

АДСОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ГАЗОВОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗ НА ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

А.А. Троян, В.Г. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, З.Т. Дмитриева

Исследована кинетика адсорбции модельных углеводородов (бензол, толуол, циклогексан) из газовой и жидкой фаз на поверхности озонированных и малеинизированных нефтеполимерных смол (НПС). Из кинетических кривых адсорбции в равновесии была определена динамическая емкость НПС. Кинетические параметры процесса адсорбции–десорбции углеводородов определены с помощью программы оптимизации нулевого, первого и второго порядка решения многопараметровой задачи. Выявлены некоторые закономерности в изменении этих параметров в зависимости от состава взаимодействующей системы адсорбент–адсорбат. Методом ^1H ЯМР-спектроскопии исследована селективность полученных адсорбентов в условиях конкурентной адсорбции углеводородов из жидкой фазы.

ВВЕДЕНИЕ

Вероятность физической адсорбции определяется соотношением величин поступательной кинетической энергии молекул и энергией адсорбции. Этот тезис определяет характер и необходимость практического поиска способов целенаправленного изменения транспортных и функциональных свойств адсорбентов, улучшения адсорбционно-структурных параметров их поверхности. Наряду с сорбционной активностью пористых материалов немаловажное значение имеет и селективность адсорбентов. С целью решения одной из многочисленных технологических задач адсорбции углеводородов нами проведено исследование модифицированных (озонированных и малеинизированных) нефтеполимерных смол в качестве новых адсорбентов углеводородов из газовой и жидкой фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбенты на основе модифицированных НПС синтезировали каталитической полимеризацией пипериленовой (C_5), стирольной (СФ) и дициклопентадиеновой (ДЦПД) фракций жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина в присутствии каталитической системы Циглера-Натта на основе TiCl_4 – $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ при мольном соотношении компонентов в комплексе 1:0,33, концентрации TiCl_4 – 2 % мас., температуре процесса 80°C и продолжительности 3 часа [1]. Озонированием 10 %-ного раствора НПС в ксилоле озонозвоздушной смесью (расход O_2 – O_3 – 0,05 c^{-1} , концентрация O_3 – 2 % об.) в реакторе барботажного типа при температуре 5°C продолжительности процесса 3 часа получали нерас-

творимые в углеводородах кристаллические озонированные НПС (ОНПС $_{\text{C}_5}$, ОНПС $_{\text{СФ}}$, ОНПС $_{\text{ДЦПД}}$) [2]. Малеинизацию осуществляли взаимодействием НПС $_{\text{СФ}}$ с 10 и 20 % мас. малеинового ангидрида в расплаве при температуре 180°C в течение 4 часов. После озонирования малеинизированных НПС $_{\text{СФ}}$ по выше приведенной методике получали модифицированные НПС (ОНПС $_{\text{СФМ}10}$ и ОНПС $_{\text{СФМ}20}$).

Образцы модифицированных НПС измельчали в порошки, из которых выделяли фракцию с размером частиц 200-250 мкм. Образцы адсорбентов перед опытом вакуумировали 5-8 часов при 50-60°C и остаточном давлении 0,133 Па. Истинную и насыпную плотность адсорбентов определяли пикнометрическим методом [3].

В качестве адсорбатов использовали реактивные бензол, толуол, циклогексан, изопропилбензол (“ч.д.а” и “х.ч.”), которые дополнительно перегоняли и хранили в герметично закрытых сосудах над свежепрокаленными цеолитами NaA.

Адсорбцию модельных углеводородов из газовой смеси проводили при 20°C на установке, содержащей компрессор, склянку Дрекслея с адсорбатом и фильтр с адсорбентом. Адсорбент в количестве 2-5 г загружали в фильтр сплошным слоем. Газовоздушный поток, получаемый с помощью компрессора, фильтровали через слой адсорбента при исходном давлении $(2-3) \cdot 10^4$ Па. Расход углеводорода в газовой смеси составлял 5-6 $\text{cm}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$. Массу адсорбированного углеводорода определяли гравиметрическим методом через 15-20 мин до установления равновесия.

