

К. т. н. **В. И. Уваров**¹, к. т. н. **Р. Д. Капустин**¹ (✉), **А. О. Кириллов**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, Россия

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

УДК 66.094.258.097

РАЗРАБОТКА ПОРИСТОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО КОНВЕРТЕРА ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ КУМОЛА В α -МЕТИЛСТИРОЛ

Синтезирована пористая каталитически активная мембрана на основе α - Al_2O_3 . Для синтеза каркаса мембраны с высокой открытой пористостью и физико-механическими характеристиками в исходный корундовый наполнитель вводили порошкообразные добавки эвтектического состава оксида магния и карбида кремния. Затем проводили прессование при давлении от 40 до 70 МПа с последующим спеканием в режиме технологического горения. Для придания синтезируемой мембране каталитических свойств в состав исходной смеси простым технологическим способом вводили добавки Re_2O_7 и WO_3 до 4 мас. %. Разработаны научные основы создания технологии одностадийного получения каталитически активных ультрапористых мембранных конвертеров, эффективных для процессов дегидрирования кумола в α -метилстирол.

Ключевые слова: дегидрирование, кумол, α -метилстирол, мембрана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

ВВЕДЕНИЕ

Альфа-метилстирол (далее α -метилстирол) является уникальным мономером для производства бутадиен-стирольных каучуков и АБС-пластиков, обладающих повышенными физико-механическими характеристиками и термостойкостью [1, 2]. Также α -метилстирол массово применяется при изготовлении клеев, смазочных масел, парфюмерии и другой продукции органического синтеза.

Годовой объем производства α -метилстирола современной промышленностью превышает 220000 т [3]. Ведущими мировыми производителями α -метилстирола являются такие крупные компании, как Solvay S.A. (Бельгия), INEOS (Великобритания), United Petrochemical Company (Россия), Honeywell International Inc. (США), SI Group (США) и Mitsui Chemicals (Япония) [4, 5].

К настоящему моменту основными промышленными способами производства α -метилстирола являются окислительный кумольный метод и каталитическое дегидриро-

вание кумола в адиабатических контактных реакторах [4]. Перечисленные способы имеют существенные недостатки, в частности недостаточную чистоту получаемого α -метилстирола ввиду наличия побочных продуктов автоокисления и сополимеризации с другими компонентами дегидрогенизата, что требует дальнейшей многостадийной очистки и многокомпонентных ингибиторов. Кроме того, широко используемый в промышленности железо-хромсодержащий катализатор требует частой регенерации [6].

Перспективным способом повышения процессов дегидрирования является разработка компактных реакторов кассетного типа на основе пористых керамических каталитических конвертеров [7]. Данный метод способен ускорить интенсивность протекания реакции дегидрирования и повысить селективность процесса по целевому продукту, прежде всего путем уменьшения общей энергии химического превращения (по сравнению с традиционными реакторами со стационарным слоем гранулированного катализатора) за счет улучшенного тепломассопереноса в высокопористой среде каталитического конвертера, в которой благодаря принудительной диффузии молекул субстрата в пространственноограниченном объеме пор и высокому соотношению площади каталитической поверхности к объему внутренних пор увеличивается



Р. Д. Капустин
E-mail: kapustin-roman@mail.ru

такой важный в катализе фактор, как частота стохастических соударений молекул субстрата со стенками пор, модифицированных каталитически активными компонентами [7, 8].

Данная модификация может эффективно производиться путем формирования на поверхности стенок пор подложек методом молекулярного насаивания коллоидного раствора предшественников. Активные рений-вольфрамосодержащие компоненты наносятся из водно-спиртовых растворов соответствующих комплексов NBu_4ReO_4 и $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Затем формирование оксидов Re (7+) и W (6+) осуществляется путем прокаливании пропитанного образца в муфельной печи в потоке воздуха при различных температурах [9].

В настоящей работе для придания синтезируемой мембране каталитических свойств, необходимых для осуществления процесса дегидрирования кумола, в исходную смесь на основе Al_2O_3 простым технологическим способом вводили добавки Re_2O_7 и WO_3 до 4 мас. %, которые являются наиболее эффективными среди изученных в данном процессе. Данный метод позволяет реализовать эффективное одностадийное получение пористого каталитического мембранного конвертера.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Чтобы обеспечить формирование в керамическом материале пористой структуры с заданными параметрами для наиболее эффективного дегидрирования углеводородов, прежде всего следует оценить требуемую величину пор мембраны, исходя из средней длины свободного пробега молекул дегидрируемой газовой смеси.

