

Формирование каталитически активных металлокерамических мембран с использованием процессов горения для дегидрирования углеводородов.

¹Уваров В. И., ¹ Алымов М.И., ² Шустов В.С.

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г.Мержанова Российской академии наук, г. Черноголовка, Московская область, E-mail: uvar@ism.ac.ru

² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН 119334 г. Москва, Ленинский пр. 49, E-mail: agg@imet.ac.ru

Известно, что бутадиен является основным мономером, применяемым в современном промышленном производстве синтетических каучуков. На бутадиене базируется производство подавляющего большинства синтетических каучуков общего назначения: стереорегулярные 1,4-цисбутадиеновые, бутадиен-стирольные, бутадиен-метилстирольные, ряд синтетических каучуков специального назначения бутадиен-нитрильные, бутадиен-метилвинилпиридиновые и др. Кроме того бутадиен применяется в промышленном масштабе для производства синтетических смол, адиподинитрила и себаценовой кислоты. [1-4]. На основании анализа научно-технической литературы было предложено использование гибридной мембранно-каталитической технологии дегидрирования *n*-бутанола в ценный мономер -1,3-бутадиен путём объединения в одном устройстве реакционной стадии, протекающей в каналах каталитического конвертера, со стадией сепарации водорода на интегрированной в полость конвертера палладий содержащей мембране. Это позволит уменьшить общую энергетику процесса, и габариты установки. Работа посвящена синтезу каталитически активных мембран для дегидратации и дегидрированию бутилового спирта с получением водорода и бутадиена, служащего основой для получения синтетических смол, каучука, пластмассы, химических волокон, фармацевтических препаратов, душистых веществ и др.

Ключевые слова: керамика, наночастицы, дегидратация, дегидрирование, бутиловый спирт, бутадиен, мембрана, горение, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

В работе для изготовления каталитически активных мембран с заданными параметрами использовался порошок α -Al₂O₃ крупной фракции «Электрокорунд» белый, 100 мкм. На рисунке 1 показана микрофотография исходного порошка α -Al₂O₃.

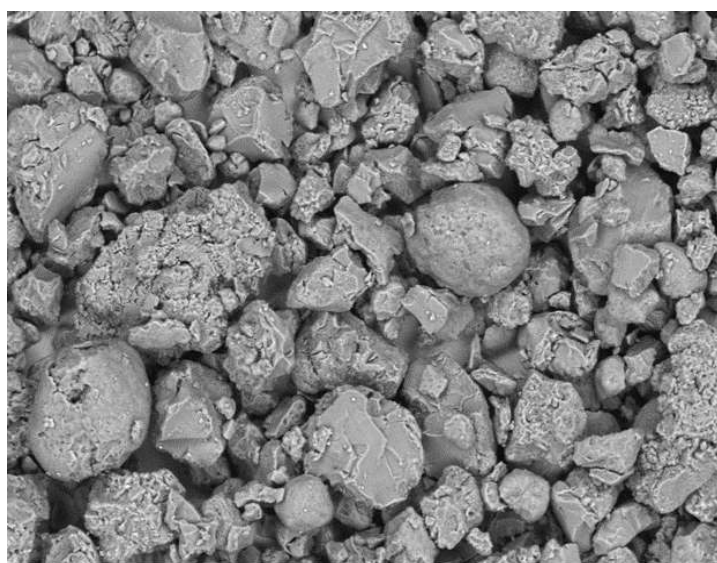
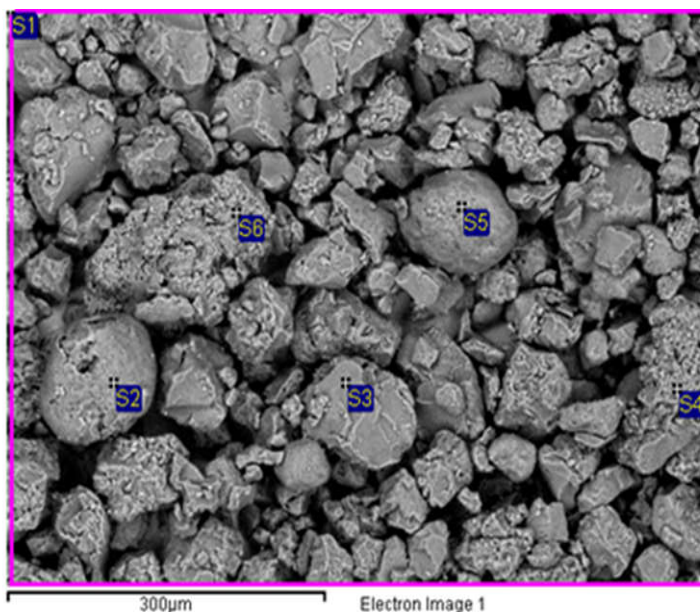


