

УДК 661.183

А. И. Юсевич, аспирант; Н. Л. Бондар, студент; Е. И. Грушова, доцент;
В. Н. Фарафонов, доцент; В. П. Валентинович, студент

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНОНА НА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ

Adsorption of cyclohexanone from aqueous solutions with carbon fibrous materials of different activation degrees has been studied.

Для обеспечения высокого качества химической продукции (мономеров, растворителей и т.д.), вырабатываемой на предприятиях органического синтеза Республики Беларусь, необходимо, чтобы капиталоемкие и энергоемкие завершающие стадии химико-технологических процессов (выделение, регенерация, очистка) работали с высокой эффективностью. Одним из реальных направлений в решении данной задачи является использование современных и перспективных технологий и материалов.

Анализ отечественных химико-технологических процессов показал, что наиболее распространенным методом тонкой очистки целевого продукта от микропримесей является адсорбция [1-4]. При этом полнота удаления загрязняющих веществ, а также величина затрат, связанных с применением данного способа очистки, напрямую зависят от природы используемого адсорбента, от его удачного выбора. Так, для извлечения органических примесей из технологических потоков, а также из промышленных сточных вод широко используются углеродные адсорбенты, а точнее, наиболее распространенная их разновидность – активные угли [3-6]. Вместе с тем в последние годы в промышленности все больший интерес стали проявлять и к другой разновидности углеродных адсорбентов – углеродным волокнистым материалам [7], которые обладают комплексом положительных качеств: технологичность в эксплуатации, высокая термическая стойкость, инертность по отношению к химическим реагентам, простота регенерации и т.д. При этом особый акцент необходимо сделать на то, что эти материалы производятся на отечественном предприятии и, следовательно, на их приобретение не требуется валюта.

Однако для оценки возможности использования углеродных волокон в технологических процессах органического синтеза надо располагать данными о сорбционных свойствах углеродных волокон по отношению к индивидуальным органическим соединениям различной структуры.

К числу наиболее крупных промышленных отечественных процессов органического синтеза, где может быть использована адсорбционная очистка на углеродных волокнах, относится производство капролактама [8]. Для реализации этой очистки в промышленных условиях, выбора технологического режима процесса необходимо изучить адсорбцию основных примесей капролактама на углеродных волокнах, условия десорбции с поверхности адсорбента, влияние на эти процессы температуры, структуры адсорбента и т.д., что и составляет предмет данного исследования.

Наличие примесей в товарном капролактаме определяют по химическим и оптическим показателям. О содержании легкоокисляемых примесей судят по перманганатному индексу (ПИ) [9]. Оптическая плотность при длине волны 290 нм (D290) показывает содержание примесей, поглощающих в ближнем ультрафиолете [10]. Показатель летучих оснований (ЛО) свидетельствует о наличии в товарной продукции алифатических амидов [11].

Примеси, идентифицированные в капролактаме, получаемом по окислительной схеме из бензола через циклогексанон и циклогексаноноксим, перечислены в табл. 1 [12]. Они расположены в порядке возрастания молекулярных масс и разделены на три группы. Первую группу от анилина до δ -дифенилсультона составляют соединения отличной от лактама химической природы, вторую группу от δ -валеролактама до метил- ϵ -капролактама – изомеры и гомологи и третью группу (адипоимид и полуамид адипиновой кислоты) – продукты окисления и гидролиза самого капролактама.

Следует отметить, что большинство перечисленных примесей капролактама представляют собой побочные продукты, образующиеся в результате нарушения технологического режима или несоблюдения требований к чистоте сырья [12]. Уменьшить содержание таких соединений в товарном продукте, очевидно, можно за счет улучшения организации производства и управления технологическим процессом.

Иного подхода требуют примеси, являющиеся промежуточными веществами многостадийного процесса получения капролактама. Снижение их содержания достигается, главным образом, за счет завершающих технологический процесс стадий очистки и выделения целевого продукта.

Одним из полупродуктов синтеза капролактама является циклогексанон. В сыром капролактаме он может появляться вследствие гидролиза остаточного циклогексаноноксима при нейтрализации перегруппированного продукта, а также попадать с продуктами стадии перегруппировки.