Конкурентную адсорбцию жидких углеводородов из их бинарной смеси исследова-

ли методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Бинарные смеси углеводородов: циклогексан - бензол, циклогексан - толуол, циклогексан-изопропилбензол готовили по следующей методике. В герметично закрывающиеся емкости вносили по 0,5 г адсорбента, добавляли по 10-12 мл бинарной смеси, в которой конкурирующие углеводороды находились в строго эквимолекулярном соотношении. После определенного времени выдерживания гетерофазных смесей записывали ^1H ЯМР-спектры жидкой фазы на приборе "AVANCE-300 МГц" (фирма "Bruker"). Изменения в ^1H ЯМР-спектрах получали сравнением со спектром соответствующей бинарной смеси в отсутствии в ней адсорбента (холостой опыт).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 (а, б) представлены кинетические зависимости адсорбции углеводородов из которых определяли продолжительность процесса для каждой взаимодействующей системы адсорбент-адсорбат и суммарную массу поглощенных углеводородов, соответствующих равновесию процесса. На основании суммарного прироста массы рассчитывали равновесную емкость (E) адсорбента по каждому адсорбату по формуле:

$$E = \left(\sum \Delta m \right) / m,$$

где $\sum \Delta m$ – прирост массы поглощенного углеводорода в состоянии равновесия (г); m – масса (навеска) адсорбента в фильтрующем адсорбционном слое (г).

Адсорбция углеводородов из газовой фазы на поверхностях смол представляет собой равновесный нелинейный процесс и описывается общим уравнением:

$$\Delta m_\tau = \Delta m_1 \left(1 - e^{-k_1 \tau} \right) + \Delta m_2 \left(1 - e^{-k_2 \tau} \right), \quad (1)$$

где Δm_τ – суммарная масса поглощенных углеводородов (г); Δm_1 – масса поглощенных углеводородов на внешней поверхности (центрах первого рода) (г); Δm_2 – масса поглощенных углеводородов на внутренней поверхности (центрах второго рода) (г); k_1 – константа скорости адсорбции углеводородов на внешней поверхности (с^{-1}); k_2 – константа скорости адсорбции углеводородов на внутренней поверхности (с^{-1}); τ – продолжительности процесса адсорбции (с) (независимая переменная).

Решение уравнения (1), содержащего пять параметров, находили методом безусловной оптимизации с помощью компьютерной программы OPTIM, которая включает оптимизацию, первого и второго порядков [4-6].

Нулевой порядок – прямой метод поиска вычисления оптимизируемой функции, первый – вычисление первой производной, второй – вычисление первой и второй производных оптимизируемой функции.

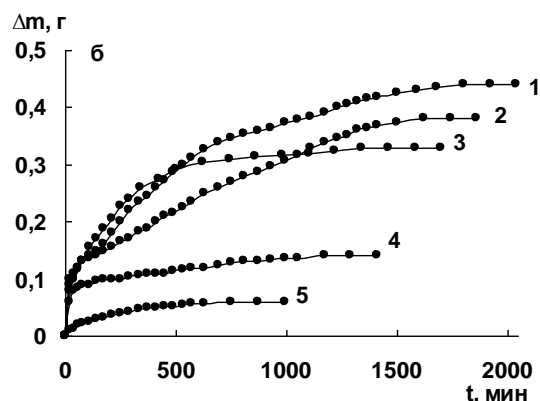
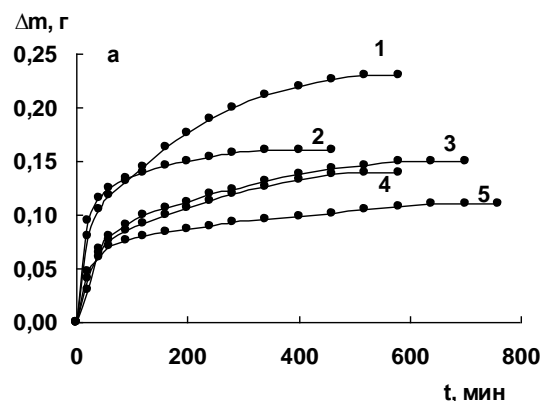


Рисунок 1. Кинетические зависимости адсорбции циклогексана (а) и толуола (б) на адсорбентах: 1 – ОНПС_{СФМ10}, 2 – ОНПС_{СФМ20}, 3 – ОНПС_{С5}, 4 – ОНПС_{дцпд}, 5 – ОНПС_{СФ}

Константы скоростей k_a и k_d (с^{-1}), константы равновесия K_p и изменение энергии Гиббса ΔG ($\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ сорбата) для адсорбции-десорбции углеводородов на внешней и внутренней поверхностях адсорбентов определены соответственно по уравнению (1) и уравнениям $K_p = k_a/k_d$, $\Delta G = -RT \ln K_p$ с погрешностью 0,1-0,3 % (таблица 1).

