

На правах рукописи

ДУБРОВСКИЙ Антон Решатович

**СИНТЕЗ ВЫСОКОАКТИВНОГО
СТАБИЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$
И СОЗДАНИЕ НА ЕГО ОСНОВЕ
МИКРОСТРУКТУРИРОВАННОГО
РЕАКТОРА-ТЕПЛООБМЕННИКА**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Апатиты
2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Кольского научного центра РАН, Россия.
Технологическом Университете г. Эйндховена, Нидерланды.

Научные руководители: доктор химических наук,
С.А. Кузнецов

профессор, доктор технических наук,
Я.С. Схоутен

Официальные оппоненты: доктор технических наук
В.А. Маслобоев

кандидат химических наук
П.В. Снытников

Ведущая организация: ГОУ ВПО Санкт-Петербургский Государственный
Политехнический Университет

Защита диссертации состоится « 3 » декабря 2010 г. в 15⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 002.105.01 при Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Кольского научного центра РАН по адресу: Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок, д. 26а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Кольского научного центра РАН

Автореферат разослан « 2 » ноября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,



Громов П.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из перспективных направлений водородной энергетики является непосредственное размещение на борту транспортного средства интегрированного устройства, включающего в себя топливный процессор в комбинации с топливным элементом. В результате преобразования, например, природного газа получается водород, который содержит 10-12% объемных СО. Реакция паровой конверсии монооксида углерода (РПК) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ используется для того, чтобы удалить монооксид углерода из богатого по водороду газа, поскольку СО является ядом для катализатора протонно-обменной мембраны топливного элемента. Высокотемпературная реакция паровой конверсии обычно проводится на оксидах железа и хрома ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$) в качестве катализатора при температурах 573 – 723 К, что позволяет снизить содержание СО до 2% объемных и получить дополнительное количество водорода. Затем этот продукт подвергается низкотемпературной реакции паровой конверсии с использованием катализатора $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 433 – 523 К, что позволяет снизить концентрацию СО до 0.1% объемного. Однако низкотемпературный катализатор занимает примерно 70% объема всей каталитической системы топливного процессора, к тому же он является пирофорным из-за окисления Cu до Cu_2O или CuO , что делает его потенциально опасным. Строгий контроль температуры необходим для проведения низкотемпературной РПК, что делает $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор непрактичным.

Таким образом, остается актуальным поиск катализатора с высокой активностью при температурах 473 – 723 К для использования в автомобилях и других транспортных средствах.

Цель работы. Синтез высокоактивного стабильного катализатора нового поколения Mo_2C и создание на его основе микроструктурированного реактора-теплообменника для реакции паровой конверсии монооксида углерода.

Задачи работы:

1. Выбор состава электролитов и режимов электрохимического синтеза Mo_2C , включающие в себя изучение электродных процессов в расплавах $\text{NaCl-KCl-Li}_2\text{CO}_3$, $\text{NaCl-KCl-Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4$, $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{C}_2$ и синтез полукарбида молибдена из вышеуказанных расплавов.
2. Исследование свойств Mo_2C покрытий (фазовый состав, морфология, удельная поверхность), синтезированных из расплавов различного состава.

3. Изучение каталитической активности и исследование возможной деградации покрытий Mo_2C для реакции паровой конверсии монооксида углерода в процессе длительной эксплуатации. Выбор на основании проведенных исследований оптимального метода синтеза катализатора Mo_2C .
4. Исследование кинетики реакции паровой конверсии CO на каталитической системе $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ и создание на базе кинетических данных модели микроструктурированного реактора-теплообменника.
5. Получение опытной партии пластин молибдена различной конфигурации и проволоки с каталитическим покрытием Mo_2C для пилотного микроструктурированного реактора -теплообменника.
6. Расчет и проектирование микроструктурированного реактора для реакции конверсии монооксида углерода с водяным паром, работающего на борту транспортного средства.
7. Создание пилотного микроструктурированного реактора-теплообменника.

Научная новизна.

1. Исследованы электродные процессы в хлоридно-карбонатном и хлоридном расплаве, содержащем Li_2C_2 на электроде из молибдена и определены условия электрохимического синтеза, приводящие к формированию лишь Mo_2C с плотноупакованной гексагональной решеткой.
2. Впервые изучена каталитическая активность и стабильность катализаторов Mo_2C в реакции паровой конверсии монооксида углерода. Показано, что наибольшей активностью обладает каталитическое покрытие Mo_2C , полученное при совместном восстановлении карбонат и молибдат-ионов, и активность такого катализатора на три порядка выше объемного Mo_2C и промышленного $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора.
3. Исследована кинетика прямой и обратной реакции паровой конверсии монооксида углерода на катализаторе Mo_2C и установлено отсутствие образования метана. Предложена кинетическая модель, описывающая реакцию паровой конверсии в интервале температур 533-673К.
4. Рассчитан оптимальный температурный профиль микроструктурированного реактора, который позволил минимизировать объем реактора в 2.2 раза по сравнению с изотермическим режимом работы.
5. Предложены оригинальные подходы для создания оптимального температурного профиля микроструктурированного реактора, заключающиеся в применении противоточной схемы теплообмена, состоящей из реакционного канала и канала охлаждения (поток анодного

газа из топливного элемента) с двумя дополнительными системами ввода газа-охладителя.

Практическая значимость.

Разработаны методы синтеза высокоактивных стабильных катализаторов $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$, которые могут быть использованы не только для реакции конверсии CO с водяным паром, но и для ряда других реакций, например, конверсии метана.

На базе синтезированного катализатора $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ и полученной в работе кинетической модели смоделирован и сконструирован микроструктурированный реактор-теплообменник, состоящий из 8 секций, с размером секции 10×10 мм в поперечном сечении и длиной 100 мм. Каждая секция включает в себя плоские и гофрированные пластины из молибдена, молибденовую проволоку диаметром 250 мкм и длиной 100 мм, покрытые пористым Mo_2C слоем.

Основные положения, выносимые на защиту.

Результаты исследований электродных процессов в солевых расплавах $\text{NaCl-KCl-Li}_2\text{CO}_3$, $\text{NaCl-KCl-Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4$, $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{C}_2$, с использованием в качестве индикаторного электрода-молибдена.

Методы синтеза композиции $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ и исследование фазового состава и каталитической активности данной системы для реакции паровой конверсии монооксида углерода.

Изучение кинетики реакции паровой конверсии монооксида углерода на каталитическом покрытии Mo_2C .

Результаты расчета и проектирования микроструктурированного реактора-теплообменника.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в постановке задачи, активном участии в аппаратурном оформлении процессов и проведении экспериментов; формулировке исследовательских и практических задач и разработке методов их решения; теоретическом обосновании выбранных направлений; обобщении результатов исследования и формулировке выводов. Постановка задач исследования и обсуждение результатов осуществлялись совместно с научными руководителями.

Апробация работы.

