

К. т. н. **В. И. Уваров**¹, к. т. н. **Р. Д. Капустин**¹ (✉), к. х. н. **А. С. Федотов**²,
А. О. Кириллов¹

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

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

УДК 666.762.11:666.9.022.6

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОНВЕРТЕРОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА В СТИРОЛ

Синтезирован пористый каталитически активный конвертер на основе крупнодисперсного SiC. Для синтеза конвертера в исходный порошок SiC вводили ультрадисперсные добавки эвтектического состава MgO и SiC, полученную смесь прессовали при максимальном давлении от 75 до 125 МПа с последующим спеканием от 1200 до 1450 °С. Открытая пористость конвертеров составляла ~40 %, размер пор от 4 до 6 мкм. При 600 °С конверсия этилбензола составила ~73 %, выход стирола ~9 %, селективность по стиrolу ~12,3 %. Степень зауглерожности катализатора за 2,5 ч не превысила ~0,003 мас. %, что является ультранизким показателем, радикально повышающим срок эксплуатации каталитического конвертера без необходимости регенерации или замены.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), керамическая мембрана, дегидрирование, этилбензол, стирол.

В настоящее время стирол является важнейшим мономером, используемым для производства широкой номенклатуры полимерных материалов, таких как полистирол, пенопласт, АБС (акрилонитрил-бутадиен-стирол) и САН (стирол-акрилонитрил) [1]. Основной способ промышленного получения стирола с 30-х годов XX в. и до настоящего времени заключается в дегидрировании этилбензола (ЭТБ) в промышленных реакторах на основе железоксидных катализаторов. Основным недостатком подобного синтеза стирола является то, что процесс сопровождается многочисленными побочными реакциями с выделением газообразных продуктов превращения этилбензола (толуол, бензол, этан, метан, оксиды углерода), которые впоследствии взаимодействуют между собой и образуют большое количество разнообразных токсичных веществ, существенно снижающих производительность установок по его получению и усложняющих стадию последующей очистки [2]. Поэ-

тому основные пути интенсификации процесса дегидрирования этилбензола в стирол заключаются в обновлении применяемых катализаторов и оптимизации технологических процессов и конструкций существующих установок.

Одним из перспективных способов решения вышеуказанных проблем является разработка каталитического конвертера для дегидрирования этилбензола с использованием методов статического прессования и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Керамический конвертер пористого вида позволит увеличить эффективность реакции дегидрирования за счет снижения энергии химического превращения (по сравнению с традиционными реакторами со стационарным слоем гранулированного катализатора). Более эффективный теплообмен в высокопористой среде каталитического конвертера, в котором благодаря принудительной диффузии молекул субстрата в пространственно-ограниченном объеме пор и высокому соотношению площади каталитической поверхности и объема порового пространства, увеличивает частоту стохастических соударений молекул субстрата со стенками пор, модифицированных каталитически активными компонентами [3, 4].

Цель настоящей работы — разработка экономичной одностадийной технологии синтеза высокопористого каталитического керамического



Р. Д. Капустин

E-mail: kapustin-roman@mail.ru

конвертера повышенной долговечности на основе SiC с ультрадисперсными добавками, содержащими переходные металлы и их оксиды.

Применяемые методы статического прессования и технологического горения (в том числе в режиме СВС) уже доказали свою эффективность для создания каталитических конвертеров. В частности, получены высокие результаты по селективности и производительности в процессах дегидрирования пропана, бутиленовой и изоамиленовой фракций в пропилен, 1,3-бутадиен и изопрен [5, 6] на разработанных конвертерах на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Предлагаемые в настоящей работе системы являются перспективными для реакций дегидрирования насыщенных углеводородов, нефтяного и возобновляемого сырья. Реакции получения ценных мономеров и водорода могут производиться без частой реактивации катализатора в связи с очень низкой зауглероживаемостью.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для синтеза керамического каталитического конвертера использовали исходную порошковую смесь на основе крупнодисперсного SiC, в которую простым технологическим способом вводили ультрадисперсные спекающие, упрочняющие и каталитически активные добавки SiC, SiO_2 и MgO.

