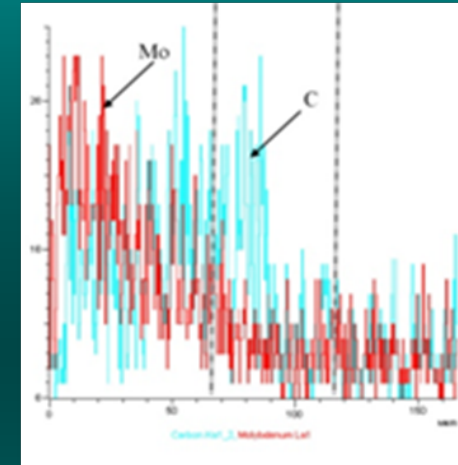
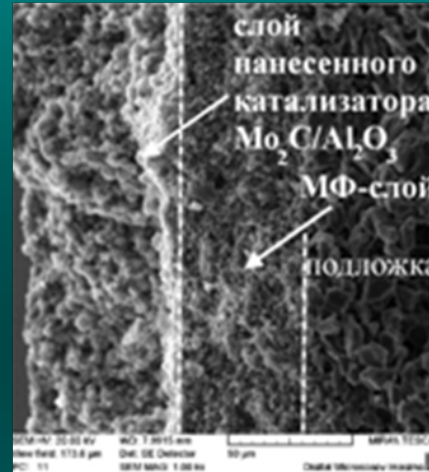
$\Phi_p \rightarrow 0 \Rightarrow \varepsilon \rightarrow 1$, где ε - фактор эффективности

Мембранный катализатор

Мембранный катализатор (МК) – устройство, представляющее собой мембрану, в состав которой входят каталитически активные компоненты, позволяющее осуществлять управляемый массоперенос через его поровую структуру

Характеристики мембранного катализатора

Активный компонент	Mo_2C
Содержание активного компонента, мас. %	1,5
Удельная поверхность катализатора/слоя активного компонента, $\text{m}^2/\text{г}$	7 / 422
$\Sigma V_{\text{пор}}$, мл/г	0,16
Преобладающий диаметр пор, нм	3,7



Углекислотная конверсия метана



Перспективный процесс для **получения синтез-газа** с отношением $\text{H}_2/\text{CO} = 1/1$.

• синтез Фишера-Тропша, реакция гидроформилирования, получение диметилового эфира и других органических соединений.

Катализаторов непосредственно этого процесса до сих пор не разработано.

• **Никелевые катализаторы** в условиях углекислотной конверсии **быстро дезактивируются**¹.