Одним из наиболее простых методов определения коэффициента газопроницаемости, а следовательно, и величины пор в диапазоне от 10 до 10^4 нм является метод сравнения величин потоков флюида, соответствующих различным режимам течения газа в пористой среде [10]. Полный поток газа G через пористую среду может быть представлен в виде суммы двух составляющих — диффузионного G_d и вязкого G_v потоков:

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

Если рассматривать зависимость режима течения газа через пористую среду от среднего давления, то существуют 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.

В случае $\lambda \ll \alpha$ (грубопористая среда), напротив, очень малый вклад вносит диффузионный поток, а основной транспорт газа через пористую среду осуществляется в режиме вязкого течения.

При $\lambda < \alpha$ существенный вклад вносят обе составляющие потока в уравнении (1), и принято считать, что диффузионный поток является потоком скольжения G_c , т. е. $G_d = G_c$.

В интервале $\lambda \geq \alpha$, как это было показано в публикации [11], для широкого ассортимента пористых сред, различающихся как по степени дисперсности, так и по шероховатости поверхности каналов, $G = (1,0+1,07)G_c$ [12, 13].

Поскольку известно, что каталитические процессы проходят на поверхности катализатора, то поток газа через пористую среду соответствует диффузионному потоку субстрата, что соответствует случаю $\lambda \approx \alpha$ [14].

Для того чтобы определить среднюю длину свободного пробега молекул газовой смеси, необходимо определить газокинетический диаметр молекул газа, в данном случае молекул кумола. Этот параметр характеризует переносные свойства газов и определяется по динамической вязкости газа. Его можно найти по формуле

$$d = \sqrt{\frac{2\sqrt{MRT}}{3\pi\eta N_A}}, \quad (2)$$

где R — газовая постоянная; N_A — число Авогадро; T — температура; M — молярная масса газа; η — коэффициент вязкости газа.

Для молекулы кумола газокинетический диаметр согласно расчетам оказался приблизительно равен 0,7 нм, для водяного пара он известен и равен 0,3 нм. На основании этих данных можно определить газокинетическое сечение столкновения молекул по формуле

$$\sigma = \pi d^2, \quad (3)$$

где d — диаметр молекулы газа.

Согласно уравнению молекулярно-кинетической теории газов средняя длина свободного пробега молекул рассчитывается по формуле

$$\langle \lambda \rangle = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}, \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана; T — температура реакции; p — давление; n — концентрация молекул.

Процесс дегидрирования кумола происходит в абсорбционной среде [15] с разбавителем (дистиллированной водой). Объемные скорости подачи субстратов задавали с целью обеспечения равновесной реакционной смеси с мольным соотношением $\text{H}_2\text{O} : \text{кумол} = 14$ и парциального давления кумола $\sim 0,01$ МПа. Поток парогазовой водно-органической смеси поступал в каталитический мембранный реактор. Исходя из указанных параметров технологии дегидриро-

вания кумола в α -метилстирол, средняя длина свободного пробега молекулы кумола в гомогенизированном диффузионном потоке субстрата рассчитывалась по формуле [16]

$$\langle \lambda \rangle_k = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sigma_k n_k + \sigma_{kb} n_b}, \quad (5)$$

где σ_k — газокинетическое сечение столкновения молекулы кумола с кумолом; σ_{kb} — газокинетическое сечение столкновения молекулы кумола с молекулой водяного пара; n_k и n_b — концентрация молекул соответствующих компонентов смеси.

Рассчитанная длина свободного пробега молекул кумола оказалась равной 1,04 мкм.

Исходя из того факта, что поток газа через пористую среду соответствует диффузионному потоку субстрата (т. е. $\lambda \approx a$), рекомендуемая величина открытых пор для эффективной эксплуатации мембраны в производстве α -метилстирола по вышеописанной технологии подачи субстрата в виде парогазовой смеси составит от 1 до 2 мкм.