Основные результаты работы представлены на международных конференциях по расплавленным солям и ионным жидкостям EUCHEM 2006 (Hammamet, Tunisia, 2006), EUCHEM 2008 (Copenhagen, Denmark, 2008), EUCHEM 2010 (Bamberg, Germany, 2010); Российской конференции с международным участием “Физическая химия и электрохимия расплавленных

и твердых электролитов” (Екатеринбург 2007); III International Conference “Catalysis: Fundamentals and Application (Novosibirsk, 2007); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007); Netherlands Catalysis and Chemistry Conference (Nardwijkerhout, Netherlands, 2008); International Workshop on Advanced Nanostructured Materials and Thin Films for Industrial Applications (Nottingham, UK, 2008) Научной конференции “Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе фундаментальных материалов” (Апатиты, 2008); Конференции “Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (Индустрия наносистем и материалы” Воронеж, 2009); 3rd International Conference on Structured Catalysts and Reactors, ICOSCAR-3 (Ischia, Italy, 2009).

Результаты по разработке методов электрохимического синтеза в солевых расплавах каталитических систем нового класса для реакции паровой конверсии монооксида углерода на базе композиции $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ вошли в отчет о деятельности Российской Академии Наук в 2006 году.

Публикации.

Материалы диссертации отражены в 17 публикациях, из них 1 глава в книгу, 5 статей, в т.ч. 3 статьи опубликованы в рецензируемых журналах из списка ВАК.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 115 страницах, включая 26 рисунков, 6 таблиц, списка литературы из 140 наименований и двух приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы задачи, требующие решения для достижения поставленной цели, дана общая характеристика работы, включая научную новизну и практическую значимость результатов.

В первой главе проведен анализ литературных данных по современному состоянию топливных элементов и используемым в них каталитическим системам; рассмотрены способы получения карбида молибдена различными методами, включая электрохимические.

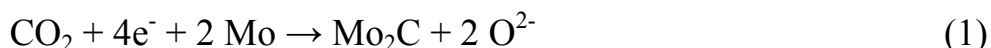
Во второй главе изложены применявшиеся в работе методы электрохимического исследования, подготовки реактивов и экспериментальные методики. Исследованы электродные процессы при синтезе полукарбида молибдена на подложке из молибдена в трех различных по составу расплавах.

Исходя из анализа особенностей электроосаждения молибдена и углерода, для электрохимического синтеза нами были выбраны хлоридно-карбонатный, хлоридно-карбонат-молибдатный и хлоридно-карбидный расплавы. Для осуществления поставленных задач в работе использован комплекс электрохимических и физических методов: линейная вольтамперометрия, циклическая вольтамперометрия, гальваностатический и потенциостатический электролиз; рентгенофазовый и микроструктурный анализы, сканирующая электронная микроскопия, метод БЭТ.

Вольт-амперные исследования выбранных систем проводились с различными скоростями развертки потенциала от $5 \cdot 10^{-3} \text{ В с}^{-1}$ до 2.0 В с^{-1} в диапазоне температур 973-1123 К. Циклические вольтамперограммы регистрировались на молибденовом и стеклоуглеродном (СУ) рабочих электродах диаметром 0.5 – 2.0 мм относительно платиновой проволоки, служившей квази-электродом сравнения Pt-PtO_x-O²⁻, и электрода сравнения Ag/NaCl-KCl-AgCl (2 масс. %). Стеклоуглеродный тигель выполнял функцию вспомогательного электрода.

Циклические вольтамперограммы при различных потенциалах реверса в хлоридно-карбонатном расплаве NaCl-KCl-Li₂CO₃ (система I) на молибденовом электроде представлены на рис. 1. На этих вольтамперограммах фиксируются три катодные волны (R₁, R₂, и R₃) и четыре пика электроокисления (Ox₁, Ox₂['], Ox₂^{''}, и Ox₃). Высота волны R₁ монотонно уменьшалась с увеличением скорости поляризации и практически исчезала при скорости поляризации 1.0 В с^{-1} . При потенциале, соответствующем волне R₁, на молибденовом электроде проводился потенциостатический электролиз, результатом которого являлось образование Mo₂C.

Плотность тока процесса электровосстановления R₁ очень мала, по-видимому, вследствие низкой концентрации углерод-содержащих частиц. Волна R₁ может быть отнесена к восстановлению диоксида углерода, поскольку растворимость CO₂ в расплаве NaCl-KCl при данной температуре составляет $6\text{-}8 \cdot 10^{-8} \text{ моль см}^{-3}$, а электродный процесс может быть описан следующей реакцией:



В присутствии карбонат иона, реакции (1) предшествует химическая реакция:



Использование реверса при потенциалах, соответствующих волне R₁ (-0.77 В относительно платинового квази-электрода сравнения), сопровождается появлением волны окисления Ox₁, отвечающей растворению Mo₂C. Реверс с основания волны R₂ (-0.850 В) не приводит к появлению новой волны

окисления, но высота пика Ox_1 возростала - это означает, что на молибденовом электроде в катодном полуцикле формировалась только фаза Mo_2C . Волны Ox_2'' и Ox_1 имеют одинаковый потенциал, который соответствует растворению Mo_2C . Фаза MoC образовывалась при смещении потенциала от значения -0.887 В в отрицательную область, а пик Ox_2' в анодном полуцикле отвечал растворению MoC . Следовательно, электродные процессы, отвечающие волне R_2 , могут быть описаны следующими реакциями:

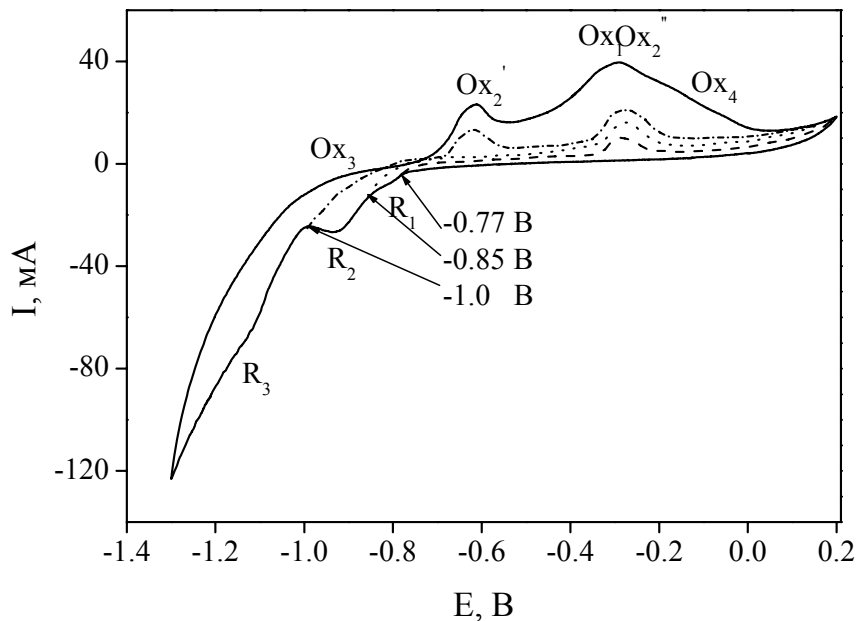
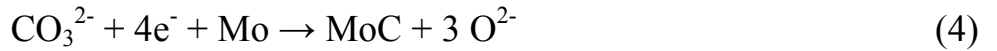
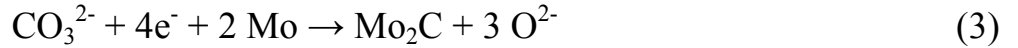


Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы на молибденовом электроде в расплаве $NaCl-KCl-Li_2CO_3$ при различных потенциалах реверса. Площадь электрода: 0.238 см^2 . Скорость поляризации: 0.1 В с^{-1} . Температура: 1023 К . Концентрация Li_2CO_3 : $2.37 \cdot 10^{-4} \text{ моль см}^{-3}$. Квази-электрод сравнения: платина.