В керамическом материале конечный размер пор в результате прессования и синтеза зависит от нескольких исходных технологических параметров: размера частиц исходных порошков, соотношения размеров зерен заполнителя и связки в исходной шихте, а также давления прессования материала.

Для получения пор целевого размера (~5 мкм) в качестве заполнителя в материале конвертера использовали крупнодисперсный порошок SiC. Распределение частиц по размерам исходного порошка определяли на лазерном анализаторе частиц Micro Sizer 201 (рис. 1). Размер частиц варьировался в широких пределах от 1,2 до 300 мкм, однако основная масса частиц обладала размерами от 100 до 160 мкм.

Для интенсификации спекания и усиления связи между зернами заполнителя в качестве связки в исходную шихту вводили ультрадисперсные компоненты с высокоразвитой поверхностью: MgO (<5 мкм), SiC (~3 мкм), полученный с помощью СВС, SiO_2 (~5 мкм, марки SYLOID AL-1 FP) [7].

Смешивание порошков осуществляли сухим способом в шаровой мельнице с использованием шаров из Al_2O_3 при скорости вращения 30 об/мин в течение 2 ч. Затем проводили двустороннее одноосное прессование готовой смеси под давлением от 75 до 125 МПа и ее спекание при мак-

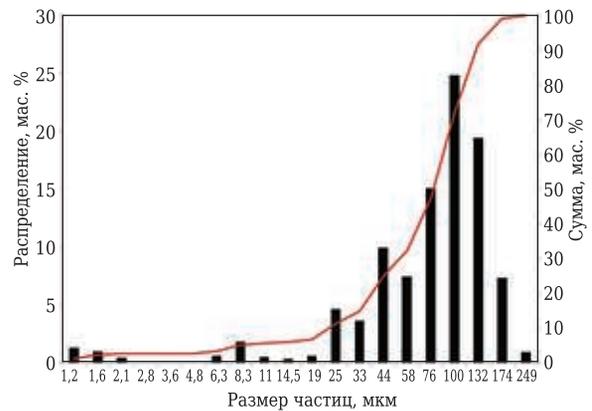


Рис. 1. Распределение частиц исходного порошка SiC по размерам

симальных температурах от 1200 до 1450 °С в атмосфере воздуха. По результатам термообработки линейная термическая усадка образцов не превышала 1 %, пористая структура образцов оставалась стабильной.

После высокотемпературной термообработки производили рентгенофазовый анализ синтезированных образцов, а также анализ микроструктуры излома методами сканирующей электронной микроскопии.

Методика эксперимента предусматривала определение открытой пористости изготовленных мембран методом гидростатического взвешивания и определение размера полученных пор.

Метод определения давлений проскока по точке пузырька по ГОСТ Р 50516–93 является одним из наиболее простых методов определения максимального размера пор. Данный ГОСТ распространяется на полимерные ультра- и микрофильтрационные гидрофильные и гидрофобные мембраны и устанавливает метод определения точки пузырька мембран с максимальным размером пор от 0,1 до 15 мкм по дистиллированной воде или спирту. Метод заключается в определении минимального давления газа, требуемого для прохождения пузырька газа через поры плоской гидрофильной мембраны, пропитанной водой, или через поры плоской гидрофобной мембраны, пропитанной спиртом.

На основании измерения давлений проскока определяется размер пор материала изготовленных мембран методом расчета по формуле Лапласа для модели цилиндрических пор и согласно ГОСТ 26849–86 (метод определения величины пор). Максимальную величину пор вычисляли по формуле $2\pi R\sigma \cdot \cos\theta = \pi R^2(\Delta p - h\gamma g)$, где R — радиус капилляра, см; σ — сила поверхностного натяжения жидкости, дин/см; θ — угол смачивания, град; h — высота столба жидкости над поверхностью образца, см; γ — плотность жидкости, г/см³; g — ускорение силы тяжести, см/с²;

Δp — давление газовой фазы при формировании пор, $\Delta p = (P_{\infty} - P_r - P_v)$; P_{∞} — давление в экспериментальной камере; P_r — давление примесных газов; P_v — давление пара жидкой фазы [8].

