

ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ПОВЕРХНОСТИ, ПОЛЯРНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ-КОНЦЕНТРАТОРОВ ДЛЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

П.В. Зибарев, О.А. Зубкова

Томский государственный архитектурно-строительный университет
E-mail: PZ@tsuab.ru

На основе данных ИК-спектроскопии, элементного анализа и коэффициентов условной хроматографической полярности Поршайндера изучено строение поверхности и способность к специфическим взаимодействиям сорбат-сорбент радиационно-химически модифицированных сорбентов-концентраторов для газохроматографического контроля объектов окружающей среды

В определении токсичных органических загрязнителей гидро- и атмосферы, газохроматографические методы занимают особое положение. Их высокая скорость и чувствительность определяют принципиальную, методическую разрешимость большинства возникающих аналитических задач, в которых основная трудность — сконцентрировать микроколичества интересующих токсичных компонентов в детектируемых пределах. Проблема концентрирования микропримесей соединений разнообразного химического строения, в свою очередь, требует разработки и аргументированного выбора для обогащения пробы, материалов, обладающих выраженными селективными и сорбционными свойствами к анализируемым веществам.

В связи с этим особую актуальность приобретает разработка технических средств контроля и мониторинга состояния окружающей среды, а именно, новых концентрирующих материалов на основе пористых полимерных сорбентов, пригодных для контроля экологической чистоты воздушных сред и вод, зачастую загрязненных токсичными органическими соединениями.

Выбор сорбента можно осуществить вернее, если известны структурно-поровые характеристики, количество и качество функциональных групп.

Целью данной работы явилось изучение химического строения поверхности модифицированных сорбентов-концентраторов.

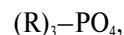
Экспериментальная часть

Для обработки образцов сорбента были использованы: гамма-установка «Исследователь» с радионуклидом ^{60}Co , рентгеновский аппарат РАП-150/300-14, и импульсный ускоритель электронов типа МИРА-2Д. Экспериментально установленные оптимальные интервалы поглощенных доз составляли от 18 до 625 Гр, а диапазоны температуры от -196 до 200°C .

Объектом модифицирования был выбран сополимер стирола-дивинилбензола, (ТУ-6-09-10-1834-99) фракций 0,15...0,25 и 0,25...0,50 мм. Выбор в качестве матрицы для модифицирования этого пористого полидисперсного материала был обусловлен

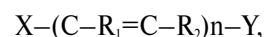
его свойствами сорбента и полимера. Это товарно-производимый сорбент универсального назначения, обладающий хорошо воспроизводимыми от партии к партии структурно-поверхностными характеристиками, кроме того, исходя из природы мономеров, он относится к радиационно-недеструктурирующим (т. е. сшивающимся) полимерам.

Образцы сорбентов-концентраторов облучали всеми указанными источниками излучений на воздухе, в инертной атмосфере и при давлении 1,3...1,5 Па. Кроме того, они были обработаны в среде 60...80 % ортофосфорной кислоты, а также в среде этой же кислоты с добавлением органического фосфата, в количестве 3...10 % от массы сорбента. Использовали фосфаты, отвечающие общей структурной формуле:



где R: $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; $-\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$; $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Z}_m$, Z: $-\text{F}$; $-\text{Cl}$; $-\text{Br}$; $-\text{NO}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{CH}=\text{CH}_2$; $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $n=1-20$; $m=0-5$.

Сорбенты-концентраторы, облучали и в среде радиационно-полимеризующихся азотсодержащих мономеров, отвечающих общей структурной формуле:



где X: $-\text{Y}$; $-\text{H}$; $-\text{CN}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{NO}_2$;  $-\text{Zn}$

Y: $-\text{H}$; $-(\text{CH}_2)_n-\text{X}$; R_1 : $-\text{H}$; $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; $-\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$; X; R_2 : $-\text{H}$; $-\text{X}$; $-\text{Y}$; $-\text{R}_1$; $-\text{R}_1-\text{X}$; $-\text{R}_1-\text{Y}$; Z: $-\text{NO}_2$; $-\text{NH}_2$; $-\text{CN}$; $n=1-20$; $m=1-5$.

