

К. т. н. **В. И. Уваров**¹ (✉), д. т. н. **М. И. Алымов**¹, д. т. н. **В. Э. Лорян**¹,
к. т. н. **Р. Д. Капустин**¹, к. т. н. **А. С. Федотов**², д. т. н. **М. В. Цодиков**²

¹ ФГБУН «Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения имени А. Г. Мерджанова РАН»
(ИСМАН), г. Черноголовка Московской обл., Россия

² ФГБУН «Ордена Трудового Красного Знамени Институт
нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН»
(ИНХС РАН), Москва, Россия

УДК 544.473]:577.352.4

РАЗРАБОТКА МЕМБРАНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Синтезирована пористая каталитически активная мембрана на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для синтеза мембраны в исходный порошок Al_2O_3 вводили порошкообразные добавки оксида магния и карбида кремния эвтектического состава с использованием прессования при давлении от 30 до 90 МПа и спекания при 1350 °С. Для придания синтезируемой мембране каталитических свойств в состав шихты вводили добавки $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ до 10 %. Дегидрирование бутилена в бутадиен на мембрану на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с селективным отводом водорода из зоны реакции позволило увеличить производительность по 1,3-бутадиену с 16,5 до 20,6 л/(ч·г_{акт.комп}) со степенью извлечения ультрачистого водорода ~ 15 %.

Ключевые слова: наночастицы, дегидратация, дегидрирование, мембрана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

ВВЕДЕНИЕ

Разработка передовых технологий получения высокопористых функциональных керамических материалов (мембран) является актуальной задачей современного материаловедения и интенсивно развивается в большинстве промышленно развитых стран. Проводятся исследования в области повышения эффективности традиционных процессов получения важнейших продуктов нефтехимии и альтернативных энергоносителей, а также поиск новых подходов и инженерных решений для создания новых прорывных технологий их производства.

Бутадиен относится к наиболее важным сырьевым компонентам основного органического и нефтехимического синтеза с сохраняющейся тенденцией к увеличению спроса на его потребление современной промышленностью. Этот полупродукт является базовым мономером для производства пластмасс, каучуков, моющих средств, компонентов моторных топлив и растворителей.

Несмотря на большое количество разработанных способов синтеза этого мономера

проблема развития высокоселективных превращений остается не решенной до настоящего времени. Основная сложность при осуществлении данных процессов заключается в их высокой эндотермичности, что обуславливает необходимость применения повышенных температур внутри реактора, в результате чего происходит интенсификация побочных реакций глубокой деструкции углеводородов, приводящих к быстрому закоксовыванию катализаторов. В ведущих научных школах мира ведется поиск альтернативных подходов к разработке экологически приемлемых и технологически эффективных процессов получения этих мономеров [1–4].

Предложено использование гибридной мембранно-каталитической технологии дегидрирования одного из продуктов ферментации биомассы — бутилового спирта с получением водорода и бутадиена. Процесс обеспечивается путем объединения в одном устройстве реакционной стадии, протекающей в каналах каталитического конвертера, со стадией сепарации водорода на интегрированной в полость конвертера палладийсодержащей мембране. Это позволит снизить энергозатраты процесса и габариты установки.

Работа посвящена синтезу каталитически активных мембран для дегидрирования бутило-



В. И. Уваров
E-mail: uvar@ism.ac.ru

вого спирта с получением водорода и бутадиена, служащего основой для получения синтетических смол, каучука, пластмассы, химических волокон, фармацевтических препаратов, душистых веществ и др.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПОЛЪЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

На первом этапе работ проводили расчеты по выбору порошков для синтеза мембран и необходимой газопроницаемости для изготовления каталитически активных мембран с заданными параметрами.

Одним из наиболее простых методов определения коэффициента газопроницаемости, а следовательно, и величины пор в диапазоне от 10 нм до 10 мкм является метод сравнения величин потоков флюида, соответствующих различным режимам течения газа в пористой среде [5–9]. Известно, что полный поток газа G через пористую среду может быть представлен в виде суммы двух составляющих — диффузионного G_d и вязкого G_v потоков:

$$G = G_d + G_v. \quad (1)$$

Известно также, что соотношение между потоками G_d и G_v прежде всего определяется перепадом давления на образце ($\Delta P = P_{вх} - P_{вых}$). Если рассматривать зависимость режима течения газа через пористую среду от среднего давления P_a , то можно выявить характерные интервалы, детерминированные соотношением между λ (длиной свободного пробега молекул газа в каналах пористой среды) и α (характерным линейным размером пористой среды). При $\lambda \gg \alpha$ (тонкопористая среда) вязкий (пуазейлевский) поток G_v практически исчезает, а диффузионный поток приобретает характер молекулярного потока. При $\lambda \ll \alpha$ (грубопористая среда) очень малый вклад вносит диффузионный поток, а основной транспорт газа через пористую среду осуществляется в режиме вязкого течения. В интервале $\lambda < \alpha$, где существенный вклад вносят обе составляющие потока в уравнении (1), принято считать, что диффузионный поток является потоком скольжения G_c , т. е. $G_d = G_c$. В этом интервале G_c является постоянной добавкой к вязкому потоку, который растет с ростом P_a , т. е. выражение (1) можно записать как