Исследования предусматривали проведение экспериментального процесса дегидрирования этилбензола (производство «РЕАХИМ», ТУ 6-09-2786–73) на синтезированном каталитическом конвертере. Процесс дегидрирования происходил в среде паров дистиллированной воды. Объемные скорости подачи газов задавали равными 0,1 и 0,2 мл/мин соответственно для обеспечения равновесной реакционной смеси с мольным соотношением $H_2O : \text{ЭТБ} = 14$ и парциальным давлением этилбензола $\sim 0,01$ МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения пористого керамического материала с целевым размером пор (~ 5 мкм) при среднем размере большей части частиц заполнителя (SiC) ± 135 мкм необходимо использовать смесь заполнителя с ультрадисперсной связкой в соотношении 65:35 по массе.

Важным параметром, влияющим как на порообразование, так и на пористость, является прилагаемое давление прессования, которое дает возможность регулировать плотность, тем самым позволяя в некоторых пределах регулировать размер пор, что позволяет получить материал с заданными свойствами. Установлено,

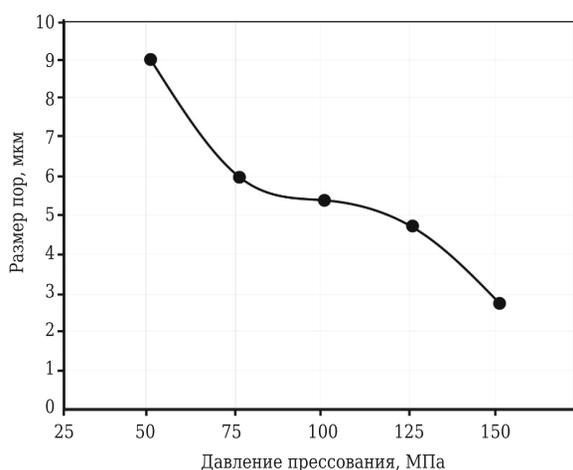


Рис. 2. Зависимость размера пор материала от давления прессования

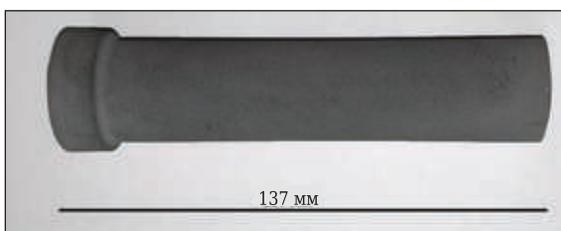


Рис. 3. Синтезированная мембрана на основе SiC

что оптимальная область давлений прессования для исследуемой смеси составляет от 75 до 125 МПа (рис. 2). В пределах данных давлений для выбранной системы имеет место пластическая деформация, а следовательно, возможно достижение целевого размера пор материала при одновременном достижении оптимальных физико-механических характеристик.

Синтезированные экспериментальные образцы (рис. 3) представляют собой керамическую пористую трубку, у которой один конец заглушен для обеспечения принудительной диффузии газов через рабочую поверхность цилиндра от наружной стенки к внутренней, а на другом находится прижимная гайка для герметичной стыковки образца с реактором через графитовую прокладку.

Характеристики пористой керамической мембраны, мм: общая длина 137, длина рабочей зоны 120, внешний диаметр трубки 25, толщина стенки 7.

Керамический материал обладает развитой, равномерной по объему пористой структурой, которая несколько неоднородна по размеру и формфактору основных структурных элементов (рис. 4). Это связано с тем, что порошок заполнителя при размере большинства зерен ± 135 мкм обладал вариативностью размеров основной массы частиц в пределах от 90 до 170 мкм.

Зерна заполнителя SiC обладают небольшими краевыми эффектами оплавления, а между ними просматриваются обволакивающие их литые структуры, образовавшиеся в процессе спекания в жидкой фазе с участием связующих добавок MgO, SiC и SiO₂.

Морфология материала характеризуется наличием значительного количества пор в основном неправильной изотропической либо щелевидной формы. Более крупные поры в большинстве случаев образованы между частицами крупнодисперсного SiC в процессе уплотнения исходного материала. Также присутствуют круглые и эллипсоидные поры (~ 1 мкм), образовавшиеся на границах оплавок в процессе жидкофазного спекания. Видимый размер пор варьируется от 0,5 до 40 мкм, что в разы меньше размера частиц заполнителя (± 135 мкм). Однако определение пористости и размера пор образцов по снимкам электронной микроскопии не дает точной информации, поскольку поры, как правило, имеют объемную пространственную структуру переменного сечения. Эффективным размером пор является эквивалентный гидравлический диаметр канала, через который пропускается субстрат (газ или жидкость).