Все использованные в работе модификаторы и мономеры отвечали квалификации чистоты «reagent grade» фирмы «Merck» (Германия).

Для контроля химической природы поверхности обработанных сорбентов использовался метод инфракрасной спектроскопии. Образцы полимерных сорбентов измельчали и прессовали в таблетки с очищенным KBr. Спектры регистрировали на спектрометре «IR-75» (Германия) в диапазоне $400\ldots4000\text{ см}^{-1}$. Элементный анализ сорбентов проводили на CHNO-анализаторе 1500 «Carlo Erba» (Италия).

Обсуждение результатов

Образцы, облучённые при пониженном давлении и в среде инертного газа. Изменения, происходящие в химическом строении макромолекул сополимера под действием излучений, качественно оценивали по данным ИК-спектроскопии, табл. 1, а количественно — по данным элементного анализа и сопоставлением коэффициентов хроматографической полярности по Роршнайдеру [1], табл 2, 3.

На основании данных ИК-спектров сорбентов, модифицированных при пониженном давлении и в инертной атмосфере (серии НО, ТО, РО), можно выделить основные закономерности: появление в спектрах новой интенсивной полосы 775 см^{-1} , отсутствующей в исходной матрице; изменение интенсивности поглощения при 980 и 1375 см^{-1} ; увеличение интенсивности и усложнение структуры полосы 177 см^{-1} у сорбентов ТО серии; наличие в образцах НО, ТО и РО новой полосы поглощения 1190 см^{-1} .

В спектрах образцов НО, ТО и РО наблюдается появление новой полосы поглощения 775 см^{-1} и значительное увеличение интенсивности имеющейся полосы 1375 см^{-1} , причём, анализ их интенсивностей показывает, что эти изменения происходят пропорционально в зависимости от среды и поглощенной дозы. Эти полосы относятся к поглощению метильной группы и их можно объяснить образованием в результате облучения разветвлений в цепях макромолекул полимера, а также замещением водорода на метильные группы в бензольных кольцах с образованием моно- и ди- производных.

При исследовании надмолекулярной структуры полимера методом ИК-спектроскопии трудно однозначно идентифицировать кристаллическую фазу и обычно производят деление полос на «аморфные» и «кристаллические». Полосы, интенсивность которых увеличивается с повышением степени упорядоченности (степени сшивки), называют кристаллическими, а полосы, интенсивность которых снижается, полосами аморфными [2]. Из [2] следует, что полоса поглощения 720 см^{-1} относится к кристаллическим областям, и в спектрах материалов НО, ТО и РО-серий происходит заметное увеличение этой полосы поглощения по сравнению с исходным сорбентом. Область 980 см^{-1} является очень чувствительной полосой кристалличности, в спектре матрицы она очень слабая, а в ряду облучённых сорбентов интенсивность её существенно возрастает, что подтверждает сильное увеличение степени сшивки макромолекул сорбентов-модификатов.

Сорбенты, облученные на воздухе. Высокоэнергетическое воздействие на полимеры в присутствии воздуха приводит к образованию кислородсодержащих соединений и фрагментов в структуре макромолекул [3], поэтому появление в спектрах полосы 1190 см^{-1} можно отнести к образованию полярных гидроперекисных групп. Интенсивные полосы поглощения $1270...1320\text{ см}^{-1}$ являются характеристическими для первичных и вторичных ги-