Волны R_3 и Ox_3 соответствуют разряду катионов щелочных металлов на молибденовом катоде и карбидах молибдена, сформировавшихся на электроде, и растворению щелочных металлов, соответственно. Плечо (Ox_4) на вольтамперограммах (рис. 1) отвечает окислению оксид-ионов на поверхности молибдена.

Вольтамперограмма расплава $NaCl-KCl-Li_2CO_3-Na_2MoO_4$ (система II), полученная на молибденовом катоде представлена на рис. 2. В катодном полуцикле она имеет три волны R_1 , R_2 и R_3 , а в анодном полуцикле наблюдается только одна волна Ox . Потенциостатический электролиз при потенциалах волн R_1 , R_2 и R_3 приводил по данным рентгенофазового анализа (РФА) к формированию Mo_2C . Единственная волна (Ox) при анодной

поляризации подтверждает образование лишь одного продукта в процессе электролиза. Катодная плотность тока для процесса в области потенциалов волны R_1 невысока, что обусловлено низкой концентрацией электроактивных частиц, содержащих углерод. Волна R_1 как и в случае хлоридно-карбонатного расплава связана с разрядом CO_2 и описывается электродной реакцией (1), которая осложнена предшествующей химической реакцией (2). Волна R_2 отвечает разряду карбонат-ионов по реакции (3).

Электродный процесс (волна R_3) при совместном электровосстановлении CO_3^{2-} и MoO_4^{2-} с образованием Mo_2C в общем виде может быть представлен реакцией:

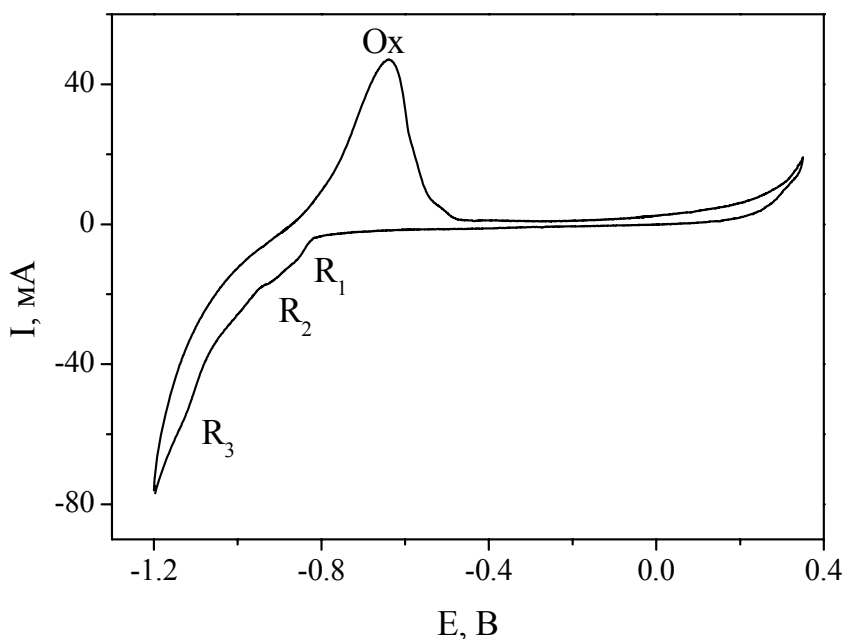
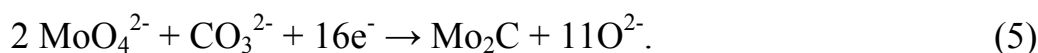
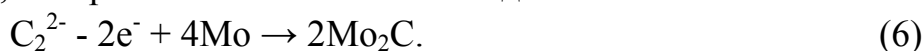


Рисунок 2 – Циклическая вольтамперная кривая на молибденовом электроде в расплаве $\text{NaCl-KCl-Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4$. Площадь электрода: 0.238 см^2 . Скорость поляризации: 0.1 В с^{-1} . Температура: 1023 К . Концентрации Li_2CO_3 и Na_2MoO_4 : $4.61 \cdot 10^{-5} \text{ моль см}^{-3}$ и $9.63 \cdot 10^{-5} \text{ моль см}^{-3}$, соответственно. Квази-электрод сравнения: платина.

В случае хлоридно-карбидного расплава $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{C}_2$ (система III) Li_2C_2 был *in situ* синтезирован из расплава эвтектики LiCl-KCl путем разряда катионов Li^+ на графитовом катоде с катодной плотностью тока 2.0 А см^{-2} . Синтез Mo_2C возможен при анодной поляризации молибденовой подложки (волна Ox на вольтамперной кривой, рис. 3.). В результате диссоциации карбида лития в расплаве $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{C}_2$ образуются электрохимически активные частицы C_2^{2-} , которые окисляются на молибдене:



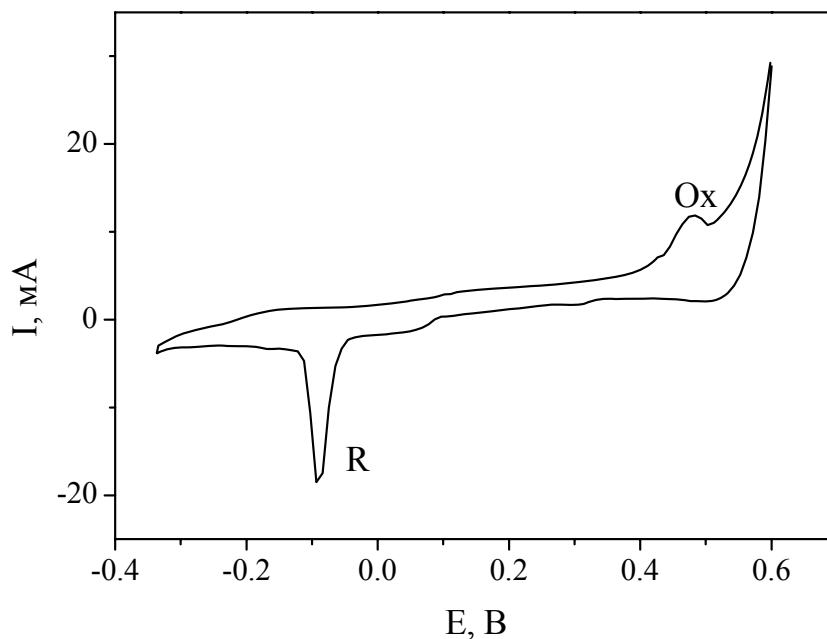


Рисунок 3 – Циклическая вольтамперограмма на молибденовом электроде в расплаве LiCl-KCl-Li₂C₂. Площадь электрода: 0.238 см². Скорость поляризации: 0.1 В с⁻¹. Температура: 1123 К. Концентрация Li₂C₂: 3.12·10⁻⁵ моль см⁻³. Квази-электрод сравнения: платина.