Размер открытых пор синтезированного образца, определенный по ГОСТ Р 50516–93, составил от 4 до 6 мкм. Исследование открытой пористости материала по длине мембраны проводили методом гидростатического взвешивания. Мембрану разрезали на шайбы толщиной

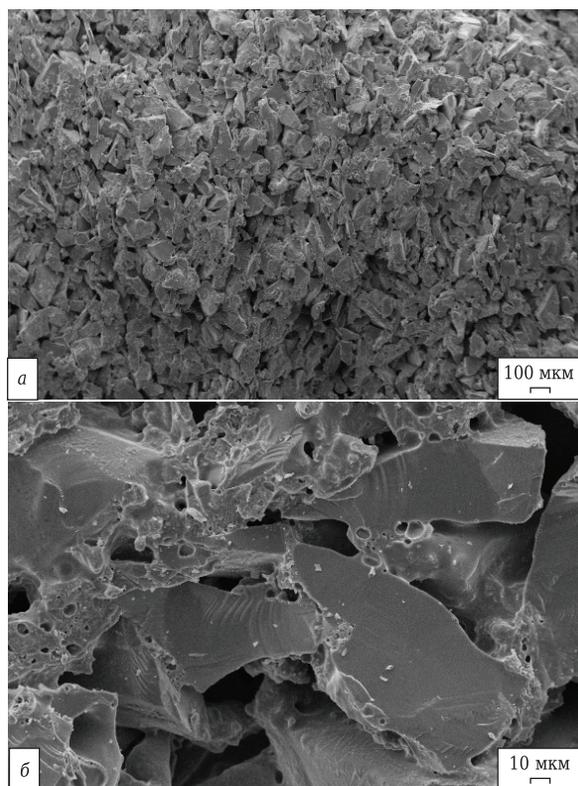


Рис. 4. Микроструктура излома синтезированного образца при разном увеличении

~ 10 мм, после чего была определена открытая пористость каждого полученного кольцевого образца, которая составила в среднем ~ 40 %.

Элементный анализ микроструктуры образца проводили на электронном микроскопе LEO 1450 VP с модулем ЭДС INCA 300 (рис. 5). Точки S1–S4 попадают в область поверхности зерен наполнителя — крупнодисперсного SiC, однако элементный анализ показывает повышенное содержание O и Si при относительно малом количестве C. Одновременно с этим в точках S5–S7 визуальнo наблюдаются литые оплавы и конгломераты в виде спекшихся друг с другом ультрадисперсных частиц, покрывающих поверхность пор, и связывающих частиц наполнителя исходной смеси. В данных точках (S5–S7) ЭДС-анализ фиксирует повышенное содержание Mg при полном отсутствии C. В результате жидкофазного спекания с ультрадисперсными добавками SiO₂, SiC и MgO зерна крупнодисперсного SiC обволакиваются оплавами и ультратонкими слоями соединения на основе SiO₂ и MgO.

На рентгенограмме (рис. 6) рефлекс от SiC ярко выражен, притом, что углерод при элементном анализе фиксировался достаточно слабо. Установлено наличие соединения MgSiO₃, которое, по-видимому, и составляет основное содержание литых оплавов, формирующих прочный каркас мембраны и стабилизирующих развитую пористую структуру керамического материала.