дроксильных групп, кроме того, к поглощению ОН-группы, относится и широкая полоса $3400...3650$. Карбонил- и карбоксилсодержащие соединения обычно поглощают в области $1700...1750\text{ см}^{-1}$. Действительно, в модификатах серий SO, BO интенсивность полосы 1740 см^{-1} значительно увеличивается по сравнению с исходным сорбентом, происходит её низкочастотный сдвиг и усложнение структуры, что можно объяснить образованием в цепях макромолекул облучённых на воздухе сорбентов дополнительных карбонильных групп, а также изменением характера и степени замещения в ароматическом ядре. Следует отметить, что такое поглощение у сорбентов, облучённых в инертной атмосфере, практически отсутствует. При сравнении ИК-спектров модификатов и матрицы видно, что соотношение интенсивностей полос $1680...1750\text{ см}^{-1}$ (карбонильная и карбоксильная группы) и 900 см^{-1} (винильная группа), $1680...1750\text{ см}^{-1}$ и 775 см^{-1} , $1680...1750\text{ см}^{-1}$ и $830...880\text{ см}^{-1}$ (1,4-замещенная ароматика) в спектрах модифицированных сорбентов резко возрастает по сравнению со спектром исходного сополимера. Эти данные позволяют утверждать, что при облучении протекают реакции образования кислородсодержащих фрагментов в основном в положении 2,3-ароматических колец матрицы, а также по свободным винильным группам.

Сополимеры, облучённые в среде ортофосфорной кислоты и органического фосфата.

Полосы выраженного поглощения, обнаруженные в спектрах модифицированных сополимеров: Р-Н $2350...2440$ (силн.); Р=О $1175...1350$; Р=О с водородной связью $1150...125$; Р-ОН $2560...2700$ (слаб.) — характерны как для материалов, облучённых в фосфорной кислоте (НО), так и для обработанных в кислоте с добавками фосфатов. Тогда как Р-фенил $1435...1450$ (средн.); Р-метил $1280...1320$ (средн.); фосфаты: -алкил $1150...1180$ (силн.); -арил $1040...1090$ (силн.) обнаружены только у обработанных с добавками фосфатов (НРО).

Сорбенты с радиационно-привитыми азотсодержащими мономерами (нитрил-, нитро- и амино-). В спектрах таких модификатов проявляются как характеристические полосы облучённых сополимеров стирола-дивинилбензола, так и полосы, соответствующие привитым мономерам — амина-, нитро- и нитрил- : 775 , $1640...1690$, 2030 , 2240 см^{-1} . Из-за отсутствия воздуха при облучении нет полос поглощения карбонильных и карбоксильных групп. Интенсивна и воспроизводима во всех образцах полоса поглощения 2240 см^{-1} (колебания $\text{C}=\text{N}$). Заметно, выражено поглощение в области 2030 см^{-1} (кетиминная группа $-\text{C}=\text{C}=\text{N}$) и $1635...1690\text{ см}^{-1}$, обусловленная конъюгированной системой связей $\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{N}$). Слабо проявляется полоса упорядоченности полиакрилонитрила $775...778\text{ см}^{-1}$ и заметно выражено поглощение в области $3400...3800\text{ см}^{-1}$, отнесённое нами к водородной связи ($=\text{N}...-\text{H}$) [4]. Наличие поглощения

системы связей $1635...1690\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о том, что прививка и рост цепей акрилонитрила осуществляется не только за счёт связи $\text{C}=\text{C}$, но по нитрильной группе. Заметное поглощение в области $775...778\text{ см}^{-1}$ говорит о некоторой упорядоченности звеньев в радиационно-привитых макромолекулах полиакрилонитрила.

Анализ работ [5, 6] показал, что радиационно-химическое нитрование приводит, в основном, к образованию нитро-ароматических фрагментов в структуре сополимера. Зафиксированы интенсивные полосы поглощения: $830...920$ и $1350...1570\text{ см}^{-1}$. В процессе высокоэнергетического воздействия возможно протекание реакций нитрования и иного типа, и мы полагаем, что образование поперечных сшивок в сополимере под действием излучения может являться результатом частичного раскрытия ароматических π -систем с образованием полуалифатических участков [6]. Взаимодействие таких структур с сильными нитрующими агентами может и должно приводить к образованию нитро-алифатических фрагментов (полосы поглощения которых могут перекрываться нитро-замещённой ароматикой).