Рис. 1.

На рис. 2 приведен элементный анализ частиц исходного порошка α - Al_2O_3 до 100 мкм, проведенная на электронном микроскопе РЭМ-растровом (сканирующем) LEO 1450 с энергодисперсионной системой INCA Energy 300. Видно, что исходный порошок Al_2O_3 не имеет значительных дополнительных включений.



Processing option: All elements analysed (Normalised)

| Spectrum | In stats. | C | O | Al | Total |
|----------|-----------|------|------|------|-------|
| S1 | Yes | 3.89 | 52.5 | 43.6 | 100.0 |
| S2 | Yes | | 43.2 | 56.7 | 100.0 |
| S3 | Yes | | 57.3 | 42.6 | 100.0 |
| S4 | Yes | 2.47 | 54.1 | 43.3 | 100.0 |
| S5 | Yes | | 51.7 | 48.2 | 100.0 |
| S6 | Yes | 13.5 | 18.8 | 67.6 | 100.0 |

Рис. 2.

Для синтеза мембраны в исходный порошок Al_2O_3 вводились порошкообразные добавки эвтектического состава окиси магния производства завода «Красный химик» ГОСТ 4526-75 и карбида кремния. Карбид кремния был синтезирован в режиме горения (метод СВС) с восстановительной стадией по реакции $\text{SiO}^2 + \text{Mg} + \text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{MgO}$. После выщелачивания в растворе соляной кислоты по реакции $\text{MgO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ на фильтре остался карбид кремния SiC. Также в исходный порошок Al_2O_3 вводили добавками кремнеорганических связок. Порошки смешивали в шаровой мельнице с шарами из Al_2O_3 в течение 1 часа. Далее проводилось одностороннее прессование смеси порошков при давлении 30-90 Мпа. При температурах спекания в области от 1100 до 1450 °С образовывалась жидкая фаза из смеси порошков эвтектического состава окиси магния и карбида кремния в виде клиноэнстатита, которая смачивает частицы Al_2O_3 , образуя пористый прочный каркас мембраны. Клиноэнстатит при температуре 1260°C превращался в протоэнстатит Mg_2SiO_4 . Также добавки кремне органических связок при обжиге образуют активный SiO2 и связывают частицы оксида алюминия, частично взаимодействуя с ним и образуя муллиты (индиалит $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ и шпинель MgAl_2O_4). Фазовый анализ излома образцов, проведенный на дифрактометре ДРОН-3м, представлен на рисунке 3.