Таблица 1

Примеси, обнаруженные в капролактаме [12]

Наименование вещества	Формула	Молекулярная масса	Показатели качества, ухудшаемые примесью
Анилин	$C_6H_5NH_2$	93	ПИ; D290
Гексеннитрилы	$C_6H_{11}N$	97	ПИ
Циклогексанон	$C_6H_{10}O$	98	ПИ; D290
Толуидин	$C_7H_7NO_2$	107	ПИ; D290
Циклогексаноноксим	$C_6H_{10}NOH$	113	ПИ
γ -Капролактон	$C_5H_{10}COO$	114	ПИ
Циклогександиол-1,2	$C_6H_{10}(OH)_2$	116	ПИ
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	123	D290
N-метилкапроамид	$C_6H_{14}CONH$	129	ЛО
N-амилацетамид	$C_6H_{14}CONH$	129	ЛО
Октагидрофеназин	$C_{12}H_{16}N_2$	188	D290
δ -Дифенилсультон	$C_{12}H_8SO_3$	232	D290
δ -Валерокапролактама	C_4H_8CONH	99	Отсутствуют
δ -Метил- δ -валеролактама	$C_5H_{10}CONH$	113	То же
δ -Метил- ϵ -капролактама	$C_6H_{12}CONH$	127	— —
Метил- ϵ -капролактамы	$C_6H_{12}CONH$	127	— —
Адипоимид	$C_4H_8(CO)_2NH$	127	ЛО
Полуамид адипиновой кислоты	$NH_2COC_4H_8COOH$	145	ЛО

В этой связи представляло интерес исследовать сорбцию циклогексанона на углеродных волокнистых материалах различной степени активации.

Для адсорбционных исследований использовали водный раствор циклогексанона. Начальная концентрация указанного соединения составляла 0,01% (мас.). Приготовление раствора осуществляли весовым методом с погрешностью $\pm 0,001\%$ (мас.). Перед

использованием циклогексанон очищали перегонкой под вакуумом и проверяли соответствие его характеристик справочным данным [13].

Начальная концентрация циклогексанона в водном растворе соответствовала суммарной концентрации органических примесей в промышленной лактамной воде после стадии экстракции. Содержание примесей в промышленной лактамной воде определяли хроматографически.

Для адсорбции циклогексанона из водного раствора использовали активированные углеродные волокнистые материалы, полученные термообработкой химических волокон в среде азота с последующей активацией в среде азота и водяного пара. Параметры пористой структуры адсорбентов представлены в табл. 2: суммарный объем адсорбирующих пор W_s , объем микропор $W_{ми}$, объем мезопор $W_{ме}$, характеристическая энергия адсорбции в микропорах E из уравнения Дубинина-Астахова [14], а также полуширина микропор $x_{ми}$.

Таблица 2

Параметры пористой структуры адсорбентов

№ образца	W_s , см ³ /г	$W_{мез}$, см ³ /г	W_{GL} , см ³ /г	W_{G2} , см ³ /г	$W_{уп}$, см ³ /г	E , кДж/моль		x , нм	
						E_1	E_2	x_1	x_2
1	0.32	0.29	0.29	–	0.03	21.8	–	0.56	–
2	0.46	0.42	0.42	–	0.04	21.1	–	0.59	–
3	0.66	0.56	0.38	0.18	0.10	21.1	12.0	0.59	1.08

При описании изотермы адсорбции на образце 3 в связи с ярко выраженной неоднородностью микропористой структуры использовали двучленное уравнение теории объемного заполнения микропор [15]. В этом случае параметры пористой структуры адсорбента представлены в табл. 2 с соответствующими индексами.

Как видно из табл. 2, исследуемые адсорбенты имеют в основном микропористую природу, т.к. доля мезопор становится существенной лишь при степени активации свыше 0.6 см³/г (образец 3).

Адсорбцию циклогексанона из водного раствора на исследуемых адсорбентах осуществляли в динамических условиях в лабораторном аппарате колонного типа с внутренним диаметром 1,5·10⁻² м. Объемный расход раствора составлял 1·10⁻³ л/мин. Температуру процесса варьировали на трех уровнях: 25, 50 и 80°С.

Концентрацию циклогексанона в водном растворе определяли хроматографически [12] на приборе «Автохром», оснащенный пламенно-ионизационным детектором. Прибор укомплектован стальной хроматографической колонкой диаметром 3 мм и длиной 3 м, фаза – карбовакс 6000, носитель – хроматон, газ-носитель – азот. Температура испарителя составляла 180°С, температура детектора – 180°С, температура колонки – 170°С. Погрешность определения составляла ±1·10⁻⁴% (мас.).

На рис. 1-3 представлены динамические выходные кривые адсорбции циклогексанона из водного раствора на углеродных волокнах. По оси ординат отложена относительная концентрация адсорбата в растворе: отношение текущей концентрации циклогексанона (C , моль/л) на выходе из колонки к его начальной концентрации (C_0 , моль/л). По оси абсцисс отложен удельный объем пропущенного раствора (объем, приходящийся на 1 г адсорбента).