В третьей главе приведена методика измерения каталитической активности в условия реакции паровой конверсии монооксида углерода. Выявлена наиболее активная каталитическая система Mo₂C/Mo. Во всех случаях электрохимическим синтезом из расплавов (I)-(III) был получен полукарбид молибдена с гексагональной кристаллической решеткой, в то время как объемный Mo₂C обычно содержит примесь полукарбида с кубической решеткой.

Дифрактограммы покрытий Mo₂C, полученных на молибденовой подложке для систем (I) и (III), имеют линии металлического молибдена, а для системы (II) они отсутствуют. Это указывает на то, что толщина покрытий, полученных из расплавов (I) и (III), значительно отличается от толщины покрытия Mo₂C синтезированного в системе (II).

Толщина покрытий Mo₂C, полученных из систем (I) и (III), составляла порядка 0.5-2.0 мкм и 0.3-0.5 мкм, соответственно, поскольку карбиды тугоплавких металлов образуют прекрасные барьерные слои и коэффициенты взаимной диффузии молибдена и углерода уменьшаются на несколько порядков. Совместное электровосстановление ионов MoO₄²⁻ и CO₃²⁻ (система II) приводило к образованию покрытий Mo₂C толщиной порядка 25-50 мкм.

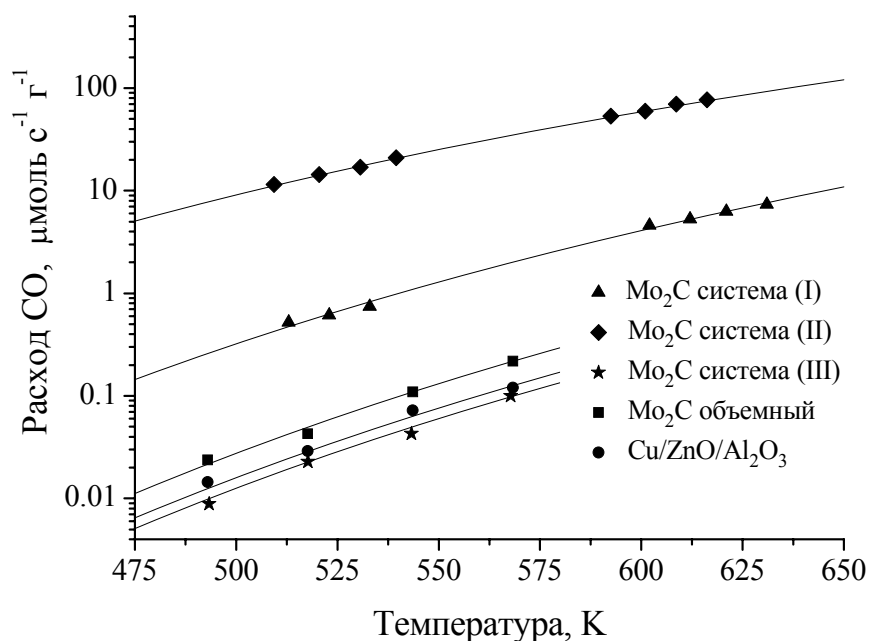


Рисунок 4 – Скорость РПК как функция от температуры на различных катализаторах. Условия реакции: $p_{\text{CO}} = 300$ Па, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 760$ Па, $p_{\text{CO}_2} = 1.2$ кПа, $p_{\text{H}_2} = 40$ кПа, баланс – He. Скорость потока газа: $50 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ (н.у.).

Стационарные скорости реакции для композиции $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$, синтезированной в расплавах (I) и (II), были выше на один и три порядка, соответственно, чем для объемной фазы Mo_2C и промышленного катализатора $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 4). Стационарная скорость РПК для композиции $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$, полученной из расплавленной системы (III), была несколько ниже, чем для промышленного катализатора $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 4), вследствие незначительной толщины покрытия и его невысокой удельной поверхности. Образование метана не наблюдалась во всем температурном диапазоне, в котором испытывались покрытия $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$. Каталитическая активность оставалась постоянной в течение 5000 часов испытаний. Покрытия также оставались стабильны в течение циклических температурных испытаний, в то время как активность промышленных катализаторов уменьшалась.

В данной главе приводятся также результаты электрохимического синтеза каталитических покрытий Mo_2C на молибденовых пластинах различной конфигурации (всего ≈ 300 пластин) и проволоки (общая длина 200 м) для пилотного микроструктурированного реактора-теплообменника.

Четвертая глава относится к изучению кинетики РПК, на основании которой был рассчитан оптимальный температурный профиль, позволяющий уменьшить объем реактора для РПК при том же значении конверсии CO.

Порядок реакции (ПР) по СО в диапазоне температур от 612 до 631 К был найден близким к единице (0.97), и не зависел от температуры и соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ при парциальных давлениях СО от 250 до 450 Па. При понижении температуры порядок реакции по СО немного снижался до значения 0.79. Для определения порядка реакции по воде, ее парциальное давление изменяли в пределах от 430 до 700 Па при температурах 513 и 523 К. ПР был найден равным 0.5 при соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ выше 1.5 и не зависел от парциального давления СО. Отсюда следует, что уравнение прямой РПК (ПРПК) может быть описано степенным законом:

$$r_F = k_F^0 \exp\left(\frac{-E_F}{RT_R}\right) \cdot p_{\text{CO}}^{0.9} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}, \quad (7)$$

где r_F – скорость ПРПК, k_F^0 – предэкспоненциальный множитель для ПРПК, E_F – энергия активации ПРПК, T_R – температура реактора, R – универсальная газовая постоянная, p_i – парциальные давления компонентов.

ПР по водороду возрастал от 0.3 до 2 при изменении парциального давления водорода в пределах от 22 до 44 кПа. Было установлено, что при значениях парциального давления водорода свыше 35 кПа порядок реакции остается неизменным и равным двум. ПР по CO_2 монотонно возрастал от 0.35 при 533 К до 0.64 при 631 К. Температурная зависимость константы адсорбции K_{CO_2} была описана полиномом второго порядка:

$$K_{\text{CO}_2} = -0.0164 + 6.544 \cdot 10^{-5} T - 6.154 \cdot 10^{-8} T^2, \quad (8)$$

Таким образом, уравнение для обратной РПК (ОРПК) может быть записано в следующем виде:

$$r_B = k_B^0 \exp\left(\frac{-E_B}{RT_R}\right) \cdot \frac{p_{\text{H}_2}^2 K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}}{1 + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}}, \quad (9)$$

где r_B – скорость ОРПК, k_B^0 – предэкспоненциальный множитель для ОРПК, E_B – энергия активации ОРПК.