$$G = G_c + G_v. \quad (2)$$

В интервале $\lambda \geq \alpha$ для широкого ассортимента пористых сред, различающихся как по степени дисперсности, так и по шероховатости поверхности каналов, $G = (1,0 + 1,07)G_c$ [9]. При достаточно высоких давлениях P_a , т. е. в интервале $\lambda \geq \alpha$, зависимость $G = f(P)$ линейна: $G = G_c + G_v$. Выносим за скобки G_c , получаем $G = G_c (1 + G_v / G_c)$, где $G_v / G_c = r_{Ad} \cdot P_a$; r_{Ad} — это

«радиус Адзуми», или «радиус Вика»; таким образом, $G = G_c(1 + r_{Ad} \cdot P_a)$ [9]. Экстраполяция экспериментально найденной зависимости $G = f(P_a)$ к $P_a = 0$ позволяет определить величину G_c как отрезок, отсекаемый на оси ординат. Наклон зависимости $G = f(P_a)$ позволяет найти характерный «гидравлический» размер пористой среды (или «гидравлическую» удельную поверхность).

Известно, что каталитические процессы проходят на поверхности катализатора, что соответствует диффузионному потоку субстрата [10, 11]. На основании уравнения молекулярно-кинетической теории газов и параметров технологии дегидрирования н-бутанола в ценный мономер 1,3-бутадиен была рассчитана средняя длина свободного пробега молекул процесса при диффузионном потоке субстрата: $\lambda \geq 1-3$ мкм. Следовательно, рекомендуемая величина открытых пор мембраны также составит 1–3 мкм. В работе [12] также была показана зависимость размера пор синтезированных мембран от исходного технологического параметра: соотношения размера зерен заполнителя и связки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованы зависимости размера пор от исходных технологических параметров (рис. 1). Кривые 1–5 взяты из литературного источника [13]. Кривая 6 получена экспериментально. Для получения мембран с порами 1–3 мкм необходимо взять порошок с размером зерна 100 мкм с соотношением зерен заполнителя и связки 65:35.

Для синтеза мембран необходимой пористости использовали исходный порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (электрокорунд белый). Измерение распределения его частиц по размерам определяли на лазерном анализаторе частиц Micro Sizer 201. Размер частиц варьировался от 19,8 до 150 мкм, при этом основная масса частиц (порядка 70 %) имеет размер около 100 мкм. На основе данного порошка можно получить мембрану с величиной пор 2,5–3,0 мкм.

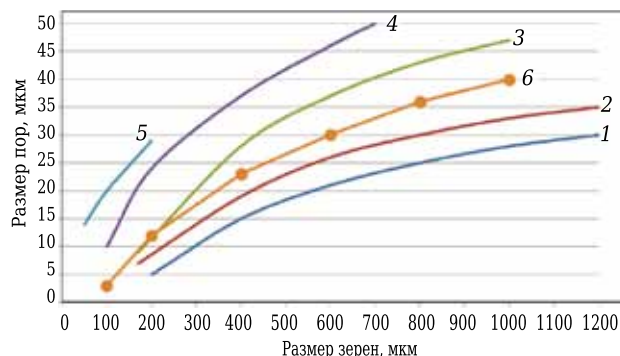


Рис. 1. Зависимость размера пор от соотношения размера зерен заполнителя и связки: 1 — 50:50; 2 — 60:40; 3 — 70:30; 4 — 80:20; 5 — 90:10; 6 — 65:35

На рис. 2 показана микроструктура исходного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Элементный анализ частиц исходного порошка Al_2O_3 проводили на растровом (сканирующем) электронном микроскопе LEO 1450 с энергодисперсионной системой INCA Energy 300. Исходный порошок Al_2O_3 не имеет значительных дополнительных включений.

Для синтеза мембраны в исходный порошок Al_2O_3 вводили порошкообразные добавки эвтектического состава MgO (ГОСТ 4526–75) и SiC . Карбид кремния был синтезирован в режиме CBC 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 SiC (рис. 3). В исходный порошок Al_2O_3 также вводили добавки кремнийорганических связок.

