

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

¹Уваров В. И., ¹Алымов М.И., ²Шустов 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

²Институт 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 себациновой 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.

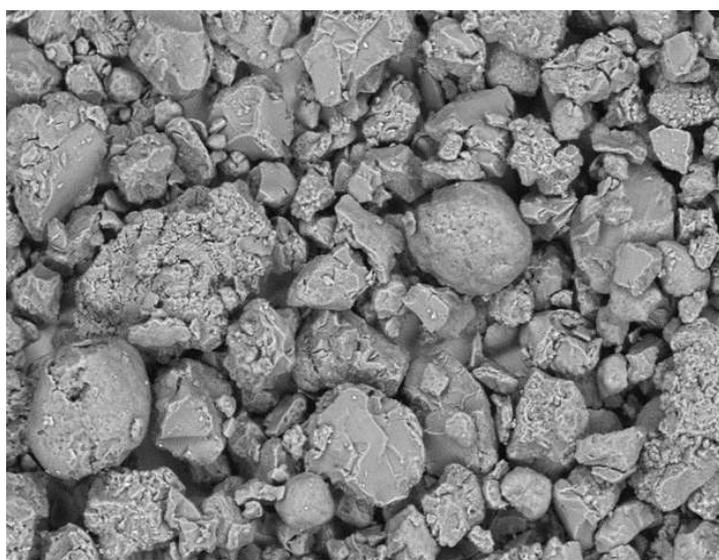
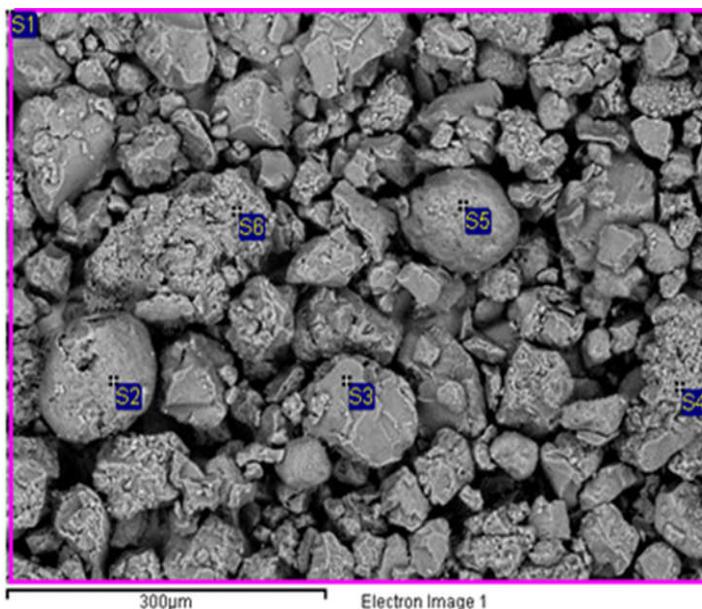


Рис. 1.

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.

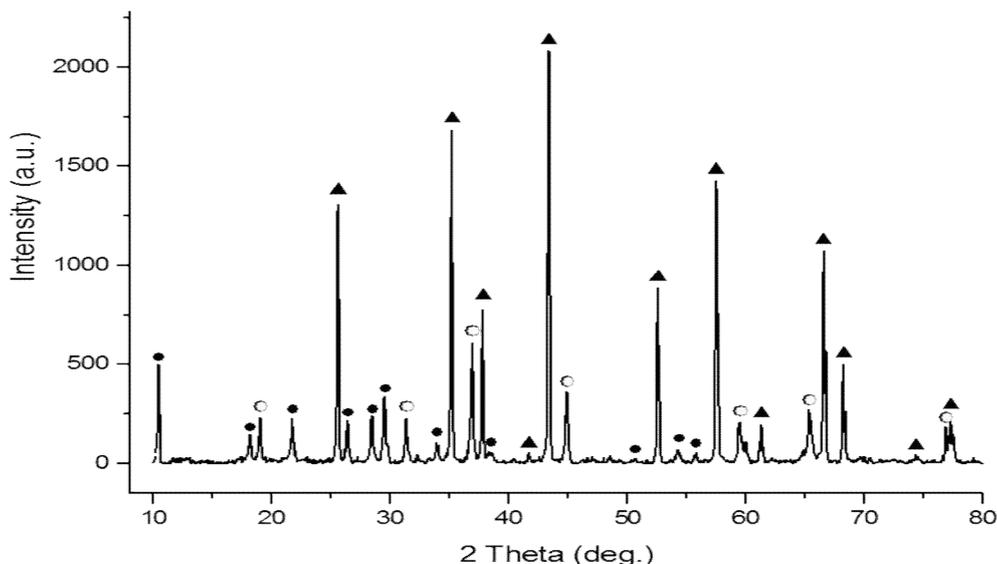


Рис. 3. Где: ○ – MgAl₂O₄, ● – Mg₂Al₄Si₅O₁₈, ▲ - α-Al₂O₃

На рисунке 4 представлен общий вид синтезированной мембраны.