Регенерацию поверхностей ОНПС проводили принудительным вытеснением поглощенных углеводородов с помощью воздушного потока. Кинетические параметры процесса приведены в таблице 2.

Продолжительность установления равновесия (ПУР) процесса изменяется в зависимости, как от поверхности адсорбента, так и от природы адсорбата (рисунок 1, а, б)

АДСОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ГАЗОВОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗ НА ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

Таблица 1

Кинетические параметры адсорбции на внешней и внутренней поверхностях ОНПС

Адсорбент ОНПС	Адсорбат	Внешняя поверхность					Внутренняя поверхность				
		$k_a \cdot 10^4, c^{-1}$	$k_d \cdot 10^4, c^{-1}$	$m, \%$	K_p	$\Delta G, кДж \cdot г^{-1}$	$k_a \cdot 10^4, c^{-1}$	$k_d \cdot 10^4, c^{-1}$	$m, \%$	K_p	$\Delta G, кДж \cdot г^{-1}$
С ₅	Бензол	0,21	0,25	45,54	0,84	0,43	0,21	0,25	45,54	0,84	-0,44
	Толуол	0,94	2,19	29,93	0,43	2,06	0,94	2,19	29,93	0,43	-2,07
	Циклогексан	8,85	18,67	32,16	0,47	1,13	0,56	0,27	67,84	2,11	-1,13
ДЦПД	Бензол	0,12	0,73	14,61	0,17	4,32	0,12	0,73	14,61	0,17	-4,32
	Толуол	0,48	0,53	47,36	0,90	0,26	30,13	27,11	52,64	1,11	-0,25
	Циклогексан	13,24	14,72	47,35	0,90	0,26	0,24	0,21	52,65	1,11	-0,25
СФ	Бензол	5,02	0,004	5,02	0,02	7,30	5,02	0,004	5,02	0,02	-7,16
	Толуол	16,56	0,13	16,56	0,13	3,92	16,56	0,13	16,56	0,13	-3,94
	Циклогексан	34,94	0,0003	34,94	0,02	1,50	34,94	0,0003	34,94	0,02	-1,51
СФ _{М10}	Бензол	29,11	0,41	29,11	0,41	2,17	29,11	0,41	29,11	0,41	-2,17
	Толуол	1,17	1,64	41,67	0,71	0,83	58,33	1,40	58,33	1,40	-0,82
	Циклогексан	42,16	110,62	27,59	0,38	2,36	72,41	2,62	72,41	2,62	-2,35
СФ _{М20}	Бензол	2,11	2,17	49,21	0,97	0,07	50,79	1,03	50,79	1,03	-0,07
	Толуол	2,15	2,63	44,92	0,82	0,48	55,08	1,23	55,08	1,23	-0,50
	Циклогексан	48,94	0,78	43,94	0,78	0,61	43,94	0,78	43,94	0,78	-0,60

Таблица 2

Кинетика регенерации адсорбентов

Адсорбент ОНПС	Адсорбат	Внешняя поверхность		Внутренняя поверхность	
		$k_1 \cdot 10^4, c^{-1}$	$m_1, \%$	$k_2 \cdot 10^4, c^{-1}$	$m_2, \%$
С ₅	Бензол	557,89	63,77	9,64	36,23
	Толуол	1100,40	83,82	0,48	16,18
	Циклогексан	6095,19	56,07	493,59	43,93
ДЦПД	Бензол	213,32	30,77	2473,17	69,23
	Толуол	750,32	69,63	30,40	30,37
	Циклогексан	1730,04	8,63	1672,26	91,37
Ф	Бензол	1252,61	70,64	57,77	29,36
	Толуол	373,11	87,99	30,26	12,01
	Циклогексан	826,32	64,93	806,75	35,07
Ф _{М10}	Бензол	700,25	75,36	18,60	24,64
	Толуол	339,15	81,52	14,68	18,48
	Циклогексан	1350,60	59,34	58,55	40,66
СФ _{М20}	Бензол	1672,95	62,36	200,04	37,64
	Толуол	2774,25	77,50	107,29	22,50
	Циклогексан	5508,89	88,37	352,03	11,63