Размер пор синтезируемого керамического материала зависит от нескольких исходных технологических параметров, основными из которых являются размер частиц исходных по-

рошков, а также соотношение размеров зерен заполнителя и связки в исходной шихте. Таким образом, полученные результаты расчета средней длины свободного пробега молекул парогазовой смеси определяют эффективный размер пор, а следовательно, можно подобрать наиболее подходящее соотношение размеров зерен заполнителя и связки по методике, представленной в публикации [17]. Для эффективного дегидрирования кумола был выбран следующий состав исходной шихты: порошок заполнителя (альфа-корунд) с основным размером зерна порядка 100 мкм и соотношением зерен заполнителя и связки 65:35.

На рис. 1 показана микроструктура исходного порошка заполнителя α - Al_2O_3 . Исходный порошок не имеет значительных дополнительных включений.

Для синтеза мембраны в исходный порошок Al_2O_3 вводили порошкообразные добавки эвтектического состава окиси магния (ГОСТ 4526–75) и карбида кремния, а также кремнийорганические связки. Карбид кремния был синтезирован в режиме CBC с восстановительной стадией по реакции $\text{SiO}_2 + \text{Mg} + \text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{MgO}$. Более подробно состав и методика получения и введения добавок описаны в статье [17].

Для придания синтезируемой мембране каталитических свойств, необходимых для осуществления процесса дегидрирования кумола, с помощью одностадийной технологии в исходный порошок Al_2O_3 простым технологическим способом вводили высокочистые добавки Re_2O_7 и WO_3 до 4 мас. %, которые оказались наиболее активными среди изученных в данном процессе. Рентгенофазовый анализ каталитически активных компонентов показан на рис. 2.

Исходные порошки смешивали в течение 1 ч в шаровой мельнице с шарами из Al_2O_3 , после чего полученную смесь подвергали двустороннему прессованию при давлении от 40 до 70 МПа. В дальнейшем при температурах спекания в диапазоне от 1100 до 1450 °C образовывалась жидкая фаза из смеси порошков оксида магния и карбида кремния эвтектического состава в виде клиноэнстатита, которая смачивала частицы корунда, образуя пористый прочный каркас мембраны.

Общий вид синтезированной мембраны показан на рис. 3. Характеристики пористой керамической мембраны: общая длина 137 мм, длина рабочей зоны 120 мм, наружный диаметр 25 мм, толщина стенки 7 мм.

Отдельно следует отметить введение добавок ультрадисперсного SiO_2 , который в процессе термообработки становится активным и связывает частицы Al_2O_3 , частично взаимодействуя с ним и оксидом магния, образуя муллитовые структуры (индиалит — $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ и

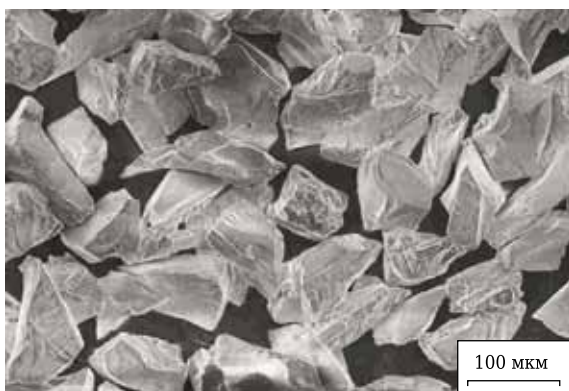


Рис. 1. Микроструктура исходного порошка α - Al_2O_3

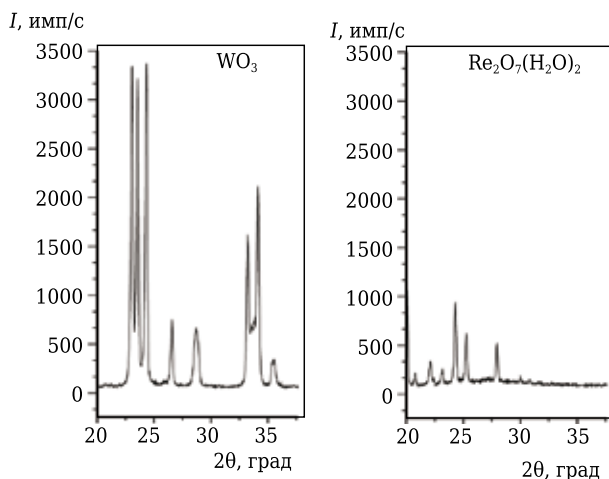


Рис. 2. РФА каталитически активных компонентов

шпинель $MgAl_2O_4$). Синтезированный материал обладает высокоразвитой структурой с хорошо просматриваемой пористостью (рис. 4). Размер основных элементов межпорового пространства соответствует размеру частиц заполнителя (альфа-корунда) и составляет порядка 100 мкм. Определить размер пор по фотографии микро-структуры затруднительно в силу их пространственной структуры переменного диаметра, поэтому его определяли на основании результатов измерений давления проскока методом точки пузырька согласно ГОСТ 26849–86.