Комбинируя уравнения (7) и (9) получим выражение для суммарной скорости (r_{OV}) РПК:

$$r_{OV} = k_F^0 \exp\left(\frac{-E_F}{RT_R}\right) \cdot p_{\text{CO}}^{0.9} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5} - k_B^0 \exp\left(\frac{-E_B}{RT_R}\right) \cdot \frac{p_{\text{H}_2}^2 K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}}{1 + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}}, \quad (10)$$

При реальных условиях РПК (3.0% СО, 27.0% H_2O , 13.5 % CO_2 , 56.5% H_2) парциальное давление СО превышает 560 Па, из чего следует, что ПР по СО равен 1.0, ПР по CO_2 становится равным 0.1, а изменением концентраций H_2O и H_2 можно пренебречь. В этом случае уравнение (10) принимает вид:

$$r_{OV} = k'_F \exp\left(\frac{-E_F}{RT_R}\right) \cdot p_{CO} - k'_B \exp\left(\frac{-E_B}{RT_R}\right) \cdot p_{CO_2}^{0.1}, \quad (11)$$

где $k'_F = 3.40 \cdot 10^{-2} \text{ Па}^{-1}$ и $k'_B = 5.64 \cdot 10^5 \text{ Па}^{-1}$ – совокупные константы ПРПК и ОРПК, соответственно.

Из рис. 5 видно, что при увеличении конверсии, максимум суммарной скорости РПК смещается в сторону более низких температур.

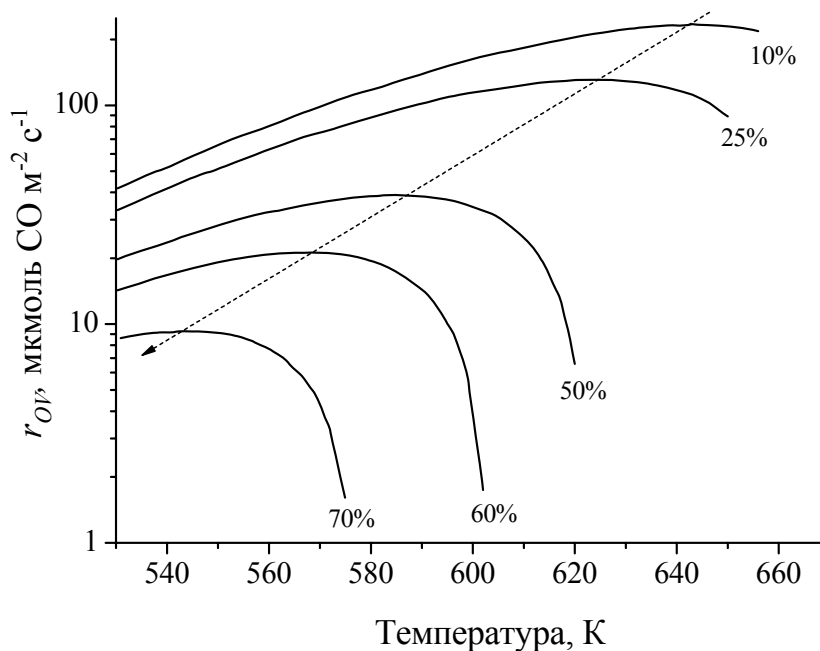


Рисунок 5 – Суммарная скорость РПК, рассчитанная по уравнению (10), как функция от температуры и концентрации. Условия реакции: $p_{CO} = 3.0 \text{ кПа}$, $p_{H_2O} = 27.0 \text{ кПа}$, $p_{CO_2} = 13.5 \text{ кПа}$, $p_{H_2} = 56.5 \text{ кПа}$. Пунктирная линия – оптимальный температурный профиль реактора.

Выражая суммарную скорость реакции через значения концентрации СО, оптимальный температурный профиль описывается уравнением:

$$\left. \frac{\partial r_{OV}(x_{CO}, p_{CO}^0)}{\partial T} \right|_{T=T_{opt}} = 0, \quad (12)$$

где x_{CO} – конверсия СО, p_{CO}^0 – парциальное давление СО на входе реактора.

На рис. 6 представлены оптимальный температурный профиль (кривая а) и, соответствующее ему значение концентрации СО в диапазоне температур 533-673 К (кривая б).

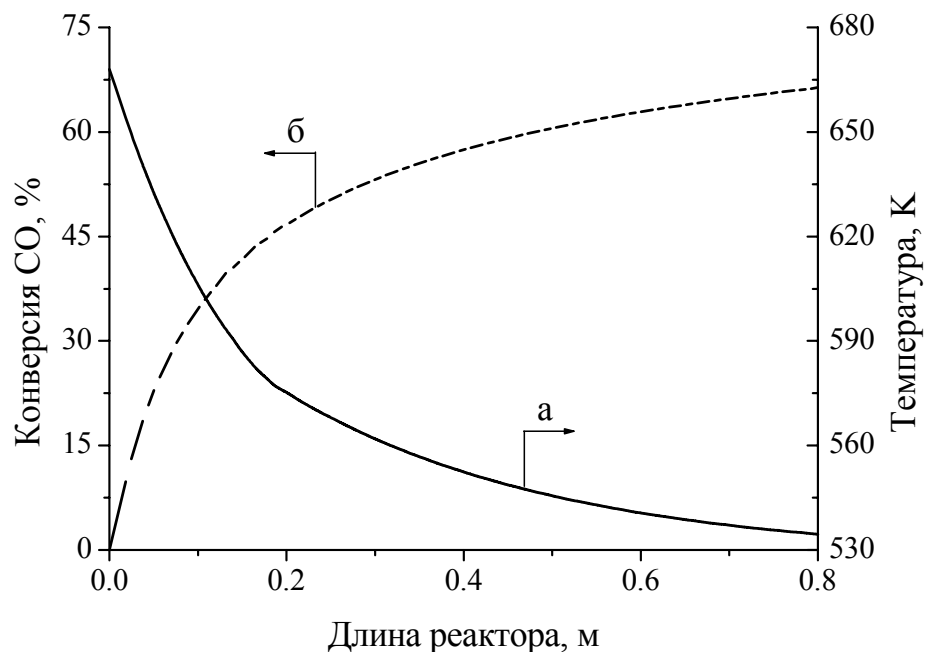


Рисунок 6 – Оптимальный температурный профиль, обеспечивающий наиболее высокую скорость протекания РПК в диапазоне температур 533 – 673 К (сплошная линия), и соответствующий ему профиль концентрации СО (пунктирная линия). Условия реакции: $p_{\text{CO}} = 3.0$ кПа, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 27.0$ кПа, $p_{\text{CO}_2} = 13.5$ кПа, $p_{\text{H}_2} = 56.5$ кПа. Общий поток: $750 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ (н.у.). Масса Mo_2C : 79.4 г.

