

УДК 544.478.01:544.478.02:544.421

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НА ТРАДИЦИОННОМ И МЕМБРАННОМ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2023 г. Н. Н. Гаврилова^а, С. А. Губин^а, М. А. Мячина^а, В. Н. Сапунов^а, В. В. Скудин^а, *

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: skudin.v.v@muctr.ru

Поступила в редакцию 18.05.2023 г.

После доработки 20.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

В статье представлен анализ результатов кинетического исследования углекислотной конверсии метана (УКМ) в реакторах с традиционным (ТК) и мембранным катализаторами (МК). Кинетический эксперимент в реакторах с мембранным и традиционным катализаторами выполнен в интервале температур 820–900°C и соотношении $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$. В эксперименте установлена интенсификация процесса реакции крекинга метана, константа скорости которого, возрастает на порядок. Такая разница в результатах УКМ на исследуемых катализаторах обусловлена интенсификацией массопереноса на МК, в основе которой лежит явление теплового скольжения. Предложено математическое описание, соответствующее кинетической схеме процесса, и найдены константы скоростей прямых и обратных реакции в обоих реакторах. В процессе УКМ на ТК образуется водяной газ, а на МК – синтез-газ. На ТК процесс УКМ сопровождается накоплением углеродных отложений (УО), а на МК это накопление отсутствует. Процесс УКМ на традиционном катализаторе характеризуется тремя основными реакциями (крекингом метана, газификацией УО диоксидом углерода и/или водяным паром, обратной реакцией сдвига водяного газа), которые предполагались обратимыми в условиях эксперимента. Оказалось, что на ТК газификация УО происходит в обратной реакции крекинга метана, а на МК – в реакциях газификации УО водяным паром (в основном) и углекислым газом. Процесс на МК характеризуется необратимыми реакциями крекинга метана, газификации УО водяным паром и диоксидом углерода. Обратная реакция сдвига водяного газа на МК остается обратимой, а значения констант прямой и обратной реакций оказались на порядок ниже аналогичных констант на ТК.

Ключевые слова: интенсификация, углекислотная конверсия метана, тепловое скольжение, активированный массоперенос, кинетический эксперимент, константы скорости

DOI: 10.31857/S2218117223060044, **EDN:** HYJWXX

1. ВВЕДЕНИЕ

Основной принцип представления мембранных реакторов. По расположению катализатора и мембраны в мембранных реакторах последние можно разделить на две группы – реакторы с традиционным каталитическим слоем и селективной мембраной и реакторы с мембранным катализатором [1]. В обоих типах реакторов мембрана делит реакционное пространство на две части. Принципиальное различие между мембранными реакторами заключается в функциях, которые выполняет мембрана. В реакторах с традиционным каталитическим слоем (или слоями) роль селективной мембраны заключается в изменении равновесных условий обратной реакции в объеме, занимаемом традиционным катализатором [2]. В реакторе с мембранным катализатором, в котором каталитически активное вещество раз-

мещается непосредственно на мембране появляется возможность воздействовать на транспорт веществ внутри поровой структуры катализатора. Долгое время предпочтение исследователей отдавалось реактору с традиционным катализатором и селективной мембраной, однако, из-за низкой проницаемости селективных мембран, как для режима экстрактора, так и дистрибьютора, такой мембранный реактор не получил широкого применения на практике.

Одной из ключевых проблем мембранного катализа является кинетическая совместимость расхода смеси реагентов в традиционном каталитическом реакторе и проницаемости селективной мембраны. В книге А. Зайдель-Моргенштерна [3] приведен диапазон оценок кинетической совместимости, выраженный как отношение потока реагентов или продуктов, образующихся в тради-

ционном каталитическом реакторе с объемом (V_K), к потоку тех же веществ, которые могут проходить через мембрану с поверхностью ($A_{\text{мем}}$). На момент написания упомянутой выше монографии более перспективным считался реактор с традиционным каталитическим слоем и селективной мембраной. Такой реактор может вместить большую массу катализатора, чем масса, которая может быть размещена на мембране. Для такого реактора соотношение $V_K/A_{\text{мем}}$ может варьироваться от 1 до 10. Поток реагентов, подаваемый в традиционный каталитический реактор, превышал на порядок поток, который мог практически проходить через мембрану. Увеличение на порядок величины $V_K/A_{\text{мем}}$, путем изменения поровой структуры мембраны, без потери ее эксплуатационных свойств, казалось неразрешимой задачей. Кинетическая совместимость для мембранного катализатора формально равна единице, но количество активного вещества на мембране ограничено. Производительность реактора с мембранным катализатором также будет определяться и ограничиваться проницаемостью продуктов реакции через поровую структуру мембранного катализатора. При этом, время контакта реакционной смеси с мембранным катализатором некоторыми исследователями оценивалось как недостаточное для достижения высокой конверсии. Таким образом, преимущества реактора с мембранным катализатором также долгое время не были очевидными.

В начале девяностых годов был опубликован термодинамический анализ [4] массопереноса в различных типах мембран. Из этого анализа следовало, что проницаемость мембран может быть на порядки выше, если будут созданы условия для активированного массопереноса. Такое явление может возникать, например при нарушении изотермических условий, при этом кинетические коэффициенты в этих условиях могут изменяться на порядки.

Современная теория, объясняющая преимущества мембранного катализа, предполагает, что основным механизмом воздействия мембраны на обратимую реакцию является селективный перенос (удаление) через пористую структуру мембраны одного или нескольких продуктов реакционной смеси [1–3, 5, 7]. Это положение было сформулировано академиком В.М. Грязновым и основывалось на экспериментах по проницаемости водорода через палладиевую фольгу. Однако, перенести этот принцип на другие мембраны в полной мере не удавалось. Например, Хааг с соавторами [7], использовали пористые мембраны с селективными слоями оксидов кремния и никеля в реакторе с традиционным катализатором ($\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$). Они сравнили мембранный реактор с традиционным в условиях углекислотной конверсии метана (УКМ). Результаты, полученные в обоих реакторах, срав-

нивались с результатами термодинамических расчетов. И хотя в реакторе с Ni-мембраной результаты были лучше, чем в традиционном реакторе с тем же катализатором, но они не позволяли полностью компенсировать снижение температуры. Увеличение равновесных концентраций достигалось только при значительном снижении объемного расхода смеси реагентов, поступающих на селективную мембрану. Возможно, положительный результат на Ni-мембране был обусловлен ее непосредственным участием в самой реакции в качестве катализатора, а не только ее селективными свойствами.

Однако существует и другой подход к реализации преимуществ мембранного катализа. Этот подход заключается в возможности интенсификации процессов (ИП) на мембранном катализаторе, в так называемых проточных (flow-through и forced flow-through) реакторах [8]. Установлено, что принудительный перенос реагентов (forced flow-through) через пористую структуру мембранного катализатора приводит к значительному увеличению скорости химической реакции [9–11]. Однако до недавнего времени не было ясно, какое физическое явление лежит в основе такой интенсификации процесса.

Сравнивая реакторы с мембранными и традиционными катализаторами в наших предыдущих публикациях [12], мы обнаружили, что процесс углекислотной конверсии метана в реакторе с мембранным катализатором происходит более интенсивно, чем в реакторе с традиционным катализатором. Константа скорости реакции крекинга метана на углерод и водород в реакторе с мембранным катализатором оказалась на порядок (в 20–40 раз) выше, чем в реакторе с традиционным катализатором. В этих экспериментах фиксировались температуры по обе стороны мембранного катализатора, что позволило экспериментально установить существенную разность температур от 10° до 60° в реакционном пространстве реактора (детали этих экспериментов представлены в [13, 14]). Разность температур по обеим сторонам мембранного катализатора возникает из-за теплового эффекта химической реакции. Этот факт указывает на существование градиента температур в поровых каналах мембранного катализатора. Известно [15], что в поровых каналах, диаметр которых соответствует длине свободного пробега молекул, *тангенциальный градиент температуры* индуцирует специфический массоперенос, который имеет несколько названий, — тепловое скольжение, (в зарубежной литературе — тепловая транспирация, тепловая крип и т.д.). Специфичность этого транспорта проявляется в том, что он наблюдается в пристеночном слое газа вблизи стенок порового канала, диаметр которого равен или меньше длины свободного пробега молекул газа. При этом, молекулы газа движутся

