

УДК 66.097

РАЗРАБОТКА СВС-МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ *n*-БУТАНОЛА В БУТАДИЕНЫ

© 2019 г. В. И. Уваров¹*, М. И. Алымов¹, В. Э. Лорян¹,
В. С. Шустов¹, А. С. Федотов², М. В. Цодиков²

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Россия, 142432 Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
Россия, 119991 Москва, Ленинский пр., 29

*e-mail: uvar@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 19.06.2018 г.

После доработки 13.03.2019 г.

Принята к публикации 20.03.2019 г.

Синтезированы каталитически активные мембраны на основе порошков α - и γ - Al_2O_3 для дегидратации и дегидрирования бутилового спирта с получением водорода и бутадиена. Открытая пористость полученных образцов составляла 41% в случае α - Al_2O_3 и 38% для γ - Al_2O_3 . При этом размер открытых пор для материала из α - Al_2O_3 имел значения 4.6–5.1 мкм, а из γ - Al_2O_3 – 0.5–0.8 мкм. В работе реализована гибридная мембранно-каталитическая технология дегидрирования бутанола путем объединения в одном устройстве реакционной стадии со стадией сепарации водорода. Установлено, что в ходе реакции дегидратации *n*-бутанола на конвертере из γ - Al_2O_3 образуется бутиленовая фракция с селективностью 99.88–100% при температуре 300°C, что на 50°C ниже, чем на промышленных гранулах гамма-оксида. Дегидрирование бутилена в бутадиен на мембране из α - Al_2O_3 с селективным отводом водорода из зоны реакции позволило увеличить производительность по 1,3-бутадиену с 16.5 до 22.6 л/(ч г_{акт.комп}) со степенью извлечения ультрачистого водорода ~16%. Отмечено, что 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.

Ключевые слова: керамика, наночастицы, дегидратация, дегидрирование, бутиловый спирт, бутадиен, мембрана

DOI: 10.1134/S0002337X19080189

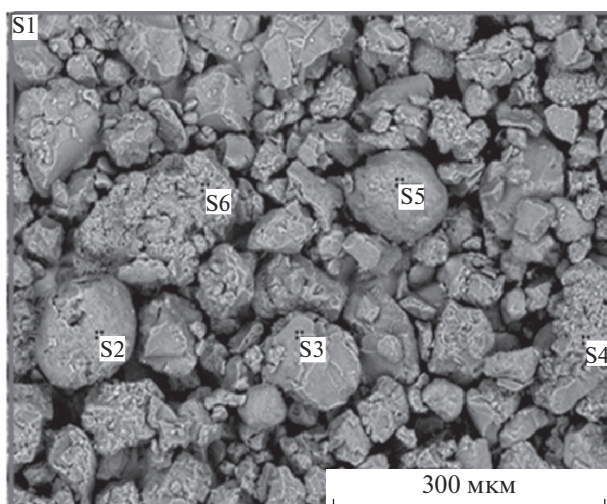
ВВЕДЕНИЕ

Бутадиен является основным мономером, применяемым в современном промышленном производстве синтетических каучуков. На бутадиене базируется производство подавляющего большинства синтетических каучуков общего назначения: стереорегулярных 1,4-цисбутадиеновых, бутадиен-стирольных, бутадиен-метилстирольных; ряда синтетических каучуков специального назначения: бутадиен-нитрильных, бутадиен-метилвинилпиридиновых и др. Кроме того, бутадиен применяется в промышленном масштабе для производства синтетических смол, адиподинитрила и себациновой кислоты [1–7]. На основании анализа научно-технической литературы было предложено использование гибридной мембранно-каталитической технологии дегидрирования *n*-бутанола в ценный мономер 1,3-бутадиен 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 уменьшить общую энергетику процесса и габариты установки [8–11].

В последнее время весьма актуальны исследования в области газофазных гетерогенно-каталитических реакций в мембранах, в которых, по сравнению с традиционными реакторами с насыпным слоем катализатора, значительно улучшен массо- и теплообмен, в связи с чем процессы в них протекают более интенсивно.