В пятой главе приводятся расчеты по моделированию микроструктурированного реактора-теплообменника (МРТО). Оптимизировались параметры конструкции реактора для создания в нем температурного профиля, максимально приближенного к оптимальному.

В модели рассчитывались температурные профили для потока в реакционном канале (T_r), трех каналов охлаждения (T_{c1} , T_{c2} , T_{c3}), и корпуса реактора (T_m), который находится в непосредственном контакте с каталитическими пластинами. При увеличении потока в дополнительных каналах общая температура охлаждающей смеси уменьшается и наоборот. Смешение охлаждающих потоков было смоделировано на основе двухмерной модели с использованием уравнений Навье – Стокса для движения газа и уравнений конвекции теплового потока, которые численно решались с использованием модуля COMSOL, в Т-образном смесителе. Двухмерная модель позволяет рассчитать расстояние от точки ввода дополнительного потока газа-охлаждителя до точки его полного термического смешивания с основным охлаждающим потоком. Затем, эмпирические коэффициенты смешивания включались в одномерную модель теплопереноса для того, чтобы согласовать температурные профили в одномерной и двухмерной моделях. Таким образом,

температурные профили газов определялись конвективным теплопереносом, теплообменом с корпусом реактора, теплопереносом через корпус реактора, и расположением дополнительных вводов газа-охладителя.

Вычислительный домен в одномерной модели был разделен на три поддомена, поскольку скорость потока газа-охладителя различалась в каждом из поддоменов, вследствие того, что варьировалось расположение дополнительных вводов и скорость потока в них. Разность между идеальным температурным профилем и моделируемым минимизировалась путем изменения скорости потока в 3-х линиях и положений вводов охлаждаителя.

Уравнение для потока реакционной смеси неизменно для всех трех поддоменов. При пересчете координат реактора в безразмерные, уравнение потока можно представить следующим образом:

$$\left(\dot{m}C_p\right)_r \frac{dT_r}{d\hat{x}} = -\alpha_r A_r (T_r - T_m) + |\Delta_r H| r \quad (13)$$

где $\left(\dot{m}C_p\right)_r$ – теплоемкость переноса реакционного потока (скорость массопереноса \times удельную теплоемкость), α_r – коэффициент теплопередачи газ-металл, A_r – соответствующая поверхность теплообмена, $\Delta_r H$ – энтальпия РПК, r – скорость РПК.

Профиль концентрации CO определялся совместным решением уравнений для баланса массы и для идеального температурного профиля:

$$\frac{dT_{id}}{d\hat{x}} = -22 - 661 \cdot e^{-5.9\hat{x}}, \quad T_{id}(\hat{x} = 0) = 668 \text{ К} \quad (14)$$

Количество теплоты, производимое в ходе реакции рассчитывалось по уравнению:

$$\dot{Q}(r) = |\Delta_r H| r = |\Delta_r H| C_{CO}^0 \nu \cdot \frac{dX_{CO}}{d\hat{x}} = |\Delta_r H| F_{CO}^0 \frac{dX_{CO}}{d\hat{x}} = \dot{Q}_{tot} \frac{dX_{CO}}{d\hat{x}} \quad (15)$$

где C_{CO}^0 – входная концентрация CO, ν – общий реакционный поток, F_{CO}^0 – молярный поток CO, и $X_{CO} = \frac{C_{CO}^0 - C_{CO}}{C_{CO}^0}$ конверсия CO. Уравнение (15) может быть заменено эмпирической функцией, которая зависит только от одной координаты:

$$\dot{Q}(\hat{x}) = \dot{Q}_{tot} X_{CO}^{out} \cdot (A1 \cdot (1 - A2 \cdot e^{-A3\hat{x}})) \quad (16)$$

где X_{CO}^{out} концентрация CO на выходе реактора. Параметры $A1$ - $A3$ нормированы, таким образом, чтобы выполнялось равенство $\frac{1}{\dot{Q}_{tot} X_{CO}^{out}} \int_0^1 \dot{Q}(\hat{x}) d\hat{x} = 1$.

Решая представленный выше интеграл, получаем значения параметров: $A1 = 0.301$, $A2 = 22.0$, и $A3 = 9.5$.

Учитывая, противоточный режим охлаждения реактора и два дополнительных ввода газа-охладителя, температуры первого, второго и третьего потоков охлаждения могут быть записаны следующими тремя дифференциальными уравнениями:

$$\begin{aligned} (\dot{m}C_p)_{c1} \frac{dT_{c1}}{d\hat{x}} &= \alpha_c A_c (T_m - T_{c1}) + \sum_{j \neq i} \xi_{1j} (T_{c1} - T_{cj}) \\ (\dot{m}C_p)_{c2} \frac{dT_{c2}}{d\hat{x}} &= \alpha_c A_c (T_m - T_{c2}) + \sum_{j \neq i} \xi_{2j} (T_{c2} - T_{cj}) \\ (\dot{m}C_p)_{c3} \frac{dT_{c3}}{d\hat{x}} &= \alpha_c A_c (T_m - T_{c3}) + \sum_{j \neq i} \xi_{3j} (T_{c3} - T_{cj}) \end{aligned} \quad (17)$$

где ξ_{ij} – эмпирические коэффициенты смешивания, которые описывают скорость выравнивания температуры после дополнительного ввода газа-охладителя.

Температура материала реактора (T_m) описывается уравнением:

$$-\frac{\lambda_m A_m}{L} \frac{d^2 T_m}{d\hat{x}^2} = \alpha_r A_r (T_r - T_m) - \alpha_c A_c (3T_m - T_{c1} - T_{c2} - T_{c3}), \quad (18)$$

где λ_m – теплопроводность материала реактора, A_m – площадь поперечного сечения материала реактора, и L – длина МРТО.

Влияние двух расчетных параметров было изучено для оптимизации температурного профиля: позиция первого (P1) и второго (P2) дополнительных вводов газа-охладителя. Среднеквадратичное отклонение от идеального ТП было выбрано в качестве целевой функции:

$$\delta(\%) = \frac{1}{T_{av}} \sqrt{\frac{1}{99} \sum_{j=1}^{100} (T_{opt(j)} - T_j)^2} \cdot 100, \quad (19)$$

где $T_{opt(j)}$ и T_j – температуры реакционной смеси в j точке оптимального температурного профиля и смоделированного, соответственно; T_{av} – средняя температура реакционной смеси.

На рис. 7 изображен температурный профиль реакционной смеси в сравнении с оптимальным, так же на нем представлены температурные профили всех охлаждающих потоков и материала реактора.