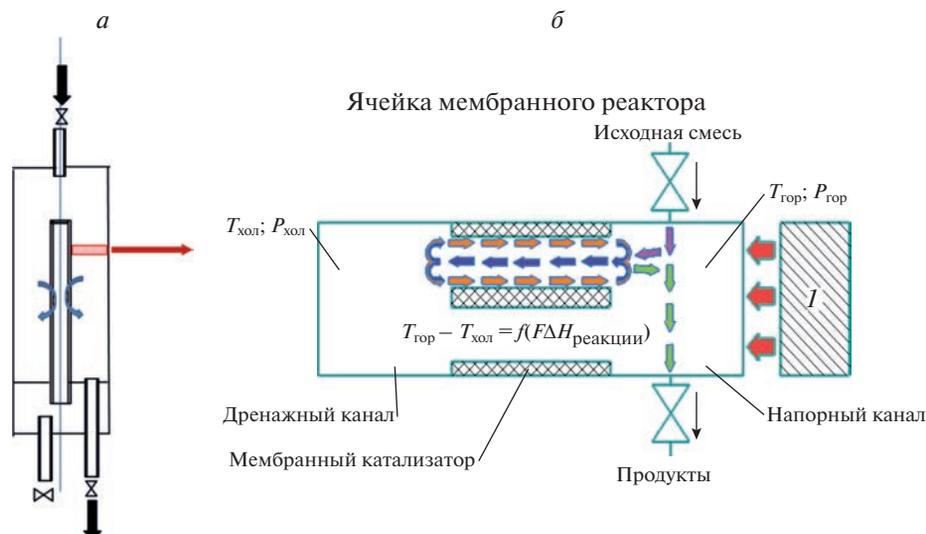


Рис. 1. Иллюстрация структуры массовых потоков в поровых каналах мембранного катализатора в установившихся условиях: (а) поперечное сечение реактора и траектория реакционной смеси в режиме “диффузионного транспорта”; (б) фрагмент поперечного сечения реактора и мембранного катализатора с предполагаемой структурой потоков реакционной смеси (внутреннее пространство МК – замкнутое пространство внутри мембранного катализатора; кольцевое пространство в реакторе – между поверхностью МК и корпусом реактора; *I* – внешний нагреватель; красные стрелки – тепловой поток от нагревателя; розовые стрелки – смесь реагентов; зеленые – продукты реакции; оранжевые – массовый поток теплового скольжения; синий – вязкий массовый поток).

из объема газа, температура и давление, в котором ниже, чем эти параметры в объеме, в который они направляются. То есть молекулы движутся в направлении обратном направлению градиента температур. Выше, на рис. 1, иллюстрируются особенности этого массопереноса, который, по нашему мнению, определяет интенсификацию каталитического (УКМ) процесса, происходящего на мембранном катализаторе.

На рис. 1а показана упрощенная принципиальная схема мембранного реактора, в режиме контактора, в котором реагенты проникают в поры катализатора за счет диффузии. (Стрелки на эскизе указывают траекторию движения реагентов в реакторе) На рис. 1б представлен фрагмент поперечного сечения реактора и стенки цилиндрического мембранного катализатора. Поровая структура стенки катализатора для простоты представлена двумя прямыми открытыми поровыми каналами, длина которых соответствует толщине стенки мембранного катализатора. Справа от корпуса реактора на этом рисунке также показан нагреватель (поз. 1). Слева от стенки цилиндрического мембранного катализатора показана часть реакционного объема внутри него. Температура и давление реакционной смеси в процессе УКМ внутри мембранного катализатора ($T_{хол}$, $P_{хол}$ – на рис. 1б слева) устанавливается ниже, чем температура в кольцевом пространстве реактора ($T_{гор}$, $P_{гор}$ – на рис. 1б справа). Разность температур по обе стороны катализатора создает в поровых каналах тангенциальный (продольный)

температурный градиент, направление которого зависит от знака теплового эффекта (экзо- или эндо-) процесса. При этом, температуры в условиях эндотермической реакции на внутренней и внешней поверхностях мембранного катализатора будут ниже, чем температуры соприкасающихся с ними газовых потоков [16].

Микропотоки на рис. 1, возникающие в поровой структуре МК, представлены с учетом современных взглядов о тепловом скольжении [15] и структурной аналогии внутренней поровой структуры мембранного катализатора и диафрагмы в компрессоре Кнудсена, который мы рассматриваем [13], как прототип устройства с аналогичным массопереносом.

В результате переноса молекул газа потоком теплового скольжения (на рис. 1б розовые стрелки) во внутреннем объеме МК устанавливается разрежение, а в кольцевом объеме реактора (со стороны корпуса реактора) – избыточное давление реакционной смеси ($P_{хол} < P_{гор}$). Из-за разности давлений в единичном поровом канале, в котором уже существует поток теплового скольжения, вдоль оси канала возникает обратный поток газа (рис. 1б): синие стрелки – вязкий массовый поток). В конце переходного периода генерации теплового скольжения устанавливаются некоторые постоянные перепады давления и температуры между объемами реакционного пространства, прилегающими к мембранному катализатору. Оба потока (тепловое скольжение и вязкостный поток) одновре-

менно сосуществуют в единичном поровом канале и образуют *циркуляционный контур*.

Формирование потоков микроциркуляции в пористых диафрагмах учитывали при моделировании теплового скольжения в работе Варго [17], в которой были сформулированы основные принципы конструирования компрессора Кнудсена. Эти принципы создания микрокомпрессора, изложенные в этой работе, были успешно подтверждены в работах [18, 19].

Массовый поток газа, движущегося вблизи стенок канала, подчиняется *законам разреженных газов* (закон Больцмана), а вязкий поток, движущийся по оси канала, подчиняется *законам сплошных сред* (закон Дарси). Благодаря высоким скоростям молекул в разреженном потоке теплового скольжения, возникает интенсивный (активированный) массоперенос молекул между частями реакционного пространства, прилегающими к мембранному катализатору. Если на мембранном катализаторе происходит химическая реакция, сопровождающаяся поглощением или выделением тепловой энергии, а поровая структура мембранного катализатора обеспечивает разреженное состояние газов в нем, то в его поровых каналах будут соблюдены условия, необходимые для возникновения активированного массопереноса. Высокая средняя скорость молекул в потоке теплового скольжения обеспечивает большой приток реагентов к внутренней поверхности мембранного катализатора, чем в традиционном катализаторе. Очевидно, что это явление следует учитывать, как при организации режимов в реакторах с мембранными катализаторами, так и при анализе кинетики гомогенных и гетерогенных реакций в них.

В последнее время углекислотная конверсия метана на традиционном катализаторе рассматривается как многоступенчатый процесс, который сопровождается кинетическими и термодинамическими ограничениями [19, 20]. Ранее уже отмечалось, что при использовании мембранного катализатора кинетические ограничения не обнаруживаются [21]. Напротив, в мембранном реакторе с мембранным катализатором наблюдается повышение его производительности.

Многие исследователи считают крекинг метана лимитирующей стадией процесса УКМ, но по-прежнему остается неизвестным, как изменяются константы скорости других параллельно-последовательных реакций этого процесса. Также остается неясным, как именно активированный массоперенос может изменить ход промежуточных стадий сложной химической реакции. Разумное объяснение можно получить, только проанализировав скорость реакций на всех стадиях процесса УКМ. Эта задача может быть решена только пу-

тем применения кинетического анализа к полученным экспериментальным результатам.

Целью данной статьи является создание математического описания кинетической схемы углекислотной конверсии метана для реакторов с традиционным и мембранным катализаторами, определение констант скоростей всех промежуточных стадий и кинетический анализ причин интенсификации этого процесса на мембранном катализаторе.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Экспериментальные результаты, которые ранее были опубликованы в [13, 14], были использованы в этой работе для создания и проверки математического описания кинетической схемы углекислотной конверсии метана. Также были подробно представлены методы, относящиеся к кинетическому эксперименту в традиционных и мембранных реакторах.

2.1. Общая характеристика мембранных и традиционных катализаторов

Мембранный катализатор $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ готовили в два этапа: первый, слой предшественника — диоксида молибдена формировали на пористой подложке путем химического осаждения из паровой фазы (CVD), который затем превращали в карбид молибдена. В качестве подложки использовались трубчатые микрофильтрационные мембраны из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ длиной 20 см, наружным диаметром 10 мм и толщиной стенки около 1 мм. Слой наносили на внешнюю сторону микрофильтрационной мембраны. Осаждение оксида молибдена проводили в CVD-реакторе с “холодными” стенками при атмосферном давлении. В качестве исходных летучих молибденовых соединений использовался гексакарбонил $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (химически чистый). CVD — осаждение проводили в инертной атмосфере (азот “особо чистый”) при 250°C. Процесс температурно-программируемого карбидирования (ТПК) заключается в обработке осажденного диоксида молибдена карбидирующей смесью при определенных температурных условиях. В качестве карбидирующей смеси использовалась смесь $\text{CH}_4 : \text{H}_2$ (20 : 80 по объему), которая подавалась в реактор со скоростью потока 50 см^3 (н. у.)/мин. Процедура получения мембранного катализатора подробно описана в [22]. Мембранный катализатор имел следующие характеристики: фазовый состав ($\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, $\eta\text{-MoC}$), основные пористые характеристики ($S_{\text{уд}} = 0.8 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 0.053 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 4 \text{ нм}$, геометрия пор — щелевые).