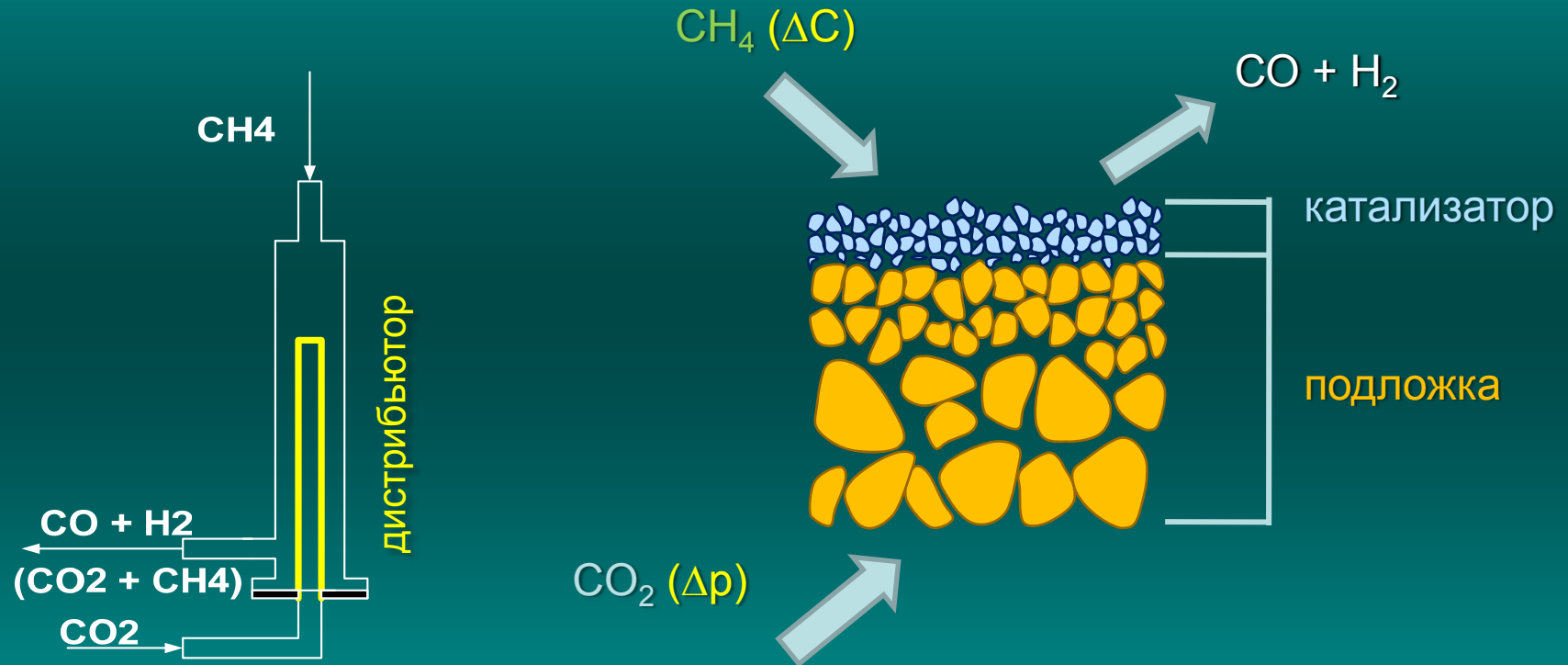
• Промотирование благородными металлами, более устойчивыми к закоксовыванию, не решает проблемы дезактивации² и ведет к серьезному удорожанию продуктов.

• Актуален поиск новых каталитических систем, среди которых можно выделить катализаторы на основе **карбидов молибдена**.