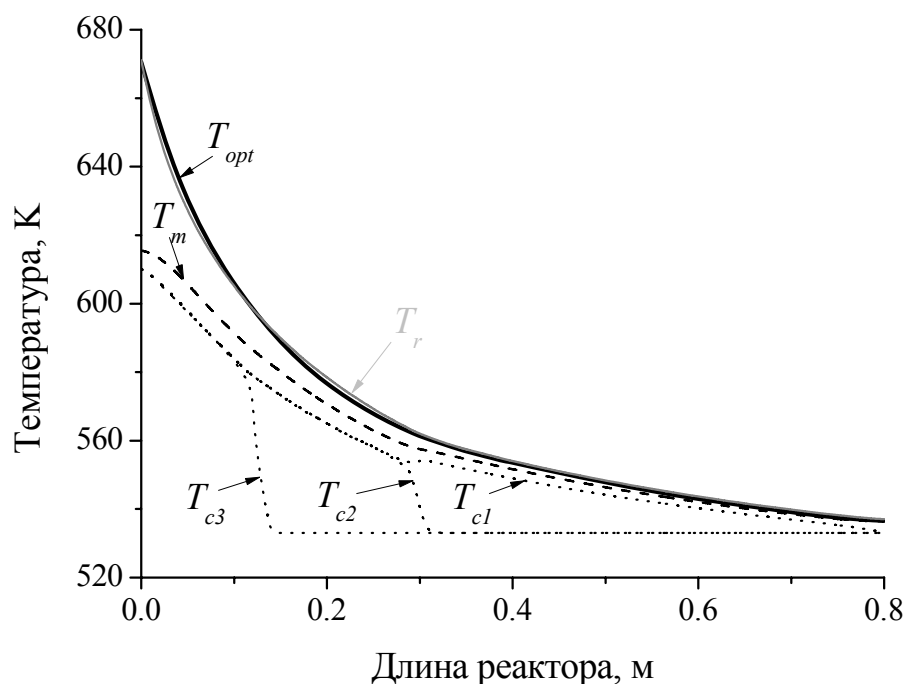


Рисунок 7 – Температура как функция от длины реактора. Сплошные линии: жирная – оптимальный температурный профиль (ТП), тонкая – смоделированный ТП; прерывистая линия – ТП металла; пунктирные линии – ТП каналов-охладителей.

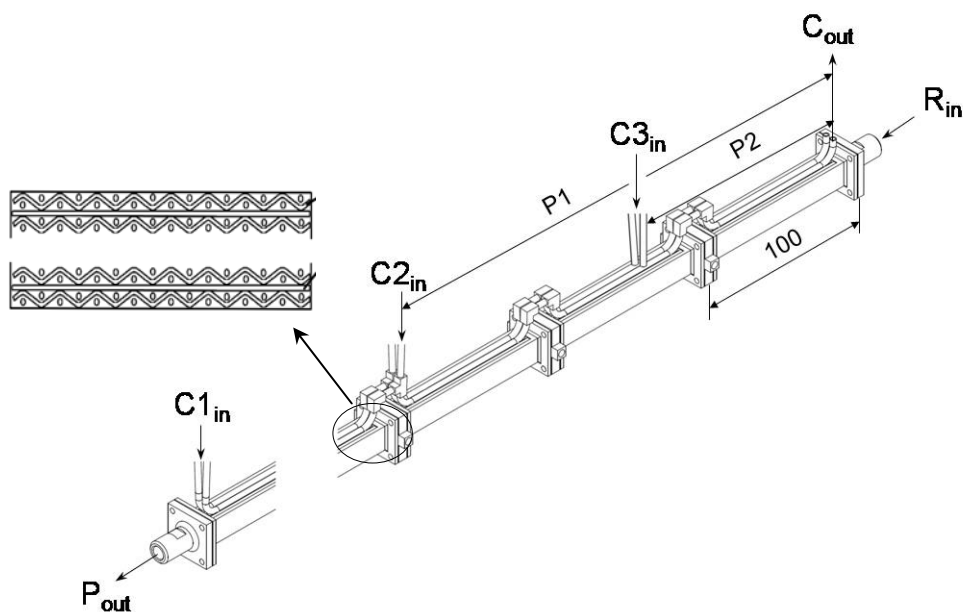


Рисунок 8 – Схематическое изображение микроструктурированного реактора-теплообменника (МРТО) – справа и его поперечного сечения – слева. $C_{i_{in}}$ – входные потоки газа-охладителя; C_{out} – общий выходной поток газа-охладителя; R_{in} и P_{out} – потоки реагентов и продуктов, соответственно; $P1$ и $P2$ – расчетные параметры, оптимизированные с помощью уравнения 18. Размеры даны в мм.

На основании математической модели и расчета термодинамических параметров реакционной смеси и газа-охладителя был сконструирован

противоточный МРТО (рис. 8). Основные параметры МРТО приведены в табл. Тело реактора состоит из восьми секций каждая длиной 0.100 м (рис. 8). Каждая секция содержит восемнадцать перфорированных, семнадцать плоских $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ пластин и 288 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ проволок. Каждая проволока разделяет «большой» треугольный канал на два меньших с образованием 576 треугольных микроканалов в каждой из секций МРТО.

Основные параметры МРТО

Параметр	Значение
Входной конвективный тепловой поток, (Вт)	19.9
Выходной конвективный тепловой поток, (Вт)	15.9
Количество теплоты, выделяемое при РПК, (Вт)	0.50
Количество теплоты, переданное от реакционного канала охладительному, (Вт)	4.50
Теплопроводность материала реактора, ($\text{Вт м}^{-1} \text{К}^{-1}$)	16.0
Площадь поперечного сечения материала реактора, (м^2)	9.6×10^{-5}
Размеры реактора, д×ш×в, (м)	$0.8 \times 0.01 \times 0.01$
Объем реактора, (м^3)	8.0×10^{-5}
Масса Mo_2C покрытия в реакторе, (г)	74.9
Объем Mo_2C покрытия в реакторе, (м^3)	2.0×10^{-5}
Доля твердой фракции в реакторе (Mo_2C и Mo), (%)	74.6
Линейная скорость потока реакционной смеси, (м с^{-1})	0.492

ВЫВОДЫ

1. Методом циклической вольтамперометрии исследованы электродные процессы в хлоридно-карбонатном, хлоридно-карбонат-молибдатном и хлоридно-карбидном расплавах. Для вышеперечисленных систем на основании электрохимических исследований определены условия синтеза Mo_2C .

2. Методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, БЭТ исследованы фазовый состав, морфология и удельная поверхность покрытий полукарбида молибдена, синтезированных тремя различными методами. Показано, что покрытия Mo_2C имеют гексагональную плотноупакованную решетку без каких-либо примесей, которая и является наиболее активной в условиях РПК.

3. Изучена каталитическая активность полученных покрытий в условиях РПК. По результатам каталитической активности определен оптимальный метод синтеза каталитической системы $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$. Установлено, что наибольшей активностью обладает система $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$, синтезированная при

совместном электровосстановлении карбонат- и молибдат-ионов. Показано, что данная система остается активной, по крайней мере, на протяжении 5000 часов испытаний, а реакция метанирования не наблюдается в широком диапазоне температур.