Порошковый катализатор Mo_2C ($S_{\text{уд}} = 3.2 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 0.010 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 4 \text{ нм}$, геометрия пор — щелевые) был получен путем температурного разло-

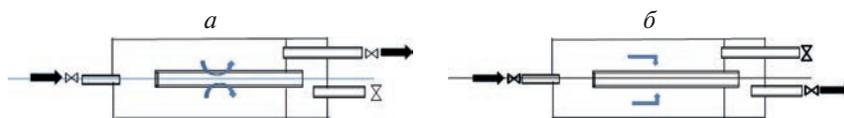


Рис. 2. Транспорт смеси реагентов к внешней поверхности мембранного катализатора: (а) “диффузионный” транспорт; (б) “принудительный” транспорт.

жения ксерогелей молибденовых синей в инертной атмосфере при 900°C [23]. Золь–гель-метод позволяет варьировать фазовый состав катализатора в широком диапазоне, включая возможность получения образцов с тем же фазовым составом ($\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, $\eta\text{-MoC}$), что и метод CVD, упомянутый выше. Применимость этих способов для получения идентичных образцов использовалась ранее в [24].

Основная идея, которая была использована в этой работе, заключалась в том, что слой катализатора на каталитически инертной мембране можно рассматривать, как массивный слой катализатора, идентичный по свойствам традиционному порошкообразному катализатору. Традиционный (порошкообразный) катализатор относится к массивному типу. Идентичность фазового и химического составов мембранных и традиционных катализаторов позволяет исключить при анализе влияние этих характеристик на каталитическую активность образцов. Определяющими, в таком случае, станут особенности массопереноса в поровых каналах.

2.2. *Кинетический эксперимент* проводили в разных реакторах в одинаковом температурном диапазоне ($820\text{--}900^{\circ}\text{C}$), при одинаковом соотношении смеси реагентов ($\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$) и при одинаковых объемных расходах смеси реагентов на входе в реакторы ($40\text{--}320\text{ см}^3/\text{мин}$).

Из двух вариантов режима контактора в мембранном реакторе (рис. 2), которые экспериментально исследовались в работе [14], для математического моделирования, были выбраны данные для режима “диффузионного” транспорта реагентов к внешней поверхности мембранного катализатора (рис. 2а). В отличие от режима принудительного переноса (рис. 2б), смесь реагента проходила только над наружной поверхностью мембранного катализатора. Избыточное давление реакционной смеси на входе в реактор с мембранным катализатором соответствовало гидравлическому сопротивлению кольцевого пространства и было близким к атмосферному. В этом режиме реагенты достигали внутренней поверхности каталитического слоя мембранного катализатора только за счет теплового скольжения. Во время кинетического эксперимента в реакторе с мембранным катализатором температуру регистрировали в обеих частях реактора (во внутрен-

нем пространстве мембранного катализатора и в кольцевом пространстве реактора). Наличие разности температур указывало на возникновение теплового скольжения в порах мембранного катализатора.

Все компоненты реакционной смеси регистрировались с помощью хроматографа, за исключением водяного пара, который определялся расчетным способом из материального баланса реакции углекислотной конверсии метана. Поскольку образование продуктов реакции УКМ сопровождается увеличением объема реакционной смеси, при составлении материального баланса процесса учитывали это “разбавление”. В предварительных экспериментах было подтверждено, что при эквимолярном соотношении реагентов ($\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$) углерод не накапливается на поверхности мембранного катализатора.

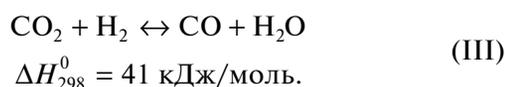
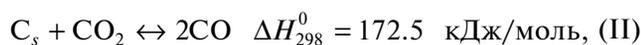
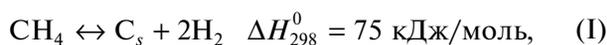
2.3. *Математическое описание* углекислотной конверсии метана была основано на предположении, что данный процесс представляет собой последовательность промежуточных и обратимых реакций (см. уравнения реакций (I)–(IV) ниже). Этой последовательности соответствовала система дифференциальных уравнений, выражающих скорость расходования или образования каждого компонента реакционной среды, которую решали методом конечных разностей. Используя математическое описание, были установлены константы скоростей прямых и обратных реакций для уравнения каждой стадии процесса УКМ. При этом предполагая, что все реакции обратимы и соответствуют первому порядку.

Для обоих катализаторов использовалась одна и та же система дифференциальных уравнений, основанная на предположении, что химические превращения определяются составом катализатора. Концентрации компонентов, обнаруженных на каждом этапе расчетов, проверялись с помощью элементного баланса атомов углерода, кислорода и водорода на входе и выходе из реактора. Наименьшая сходимость расчетных и экспериментальных результатов наблюдалась для концентрации водяного пара в традиционном реакторе. Во всех остальных случаях результаты расчетов концентраций компонентов удовлетворительно совпадали с экспериментом.

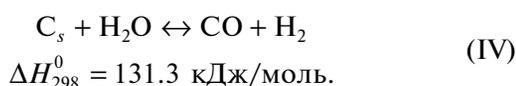
3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Углекислотная конверсия метана в большей степени, чем паровая конверсия, является удобным объектом для кинетических исследований. И пока, несмотря на ее экологическую и экономическую привлекательность она не получила практической реализации. Большинство компонентов реакционной смеси представляют собой простые газы и легко регистрируются современными хроматографами. Вместе с тем, она, как любая другая конверсия, сопровождается термодинамическими и кинетическими ограничениями. Способность мембранных катализаторов “преодолевать” кинетические ограничения давно отмечена некоторыми исследователями. Однако причины такой способности мембранных катализаторов были неясны из-за отсутствия систематических кинетических исследований мембранных катализаторов.

В [25] была представлена кинетическая схема, в которой авторы рассматривают УКМ, как сумму уравнений промежуточных параллельно-последовательных реакций:



Эта схема была признана в различных публикациях [26, 27]. Углекислотная конверсия метана часто рассматривается как одновременное образование углеродных отложений на поверхности катализатора в реакции (I) и их последующая газификация в реакции (II). Обратная реакция сдвига водяного газа (III) при высоких температурах считается гомогенной и может протекать в газовой фазе по некаталитическому механизму. В кинетической схеме, представленной выше, реакция газификации углеродных отложений является вторичной по отношению к крекингу метана. Обратная реакция сдвига водяного газа (реакция (III)) является источником водяного пара, который может взаимодействовать с углеродными отложениями. Для традиционных катализаторов реакция (II) – газификация углекислым газом – считается наиболее вероятной, по сравнению с паровой газификацией (IV).



В принципе, реакции (II) и (IV) при определенных условиях могут конкурировать друг с другом в процессе газификации углеродных отложений водяным паром в кинетическую схему УКМ, мы исходили из особенностей массопереноса в поровой структуре мембранного катализатора, которые мы представили на рис. 1 во Введении. В частности, в стационарных условиях процесса УКМ в поровых каналах активного слоя мембранного катализатора все эндотермические гетерогенные реакции (I, II, IV) будут локализованы в потоке теплового скольжения (т.е. они будут происходить в условиях разрежения). Как уже показано выше, именно поток теплового скольжения находится непосредственно в контакте со стенками каналов поровой структуры в мембранном катализаторе. При этом, возникающая в условиях УКМ циркуляция реакционной смеси газов создает благоприятные условия для взаимодействия водяных паров с образующимися в этом процессе углеродными отложениями на внутренней поверхности мембранного катализатора.

Обратная реакция сдвига водяного газа (реакция (III)) является некаталитической и гомогенной, и может происходить самопроизвольно только в условиях сплошности (или континуальности). В основном, эта реакция в реакторе будет локализована в его кольцевом пространстве и во внутреннем объеме мембранного катализатора (рис. 1). Разреженное состояние реакционной смеси в мембранном реакторе, будет локализовано только в тех каналах поровой структуры мембранного катализатора, которые соответствуют условиям диффузии Кнудсена.

Основной особенностью массопереноса в мембранном катализаторе является структурирование потоков в поровых каналах с образованием циркуляционных контуров, в которых массовые потоки (теплового скольжения и вязкостный) оказываются энергетически сопряженными и регулируются законами разреженного и вязкостного состояния газов, соответственно. Особенность заключается также в том, что в реакторе с мембранным катализатором реакционная смесь, циркулирующая в реакционном объеме, будет последовательно менять свое состояние, переходя из разреженного состояния в состояние неразрывности. При этом, устанавливается определенная последовательность промежуточных стадий процесса УКМ. То есть взаимодействие водорода и CO_2 будет преимущественно происходить вне поровой структуры мембранного катализатора. В определенном смысле можно говорить о различной локализации гетерогенных и гомогенных реакций в реакторе с мембранным катализатором в процессе УКМ.