Таблица 1. Данные ИК-спектроскопии азотсодержащих привитых сорбентов

Группы и полосы поглощения в спектрах сорбентов, см^{-1}	Сорбенты					
	AN-200	RE-30 DN	AM-600 N	AE-50DE	AN-400 DN	AN-400 RE
Ar-NO ₂ : 1560...1500 1356...1340, 870...830	С	С	Ос	Ос	Ср	Ср
Alk-NO ₂ : 1570...1550 1360...1320, 870...830	С	Сл	Ос	Ос	Ср	Ср
СО в нитроэфирах: 1650, 1275 NO ₂ в нитроэфирах: 1630	Ср	Сл	Ср	Ср	Сл	Сл
Нитроамины: 3300...3500	–	–	С	С	Ср	Ср
-COOH 1700	С	С	С	С	С	С
-CONH 1100	С	Ср	Ср	Ср	С	Сл
-OH 3550	С	Сл	Ср	Ср	–	Ср

Примечание: Ос – очень сильное поглощение; С – сильное поглощение; Ср – среднее поглощение Сл – слабое поглощение

Кроме того, реакция с нитратами и возможно, образующейся азотной кислотой может протекать по двойным связям не прореагировавших в процессе синтеза сополимера винильных групп с образованием органических нитратов – эфиров азотной кислоты [5], обнаружено наличие полос поглощения 1280 и 1650 см^{-1} , соответствующих колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ в нитроэфирах 1630 см^{-1} симметричным и несимметричным валентным колебаниям группы NO₂. Выделяющийся в процессе облучения водород [6] может частично восстанавливать ароматические и нитро-ароматические фрагменты макромолекул сополимера с образованием аминов или нитроаминов.

В спектрах, кроме сильных полос поглощения динитропроизводных $1545...1565$, $1340...1360\text{ см}^{-1}$ и

нитратов R-O-NO₂ $1610...1655\text{ см}^{-1}$, обнаружено заметное поглощение группы NH₂ $1535...1640\text{ см}^{-1}$, связанной NH₂ $3180...3540$ и свободной NH₂ $3420...3380\text{ см}^{-1}$. Необходимо отметить, что радиационно-химическое нитрование сопровождается ещё и образованием в структурах макромолекул некоторых количеств нитрозосоединений, нами зарегистрированы заметные поглощения групп R-C-N=O- 1500 см^{-1} и арил-C-N=O- $1500...1600\text{ см}^{-1}$. Выше изложенное, хорошо согласуется с результатами измерения количества азота, кислорода и расчета возможного количества нитрогрупп (табл. 2) в структуре модифицированных сорбентов [4–6].

Таблица 2. Результаты расчета соотношения N/O по данным элементного анализа

Сорбент	Содержание, мас. %		N/O
	N	O	
AM-600N	5,11	20,56	0,3
RE-30DN	5,81	21,79	0,3
AE-50DE	0,39	1,820	0,2
AN-100DN	4,78	17,62	0,3
AN-400RE	2,64	8,80	0,3

В табл. 3 приведены величины условной хроматографической полярности сорбентов-концентраторов по методу Роршнайдера, рассчитанные как разности индексов удерживания Ковача для нормальных алканов, соответствующей молекулярной массы и тестовых соединений, такой же молекулярной массы на исходной матрице, и модифицированном сорбенте [7].

Из данных табл. 3 видно, что все модифицированные сорбенты-концентраторы, в отличие от исходной матрицы, в большей степени способны к проявлению специфических взаимодействий в системе сорбат – сорбент [4, 8–10]. Логичным представляется провести сравнительный анализ полярности и селективности разработанных материалов, разделив их на группы по сопоставимым условиям обработки и сериям. Заметно (см. табл. 3), что у сорбентов SO и BO серий суммарная полярность возрастает в среднем на 5 ед. относительно исходной матрицы. Достигая максимальных значений у SO-300 и BO-30. По значениям отдельных коэффициентов (R_y ; R_z ; R_u), можно заключить, что они проявляют выраженную селективность сорбции по отношению к кислородсодержащим соединениям, что в свою очередь обусловлено их химическим строением, обсуждённым выше (наличие соответствующих специфических фрагментов в макромолекулах). Сорбенты, облучённые в инертных атмосферах, естественно менее полярные, т. к. практически не содержат в структуре макромолекул кислородсодержащих функциональных групп. Однако, обладая значительной площадью удельной поверхности и изменённой пористой структурой гранул, в основном за счёт увеличения количества и объёма пор переходного диаметра (мезопор), они хорошо удерживают молекулы-сорбаты средних Ван-дер-ваальсовских диаметров.