Для придания синтезируемой мембране каталитических свойств, необходимых для осуществления процесса дегидрирования бутенов, в исходный порошок Al_2O_3 простым технологическим способом вводили добавки Fe_2O_3 и Cr_2O_3 до 10 мас. %, которые оказались наиболее активными среди изученных в данном процессе.

Порошки смешивали в шаровой мельнице с шарами из Al_2O_3 в течение 1 ч. Затем проводили одностороннее прессование смеси порошков при давлении 30–90 МПа. При спекании в интервале 1100–1450 °С образовывалась жидкая фаза из смеси порошков эвтектического состава MgO и SiC в виде клиноэнстатита, которая смачивает частицы Al_2O_3 , образуя пористый прочный каркас мембраны.

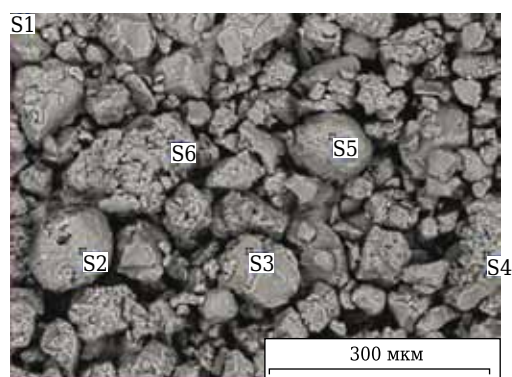
Добавки ультрадисперсного SiO_2 при обжиге становятся активными и связывают частицы оксида алюминия, частично взаимодействуя с ним и образуя муллитовые структуры (индиалит $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ и шпинель MgAl_2O_4). Рентгенофазовый анализ показал, что клиноэнстатит при 1260 °С превращался в протоэнстатит Mg_2SiO_4 . На рис. 4 показана микроструктура излома синтезированного образца, на которой присутствуют частицы железа и хрома.

Синтезирована пористая керамическая мембрана: общая длина 137 мм, длина рабочей зоны 120 мм, внешний диаметр трубки 25 мм, толщина стенки 7 мм (рис. 5).

Методика экспериментов предусматривала оценку величины 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 —



Спектр	C	O	Al
S1	3,89	52,51	43,61
S2	–	43,24	56,76
S3	–	57,37	42,63
S4	2,47	54,17	43,36
S5	–	51,79	48,21
S6	13,56	18,83	67,62

Рис. 2. Микроструктура и элементный анализ исходного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

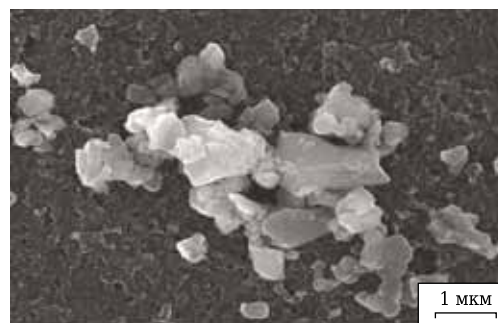
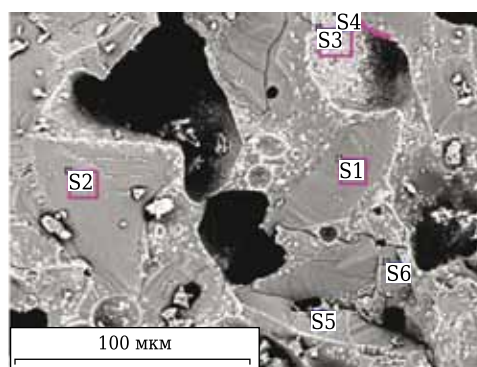


Рис. 3. Микроструктура исходного порошка SiC



Спектр	O	Na	Al	Si	Cr	Mn	Fe
S1	58,71	–	41,29	–	–	–	–
S2	30,71	–	69,29	–	–	–	–
S3	46,72	2,65	19,97	10,42	12,74	2,05	5,45
S4	52,22	–	20,60	12,44	8,94	2,14	3,65
S5	58,82	4,87	15,12	18,20	1,23	–	1,75
S6	55,72	–	44,28	–	–	–	–

Рис. 4. Микроструктура излома синтезированного образца

— ускорение силы тяжести; ΔP — давление газовой фазы при формировании пор, $\Delta P = (P_\infty - P_f - P_v)$; P_∞ — давление в экспериментальной каме-



Рис. 5. Синтезированная мембрана

ре; P_v — давление пара жидкой фазы; P_r — давление примесных газов.

Рассчитанный размер открытых пор синтезированного образца равен 1,5–3,0 мкм. Измерение величины открытых пор полученных керамических мембран проводили с помощью ртутного поромера согласно ГОСТ 26849–86, размер пор составил 1,6–3,1 мкм. Величина открытых пор — это эквивалентный гидравлический диаметр канала, по которому движется флюид (газ или жидкость). Открытая пористость образцов, измеренная методом гидростатического взвешивания, составляла 35 %.