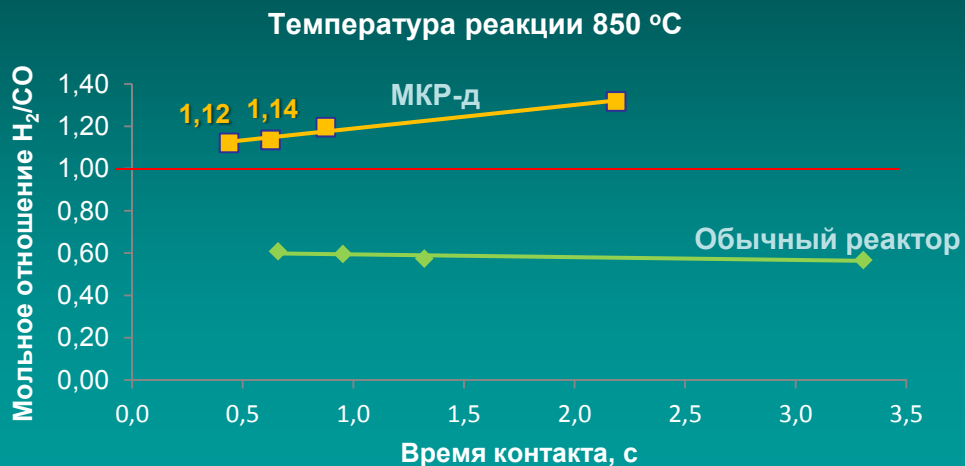
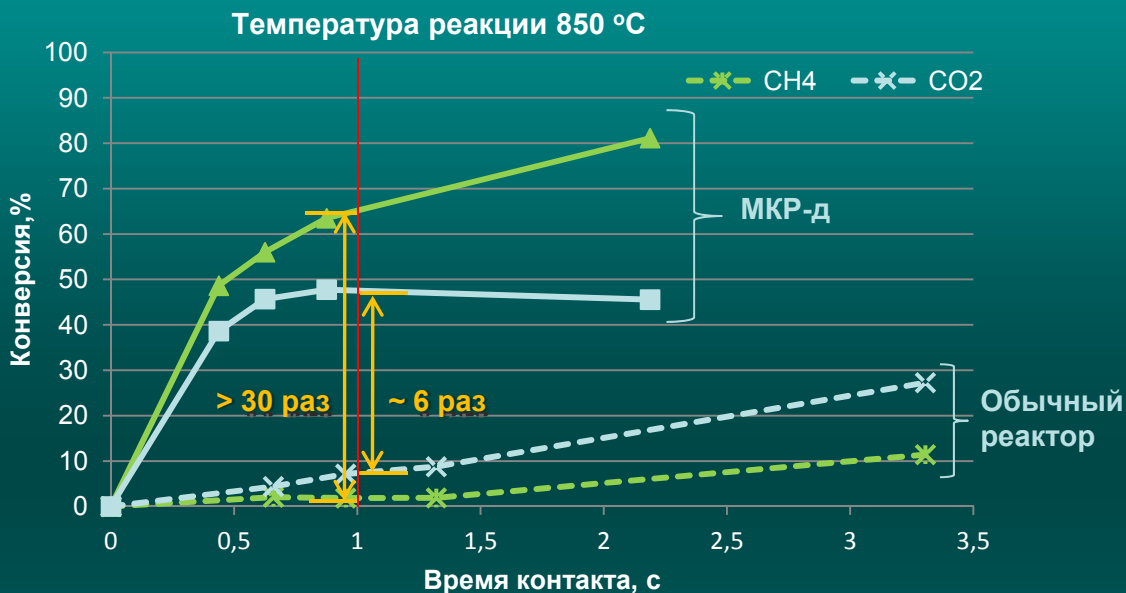
1. Maria Martha Barroso-Quiroga, Adolfo Eduardo Castro-Luna, Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane // Int. J. of Hydr. Energy. 35 (2010) P.6052 – 6056

2. О. В. Крылов, Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Росс. Хим. журнал. 2000. Т. 44. №1. С. 19-33.

Мембранный каталитический реактор-дистрибьютор (МКР-д)



Сравнение результатов экспериментов в мембранном каталитическом реакторе-дистрибьюторе (МКР-д) и в обычном реакторе



Выводы:

- проведение процесса углекислотной конверсии метана на каталитической мембране в мембранном каталитическом реакторе-дистрибьюторе позволяет значительно увеличить степень превращения исходных реагентов по сравнению с обычным реактором со стационарным слоем катализатора скорее всего за счет изменения механизма массообмена;
- применение мембранного каталитического реактора-дистрибьютора позволяет подавить побочные реакции, что дает возможность получать синтез-газ с отношением H_2/CO , близким к 1.

Спасибо!

Катализатор – вещество, присутствие которого в реакционной смеси приводит к возбуждению или к существенному ускорению термодинамически разрешенной химической реакции..., в ходе которой это вещество не расходуется [Промышленный катализ в лекциях. Ч.1 / под ред. Проф. А.С.Носкова – М.: КАЛВИС. 2005.]

Мембрана – устройство (structure), один из размеров которого намного меньше двух других и через которое под действием различных движущих сил может осуществляться массоперенос вещества [Определение IUPAC]

Фактор эффективности для реакции первого порядка*:

$$\varepsilon = \frac{\int_0^L 2\pi R k C(x) dx}{2\pi R L k C_0} = \frac{\int_0^L C(x) dx}{L C_0} = \frac{\int_0^L ch[\omega(L-x)] dx}{L ch(\omega L)} = \frac{th(\Phi_p)}{\Phi_p}$$

где k – константа скорости реакции, L – длина поры, R – радиус поры, C – концентрация реагента

Скорость реакции при наличии диффузионных ограничений*:

$$r_{\text{diff}} = 2\pi R L k C_0 \frac{th(\Phi_p)}{\Phi_p}$$

*Современный катализ и химическая кинетика: Научное издание / Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 504 с.

Схема каталитического реактора с неподвижным слоем катализатора