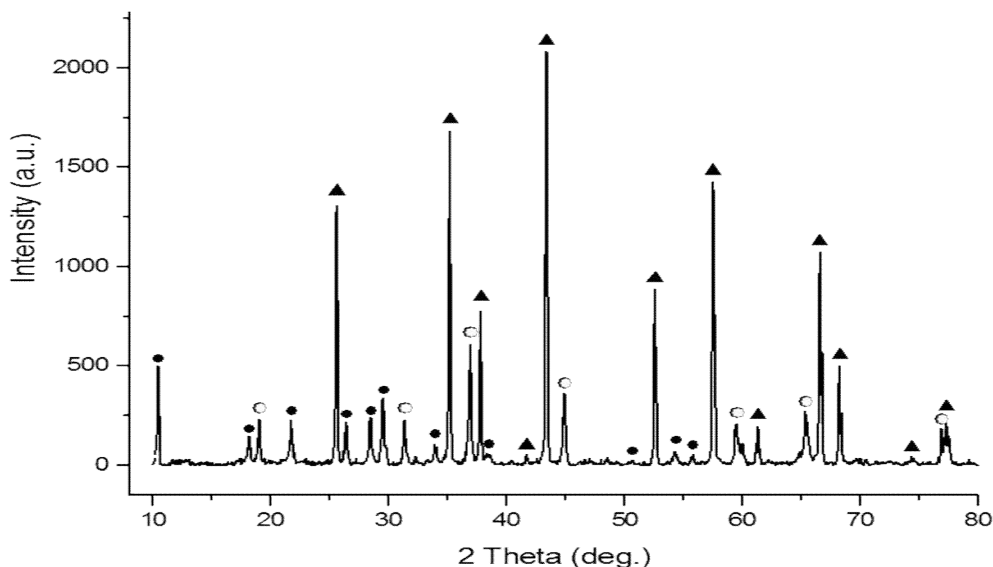


Рис. 3. Где: ○ – MgAl₂O₄, ● – Mg₂Al₄Si₅O₁₈, ▲ - α-Al₂O₃

На рисунке 4 представлен общий вид синтезированной мембраны.

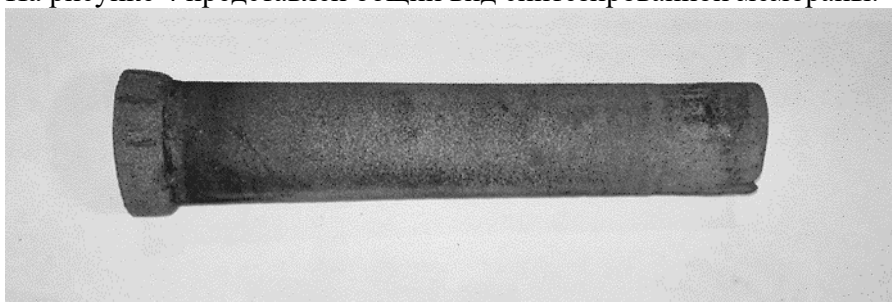


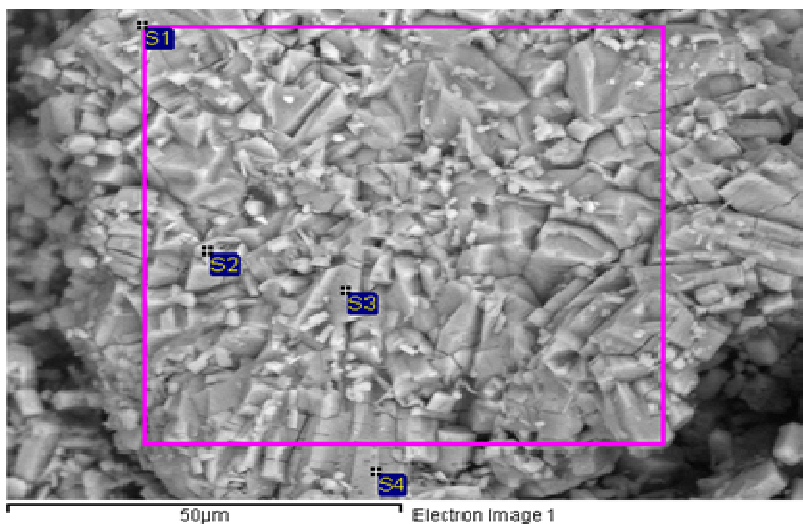
Рис. 4.

Характеристики пористой керамической мембраны.

Общая длина, мм 137; длина рабочей зоны, мм 120; внешний диаметр трубки, мм 25; толщина стенки, мм 7.