На поверхностях малеинизированных ОНПС_{СФ} и ОНПС_{ДЦПД} равновесие для системы адсорбент–циклогексан устанавливается раньше, чем на ОНПС_{С5} (рисунок 1, а), а для системы адсорбент–толуол ПУР изменяется противоположно (рисунок 1, б). Противоположно ПУР адсорбционная емкость ОНПС_{СФ}, ОНПС_{СФМ10} и ОНПС_{СФМ20} по толуолу увеличивается в 2-3 раза по сравнению с циклогексаном (рисунок 2). А на поверхностях ОНПС_{ДЦПД} и особенно ОНПС_{С5} емкость по циклогексану выше, чем по толуолу. Поверхности ОНПС_{СФ} и его малеинизированных модификаций проявляют большую селективность в адсорбции ароматических углеводородов. Обращает на себя внимание зависимость емкости адсорбента от его плотности. Чем меньше плотность ОНПС, тем выше его адсорбционная емкость (рисунок 2). Пористость прямо пропорционально зависит от

плотности материала. Как видно из рисунка 2, малеинизация ОНПС_{СФ} повышает емкость адсорбентов за счет увеличения их пористости. Максимальное значение емкости достигнуто на поверхности адсорбента ОНПС_{СФМ10}.

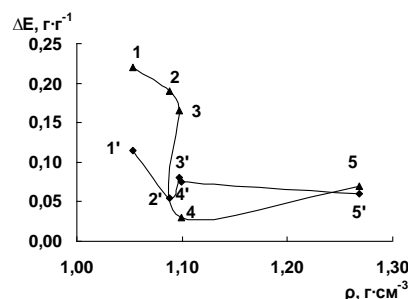


Рисунок 2. Изменение емкости ОНПС (ΔE) при адсорбции толуола (1–5) и циклогексана (1'–5') в зависимости от плотности адсорбента (ρ) 1, 1' – ОНПС_{СФМ10}; 2, 2' – ОНПС_{СФ}; 3, 3' – ОНПС_{СФМ20}; 4, 4' – ОНПС_{С5}; 5, 5' – ОНПС_{ДЦПД}.

Кинетические параметры, так же, как емкость и ПУР, зависят от природы взаимодействующей системы ОНПС–углеводород. Характерным для адсорбции углеводородов ОНПС является то, что равновесие процесса на внешней поверхности сдвинуто в сторону десорбции (значения K_p меньше единицы, ΔG положительные), а на внутренней поверхности – в сторону адсорбции (таблица 1). Малеинизация ОНПС_{СФ} приводит к заметному перераспределению значений кинетических параметров. Так, на внешней поверхности ОНПС_{СФМ10} k_d на 1-2 порядка превышает k_a . В то же время на внутренней поверхности k_a увеличивается, а k_d уменьшается. В соответствии с этим масса поглощенных углеводородов на внутренней поверхности ОНПС увеличивается, что хорошо согласуется с из-

менением плотности и емкости, вызванным малеинизацией ОНПС_{Сф} (рисунок 2). С увеличением степени малеинизации емкость адсорбентов понижается, а плотность увеличивается. Следовательно, химической модификацией нефтеполимерных смол, в частности малеинизацией, можно контролировать фрактальную размерность (пористость) их поверхности. Наряду с изменением структурных параметров малеинизация ОНПС увеличивает их селективность к ароматическим углеводородам. Для других взаимодействующих систем ОНПС – углеводород равновесный процесс адсорбции на внутренней поверхности развивается активнее, чем на внешней поверхности. Очевидно, это явление связано с капиллярной конденсацией углеводородов в порах.

В отличие от равновесной адсорбции–десорбции углеводородов на ОНПС неравновесный процесс их регенерации характеризуется очень высокими константами скорости и малой продолжительностью вытеснения поглощенных углеводородов с поверхности полимеров (таблица 2). С увеличением степени малеинизации ОНПС_{Сф} константы скорости регенерации внешней поверхности возрастают, а внутренней уменьшаются. Что хорошо согласуется с кинетическими параметрами равновесной адсорбции–десорбции углеводородов на этих же поверхностях малеинизированных ОНПС_{Сф} (таблица 1) и величинами емкости и плотности этих адсорбентов (рисунок 2).