Для гетерогенных реакций, происходящих в потоке теплового скольжения, следует учитывать особенность, характерную для диффузии Кнудсена. А именно то, что все молекулы в этом потоке будут перераспределяться в соответствии со скоростями обратно пропорциональными их молярным массам. Это означает, что все молекулы будут сталкиваться с каталитической поверхностью с разной частотой и вероятностью при полном отсутствии межмолекулярных взаимодействий между ними в этом потоке. Как было термодинамически обосновано в работах [26, 27], крекинг (диссоциация) метана будет иметь наибольшую вероятность осуществления из всех термодинамически возможных промежуточных реакций УКМ. Поэтому мы можем рассматривать реакцию (I) как определяющую начало процесса. Молекулярный водород, образующийся на каталитической поверхности порового канала в реакции (I), будет транспортироваться в поровых каналах потоком теплового скольжения в кольцевую часть реакционного объема реактора, где он будет реагировать с диоксидом углерода. В этом случае концентрация CO_2 в кольцевом объеме уменьшится, и в реакционной смеси появится водяной пар. Реакционная смесь, образующаяся в кольцевом объеме, будет транспортироваться вязкостным потоком к внутреннему объему трубчатого мембранного катализатора. Из этого объема реакционная смесь возвращается в каналы поровой структуры и в потоке теплового скольжения ее компоненты перераспределяются по скоростям в соответствии с молекулярными массами. А именно, из-за разреженного состояния газов в потоке теплового скольжения вероятность реакции паровой газификации будет повышена. Очевидно, что при высокой конверсии метана реакционная смесь будет содержать большое количество водорода, который останется в реакционной смеси даже после реакции с CO_2 . Также можно предположить, что водород, который чаще других молекул сталкивается с каталитической поверхностью, является “доставщиком” тепловой энергии для компенсации эндотермического эффекта.

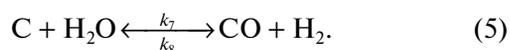
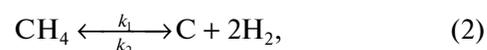
Из представленной выше схемы промежуточных стадий УКМ следует, что в начальный момент на поверхности катализатора происходит диссоциативная адсорбция CH_4 и CO_2 . Оба газа, возможно, конкурируют за одни и те же активные центры на поверхности катализатора. В этом случае метан с большей вероятностью выиграет в конкурентной борьбе, так как диффузия Кнудсена должна преобладать в мезопорах. Метан, который имеет более низкую молярную массу, будет двигаться через поры с более высокой средней скоростью, чем углекислый газ. В этих условиях реакция (I) будет предпочтительной, что было

подтверждено результатами, полученными авторами работы [26]. Это подтверждают и термодинамические расчеты [27], результаты которых свидетельствуют о том, что при температурах выше 640°C в этих условиях предпочтительным становится крекинг метана на углерод и водород.

В дополнение к промежуточным реакциям, представленным выше, отметим, что некоторые исследователи УКМ включают образование углерода в реакции Будуара, для которой обратной реакцией является реакция газификации углекислого газа углеродных отложений (II). Термодинамические расчеты показывают, что реакция Будуара ограничена максимальной температурой. Выше 700°C ее осуществление является маловероятным. Поэтому реакция (I), как первая стадия процесса УКМ, рассматриваются авторами другой работы [24]. Температура, при которой начинается диссоциация метана, зависит от соотношения $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$. Чем выше это соотношение, тем выше температура, при которой начинается образование углеродных отложений на катализаторе.

Из приведенного выше обоснования следует, что водяной пар будет присутствовать в продуктах реакции вместе с водородом и оксидом углерода. Кроме того, возможно, что при увеличении количества CO_2 , участвующего в двух реакциях (реакция газификации диоксида углерода (II) и (III)). Таким образом, можно предположить, что водяной пар может также, при определенных условиях взаимодействовать с углеродными отложениями по реакции паровой газификации углеродных отложений (IV).

Таким образом, учитывая вышеуказанные допущения для математического описания УКМ (реакция (1)), была принята следующая кинетическая схема промежуточных реакций (2)–(5):



В расчетах с использованием этой модели порядок для метана и углекислого газа при вычислении констант был принят равным единице. Таким образом, математическое описание кинетической схемы углекислотной конверсии метана для традиционного и мембранного катализаторов

включало следующие дифференциальные уравнения:

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{d\tau} = -k_1[\text{CH}_4] + k_2[\text{C}][\text{H}_2], \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{d\tau} = -k_5[\text{CO}_2][\text{H}_2] - k_3[\text{C}][\text{CO}_2] + k_6[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] + 2k_4[\text{CO}], \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CO}]}{d\tau} = & k_5[\text{CO}_2][\text{H}_2] + 2k_3[\text{C}][\text{CO}_2] + k_7[\text{C}][\text{H}_2\text{O}] - \\ & - k_6[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] - 2k_4[\text{CO}] - k_8[\text{CO}][\text{H}_2], \end{aligned} \quad (8)$$

$$\frac{d[\text{H}_2]}{d\tau} = 2k_1[\text{CH}_4] - k_3[\text{CO}_2][\text{H}_2] + k_7[\text{C}][\text{H}_2\text{O}] - 2k_2[\text{C}][\text{H}_2] - k_6[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] - k_8[\text{CO}][\text{H}_2], \quad (9)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{d\tau} = k_5[\text{CO}_2][\text{H}_2] - k_7[\text{C}][\text{H}_2\text{O}] - k_6[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] - k_8[\text{CO}][\text{H}_2], \quad (10)$$

$$\frac{d[\text{C}]}{d\tau} = k_1[\text{CH}_4] - k_3[\text{C}][\text{CO}_2] - k_7[\text{C}][\text{H}_2\text{O}] - k_2[\text{C}][\text{H}_2] + 2k_4[\text{CO}] + k_8[\text{CO}][\text{H}_2]. \quad (11)$$

Значения констант ($k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7$ и k_8) определялись методом Ньютона–Котса. Он основан на аппроксимации интегральной кривой кусочно-линейной функцией, которая достаточно точно описывает экспериментальные зависимости. Константы скоростей определялись численным методом.

3.1. Кинетический эксперимент на традиционном катализаторе

В подавляющем большинстве кинетических исследований авторы ограничиваются определением константы скорости реакции для лимитирующей (самой медленной) стадии. Определение констант скорости реакции на промежуточных стадиях позволит подтвердить или опровергнуть правильность принятых предположений в кинетической схеме процесса. Температурный диапазон (850–900°C) был выбран нами для сравнения в одинаковых условиях УКМ традиционных и мембранных катализаторов, имеющих одинаковый химический и фазовый состав активного компонента. При этом для обоих катализаторов мольные соотношения реагентов на входе в реактор оставались одинаковыми. Предполагалось, что одинаковые химические и фазовые составы обоих катализаторов и одинаковые условия осуществления углекислотной конверсии позволят выявить роль массопереноса в этих катализаторах.

Как видно на рис. 3, при повышении температуры концентрация монооксида углерода увеличивается наиболее быстрыми темпами. Если оценивать значения концентраций продуктов, то вторым по темпам возрастания является водяной пар. Помимо монооксида и водяного пара, реакционная смесь содержит реагенты (CH_4 и CO_2). Водород и углерод при всех температурах присутствуют в низких концентрациях.

Состав получающихся продуктов меняется в зависимости от температуры процесса только количественно. Качественного изменения состава смеси продуктов реакции на традиционном катализаторе в исследуемом диапазоне температур не происходит. В ней, помимо начальных реагентов в значительных концентрациях содержатся CO , H_2O и в незначительных количествах водород. Фактически, традиционный катализатор в данных условиях производит “водяной газ”, который содержит также непрореагировавшие реагенты – CH_4 и CO_2 .

Как видно из табл. 1, константы скорости обратных реакций (I)–(IV) на каждой промежуточной стадии больше в абсолютных значениях, чем константы скорости прямых реакций.

Это означает, что на традиционном катализаторе равновесие в процессе УКМ смещено в сторону образования исходных веществ для каждой промежуточной стадии. Константа скорости прямой реакции (IV) равна нулю во всем температурном диапазоне. Вместо прямой реакции газификации углеродных отложений водяным паром происходит образование отложений углерода и образование водяного пара. В реакциях (II) и (IV) преобладает накопление углеродных отложений, которые могут расходоваться только в обратной реакции (I). Обратная реакция сдвига водяного газа (III), как упоминалось выше, действительно происходит вблизи равновесия, но константа скорости обратной реакции также выше константы скорости прямой реакции (крекинга метана) по абсолютной величине. Следовательно, в этой реакции равновесие также смещается в сторону образования исходных веществ этой стадии. То есть в ней образуется диоксид углерода и водород. Для реакций (I) и (II) константы прямой скорости увеличиваются с температурой, но абсолютное значение константы скорости обратной реакции (I) на порядок выше константы прямой скорости. В исследуемом температурном диапазоне на традиционном катализаторе все константы обратных скоростей уменьшаются с повышением температуры, но остаются выше констант скорости прямых реакций на всех стадиях процесса УКМ.