Цель работы – синтез каталитически активных мембран для дегидратации и дегидрирования бутилового спирта с образованием водорода и бутадиена, служащего основой для получения синтетических смол, каучука, пластмассы, химических волокон, фармацевтических препаратов, душистых веществ и др. Для активации процесса дегидратации бутилового спирта в бутилен предпринята попытка использовать мембраны из γ - Al_2O_3 , обла-



Спектр	C, %	O, %	Al, %
S1	4	52	44
S2		43	57
S3		57	43
S4	2	54	44
S5		52	48
S6	14	19	67

Рис. 1. Микрофотография и результаты микрорентгеноспектрального анализа порошка α -Al₂O₃.

дающего аморфной структурой и большой поверхностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления каталитически активных мембран с заданными параметрами использовался порошок α -Al₂O₃ крупной фракции “Электрокорунд” с частицами размером до 100 мкм. В исходный порошок α -Al₂O₃ вводились порошкообразные добавки эвтектического состава оксида магния производства завода “Красный химик” ГОСТ 4526-75 и карбида кремния, получаемого методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Также был получен пористый конвертер на основе γ -Al₂O₃: синтез осуществлялся из порошка гидроксида алюминия Al(OH)₃ с добавлением геля псевдобимитной структуры AlOОН.

Используемые порошки исследовали на растровом электронном микроскопе LEO 1450 с энергодисперсионной системой INCA Energy 300. Фазовый анализ образцов проводился на дифрактометре ДРОН-3М.

Порошки смешивали в шаровой мельнице с шарами из Al₂O₃ в течение 1 ч. Компактирование смеси порошков проводилось методом одностороннего прессования с последующим спеканием в вакууме.

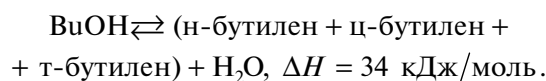
Была оценена величина открытых пор синтезированного материала по модели капиллярного вытеснения на основе формулы Лапласа для модели цилиндрических пор. Максимальную величину пор вычисляли по формуле

$$2\pi R\sigma \cos \theta = \pi R^2(\Delta P - h\gamma g),$$

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, $\Delta P = (P_\infty - P_r - P_v)$ – давление газовой фазы при формировании пор, P_∞ – давление в экспериментальной камере, P_v – давление пара жидкой фазы, P_r – давление примесных газов. Также измерение величины открытых пор полученных керамических мембран проводилось с помощью ртутного порозиметра и согласно ГОСТ 26849-86.

Удельная поверхность порошков и готовых образцов измерялась на приборе Sorbi-M.

Каталитическая дегидратация бутанола протекает согласно следующей схеме:



Процесс осуществляется в традиционном проточном реакторе. В качестве катализатора использовали пористую мембрану, приготовленную методом СВС на основе γ -Al₂O₃ согласно описанному выше способу. С целью дегидрирования н-бутилена в бутadiен готовили и испытывали модельные гранулированные катализаторы, а именно: α -Al₂O₃ + К, Се, Мn (10%); α -Al₂O₃ + К, Се, Мn (5%) + Fe (5%) – раздельное нанесение; α -Al₂O₃ + К, Се, Мn (5%) + Fe (5%) – совместное нанесение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана микрофотография исходного порошка α -Al₂O₃. Там же представлены результаты поэлементного анализа частиц порошка. Можно отметить, что порошок α -Al₂O₃ не имеет значительных дополнительных включений.

Для синтеза мембраны в исходный порошок α -Al₂O₃ вводились порошкообразные добавки эвтектического состава оксида магния и карбида кремния. Карбид кремния был синтезирован в режиме 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 $\text{SiC} + \text{MgO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ на фильтре оставался необходимый порошок карбида кремния. На рис. 2 показана микрофотография получаемого таким методом порошка карбида кремния.

Для увеличения прочности мембраны в исходный порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ одновременно вводили кремнеорганическую связку.