Была оценена величина открытых пор синтезированного материала по модели капиллярного вытеснения на основе формулы Лапласа для «модели цилиндрических пор». Максимальную величину пор вычисляли по формуле: $2\pi R\sigma\cos\theta = \pi R^2(\Delta P - h\gamma g)$, где R-радиус капилляра, σ -сила поверхностного натяжения жидкости, θ -угол смачивания, h-высота столба жидкости над поверхностью образца, γ -плотность жидкости, g-ускорение силы тяжести, $\Delta P = (P_{\infty} - P_g - P_v)$ - давление газовой фазы при формировании пор, P_{∞} - давление в экспериментальной камере, P_v -давление пара жидкой фазы, P_g - давление примесных газов. Рассчитанный размер открытых пор синтезированного образца равен 5,1-5,3 мкм. Также измерение величины открытых пор полученных керамических мембран проводились с помощью ртутного поромера и согласно ГОСТ 26849-86. Размер пор соответствовал 4,6-5,1 мкм. Открытая пористость образцов, измеренная методом гидростатического взвешивания, составляла 41%.

Также был синтезирован пористый конвертер на основе γ -Al₂O₃. Синтез осуществлялся на основе порошка γ -Al₂O₃ с введенными порошкообразными добавками эвтектического состава окиси магния и карбида кремния. Образцы прессовали при давлении 30-90 МПа и спеканием при температуре 1000 °С. Как известно процесса дегидратации бутилового спирта в бутилен может быть активным, если использовать образцы из γ -Al₂O₃. На рис. 5 приведены микрофотография и элементный анализ излома синтезированного образца.



Processing option : All elements analysed (Normalised)

| Spectrum | In stats. | O | Al | Tota |
|----------|-----------|------|------|------|
| S1 | Yes | 56.3 | 43.6 | 100 |
| S2 | Yes | 54.4 | 45.5 | 100 |
| S3 | Yes | 53.0 | 46.9 | 100 |
| S4 | Yes | 49.0 | 50.9 | 100 |

Рис. 5

На рисунке 6 представлен фазовый анализ образца, проведенный на дифрактометре ДРОН-3м. Видно, что основная фаз образца составляет γ -Al₂O₃.

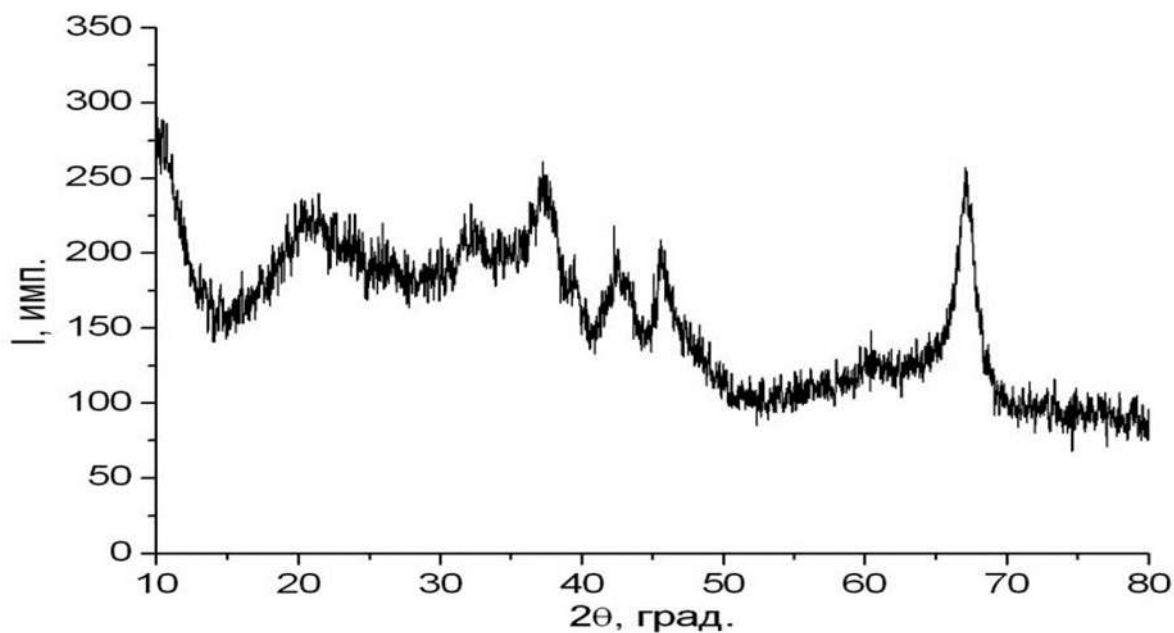


Рис. 6

Величина удельной поверхности исходного порошка и образца поле синтеза измеренная на приборе Sorbi-M представлена в таблице 1.