Очевидно, что на традиционном катализаторе реакция газификации отложений углерода с водяным паром не вносит существенного вклада в

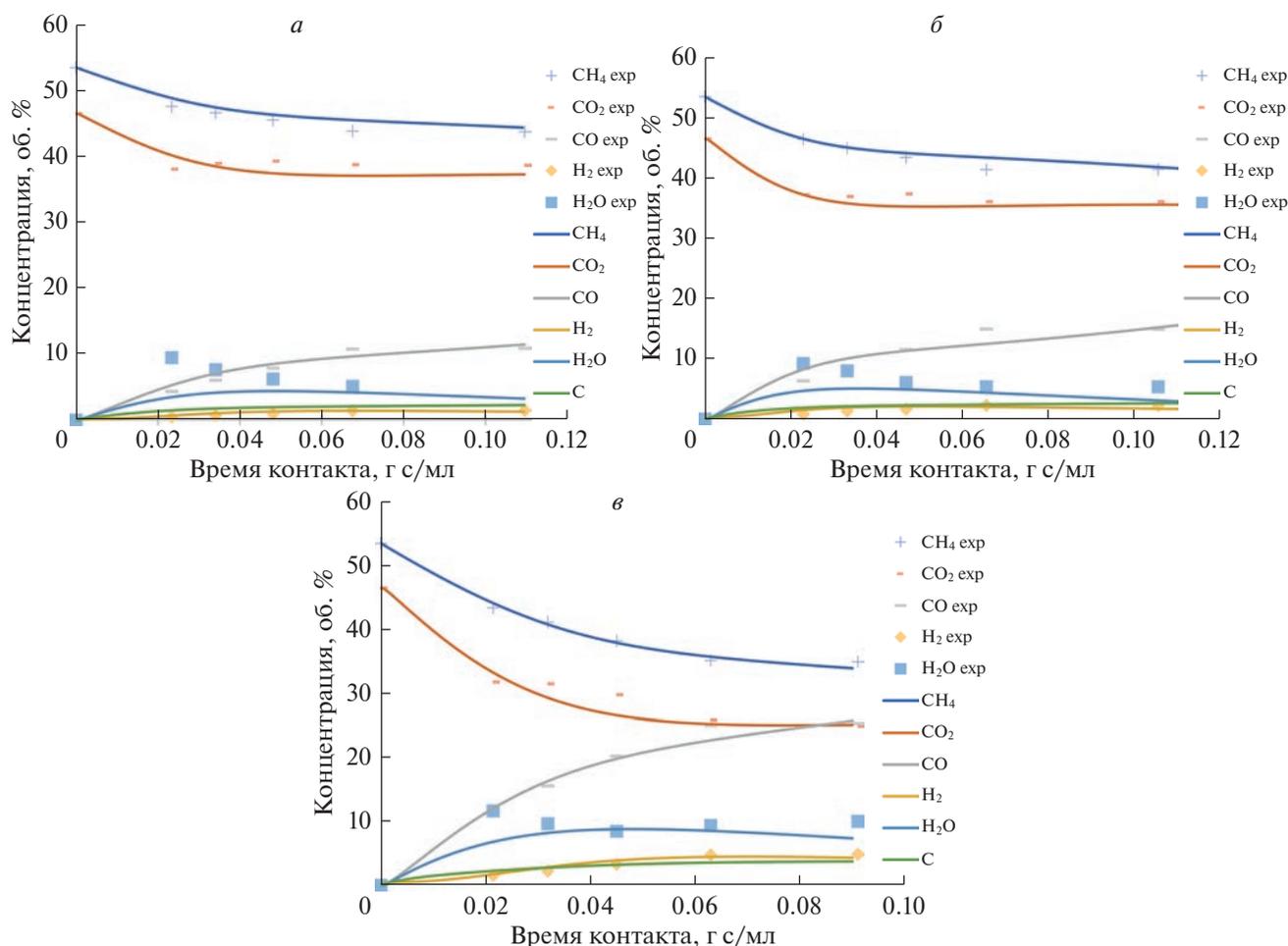


Рис. 3. Сопоставление расчета концентраций и времени контакта в модели и УКМ с экспериментальными результатами на традиционном катализаторе при: (а) 850, (б) 870 и (в) 900 °С.

процесс и может не включаться в кинетическую схему. В целом представленные выше результаты не противоречат выводам из термодинамических расчетов, сделанных в работе [27], о том, что наи-

более благоприятными температурами для полного превращения метана и углекислого газа в углекислотной конверсии являются температуры выше 1000 °С.

Таблица 1. Значения констант скорости для прямых и обратных реакций для системы уравнений (I)–(IV) на традиционном катализаторе

Реакция	Константы скорости [см ³ (ст. усл.)/(г с)]	Температура, °С		
		850	870	900
CH ₄ ↔ C _s + 2H ₂	K ₁ →	2	3.5	4.5
	K ₂ ←	30	30	8
C _s + CO ₂ ↔ 2CO	K ₃ →	1.5	2.5	3
	K ₄ ←	5	6	5
CO ₂ + H ₂ ↔ CO + H ₂ O	K ₅ →	30	25	25
	K ₆ ←	40	35	15
C _s + H ₂ O ↔ CO + H ₂	K ₇ →	0.0	0.0	0.0
	K ₈ ←	3	4	1

* Примечание. Константы скоростей в табл. 1 и 2 были получены при использовании системы дифференциальных уравнений (6)–(11).

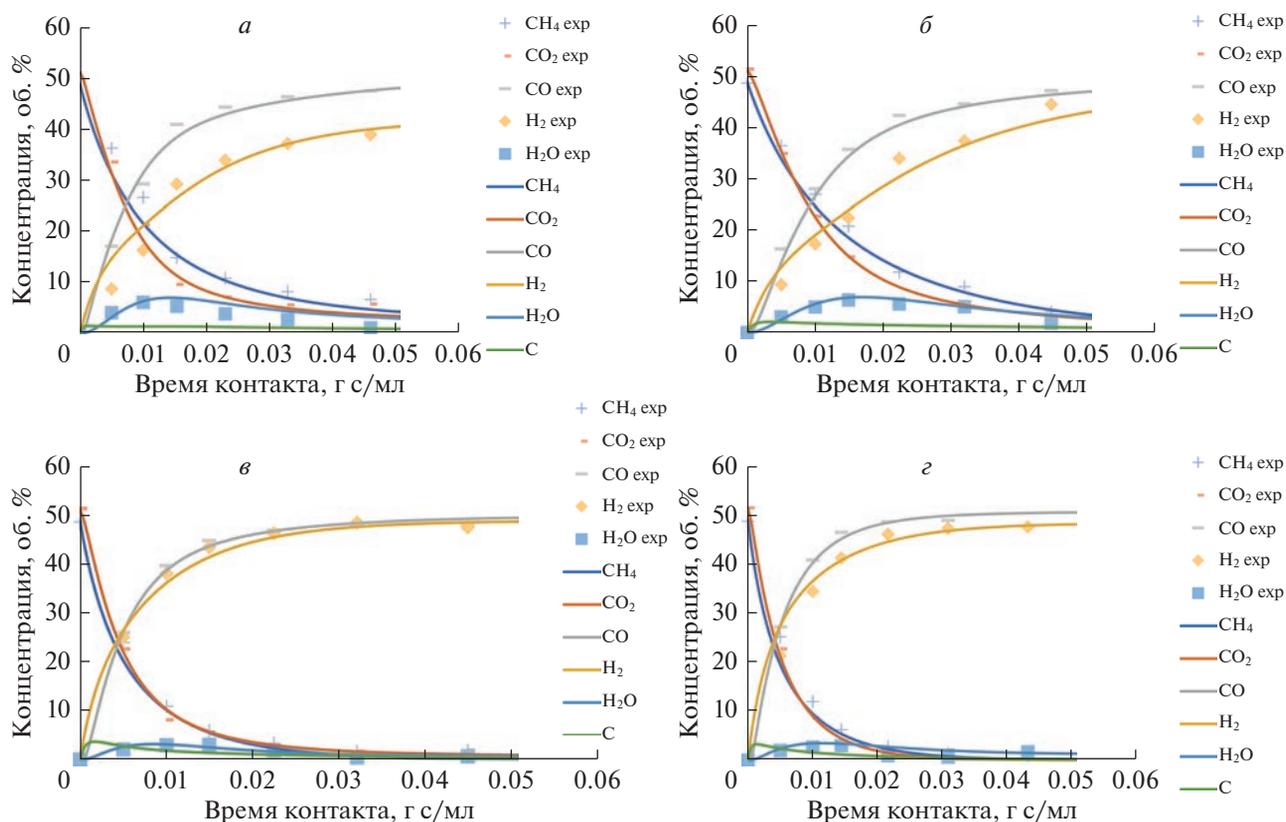
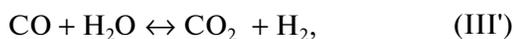
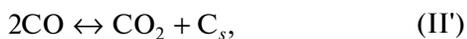


Рис. 4. Сравнение результатов расчета концентраций от времени контакта в процессе УКМ по модели с экспериментальными результатами на мембранном катализаторе при: (а) 820, (б) 850, (в) 870 и (г) 890°C.