Смешанные в шаровой мельнице порошки подвергались одностороннему прессованию при давлении 30–90 МПа, после чего проводилось спекание прессовок. При температуре спекания в области от 1100 до 1450°C из смеси порошков эвтектического состава оксида магния и карбида кремния образуется жидкая фаза в виде клиноэнстатита — MgSiO_3 , которая смачивает частицы Al_2O_3 , образуя пористый прочный каркас мембраны. Кремнеорганическая связка при увеличении температуры образует мелкодисперсную активную для спекания фазу SiO_2 , которая взаимодействует с частицами оксида алюминия и клиноэнстатита, образуя муллиты (индиалит $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ и шпинель MgAl_2O_4). Фазовый анализ излома полученных образцов представлен на рис. 3. На рентгенограмме четко видны рефлексы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, шпинели MgAl_2O_4 и смешанного оксида гексагональной структуры инделита $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$.

Пористая керамическая мембрана представляет собой полый цилиндр общей длиной 137 мм с длиной рабочей зоны 120 мм, внешним диаметром 25 мм и толщиной стенки 7 мм.

Рассчитанный размер открытых пор синтезированного образца равен 5.1–5.3 мкм. Размер открытых пор полученных керамических мембран, измеренный с помощью ртутного порозиметра и согласно ГОСТ 26849-86, соответствовал 4.6–5.1 мкм. Величина открытых пор — это эквивалентный гидравлический диаметр канала, по которому движется флюид (газ или жидкость). Открытая пористость образцов, измеренная методом гидростатического взвешивания, составляла 41%.

Также был получен пористый конвертер на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Синтез осуществлялся на основе порошка $\text{Al}(\text{OH})_3$ с добавлением геля псевдобимитной структуры AlOON . Образцы прессовали при давлении 30–90 МПа и далее спекали при температуре 750°C.

На рис. 4 представлена микрофотография исходного порошка гидроксида алюминия и приведен его элементный состав. Можно отметить, что исходный порошок гидроксида алюминия не имел значительных дополнительных включений.

На рис. 5 представлена микрофотография и результаты элементного анализа излома образца, синтезированного на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Видно, что экспериментальный образец не имел значительных дополнительных включений.

На рис. 6 представлена рентгенограмма образца на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Виден явный характеристи-

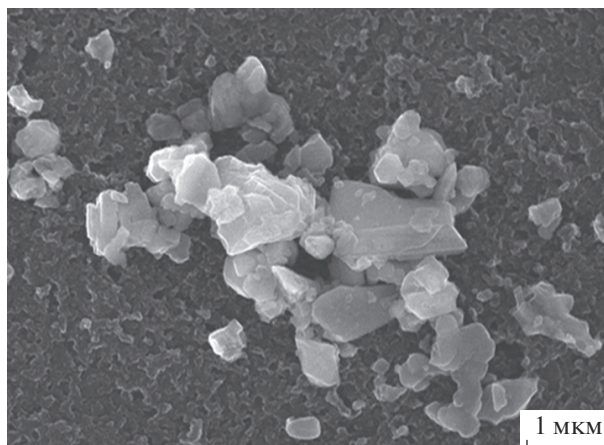


Рис. 2. Микрофотография исходного порошка карбида кремния.

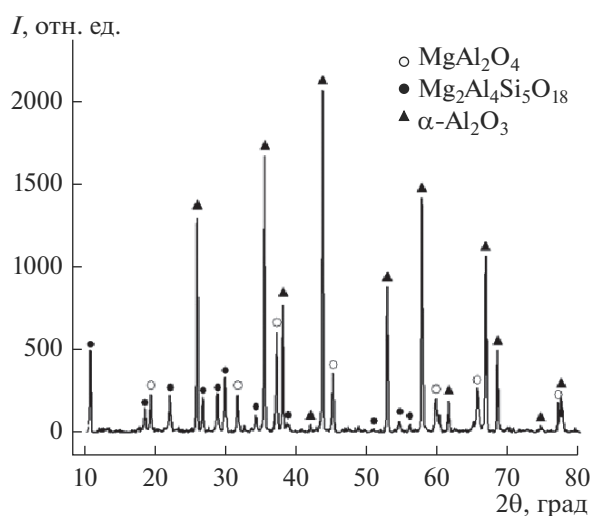


Рис. 3. Рентгенограмма образца на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