Таблица 3. Полярность концентраторов по Роршнайдеру ΔR , относительно Карбопака В, при 150 °С

Сорбент	Коэффициенты полярности Роршнайдера					Общая полярность $\Sigma \Delta R$
	Бензол X	Этанол Y	Метилэтилкетон Z	Нитрометан U	Пиридин S	
Исходная матрица	0,79	1,30	1,07	1,39	2,12	6,67
SO-300	1,40	2,04	1,89	2,89	3,52	11,74
BO-30	1,00	2,57	2,46	2,43	2,45	10,91
TO-100	1,11	1,95	1,50	2,32	3,04	9,92
RO-600	1,36	1,97	1,67	2,78	3,17	10,95
HPO-200	1,50	2,21	2,22	3,03	3,58	12,54
HO-100V	1,55	2,18	2,12	2,67	3,48	12,00
HPO-100	1,49	2,23	2,18	2,96	3,63	12,49
HPO-600	1,59	2,27	2,34	3,28	3,50	12,98
ANE-100	2,13	2,78	2,01	2,93	3,42	13,44
RE-30DN	1,73	3,23	2,22	3,12	3,17	13,45
AM-600N	1,65	3,20	2,21	2,99	3,15	13,20
AE-50DE	1,42	3,35	2,19	3,00	3,21	13,17
AN-100DN	1,52	2,36	2,00	3,19	3,69	12,76
AN-400RE	1,45	2,27	2,36	2,99	3,62	12,69
Порапак Т	1,30	2,90	2,21	3,4	2,34	12,19
Хромосорб 104	2,68	4,08	3,74	6,08	5,19	21,77
Тенакс GC	0,82	1,5	2,05	2,52	2,64	8,53

Примечание: Карбопак В – графитированная термическая сажа, принятая как неспецифический сорбент за эталон нулевой полярности. Порапак Т и Хромосорб 104 приведены для сравнения как наиболее полярные из товарно-производимых полимерных сорбентов. Тестовые соединения подобраны так, что характеризуют различные варианты специфических межмолекулярных взаимодействий сорбент/сорбат: бензол (ΔR_x) – π - π -взаимодействие; этанол (ΔR_y) – образование водородной связи с электроннодонорными функциональными группами сорбента; метилэтилкетон (ΔR_z) – ориентационное взаимодействие, донорно-акцепторное комплексообразование; нитрометан (ΔR_u) – ориентационное, протонно-акцепторное взаимодействие; пиридин (ΔR_s) – образование водородной связи с электронно-акцепторными группами сорбата. Цифровые значения коэффициентов $\Delta R_x, y, z, u, s$ – характеризуют силу таких межмолекулярных взаимодействий, а $\Sigma \Delta R$ – общую полярность сорбента т. е. оценивает возможность концентрирования на конкретных материалах тех или иных молекул со специфическими химическими связями

Материалы ВО-серии сильно удерживают этанол, метилэтилкетон и пиридин, а ТО-образцы пиридин и нитрометан, и это заметно увеличивает суммарную хроматографическую полярность относительно исходного сорбента, на 5 и 4 ед. соответственно. Расчёты коэффициентов полярности по Роршнайдеру [1] для сополимеров, облученных ионизирующими излучениями в среде концентрированной орто-фосфорной кислоты и в среде кислоты с добавлением органических фосфатов (табл. 3),

показали, что суммарные значения находятся в диапазоне 12,0...13,0 ед. полярности, что в 2 раза превышает общую величину сорбента-матрицы. Этот эффект, кроме вклада пористой структуры, достигается в основном за счёт наличия специфических, функциональных групп, которые способны вступать в донорно-акцепторные взаимодействия практически всех типов со всеми веществами ряда Роршнайдера и их гомологами.