Таким образом, из приведенного выше анализа следует, что на традиционном катализаторе в условиях нашего эксперимента образуется смесь продуктов, которая не является синтез-газом и больше соответствует названию “водяной газ”. Если исходить из того, что константы скорости реакции, показанные в табл. 1, соответствуют стационарному процессу, то кинетическая схема уравнений на традиционном катализаторе исследованном температурном интервале может быть представлена в следующем виде:



Примечание. Прямые реакции на всех стадиях обозначены римской цифрой в скобках – (). Для обратных реакций использованы скобки со штрихом – (').

В условиях данного эксперимента на традиционном катализаторе основным продуктом является водяной газ. Помимо водяного газа, при взаимодействии образуется небольшое количество отложений углерода и водород. Образование по-

следнего представлено уравнением (III)', прямой реакции которого соответствует одна из наиболее значимых констант скорости реакции. А газификация углеродных отложений происходит в обратной реакции крекинга метана.

3.2. Кинетическая модель УКМ в мембранном катализаторе

На рис. 4 показано изменение концентраций реагентов (CH₄, CO₂), целевых продуктов (CO, H₂) и промежуточных продуктов (H₂O, C) от времени контакта, в процессе УКМ на мембранном катализаторе.

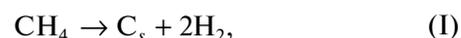
Отметим, что в эксперименте на мембранном катализаторе состав продуктов полностью соответствует термину “синтез-газ”. Водяной пар в продуктах реакции присутствует в относительно низких концентрациях. Сравнение результатов на мембранном катализаторе с результатами традиционного катализатора показывает, что в мембранном реакторе процесс УКМ протекает гораздо интенсивнее. Реагенты почти полностью расходуются во всем температурном диапазоне и исследованных временах контакта. Селективность процесса для целевых продуктов возросла,

Таблица 2. Значения констант расхода для прямых и обратных реакций для системы уравнений (I)–(IV) на мембранном катализаторе

Реакция	Константа скорости, [см ³ (ст. усл)/(г с)]	Температура, °С			
		820	850	870	890
CH ₄ ↔ C _s + 2H ₂	K ₁ →	50	40	105	110
	K ₂ ←	2	0	0	0
C _s + CO ₂ ↔ 2CO	K ₃ →	30	15	15	15
	K ₄ ←	1	0.0	0.0	0
CO ₂ + H ₂ ↔ CO + H ₂ O	K ₅ →	2	1.8	1.5	1.2
	K ₆ ←	2	1.5	2	0
C _s + H ₂ O ↔ CO + H ₂	K ₇ →	5	15	60	60
	K ₈ ←	0	0	0	0

а концентрация водяного пара осталась на низком уровне. Экспериментальные и расчетные данные хорошо коррелируют друг с другом. Хорошо видно, что при повышении температуры с 820 до 870°С, как экспериментальные значения концентраций целевых продуктов (СО и водорода), так и значения, полученные расчетным методом, приближаются к полному совпадению. При температуре 890°С концентрация монооксида снова начинает превышать концентрацию водорода. И если при температуре 820°С концентрация водяного пара почти достигает 10% по объему, то при 870°С их концентрация снижается почти на порядок. Если сравнить результаты, полученные в данном температурном диапазоне на традиционных и мембранных катализаторах, то можно сделать вывод, что на мембранном катализаторе отчетливо видны все тенденции, не противоречащие термодинамическим расчетам Никоо [27]. Результаты расчета, полученные с использованием математического описания кинетической схемы, хорошо подтверждают допущения, сделанные нами при построении кинетической схемы. При всех температурах графики зависимостей показывают, что на начальных участках кинетических кривых концентрации метана ниже концентрации СО₂, а образование водорода превышает образование монооксида. То есть, крекинг метана на начальном участке времен контакта опережает конверсию диоксида углерода. Однако, по мере увеличения времени контакта эти зависимости меняют свое положение на противоположное. В диапазоне температур от 820 до 870°С эти зависимости, практически, совпадают в исследованном диапазоне времен контакта. Этот подтверждает предположение о перераспределении массовых скоростей молекул всех компонентов обратно пропорционально молярным массам. Напомним еще раз, что на мембранном катализаторе в потоке теплового скольжения (т.е.

в условиях разрежения) осуществляются все гетерогенные реакции углекислотной конверсии метана. Представленному выше эксперименту соответствует следующая кинетическая схема:



Синтез-газ образуется во всем температурном диапазоне и при всех временах контакта. Водяной пар образуется, но в низких концентрациях. Это также подтверждает более раннее предположение о том, что интенсификация УКМ связана с интенсификацией массопереноса (активированный массоперенос), который индуцируется тепловым скольжением.

Результаты, представленные в табл. 2, демонстрируют довольно неожиданный факт: Все реакции, представленные в кинетической схеме процесса на мембранном катализаторе, за исключением обратной реакции сдвига водяного газа – необратимы. По абсолютным значениям константы скорости для всех реакций на мембранном катализаторе, примерно, на порядок выше, чем на традиционном катализаторе. Можно сделать вывод, что для каждой реакции на мембранном катализаторе возникают более благоприятные условия, чем на традиционном образце. При этом предполагаемая конкуренция реакций газификации углеродных отложений представлена в таблице очень четко и ясно. Константа скорости газификации углекислым газом (II) уменьшается с повышением температуры УКМ-процесса, а константа скорости газификации водяным паром (IV) увеличивается.

И если при температуре 850°С константы скорости обеих реакций становятся равными, то при

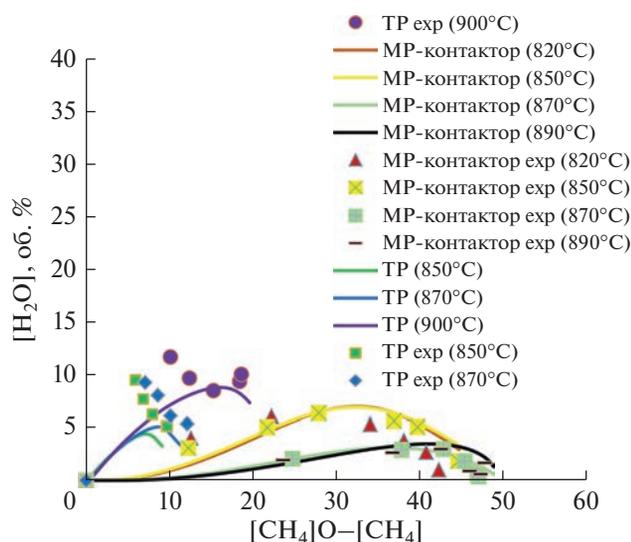


Рис. 5. Зависимость концентрации водяного пара реакционной смеси от количества прореагировавшего метана на традиционных (850–900°C) и мембранных (820–890°C) катализаторах при объемных потоках (20–340 см³ (при ст. усл.)/мин и 70–340 см³ (при ст. усл.)/мин соответственно).

870–890°C константа скорости газификации водяным паром становится в несколько раз выше константы скорости реакции (II). Значения констант скорости прямой и обратной реакции сдвига водяного газа (III) были самыми низкими по сравнению со значениями всех констант промежуточных стадий. И этот факт свидетельствует о снижении вклада реакции (III) и увеличении вклада реакций газификации углеродных отложений (реакции (II) и (IV)) в процессе УКМ на мембранном катализаторе в отличие от традиционного катализатора.

Образование водяного пара на традиционных и мембранных катализаторах. Образование водяного пара и его последующее расходование является ключевым фактором, так как в этих процессах формируется конечный состав продуктов. Образование водяного пара наблюдалось на обоих катализаторах (традиционном и мембранном), но при прочих равных условиях в реакторах, как показано выше, в исследуемом температурном диапазоне образовывались два разных газовых продукта. На традиционном катализаторе образовывался водяной газ (CO и H₂O), а на мембране — синтез-газ (CO и H₂). На рис. 5 показана зависимость изменений концентрации водяного пара от количества реагирующего метана для традиционных и мембранных катализаторов.

Эта форма представления экспериментальных результатов может быть интерпретирована, как математическое выражение некоторой функции, характеризующей химическую закономерность,

которая связывает потребление одного из реагентов и образование одного из продуктов.

Поскольку составы катализаторов и условия в обоих реакторах были одинаковыми, можно было бы ожидать совпадения или сходства этих зависимостей. Отсутствие совпадений (зависимости расположены в разных частях графика) — очевидно. Сходство наблюдается только в том, что эти зависимости представлены кривыми с экстремумами.