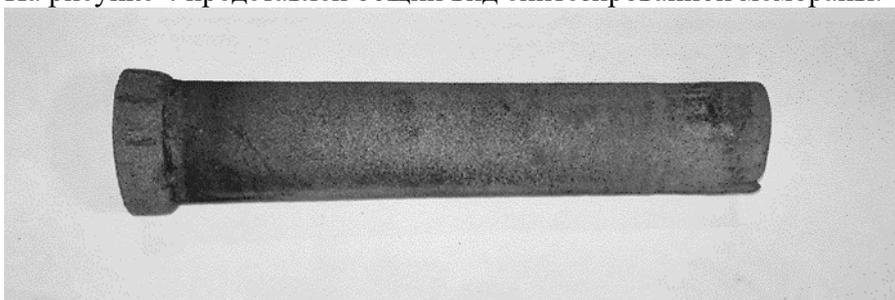


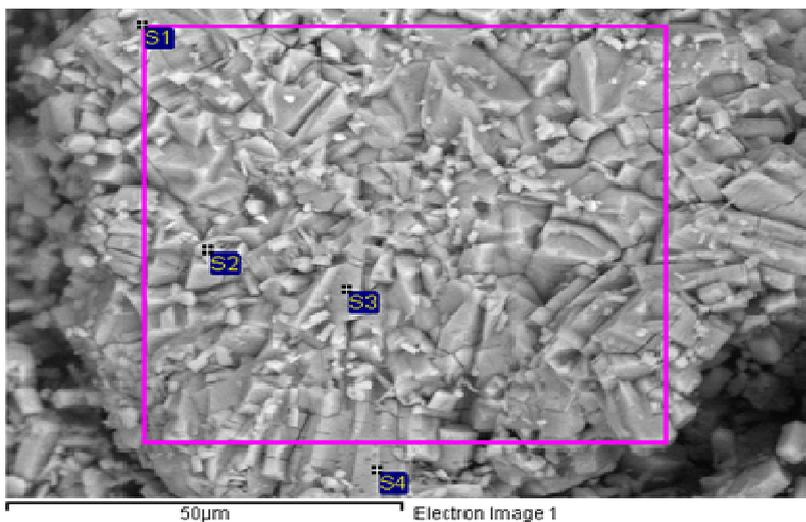
Рис. 4.

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.

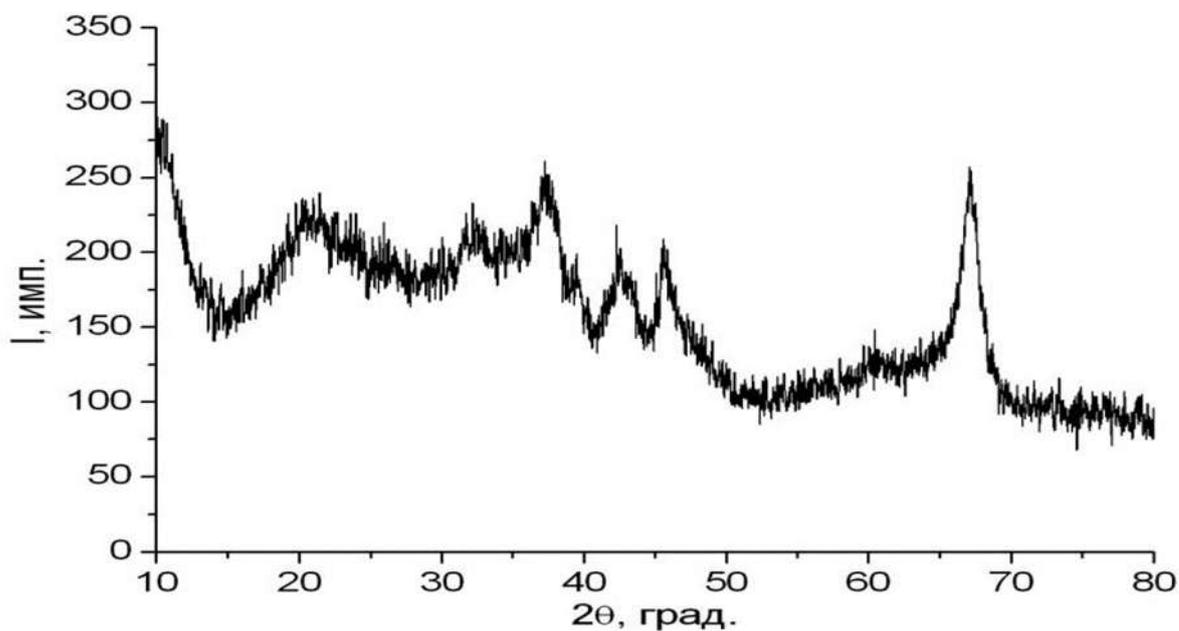


Рис. 6

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.