При рассмотрении результатов, полученных для азотсодержащих привитых сорбентов – можно заметить, что они наиболее полярные из всех серий, представленных в табл. 3. Общая хроматографическая полярность этих образцов изменяется с небольшим шагом от 12,76 (для AN-100DN) до 13,44 у нитрилпривитого ANE-100. Наибольшие коэффициенты полярности у этих сорбентов характерны для пиридина, нитрометана, метилэтилкетона, этанола и даже бензола [4]. Нитро- и амино-содержащие сорбаты образуют сильные координационные связи с амино- и нитро-группами сорбентов соответственно (атом водорода аминогруппы с атомом кислорода нитрогруппы, –Н...О=). Кислородсодержащие сорбаты – этанол и метилэтилкетон способны вступать в донорно-акцепторные взаимодействия: –Н...О – функциональных групп сорбата и =О...Н – амино- или карбоксильных групп сополимера-модификата. Более сильное, чем у сорбента-матрицы удерживание бензола на азотсодержащих материалах объясняется π - π -взаимодействиями неискажённой π -системы бензола с обеднёнными π -системами в макромолекулах сорбента за счёт сильных мезомерных эффектов заместителей (нитро-нитрил-, нитрозо-, нитроэфирных и карбоксильных групп).

Выводы

1. Среднеполярные сорбенты серий SO, BO и TO применимы для концентрирования микропримесей средне и высококипящих углеводородов различного строения.
2. Полярные модификаты серий HO и HPO наиболее эффективны для концентрирования кислородсодержащих соединений (спирты, кислоты) и высококипящих ароматических углеводородов (бензолы, фенолы, бифенилы).
3. Сильнополярные из серий азотсодержащих привитых сополимеров пригодны для концентрирования микроколичеств органических веществ с поляризованными связями: нитратов, спиртов, кислот, эфиров, кетонов, альдегидов и аминов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lukas J. Reactive polymers. XIV Surfacedmodified polymeric sorbents based on glycidil esters // J. Chromatogr. – 1978. – V. 153. – P. 373–380.
2. Sakodinskii K.I., Terekhova G.P., Panina L.I. Macroporous polymeric sorbents involving nitro- and amino- functional groups // J. Chromatogr. – 1984. – V. 292. – P. 227–231.
3. Wall L.A., Brown D.W. Radiation of polymethylmethacrylate and polystyrene // J. Phys. Chem. – 1957. – V. 61. – № 2. – P. 129–136.
4. Пат. на ПИМ 64379 РФ. МПК⁸ G01N 30/02. Колонка-концентратор с привитым азотсодержащим сополимером / О.А. Зубкова, П.В. Зибарев. Заявл. 21.12.2006; Опубл. 27.06.2007, Бюл. № 18. – 6 с.: ил.
5. Шепеленко Т.С., Зибарев П.В. Высокоэнергетическое модифицирование пористых полимерных сорбентов. Изучение ана-

- литических возможностей радиационно-модифицированных сорбентов, содержащих нитрогруппы, для хроматографии // Сибирский химический журнал (Известия СО РАН). – 1993. – № 2. – С. 34–37.
6. Шепеленко Т.С., Зибарев П.В. Нитрование термостабильных модификаций сополимера стирола-дивинилбензола в поле источника гамма-излучения // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1993. – Т. 36. – № 6. – С. 100–104.
 7. Вигдергауз М.С. Качественный газохроматографический анализ. – М.: Наука, 1978. – 244 с.
 8. Пат. на ПМ 56641 РФ. МПК⁷ G01N 30/02, 30/04. Колонка-концентратор для газовой хроматографии / П.В. Зибарев, О.А. Зубкова, Т.С. Шепеленко. Заявл. 6.12.2005; Опубл. 10.09.2006, Бюл. № 25. – 4 с.: ил.
 9. Пат. на ПМ 61889 РФ. МПК⁸ G01N 30/04. Колонка-концентратор / О.А. Зубкова, П.В. Зибарев. Заявл. 07.11.2006; Опубл. 10.03.2007, Бюл. № 7. – 6 с.: ил.
 10. Пат. на ПМ 63543 РФ. МПК⁸ G01N 30/02, 30/04. Колонка-концентратор для молекулярной хроматографии / О.А. Зубкова, П.В. Зибарев и др. Заявл. 13.11.2006; Опубл. 27.05.2007, Бюл. № 15. – 8 с.: ил.