В реакторе с применением синтезированных мембран были проведены процессы дегидрирования бутилового спирта с получением водорода и бутадиена. Дегидрирование бутилена в бутадиен с селективным отводом водорода из зоны реакции позволило увеличить производительность по 1,3-бутадиену с 16,5 до 20,6 л/

($\text{ч} \cdot \text{г}_{\text{акт.комп}}$), степень извлечения ультрачистого водорода ~ 15 %. За 20 ч проведения опыта снижения каталитической активности системы не наблюдалось, в отличие от промышленных решений, в которых стадия регенерации осуществляется каждые 8–15 мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирована пористая каталитически активная мембрана на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для синтеза мембраны в исходный порошок Al_2O_3 вводили порошкообразные добавки эвтектического состава MgO и SiC с использованием прессования при давлении 30–90 МПа и спекания при 1350 °С.

Для увеличения прочности мембраны в исходную шихту вводили добавки кремнеорганических связок, которые при обжиге образуют активный SiO_2 и связывают частицы оксида алюминия, частично взаимодействуя с ним и образуя муллитовые структуры (индиалит $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ и шпинель MgAl_2O_4).

Для придания синтезируемой мембране каталитических свойств, необходимых для осуществления процесса дегидрирования бутенов, в исходные порошки исходной шихты простым технологическим способом вводили добавки $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ (до 10 мас. %) по сравнению с алкоксометодом.

Библиографический список

1. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза ; 4-е изд. / Н. Н. Лебедев. — М. : Химия, 1988. — 592 с.
2. Аверко-Антонович, Л. А. Химия и технология синтетического каучука / Л. А. Аверко-Антонович. — М. : Химия, Колос, 2008. — 357 с. <https://www.twirpx.com/file/655377/>.
3. Журавлева, К. А. Получение стирола дегидрированием этилбензола / К. А. Журавлева, А. А. Назаров // Вестник Казанского технологического университета. — 2012. — Т. 15, № 12. — С. 149–152. <https://elibrary.ru/item.asp?id=17802403>.
4. Fedotov, A. S. The role of aluminum in the formation of Ni–Al–Co containing porous ceramic converters with high activity in dry and steam reforming of methane and ethanol / A. S. Fedotov, D. O. Antonov, O. V. Bukhtenko [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. — 2017. — Vol. 42. — P. 24131–24141. <https://elibrary.ru/item.asp?id=31067179>.
5. Meson, E. A. Gaseous diffusion in porous media. III. Thermal transpiration / E. A. Meson, R. B. Evans, G. M. Watson // J. Chem. Phys. — 1963. — Vol. 38, № 8. — P. 1808–1826. <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1733880>.
6. Израилевич, И. С. Экспериментальное исследование течения газа через мелкопористые среды в переходной области давлений / И. С. Израилевич, С. Н. Новиков // ДАН СССР. — 1965. — Т. 164, № 6. — С. 1263–1266. <http://www.mathnet.ru/links/45cc466d96a08f86d086f8c53fcb88e0/dan31727.pdf>.

7. Adzumi, H. The flow of gases through metal capillaries at low pressure / H. Adzumi // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1939. — Vol. 14. — P. 343–347. <https://www.journal.csj.jp/doi/pdf/10.1246/bcsj.14.343>.
8. Wicke, E. S Flow of gases through micropores / E. Wicke, W. Vollmer // Chemical Engineering Science. — 1952. — Vol. 1. — P. 282–291. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250952870216>.
9. Коковина, А. А. К вопросу о взаимодействии молекул газа с поверхностью пористых сред / А. А. Коковина, С. Н. Новиков // ЖФТ. — 1969. — Т. 43, № 6. — С. 1525.
10. Крылов, О. В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ / О. В. Крылов // Рос. хим. журнал. — 2000. — Т. 44, № 1. — С. 19–33. <http://www.chem.msu.su/rus/jvho/2000-1/19.pdf>.
11. Варфоломеев, С. В. Энергоносители из возобновляемого сырья: химические аспекты / С. В. Варфоломеев, И. И. Мусеев, Б. Ф. Мясоедов // Вестник Российской академии наук. — 2009. — Т. 79, № 7. — С. 595–604. <https://elibrary.ru/item.asp?id=12601668>.
12. Лейбензон, Л. С. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде / Л. С. Лейбензон. — М. – Л. : Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1947. — 244 с. ■

Получено 23.05.19

© В. И. Уваров, М. И. Алымов, В. Э. Лорян,
Р. Д. Капустин, А. С. Федотов,
М. В. Цодиков, 2019 г.