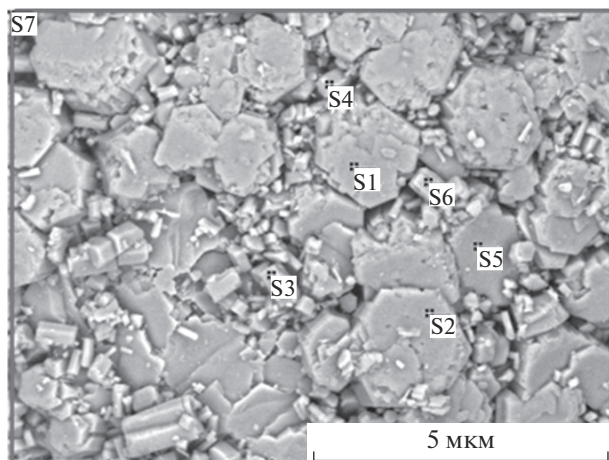
ческий пик аморфной гамма-фазы оксида алюминия при $2\theta = 42.4^\circ$.

Величина удельной поверхности исходного порошка $\text{Al}(\text{OH})_3$ составила $129.4 \pm 1.06 \text{ м}^2/\text{г}$, а образца после синтеза — $115.9 \pm 1.4 \text{ м}^2/\text{г}$.

Величина открытых пор синтезированного материала определялась согласно ГОСТ 26849-86 и составила 0.5–0.8 мкм.

В реакторе, содержащем синтезированные мембраны, были проведены процессы дегидратации и дегидрирования одного из продуктов ферментации биомассы — бутилового спирта (н-бутанола) с получением водорода и бутадиена.

Установлено, что в ходе реакции дегидратации н-бутанола на конверторе из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 300°C образуется бутиленовая фракция с селективностью



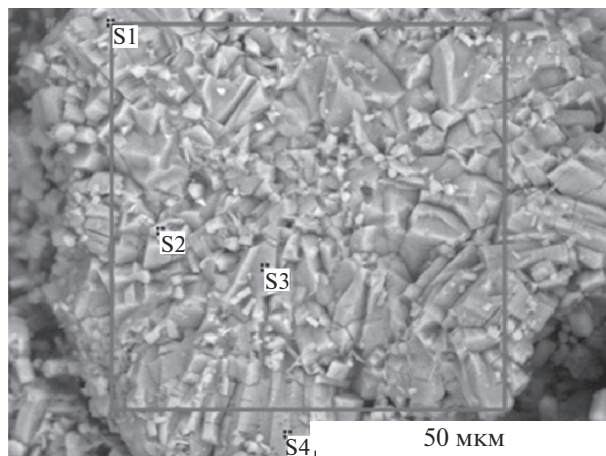
Спектр	O, %	Al, %
S1	64	36
S2	65	35
S3	69	31
S4	68	32
S5	69	31
S6	60	40
S7	70	30

Рис. 4. Электронная микрофотография и результаты микрорентгеноспектрального анализа порошка гидроксида алюминия.

99.88–100%. Следует отметить, что полная дегидратация н-бутанола на промышленном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ достигается только при 350°C.

Для процесса дегидрирования бутилена на мембрану из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ был нанесен пленочный катализатор $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{K, Ce, Cr (5\%)} + \text{Fe (5\%)}$. Дегидрирование бутилена в бутадиев с селективным отводом водорода из зоны реакции позволило увеличить производительность по 1,3-бутадиеву с 16.5 до 22.6 л/(ч $\Gamma_{\text{акт.компл}}$), селективность по C_4 -фракции 25.59%, степень извлечения ультрачистого водорода ~16%. Отмечено, что 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.

Таким образом, использование н-бутанола в процессах получения синтетических каучуков может стать очередным важным этапом развития экологически безопасных химических производств, базирующихся на возобновляемом сырье. Также перспективным способом решения данной задачи представляется использование гибридной мембранно-каталитической технологии, позволяющей уменьшить общую энергетику процесса путем объединения в одном устройстве



Спектр	O, %	Al, %
S1	56	44
S2	54	46
S3	53	47
S4	49	51

Рис. 5. Микрофотография и результаты микрорентгеноспектрального анализа образца на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