Конкурентную адсорбцию пары жидких углеводородов на поверхности НПС характеризовали отношением интегральной интенсивности протонов циклогексана (ИИПЦГ) к интегральной интенсивности протонов конкурирующего углеводорода (ИИПУ). Макрокинетическое изменение отношения ИИПЦГ/ИИПУ получали в зависимости от состава адсорбент-адсорбат и продолжительности процесса 335 ч.

По изменению отношения интегральной интенсивности сигнала от циклогексана к интегральной интенсивности сигнала соответственно от бензола, толуола в каждой бинарной смеси углеводородов в присутствии НПС можно извлечь информацию об адсорбционной, селективной способности поверхности смол в конкурентной адсорбции углеводородов, периодах максимального развития этого процесса и продолжительности установления его равновесия. Так, с увеличением степени малеинизации ОНПС_{Сф} продолжительность периода экстремального развития процесса адсорбции сокращается с 90 для ОНПС_{Сф}, 75

для ОНПС_{СФМ10}, до 45 ч для ОНПС_{СФМ20} (рисунок 3-5).

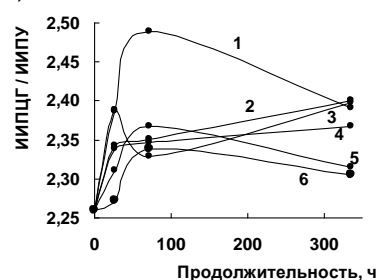


Рисунок 3. Изменение отношения интегральной интенсивности протонов циклогексана к интегральной интенсивности протонов бензола в зависимости от продолжительности адсорбции на поверхности НПС:
1 – ОНПС_{СФМ20}; 2 – ОНПС_{ДЦПД}; 3 – ОНПС_{СФМ10}; 4 – ОНПС_{С5}; 5 – ОНПС_{Сф}; 6 – ПП

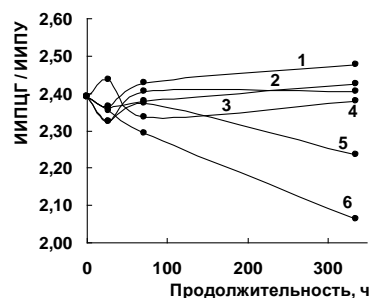


Рисунок 4. Изменение отношения интегральной интенсивности протонов циклогексана к интегральной интенсивности протонов толуола в зависимости от продолжительности адсорбции на поверхности НПС:
1 – ОНПС_{С5}; 2 – ОНПС_{СФМ20}; 3 – ОНПС_{СФМ10}; 4 – ОНПС_{ДЦПД}; 5 – ОНПС_{Сф}; 6 – ПП

Кинетические кривые изменения отношения интегральных интенсивностей протонов для трех пар углеводородов соответствуют активизации процесса адсорбции на поверхности ОНПС_{СФМ20}. Интенсивность процесса на этом адсорбенте в экстремальный период развивается с наивысшей скоростью. При переходе к поверхности адсорбентов ОНПС_{СФМ10} и ОНПС_{Сф} интенсивности процесса ослабевает (убывает) и в соответствии с этим его экстремальный период характеризуется понижением скорости межфазного взаимодействия. Например, форма кинетических кривых для адсорбции циклогексана - изопропилбензола показывает нарастание скорости поглощения изопропилбензола на поверхности адсорбентов в ряду ОНПС_{Сф}, ОНПС_{СФМ10}, ОНПС_{СФМ20}, хотя количество адсорбированного изопропилбензола увеличивается со временем на поверхности ОНПС_{Сф}

АДСОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ГАЗОВОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗ НА ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

(рисунок 6, зависимости 2, 4, 5). Адсорбция бензола и толуола из бинарной смеси на поверхностях адсорбентов ОНПС_{СФ}, ОНПС_{СФМ10}, ОНПС_{СФМ20} носит циклический (колебательный) характер (рисунок 4, 5). Текстура поверхности этих адсорбентов определяет неустойчивость равновесия процесса, что свойственно динамической физической адсорбции. В течение наблюдаемых 335 ч процесс адсорбции углеводородов в конкурентных условиях приходит в равновесие только на поверхностях ОНПС_{С5}, ОНПС_{СФМ10}, ОНПС_{СФМ20}, ОНПС_{ДЦПД} при взаимодействии адсорбентов с бинарной системой циклогексан – толуол (рисунок 4, зависимости 1–4) и на ОНПС_{ДЦПД} при контактировании со смесью циклогексан – изопропилбензол (рисунок 5, зависимость 3).