Методика экспериментов предусматривала исследование открытой пористости материала по длине мембраны методом гидростатического взвешивания. Мембрану разрезали на шайбы толщиной 20 мм, после чего определяли открытую пористость каждого полученного кольцевого образца (рис. 5).

Открытая пористость образцов максимальна в центре образца (42,5 %). Средняя пористость образца составляет порядка 40 %, однако в начале и в конце образца пористость понижена (до 33–35 %), что объясняется краевыми эффектами уплотнения в процессе применения двухсторонней схемы прессования керамической мембраны.

Анализ микроструктуры и элементный анализ были проведены на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultraplus с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 XT. Результаты ис-



Рис. 3. Синтезированная мембрана (общий вид)

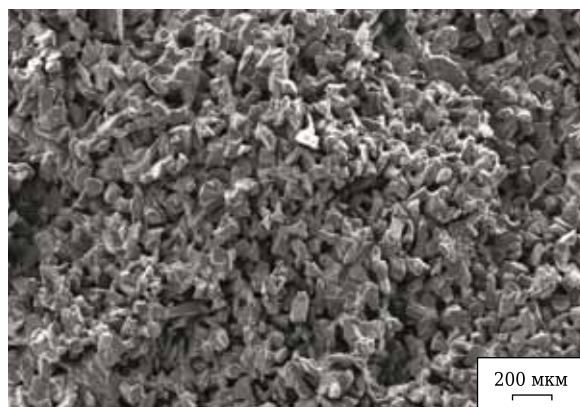
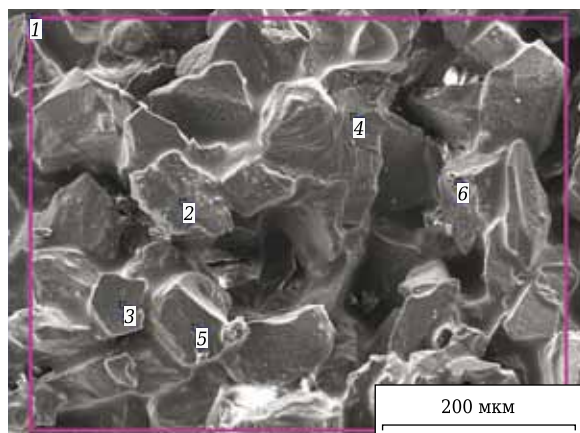


Рис. 4. Микроструктура излома пористой каталитической мембраны

следования (рис. 6) показывают наличие зерен заполнителя (корунда), связанных в прочный каркас муллитовыми структурами. На поверхности открытого порового пространства методом ЭДС обнаруживаются каталитически активные рений-вольфрамовые компоненты.



Рис. 5. Образцы для исследования пористости по длине мембраны



Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	W	Re
1	59,60	1,77	4,07	25,44	8,42	–	–	0,58	0,12
2	48,19	–	11,59	35,69	3,36	–	0,74	0,41	–
3	55,98	0,00	0,02	43,95	0,02	–	–	–	0,03
4	47,82	2,29	2,28	15,34	25,49	2,57	–	4,21	–
5	45,51	0,66	0,55	46,21	6,36	–	–	0,69	–
6	64,66	0,39	0,89	31,92	1,71	–	–	0,34	0,09

Рис. 6. Элементный анализ излома пористой каталитической мембраны

В реакторе с применением синтезированных мембран были проведены процессы дегидрирования кумола в α -метилстирол, который является уникальным мономером для производства бутадиен-стирольных каучуков и АБС-пластиков.