реакционной стадии, протекающей в каналах каталитически активных мембран, со стадией сепарации водорода на интегрированной в полость конвертера палладийсодержащей мембране, что позволяет значительно уменьшить габариты установки и упростить ее аппаратное оформление, а также получать на выходе из реактора продукты с высокой степенью чистоты и с большим выхо-

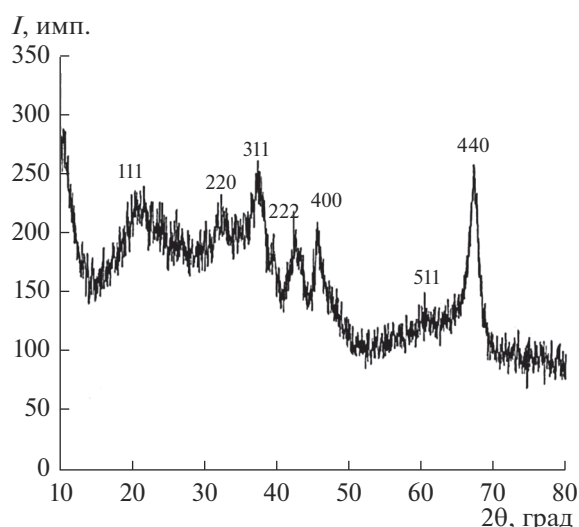


Рис. 6. Рентгенограмма аморфного образца на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

дом, чем в традиционном реакторе со стационарным слоем насыпного катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирована пористая мембрана на основе аморфного γ - Al_2O_3 из порошка гидроксида алюминия с добавлением геля псевдобимитной структуры AlOOH прессованием при давлении 30–90 МПа и спеканием при температуре 750°C.

Установлено, что в ходе реакции дегидратации *n*-бутанола на конверторе из γ - Al_2O_3 образуется бутиленовая фракция с селективностью 99.88–100% при температуре 300°C, что на 50°C ниже, чем на промышленных гранулах гамма-оксида.

Дегидрирование бутилена в бутадиен на мембране из α - Al_2O_3 с селективным отводом водорода из зоны реакции позволило увеличить производительность по 1,3-бутадиену с 16.5 до 22.6 л/(ч $\Gamma_{\text{акт.комп}}$) со степенью извлечения ультрачистого водорода ~16%. Показано, что 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.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 17-13-01270).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедев Н.Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 4-е изд. М.: Химия, 1988. С. 592.
2. *Аверко-Антонович Л.А. и др.* Химия и технология синтетического каучука. М.: Химия, КолосС, 2008. С. 357.
3. *Башкатов Т.В., Жигалин Я.Л.* Технология синтетических каучуков. Л.: Химия, 1987. С. 360.
4. *Кондаков И.Л.* Синтетический каучук его гомологи и аналоги. Юрьев: Типография К. Маттисена, 1912. С. 151.
5. *Arpe Hans-Jürgen, Hawkins Stephen.* Industrial Organic Chemistry, 5th Edition. Weinheim: John Wiley, 2010. P. 511.
6. *Тюряев И.Я.* Теоретические основы получения бутадиена и изопрена методами дегидрирования. Киев: Наукова думка, 1973. С. 259.
7. *Журавлева К.А., Назаров А.А.* Получение стирола дегидрированием этилбензола // Вестн. Казанского технологического ун-та. 2012. Т. 15. № 12. С. 149–152.
8. *Федотов А.С., Антонов Д.О., Уваров В.И., Цодиков М.В., Хаджиев С.Н.* Паровой риформинг ДМЭ с использованием мембранно-каталитического реактора // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 1. С. 66–71.
9. *Fedotov A.S., Antonov D.O., Bukhtenko O.V., Uvarov V.I., Kriventsov V.V., Tsodikov M.V.* 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 // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 24131–24141.
10. *Tsodikov M.V., Fedotov A.S., Antonov D.O., Uvarov V.I., Bychkov V.Yu., Francis C.L.* Hydrogen and Syn-Gas Production by Dry Reforming of Fermentation Products on Porous Ceramic Membrane-Catalytic Converters // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 4. P. 2424–2431.
11. *Fedotov A.S., Antonov D.O., Bukhtenko O.V., Uvarov V.I., Kriventsov V.V., Tsodikov M.V.* 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 // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 38. P. 24131–24141.