Математическое описание кинетической схемы для традиционного катализатора не вполне удовлетворительно описывает экспериментальные зависимости изменения концентраций реагентов от времени контакта, представленного на рис. 5, в отличие от результатов на мембранном катализаторе. Видно, что величины значений концентраций на кривых для каждого из катализаторов расположены на графике близко друг к другу, но охватывают разные интервалы по оси абсциссы. Для мембранного катализатора экспериментальные концентрации водяного пара регистрировались, как на восходящей, так и на нисходящей частях кривых во всем диапазоне изученных значений реагирующего метана. Для традиционного катализатора экспериментальные концентрации водяного пара регистрировались только на нисходящей части этой зависимости и в диапазоне малых значений прореагировавшего метана. На рис. 5 показано, что положение каждой серии измерений экспериментальных значений определяется температурой процесса. Положение экспериментальных концентраций водяного пара для традиционного катализатора смещено в область более высоких значений реагирующего метана с повышением температуры, приближаясь к значениям для мембранного катализатора. Кроме того, этот эксперимент проводился в неблагоприятных для традиционного катализатора условиях получения синтез-газа. Как показано выше, взаимодействие метана и углекислого газа на традиционном катализаторе происходило в условиях накопления (осаждения) углерода. На мембранном катализаторе осаждение углерода в этих условиях не происходило, и концентрация водяного пара регистрировалась с меньшей погрешностью. Наконец, зависимость концентрации водяного пара на традиционном катализаторе не изменяет основного вывода из наших предыдущих публикаций о том, что интенсивность химических превращений на мембранном катализаторе на порядок выше, чем на традиционном катализаторе. Однако использование математического описания кинетической схемы УКМ при анализе результатов на традиционном катализаторе позволило оценить результаты с другой позиции.

На традиционном катализаторе все реакции, включенные в кинетическую схему, обратимы.

На мембранном катализаторе эти же реакции не-обратимы. При этом, если на мембранном катализаторе реакции (II и IV) представлены только константами скорости прямых реакций, то на традиционном катализаторе для тех же реакций константы обратной скорости превышают значения для константы прямой скорости. На мембранном катализаторе вода образуется в реакции (III), но на традиционном катализаторе она образуется в реакции гидрирования монооксида (IV), которая представляет собой обратную реакцию газификации водяным паром. Водяной пар расходуется на мембранном катализаторе в реакции газификации углеродных отложений с образованием синтез-газа, а на традиционном – в прямой реакции водяного газа с образованием углекислого газа и водорода.

Таким образом, приведенный выше результат можно рассматривать как свидетельство того, что причиной интенсификации УКМ на мембранном катализаторе действительно является тепловое скольжения, которое не только усиливает массоперенос, но и может изменять кинетическую схему процесса.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Объективную оценку интенсификации можно получить, сравнив константы только одной основной стадии процесса (или лимитирующей стадии), определяющей его скорость в целом [28]. Такая оценка интенсификации, однако, не позволяет оценить вклад промежуточных стадий процесса. В случае сложной реакции, такой как углекислотная конверсия метана, объяснить механизм интенсификации процесса в целом, используя только константу скорости крекинга метана, невозможно.

При анализе результатов в традиционных и мембранных реакторах следует учитывать, что экспериментальные результаты обычно получают в стационарных условиях, когда все параметры пришли в равновесное состояние. Более того, все значения концентраций в кинетических экспериментах фиксируют уже после окончания переходного периода условий процесса УКМ. Отметим, что сравнение традиционных и мембранных катализаторов проводилось на образцах с активным компонентом катализатора, имеющим одинаковый химический и фазовый состав. Предполагалось, что механизм реакций останется неизменным на обоих катализаторах. Мы также предполагали, что процесс УКМ начинается со стадии адсорбции CH_4 и CO_2 , а крекинг метана (реакция (I)) является термодинамически наиболее вероятной начальной реакцией, с которой начинаются химические превращения на обоих катализаторах. Предполагалось, что на всех промежуточных стадиях процесса УКМ все промежуточные реакции

будут обратимыми. Исходя из этих предположений, можно было бы считать, что константы скорости реакций в процессе УКМ на обычных и мембранных катализаторах будут определяться только массопереносом реагентов из газовой фазы на каталитическую поверхность.

Как показано выше, в диапазоне температур 850–900°C на традиционном катализаторе все промежуточные реакции УКМ действительно были обратимыми. Это означает, что на переходной стадии (при изменяющихся условиях) процесса УКМ и в стационарных условиях (при постоянных условиях) уравнения кинетической схемы этого процесса могут отличаться в зависимости от соотношения констант скорости прямой и обратной реакций. Как оказалось, основными продуктами, которые образуются на традиционном катализаторе, являются монооксид углерода и водяной пар, а вместо синтез-газа образуется, так называемый, “водяной газ”.

Наибольшие значения констант скорости на традиционном катализаторе наблюдаются для обратного крекинга метана (реакция (I)) и обратной реакции сдвига водяного газа, которые были сопоставимы по величине при всех температурах. Константы скоростей реакций газификации (II) и (IV), примерно на порядок ниже, чем у константы скорости обратного крекинга метана (I), но того же порядка, что и константа скорости реакции прямого крекинга. Для газификации углеродных отложений углекислым газом равновесие сместилось в сторону обратной реакции (к накоплению углеродных отложений). А для газификации водяным паром (IV) прямой реакции не было вообще. Вопреки ожиданиям, на традиционных катализаторах углеродные отложения накапливались в реакциях (II) и (IV) в исследуемых стационарных условиях.

В реакторе с мембранным катализатором все промежуточные гетерогенные реакции в процессе УКМ происходят только в прямых реакциях образования целевых и промежуточных продуктов. Только одна реакция (III) осталась обратимой. Значения прямой и обратной констант скорости этой реакции на мембранном катализаторе оказались на порядок меньше, чем на традиционном катализаторе. В реакторе с мембранным катализатором реакция (III) также оставалась гомогенной и происходила в объеме газовой фазы в реакционном пространстве без участия катализатора. Константы скорости прямой и обратной реакции (III) также оставались близкими друг к другу. То есть, эта реакция на мембранном катализаторе также происходила вблизи термодинамического равновесия. В отличие от процесса УКМ на традиционном катализаторе, основным продуктом этого процесса на мембранном катализаторе был синтез-газ. На мембранном катали-

заторе процесс углекислотной конверсии протекает более полно и с минимальным содержанием примесей в продуктах реакции. К аналогичному выводу пришли авторы работы [29], сравнивая селективное окисление пропана в акролеин в реакторах с мембранными и традиционными катализаторами. Во время окисления в мембранном реакторе побочные продукты присутствовали в следовых концентрациях.

Основной причиной образования различных продуктов на традиционных и мембранных катализаторах является различие процессов массопереноса в этих катализаторах. Наиболее благоприятные условия возникают на мембранном катализаторе, благодаря активированному массопереносу в поровой структуре мембранного катализатора вследствие теплового эффекта реакции и индуцирования в поровых каналах явления теплового скольжения.

Перечислим причины привлечения этого явления для объяснения механизма интенсификации каталитического процесса:

1. *Структурная аналогия мембранного каталитического реактора и микрокомпрессора Кнудсена.* Как пористая диафрагма в микрокомпрессоре, мембранный катализатор делит рабочий объем реактора на две части, что позволяет воздействовать на массоперенос в поровой структуре этих устройств. Структурная аналогия компрессора Кнудсена и реактора с мембранным катализатором позволяет опираться в анализе химических превращений на закономерности массопереноса, полученные для компрессора.

2. *Разность температур.* Так же, как и в микрокомпрессоре, в мембранном реакторе существует разность температур в объемах реакционного пространства по обе стороны от мембранного катализатора. Эта разность температур, которая является следствием теплового эффекта процесса УКМ и создает тангенциальный градиент температуры в каналах поровой структуры. Именно тангенциальный градиент температуры вызывает явление теплового скольжения. Это явление, — один из видов массопереноса, который наблюдается в разреженных газах в узких каналах вызывается градиентом температур должно воспроизводиться в реакторе с мембранным катализатором.

3. *Циркуляционные контуры в единичных поровых каналах.* Особенностью циркуляционных контуров является одновременное сосуществование в микро каналах двух потоков газов, подчиняющихся разным физическим законам. Оба потока энергетически сопряжены. Интенсификация массопереноса в потоке теплового скольжения оказывает существенное влияние на сопряженный с ним вязкостный поток, и — наоборот. Ин-

тенсификация массопереноса и массообмен между объемами реакционного пространства через поровую структуру мембранного катализатора должны воспроизводиться в мембранных реакторах.

4. *Интенсификация массопереноса в гетерогенном катализе.* Экспериментальные результаты, полученные на различных мембранных катализаторах не только нами, но и другими исследователями, подтверждают интенсификацию каталитических реакций. Физическая причина интенсификации массопереноса обусловлена увеличением скорости молекул в потоке теплового скольжения (в условиях разрежения) в поровых каналах мембранного катализатора и генерацией в них микро циркуляционных контуров.