Поступила 25.03.2008 г.

УДК 66.011

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

Е.М. Юрьев, Е.Н. Ивашкина, А.В. Кравцов

Томский политехнический университет
E-mail: ivashkinaen@rambler.ru

Разработана технологическая моделирующая система, которая позволяет выполнять непрерывный мониторинг производства линейных алкилбензолов и следить за изменением активности Pt-катализатора дегидрирования, прогнозировать срок его службы в зависимости от состава сырья и режима в реакторе дегидрирования n-парафинов. Проведены расчеты одного из вариантов реконструкции действующей установки при переходе ее на двухреакторную схему работы.

Наряду с углублением переработки нефти совершенствование нефтехимических производств в тесной интеграции с нефтепереработкой является стратегическим направлением развития на перспективу, обеспечивающим повышение эффективности использования нефтяного сырья [1].

Здесь перспективными являются процессы синтеза линейных алкилбензолов (ЛАБ), используемых для получения линейных алкилбензолсульфонатов (ЛАБС) — поверхностно-активных веществ, являющихся главной составляющей многих синтетических моющих средств (СМС) [2].

Около 80 % производимых в мире ЛАБ получают по технологии фирмы UOP в процессе Rasol — дегидрированием фракции n-алканов C₁₀–C₁₃, De-fine — гидроированием побочных продуктов и фтористоводородным алкилированием бензола дегидрогенизатором, содержащим алкены с внутренними двойными связями. Еще около 11 % мирового объема производства ЛАБ получают алкилированием бензола дегидрогенизатором n-алканов в процессе Detal на гетерогенных катализаторах [3].

Для поддержания оптимальных условий проведения промышленных процессов необходимо осуществлять непрерывный мониторинг работы установок с применением современных средств моделирования — технологических моделирующих систем (ТМС). Сегодня эти системы активно разрабатываются и внедряются на производстве [4, 5], однако эти системы не учитывают реакционной способности углеводородов и нестационарности активной поверхности катализатора.

Созданная нами ТМС процессов дегидрирования, гидроирования и алкилирования инвариантна к изменению углеводородного состава сырья и активности катализатора и, как следствие, позволяет оперативно выполнять мониторинг и прогнозирование производства ЛАБ [6].

В основе системы лежат математические модели процессов: 1) дегидрирования n-алканов C₁₀–C₁₃ с учетом закоксовывания Pt-катализатора; 2) гидроирования диенов при селективном отравлении никельсодержащего катализатора сернистыми соединениями; 3) алкилирования бензола n-алканами. Математические модели построены на основе физико-химических закономерностей протекания соответствующих процессов с учетом термодинамических и кинетических особенностей реакций и гидродинамических характеристик режимов работы аппаратов [7].

Обобщенная схема превращений углеводородов в процессах производства ЛАБ включает как целевые, так и побочные реакции, рис. 1.

В настоящей работе ставилась цель прогнозирования показателей процесса дегидрирования n-алканов C₁₀–C₁₃ при переходе промышленной установки на двухреакторную схему работы при различном составе и расходе перерабатываемого сырья.

Физико-химическая сущность моделирующей системы, построенной на основе предложенной схемы превращений, позволяет не только рассчитывать текущие показатели нефтехимических процессов (рис. 2), но и прогнозировать ресурс Pt-катализатора дегидрирования, селективность, конверсию