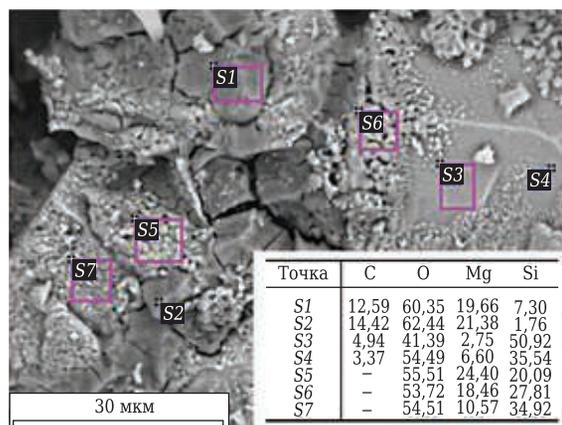


Рис. 5. Результаты элементного анализа излома керамического каталитического конвертера

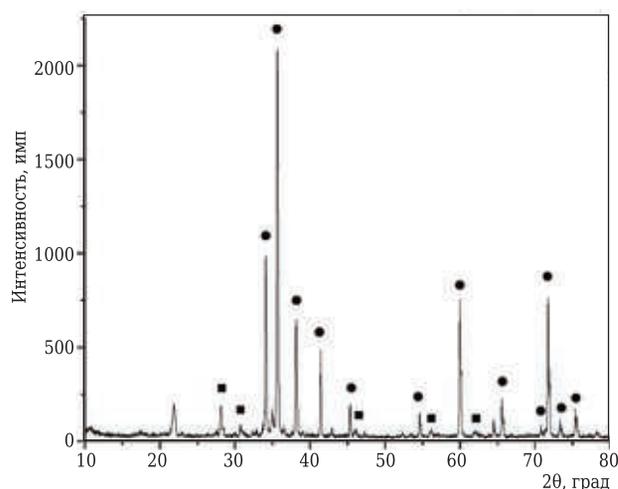


Рис. 6. Рентгенограмма излома образца на основе SiC после термообработки (Cu K_α-излучение): ■ — MgSiO₃; ● — SiC

Исследования эффективности дегидрирования этилбензола в стирол проведены в реакторе на каталитическом SiC-конвертере в присутствии паров воды, взятых в мольном соотношении H₂O : ЭТБ = 14, при объемной скорости подачи сырья ~1,4 ч⁻¹. Установлено, что оптимальной температурой получения стирола на данном конвертере является 600 °C (рис. 7). При этой температуре конверсия этилбензола составляет ~73 %, а выход стирола ~9 %, селективность по стиролу ~12,3 %, производительность по стиролу ~13 г/(ч·дм³).

Таким образом, разработанный каталитический конвертер обладает достаточно высокой производительностью без использования дорогих каталитически активных добавок или сложных методов их нанесения на внутреннюю поверхность пор (например, золь-гель методами [9]). Основным преимуществом является простая, недорогая и энергоэффективная одностадийная технология синтеза пористого керамического каталитического конвертера сразу в виде готового изделия.

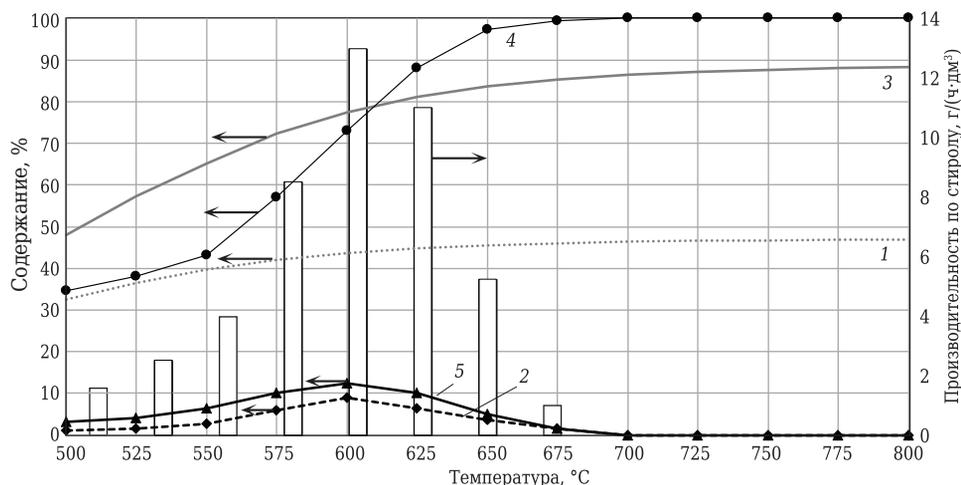


Рис. 7. Температурная зависимость основных выходных параметров процесса дегидрирования этилбензола в стирол на пористом конвертере: 1 — равновесный выход стирола; 2 — выход стирола в опыте; 3 — равновесная конверсия этилбензола; 4 — конверсия этилбензола в опыте; 5 — селективность по стиролу в опыте

Измеренная весовым методом степень зауглероживаемости катализатора в процессе эксперимента (в течение 2,5 ч) была крайне незначительной и не превышала ~0,003 мас. %, что намного ниже известных аналогов [9, 10].