Установлено, что при 625 °С рений-вольфрамосодержащая система обладает примерно в 1,5 раза большей каталитической активностью, чем железохромовая, что, очевидно, связано с фундаментальными различиями в природе этих металлов. При этой температуре на Re-W-содержащем каталитическом конвертере конверсия кумола составляет ~67 мол. %, выход α -метилстирола от теоретически возможного ~70 мол. %. Разработанные научные основы создания технологии одностадийного получения высокотемпературного пористого керамического материала с введением каталитических компонентов простым технологическим способом позволяют изготавливать каталитические конвертеры, имеющие в 20 раз большую производительность по α -метилстиролу, чем на традиционных насыпных катализаторах, при меньших затратах на объемы подаваемой воды и загрузку используемого катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для формирования пористой структуры мембранного конвертера с заданными параметрами для наиболее эффективного дегидрирования кумола в α -метилстирол расчетно-аналитическими методами установлена длина свободного пробега молекул кумола в потоке входящего суб-

страта (парогазовой смеси). Требуемый размер открытых пор составляет от 1 до 2 мкм. Получение пор данного размера обеспечивается подбором соотношения размеров зерен заполнителя и связки в исходной смеси, которое составляет порядка 65:35 по массе с размером большинства частиц заполнителя около 100 мкм.

Синтезирована пористая каталитически активная мембрана на основе α -Al₂O₃. Для синтеза мембраны в исходный порошок Al₂O₃ вводили порошкообразные добавки эвтектического состава окиси магния и карбида кремния с использованием прессования при давлении от 40 до 70 МПа и спекания при 1350 °С. Введение добавок кремнеорганических связей способствует образованию в процессе спекания активного SiO₂, который связывает частицы оксида алюминия, частично взаимодействуя с ним, образуя муллитовые структуры (индиалит Mg₂Al₄Si₅O₁₈ и шпинель MgAl₂O₄).

С целью придания синтезируемой мембране каталитических свойств, необходимых для осуществления процесса дегидрирования кумола, в исходные порошки простым технологическим способом вводили добавки Re₂O₇ и WO₃ суммарно до 4 мас. %. Разработаны научные основы создания технологии одностадийного получения ультрапористого керамического каталитического мембранного конвертера, эффективно для дегидрирования альфа-метилстирола из кумола.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 17-13-01270-П.

Библиографический список

1. <https://www.gminsights.com/industry-analysis/alpha-methylstyrene-market>.
2. <https://www.persiscencemarketresearch.com/market-research/alpha-methylstyrene-market.asp>.
3. <https://www.icis.com/explore/resources/news/2000/05/22/115657/alpha-methylstyrene/>.
4. **Литвин, О. Б.** Основы технологии синтеза каучуков; изд. 2-е / О. Б. Литвин. — М.: Химия, 1964. — 648 с.
5. https://www.mitsuichem.com/en/release/2019/2019_0115.htm.
6. Синтетический каучук; под ред. И. В. Гармонова. — Л.: Химия, 1976. — 752 с.
7. **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>.
8. **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>.
9. **Fedotov, A. S.** The production of 1,3-butadiene from bio-1-butanol over Re-W/ α -Al₂O₃ porous ceramic converter / A. S. Fedotov, G. I. Konstantinov, V. I. Uvarov [et al.] // Catalysis communications. — № 128, article № 105714, DOI: 10.1016/j.catcom.2019.105714.
10. **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>.
11. **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.
12. **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>.
13. **Wicke, E.** Strömung von Gasendurchfeinporige Stoffe / 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>.

14. **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>.

15. **Бекман, И. Н.** Мембраны в медицине. Курс лекций / *И. Н. Бекман*. — М. : МГУ, 2010. <http://profbeckman.narod.ru/MedMemb.files/medmemb5.pdf>.

16. **Лукьянов, И. В.** Явления переноса в газах : курс лекций / *И. В. Лукьянов*. — М. : МГУ, 2010. <http://www.cdodd.ru/storage/files/2/7282.pdf>

17. **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>. ■

Получено 21.07.20

© В. И. Уваров, Р. Д. Капустин,
А. О. Кириллов, А. С. Федотов,
М. В. Цодиков, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ





**International
Colloquium on
Refractories**

**63-й Международный коллоквиум
по огнеупорам 2020**

«Огнеупоры для высокотемпературных технологий»

16–17 сентября 2020 г. г. Аахен, Германия

Тематика коллоквиума включает следующие разделы:

- Сталь	- Керамика
- Чугун	- Химия и нефтехимия
- Цветные металлы	- Производство энергии
- Цемент	- Защита окружающей среды
- Стекло	- и переработка отходов

www.ic-refractories.eu