4. Исследована кинетика РПК на самой активной из синтезированных каталитических систем $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$. Определены порядки реакции по всем компонентам. Получено уравнение для скорости реакции, на основании которого рассчитан оптимальный температурный профиль, позволяющий уменьшить объем реактора для РПК.

5. На основании кинетических данных создана модель микроструктурированного реактора-теплообменника. Моделирование показало необходимость противоточного режима теплосъема в реакторе и создания микроканалов путем чередования плоских и гофрированных пластин с размещением внутри каждого из них проволоки с таким же каталитическим покрытием.

6. Получена опытная партия пластин молибдена различной конфигурации и проволоки с каталитическим покрытием Mo_2C для создания пилотного микроструктурированного реактора-теплообменника.

7. Разработана экспериментальная установка для определения режимов работы пилотного микрореактора-теплообменника. Создан пилотный микроструктурированный реактор-теплообменник.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Dubrovskiy Anton R., Rebrov Evgeny V., Kuznetsov Sergey A., Jaap Schouten C. A microstructured reactor/heat-exchanger for the water-gas shift reaction operated in the 533-673 K range // *Catalysis Today*. - 2009. - V.147. - Suppl. 1. - P.198-203.

2. Дубровский А.Р., Кузнецов С.А., Ребров Е.В., Схоутен Я.С., Калинин В.Т. Синтез покрытий Mo_2C при совместном электровосстановлении ионов MoO_4^{2-} и CO_3^{2-} в солевых расплавах и их каталитическая активность для реакции конверсии оксида углерода с водяным паром // *Доклады Академии Наук*. – 2008. - Т.421. - №6. - С.769-772.

3. Дубровский А.Р., Кузнецов С.А., Ребров Е.В., Схоутен Я.С. Электрохимический синтез в расплавленных солях каталитических покрытий

Mo₂C для реакции конверсии CO с водяным паром // Кинетика и катализ. - 2008. - Т.49. - №4. – С.620-624.

4. Kuznetsov Sergey A., Dubrovskiy Anton R., Rebrov Evgeny V. and Schouten Jaap C. Electrochemical synthesis of Mo₂C catalytical coatings for the water-gas shift reaction // Z. Naturforsch. - 2007. - V.62 a. - No.10-11. - P.647-654.

5. Дубровский А.Р. Электрохимический синтез в хлоридно-карбонатных расплавах каталитических покрытий полукарбида молибдена для реакции вода-газ. В кн. // Научно-практические проблемы химии и технологии комплексного исследования минерального сырья Кольского полуострова. Апатиты. КНЦ РАН. - 2007. - С.41-48.

6. Kuznetsov S.A., Dubrovskiy A.R., Kuznetsova S.V., Rebrov E.V., Mies M.J.M., De Croon M.H.J.M. and Schouten J.C. Protection of a microstructured molybdenum reactor from high temperature oxidation by electrochemical deposition coatings in molten salts. // Chapter to the book: “Molten Salts and Ionic: Never the Twain?” (Editors Gaune-Escard M., Seddon K.R.). ISBN 978-0-471-77392-4. John Wiley & Sons Inc. - 2010. - P.193-217.

7. Kuznetsov S., Dubrovskiy A., Rebrov E., Schouten J.. Electrochemical synthesis of Mo₂C catalytical coatings for the water gas shift reaction. // Abstracts of EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids. Hammamet. - Tunisia - 16-22 September. - 2006. – P.172.

8. Rebrov E.V., Dubrovskiy A.R., Kuznetsov S.A., De Croon M.H.J.M., Schouten J.C. Molybdenum carbide coatings prepared by electrochemical synthesis in molten salts for application in microstructured fuel processors. // Abstracts of III International Conference “Catalysis: Fundamentals and Application” (July 4-8, 2007, Novosibirsk, Russia), Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences. - 2007. - V.I. - P.142-143.

9. Kuznetsov S.A., Dubrovskiy A.R., Rebrov E.V., Schouten J.C. Electrochemical synthesis of Mo₂C catalytical coatings in molten salts // Abstracts of III International Conference “Catalysis: Fundamentals and Application” (July 4-8, 2007, Novosibirsk, Russia), Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences. - 2007. - V.II. - P.494-495.

10. Кузнецов С.А., Дубровский А.Р., Ребров Е.В., Схоутен Я. Синтез каталитических покрытий Mo₂C из расплавленных солей для реакции вода-газ.

//Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: Граница. - 2007. - Т.3. - С.193.

11. Кузнецов С.А., Дубровский А.Р., Ребров Е.В., Схоутен Я. Различные варианты электрохимического синтеза Mo_2C и его каталитическая активность // Тезисы докладов XIV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (10-14 сентября 2007 г.), Екатеринбург, Институт высокотемпературной электрохимии. - 2007. - Т.1. - С.112.

12. Dubrovskiy A.R., Kuznetsov S.A., Rebrov E.V., Schouten J.C. Electrochemical synthesis of a new generation of highly active and stable Mo_2C catalytic coatings for the water-gas shift reaction in a microstructured reactor/heat-exchanger // Abstracts of conference "Netherlands Catalysis and Chemistry Conference". Nordwijkerhout the Netherlands. March 3-5. - 2008. - P.100.

13. Dubrovskiy A.R., Kuznetsov S.A., Rebrov E.V., Schouten J.C. Synthesis and catalytical activity of $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ compositions for the water gas-shift reaction. // EUCHEM 2008 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids. Copenhagen. Denmark. 24-29 August. - 2008. - P.168.

14. Dubrovskiy A.R., Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A., Rebrov E.V., Schouten J.C. Synthesis of catalytical coatings of Mo_2C and Co-Mo, Ni-Mo double carbides for the water-gas shift reaction. // Abstracts of Joint Symposium on Molten Salts. Kobe. Japan. 19-23 October. - 2008. - P.81.

15. Kuznetsov S.A., Dubrovskiy A.R., Rebrov E.V., Schouten J.C. Electrochemical synthesis in molten salts as a cost-effective method for production of protective and catalytic thin films. // International Workshop on Advanced Nanostructured Materials and Thin Films for Industrial Applications. The University of Nottingham (Nottingham. UK. 10-13 November) - 2008. - P.56.

16. Дубровский А.Р., Долматов В.С., Кузнецов С.А., Ребров Е.В., Схоутен Я.С. Синтез каталитических покрытий Mo_2C и СО-Mo, Ni-Mo двойных карбидов для реакции конверсии СО с водяным паром. // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов. Материалы научной конференции КНЦ РАН. Апатиты 08-11 апреля. - 2008. - Ч.1. С.225-226.

17. Дубровский А.Р., Кузнецов С.А., Ребров Е.В., Схоутен Я.С. Наноразмерная каталитическая система нового поколения $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$,

совмещенная с микрореактором. // Материалы конференции “Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (Индустрия наносистем и материалы)”. Воронеж 28 сентября-2 октября 2009. Воронеж: Научная книга. - 2009. - С.131-132.

Автор выражает глубокую благодарность профессору Королевского университета г. Белфаста Е.В. Реброву за постоянную помощь, ценные рекомендации и интерес к данной работе.