Повышение устойчивости конвертера к коксообразованию связано с улучшенным тепло- и массопереносом реагента в пространственно-ограниченном объеме пор керамического материала. Прежде всего, это связано с отсутствием на поверхности пор специально нанесенных подложек (например, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [9, 10]) и каталитически активных компонентов, а также с достаточно крупным (~5 мкм) размером самих пор. Следовательно, долговечность работы конвертера радикально возрастает по сравнению с аналогами.

Показано, что при температурах ниже 600 °C скорость реакции дегидрирования этилбензола недостаточно высокая, что не позволяет получать максимально возможное в данных условиях для данного конвертера количество стирола, в то время как при температурах выше 600 °C, интенсификация побочных превращений приводит к увеличению содержания продуктов крекинга и парового риформинга углеводородов, что приводит к снижению выхода и селективности по стиролу, а также к ускоренному закоксовыванию катализатора. При 700 °C доля побочных неравновесных превращений этилбензола возрастает до 100 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован пористый керамический каталитический конвертер на основе крупнодисперсного порошка SiC с ультрадисперсными спекающими добавками MgO и SiC в режиме технологического горения с жидкофазным спеканием при температурах от 1200 до 1450 °C в атмосфере воздуха. С целью увеличения проч-

ности пористого керамического материала в исходную шихту вводили добавки кремнеорганических связок, которые при обжиге образуют активный SiO_2 и связывают частицы SiC с образованием MgSiO_3 . Размер пор керамических конвертеров составил от 4 до 6 мкм, а средняя открытая пористость образцов ~40 %.

Разработанный каталитический конвертер обладает способностью без введения дорогих каталитически активных компонентов производить процесс дегидрирования этилбензола в стирол по следующим параметрам: при 600 °C конверсия этилбензола составляет ~73 %, выход стирола ~9 %, селективность по стиролу ~12,3 %, производительность по стиролу ~13 г/(ч·дм³). Степень зауглероживаемости каталитического конвертера за время эксперимента (2,5 ч) не превышала ~0,003 мас. %, что является радикально низким показателем, обеспечивающим долговечность эксплуатационных свойств без необходимости регенерации.

Разработаны научные основы создания технологии экономически и энергоэффективного одностадийного получения керамического высокопористого каталитического конвертера на основе SiC, эффективного для дегидрирования этилбензола в стирол.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00559 А.

Библиографический список

1. URL: <http://www.cpchem.com/bl/aromatics/en-us/Pages/StyreneMonomer.aspx>.
2. Miller, R. R. Styrene production, use, and human exposure / R. R. Miller, R. Newhook, A. Poole // Critical Reviews in Toxicology. — 1994. — 24 (sup1). — S1–S10. <https://doi.org/10.3109/10408449409020137>.

3. **Lavrenov, A. V.** Propylene production technology: Today and tomorrow / A. V. Lavrenov, L. F. Saifulina, E. A. Buluchevskii, E. N. Bogdanets // *Catalysis in Industry*. — 2015. — Vol. 7, № 3. — P. 175–187. <https://doi.org/10.1134/S2070050415030083>.

4. **Kurchatov, I. M.** The nature of permeability anisotropy and catalytic activity / I. M. Kurchatov, N. I. Laguntsov, M. V. Tsodikov [et al.] // *Kinetics and Catalysis*. — 2008. — Vol. 49, № 1. — P. 121–126. <https://doi.org/10.1134/S0023158408010151>.

5. **Fedotov, A.** Production of 1,3-butadiene from 1-butanol on porous ceramic catalytic [Fe,Cr]/ γ -Al₂O₃(K,Ce)/ α -Al₂O₃ converter / A. Fedotov, D. Antonov, V. Uvarov [et al.] // *Kinetics and Catalysis*. — 2020. — Vol. 61, № 3. — P. 390–404. <https://doi.org/10.31857/S0453881120030107>.