Сводный отчет по измерениям удельной поверхности. Sorbi-M, прибор №2649 представлен в таблице 1.

Таблица 1.

| Измерения полной удельной поверхности | | | | | | |
|---------------------------------------|-----------|---------|---------------------------------|--------|------------|------------------------|
| дата и время | суммарное | код | код | масса, | влажность, | измеренная |
| начала | время | операто | образца | Г | % | Ауд, м ² /г |
| измерения | измерения | ра | | | | |
| 24.10.18 12:36 | 12:36 | ОВ | Al ₂ O ₃ | 0.1985 | 0 | 1,29 ± 1.06 |
| 25.10.1 11:26 | 01:12 | ОВ | γAl ₂ O ₃ | 0.1921 | 0 | 115.9 ± 1.4 |

Величина открытых пор синтезированного материала определялась согласно ГОСТ 26849-86 и составляла 0,5-0,8 мкм.

На реакторе, содержащем синтезированные мембраны проведены процессы дегидратации и дегидрированию одного из продуктов ферментации биомассы – бутилового спирта с получением водорода и бутадиена.

Установлено, что в ходе реакции дегидратации н-бутанола на конверторе из γ -Al₂O₃ при 300 °С образуется бутиленовая фракция с селективностью 99,88-100%. Следует отметить, что исчерпывающая дегидратации н-бутанола на промышленном γ -Al₂O₃ достигается только при 350 °С. Для процесса дегидрирования бутилена на мембрану из α -Al₂O₃ был нанесён плёночный катализатора на основе γ -Al₂O₃ + К, Се, Ст (5%) + Fe (5%). Дегидрирование бутилена в бутадиен с селективным отводом водорода из зоны реакции, позволило увеличить производительность по 1,3-бутадиену с 16,5 до 22,6 л/(ч Г_{акт.компл.}), со степенью извлечения ультрачистого водорода ~ 16%. Отмечено, что за 20 ч проведения опыта снижение каталитической активности системы не наблюдалось, в отличии от промышленных решений, в которых стадия регенерации осуществляется каждые 8-15 мин.

Выводы

1. Синтезирован пористый конвертер на основе γ -Al₂O₃. Синтез осуществлялся на основе порошка γ -Al₂O₃ с введенными порошкообразными добавками эвтектического состава окиси магния и карбида кремния. Образцы прессовали при давлении 30-90 МПа и спеканием при температуре 1000 °С.
2. Установлено, что в ходе реакции дегидратации н-бутанола на конверторе из γ -Al₂O₃ образуется бутиленовая фракция с селективностью 99,88-100% при температуре 300 °С, что на 50 градусов ниже, чем на промышленных гранулах гамма-окиси.
3. Дегидрирование бутилена в бутадиен на мембрану из α -Al₂O₃ с селективным отводом водорода из зоны реакции, позволило увеличить производительность по 1,3-бутадиену с 16,5 до 22,6 л/(ч Г_{акт.компл.}) со степенью извлечения ультрачистого водорода ~ 16%. Отмечено, что за 20 ч проведения опыта снижение каталитической активности системы не наблюдалось, в отличии от промышленных решений, в которых стадия регенерации осуществляется каждые 8-15 мин.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № № 17-03-00337 а.

Литература

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 4-е изд. - М.: Химия, 1988. - 592 с.
2. Аверко-Антонович Л. А. Химия и технология синтетического каучука. –М.: Химия, Колос, 2008. -357 с.
3. Журавлева К. А., Назаров А. А. Получение стирола дегидрированием этилбензола. Вестник Казанского Технологического Университета. -2012, т. 15 № 12. –с. 149-152.
4. А. С. Федотов, Д. О. Антонов, В. И. Уваров, М. В. Цодиков, С. Н. Хаджиев. Паровой риформинг ДМЭ с использованием мембранно-каталитического реактора. НЕФТЕХИМИЯ, 2018, том 58, № 1, с. 66–71.