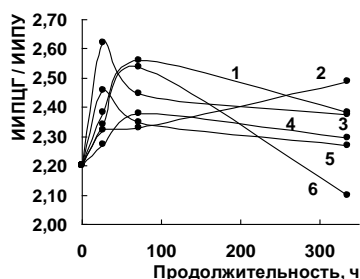


Рисунок 5. Изменение отношения интегральной интенсивности протонов циклогексана к интегральной интенсивности протонов изопропилбензола в зависимости от продолжительности адсорбции на поверхности НПС: 1 – ОНПС_{С5}; 2 – ОНПС_{СФ}; 3 – ОНПС_{ДЦПД}; 4 – ОНПС_{СФМ10}; 5 – ОНПС_{СФМ20}; 6 – ПП

Подъем и спад кинетических кривых характеризует неустойчивость равновесия как процесса адсорбции–десорбции углеводорода на поверхности, так и процесса замещения адсорбированного углеводорода вторым конкурентом. Интегральная интенсивность в ¹H ЯМР-спектрах адсорбционной системы, в отличие от теплот адсорбции тех же углеводородов [7], несет в себе аддитивные свойства, как и емкость адсорбентов. Поэтому интегральная интенсивность формально не “чувствует” (не отражает) такие микроскопические процессы на внешней и внутренней поверхностях, как образование полимолекулярных адсорбционных слоев, самодиффузия и перенос адсорбированных молекул в поры адсорбента, и фазовые превращения адсорбата в порах. Она лишь отражает уменьшение или увеличение компонентов в бинарной смеси углеводородов.

По анализу ¹H ЯМР-спектров (рис. 3-5) можно сделать вывод, что селективность по-

верхности адсорбента на основе ОНПС_{ДЦПД} по отношению к ароматическим углеводородам выше, чем на поверхностях адсорбентов исследованного ряда за исключением кристаллического полипропилена (ПП), который взят нами как промышленный эталон адсорбента углеводородов. Как видно из рис. 3–5, полипропилен имеет исключительную селективность к циклогексану. На поверхности ОНПС_{С5} наиболее интенсивно поглощается циклогексан, а на ОНПС_{ДЦПД} – изопропилбензол.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые исследованы модифицированные НПС в качестве адсорбентов алифатических и ароматических углеводородов из газовой и жидкой фаз. Установлено, что адсорбционная и равновесная емкость и селективность НПС зависит от состава взаимодействующей системы адсорбент–адсорбат.

На примере ОНПС на основе стирольной фракции показано, что малеинизация смолы существенно улучшает транспортные и функциональные свойства поверхности адсорбента. Это подтверждается увеличением емкости, пористости и резким уменьшением свободной энергии Гиббса процесса адсорбции углеводородов на внутренней поверхности.

Результаты исследования конкурентной адсорбции углеводородов из жидкой фазы, показали, что на поверхности ОНПС_{С5} наиболее интенсивно поглощается циклогексан, а ОНПС_{ДЦПД} проявляет наибольшую селективность к изопропилбензолу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Патент 2079514 РФ, МКИ С 08 F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол.
- 2 Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Троян А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2003-. Т. 46, №2. – С. 43-45.
- 3 Павленко Ю.П., Билюшов В.М., Овсяник В.Д. Лабораторный практикум по улавливанию и утилизации пылей и газов – М.: Металлургия, 1996. с.189.
- 4 Островский Г.М., Бережинский Т.А. Оптимизация химико-технологических процессов. Теория и практика. – М.: Химия, 1984. с. 240.
- 5 Реклейтис Г., Рейвиндран А., Рэгсдел К. Оптимизация в технике: В 2 кн. Кн. 1. – М.: Мир, 1986. с 350.
- 6 Дмитриева З.Т., Бондалетов В.Г., Антонов И.Г., Чернов Е.Б. // ЖПХ. – 2002. –Т. 75, №12. – С. 1988-1992.
- 7 Дмитриева З.Т., Былина И.В. // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. – №7.– С. 1415-1418. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. – 2003. – Vol. 52, №7. P. 1496-1499].