5. *Характеристика поровой структуры традиционных и мембранных катализаторов, используемых в данной работе.* Поровая структура обоих катализаторов соответствовала условиям возникновения диффузии Кнудсена в поровых средах. Можно предполагать, что особенности транспорта газов в диафрагмах компрессора Кнудсена будут воспроизводиться в мембранных реакторах, так как в этих устройствах поровые характеристики близки.

ВЫВОДЫ

Полученные в кинетических экспериментах результаты, позволяют по-новому взглянуть на преимущества мембранного реактора. Принцип селективного массопереноса, определяющий сущность мембранного катализа и сформулированный академиком В.М. Грязновым получил новое подтверждение. Это подтверждение основано на новом для пористых мембранных катализаторов физическом явлении, называемом тепловым скольжением, которое было обнаружено в реакторе с мембранным катализатором. Это явление стало ключевым в обосновании интенсификации УКМ при использовании мембранного катализатора и в построении кинетической схемы процесса и ее математического описания в мембранном реакторе.

Результаты, полученные в данной работе по углекислотной конверсии метана, имеют большое значение для мембранного катализа. Они позволяют по-новому подойти к проблеме кинетической совместимости мембранного модуля и каталитического реактора в одном устройстве. Индуцирование теплового скольжения позволяет повысить проницаемость мембраны без изменения пористости мембраны и снижения ее механических свойств. Повышение проницаемости мембраны или мембранного катализатора достигается в результате создания тангенциально-

го градиента температуры (искусственно или самопроизвольно), индуцирующего активированный массоперенос в поровых каналах по механизму теплового скольжения.

Математическое описание кинетической схемы УКМ, основанное на уравнениях реакций промежуточных стадий, выбранных для кинетической схемы с учетом особенностей теплового скольжения, оказалось принципиально применимым, как для мембранных, так и для традиционных катализаторов. Результаты, полученные с использованием этого описания УКМ на традиционном катализаторе, согласуются с известными термодинамическими расчетами и позволяют оценить константы скорости промежуточных реакций для обоих типов катализаторов. Оказалось, что интенсификация массопереноса в сложной каталитической реакции углекислотной конверсии метана, вызванная градиентом температуры, может сопровождаться не только ускорением самого процесса, но и изменять реакции на промежуточных стадиях.

Можно ожидать, что интенсификация высокотемпературных каталитических реакций с участием мембранных катализаторов вновь привлечет внимание не только исследователей, но и конструкторов мембранных реакторов. Это позволит создавать компактные малогабаритные мембранные реакторы и компактные установки на их основе, спрос на которые давно существует в различных отраслях химической промышленности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miachon S., Dalmon J.-A.* // Topics in Catalysis. 2004. V. 29. № 1–2. P. 59–65.
2. *Algieri C., Coppola G., Mukherjee D., Shammas M.I., Calabro V., Curcio S., Chakraborty S.* // Catalytic Membrane Reactors: The Industrial Applications Perspective. Catalysts. 2021. № 11. P. 691.
3. Membrane Reactors: Distributing Reactants to Improve Selectivity and Yield. Edited by Andreas Seidel-Morgenstern Copyright © 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-32039-4.
4. *Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г.* // Мембранное разделение газов М.: Химия, 1991. С. 334.
5. *Sirkar K.K., Shanbhag P.V., Kovvali A.S.* // Membrane in a Reactor: A Functional Perspective. Ind. Eng. Chem. Res. 1999. V. 38. P. 3715.
6. *Li K.* Ceramic Membranes for Separation and Reaction // John Wiley & Sons Ltd.: Hoboken, NJ, USA. 2007. P. 290.
7. *Haag S., Burgard M., Ernst B.* // Catal. 2007. V. 252. P. 190–204.
8. *Westermann T., Melin T.* // Chem. Eng. Proc. 2009. V. 48. P. 17–28.
9. *Pina M.P., Menhdez M., Santamaria J.* // Appl. Catal. B Environ. 1996. V. 2. P. 19–27.
10. *Подикова М.В., Тепляков В.В., Федотов А.С., Козицына Н.Ю., Бычков В.Ю., Корчак В.Н., Мусеева И.И.* // Известия Академии наук. Серия химическая. 2011. № 1. С. 54–61.
11. *Bucharkina T.V., Gavrilova N.N., Kryzhanovskiy A.S., Skudin V.V., Shulmin D.A.* // Petr. Chem. 2015. V. 55. № 10. P. 932–939.
12. *Gavrilova N.N., Sapunov V.N., Skudin V.V.* // Chem. Eng. 2019. V. 374. P. 983–991.
13. *Gavrilova N.N., Gubin S.A., Myachina M.A., Skudin V.V.* // Membranes. 2021. V. 11. P. 497.
14. *Gavrilova N., Gubin S., Myachina M., Sapunov V., Skudin V.* // Membranes. 2022. V. 12. P. 136.
15. *Karniadakis G., Beskok A., Aluru N.* Microflows and Nanoflows: Fundamentals and Simulation; Springer Science & Business Media: Berlin, Germany, 2005. P. 817.
16. Levenspiel Chemical Reaction Engineering, 3rd Ed. // John Wiley & Sons, 1999. P. 392.
17. *Vargo S.E., Muntz E.P., Shiflett G.R., Tang W.C.* // Vac. Sci. Technol. A. 1999. V. 17. № 4. P. 2308–2313.
18. *Gupta N.K., Gianchandani Y.B.* // Micromech. Microeng. 2011. V. 21. P. 095029.
19. *Gupta N.K., Gianchandani Y.B.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 193511.
20. *Song-Bai T., Fa-Li Q., Shao-Jie L.* // Nat. Gas Reform. 1997. № 6. P. 51–59.
21. *Lavoie J.-M.* // Frontiers in Chem. 2014. № 2. P. 1–17.
22. *Pina P., Mallada R.* // Int. J. Eng. 2004. V. 20. № 6. P. 1074–1084.
23. *Скудин В.В., Шамкина Н.А., Шульмин Д.А.* // Хим. пром. сегодня. 2011. № 9. С. 6–17.
24. *Gavrilova N., Dyakonov V., Myachina M., Nazarov V., Skudin V.* // Nanomaterials. 2020. № 10. P. 2053.
25. *Mark M.F., Mark F., Maier W.F.* // Chem. Eng. Technol. 1997. № 20. P. 361–370.
26. *Abreu C.A.M., Santos D.A., Pacifico J.A., Lima N.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 4617–4622.
27. *Barroso Quiroga M.M., Castro Luna A.E.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. № 46. P. 5265–5270.
28. *Khoshtinat Nikoo M., Amin N.A.S.* // Fuel Proc. Technol. 2011. № 92. P. 678–691.
29. *Fan M.S., Abdullah A.Z., Bhatia S.* // Chem. Cat. Chem. 2009. № 1. P. 192–208.
30. *Satterfield C.N.* Mass transfer in heterogeneous catalysis // M.I.T. Press. 1970. P. 267.
31. *Zhu B., Li H., Yang W.* // Cat. Tod. 2003. № 82. P. 91–98.

Kinetic Analysis of Dry Reforming of Methane on Traditional and Membrane Catalysts

N. N. Gavrilova¹, S. A. Gubin¹, M. A. Myachina¹, V. N. Sapunov¹, and V. V. Skudin¹, *

¹*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya Square, 9, Moscow, 125047 Russia*

**e-mail: skudin.v.v@muctr.ru*

The article presents an analysis of the results of a kinetic study of dry reforming of methane (UCM) in reactors with traditional (TC) and membrane catalysts (MC). The kinetic experiment in reactors with MC and TC was performed in the temperature range of 820–900°C and the ratio $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$. In the experiment, an intensification of the process of the methane cracking reaction was established, the rate constant of which increases by an order of magnitude. Such a difference in the results of the DRM on the studied catalysts are due to the intensification of mass transfer on the MC, which is based on the phenomenon of thermal slip. A mathematical description corresponding to the kinetic scheme of DRM process is proposed, and the rates constants of direct and reverse reactions in both reactors are found. In the DRM process, water gas is formed on the TC, and synthesis gas is formed on the MC. At TC, the DRM process is accompanied by the accumulation of carbon deposits (CD), and at MC this accumulation is absent. The DRM process on both catalysts is characterized by three main reactions (methane cracking, gasification of the CD with carbon dioxide and/or water vapor and the reverse water gas shift), which were assumed to be reversible under experimental conditions. It turned out that on TC the gasification of the CD occurs in the reverse reaction of methane cracking, and on the MC—in the reactions of gasification by water vapor (mainly) and carbon dioxide. The process on the MC is characterized by irreversible reactions of methane cracking, gasification of the CD with water vapor and carbon dioxide. The reverse water gas shift reaction on the MC remains reversible, and its rate constants of the direct and inverse reactions turned out to be an order of magnitude lower than similar constants on the TC.

Keywords: intensification, dry methane reforming, thermal creep, activated mass transfer, kinetic experiment, reaction rate constants