6. **Fedotov, A.** The production of 1,3-butadiene from bio-1-butanol over Re-W/ α -Al₂O₃ porous ceramic converter / A. Fedotov, G. Konstantinov, V. Uvarov [et al.] // *Catalysis Communications*. — 2019. — Vol. 128. — Article № 105714. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105714>.

7. **Uvarov, V. I.** Development of a membrane for hydrocarbon dehydrogenation using high-temperature synthesis / V. I. Uvarov, M. I. Alymov, V. E. Loryan [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 4. — P. 409–412.

Уваров, В. И. Разработка мембраны с использованием технологического горения для процесса дегидрирования углеводородов / В. И. Уваров, М. И. Алымов, В. Э. Лорян [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2019. — № 8. — С. 59–62. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-8-59-62>.

8. **Бакунов, В. С.** Практикум по технологии керамики и огнеупоров / В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич, И. Я. Гузман, Е. С. Лукин. — М.: Стройиздат, 1972. — 350 с.

9. **Fedotov, A. S.** Dehydrogenation of cumene to α -methylstyrene on [Re,W]/ γ -Al₂O₃(K,Ce)/ α -Al₂O₃ and [Fe,Cr]/ γ -Al₂O₃(K,Ce)/ α -Al₂O₃ porous ceramic catalytic converters / A. S. Fedotov, V. I. Uvarov, M. V. Tsodikov [et al.] // *Pet. Chem.* — 2020. — Vol. 60. — P. 1268–1283. <https://doi.org/10.1134/S0965544120110080>.

10. **Тепляков, В. В.** Porous inorganic membrane reactors. In simulation of membrane reactors / V. V. Teplyakov, M. V. Tsodikov; ed. by A. Basile and F. Gallucci. — Nova Science Publishers: New York, 2009. — 123 p. ■

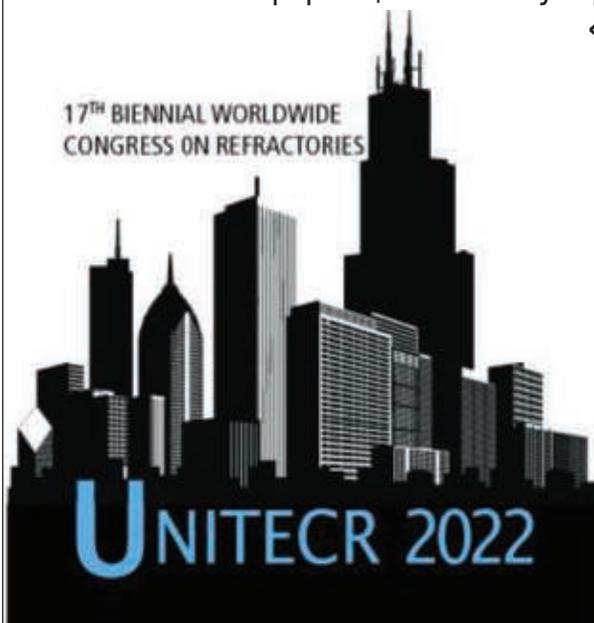
Получено 29.03.21.

© В. И. Уваров, Р. Д. Капустин,
А. С. Федотов, А. О. Кириллов, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

UNITECR 2022 — 17-й всемирный конгресс и объединенная международная техническая конференция по огнеупорам

«Огнеупоры как глобальная отрасль»



15–18 марта 2022 г.
Чикаго, США

Тезисы докладов принимаются по основным темам:

- Огнеупоры:
 - для черной металлургии
 - для стекольной промышленности
 - для цветной металлургии
 - для цементной промышленности
 - для нефтехимических процессов
 - для сжигания отходов
- Сырье
- Экологическая устойчивость и переработка
- Достижения в области производства, установок и оборудования
- Огнеупорные инженерные системы и дизайн
- Новые разработки
- Базовая наука
- Энергосбережение и изоляция
- Тестирование огнеупоров
- Образование
- Применение промышленных огнеупоров
- Кооперация среди клиентов, производителей и исследователей

ceramics.org