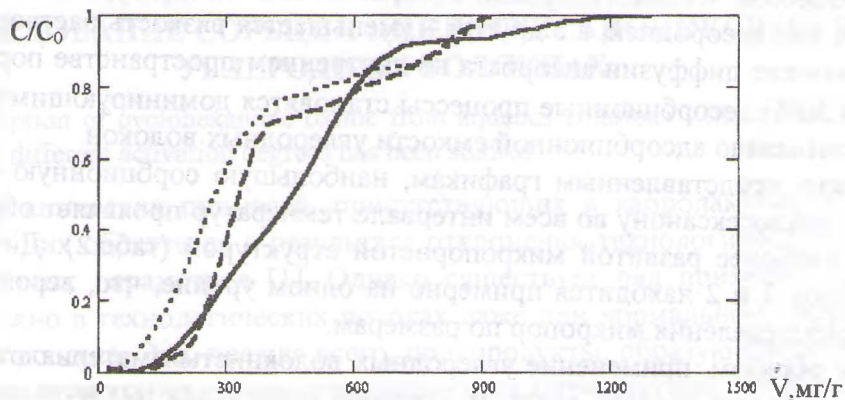


Рис. 1. Динамические выходные кривые адсорбции циклогексанона на образце 1 углеродного волокнистого материала: — температура 25°C; ---температура 50°C;температура 80°C

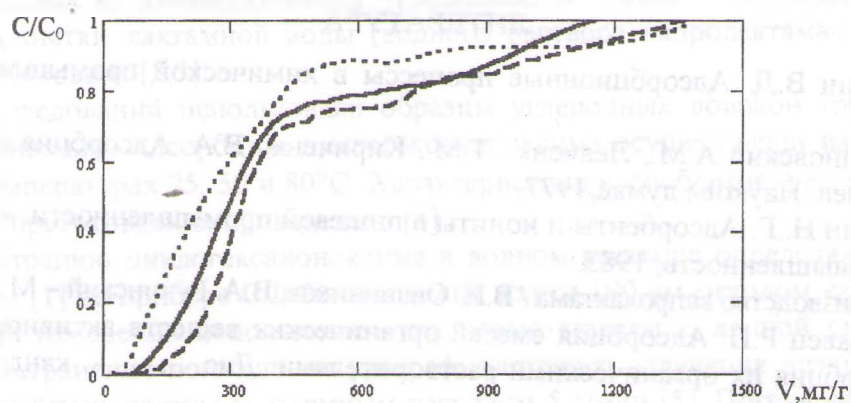


Рис. 2. Динамические выходные кривые адсорбции циклогексанона на образце 2 углеродного волокнистого материала: — температура 25°C; ---температура 50°C; температура 80°C

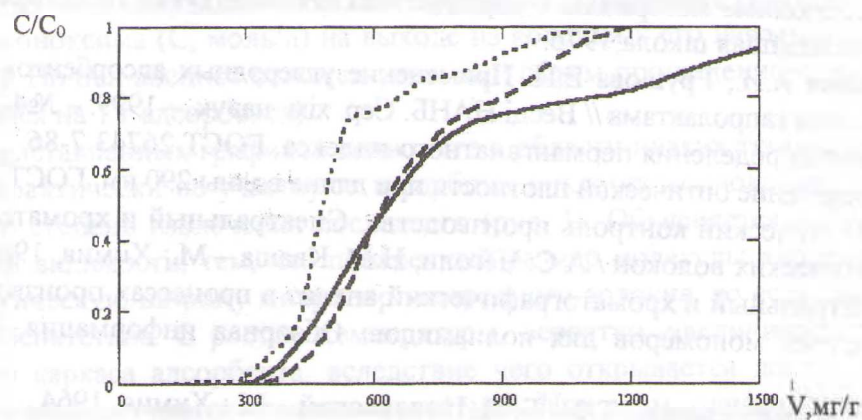


Рис. 3. Динамические выходные кривые адсорбции циклогексанона на образце 3 углеродного волокнистого материала: — температура 25°C; ---температура 50°C; температура 80°C

Из представленных графиков видно, что влияние температуры на адсорбционную активность исследованных образцов носит сложный характер. В интервале 25-50°C емкость адсорбентов по циклогексанону относительно постоянна и даже несколько воз-

растает в случае образца 2. По-видимому, это обусловлено протеканием двух конкурентных процессов. С одной стороны, с возрастанием температуры десорбция начинает преобладать над адсорбцией, а с другой – уменьшается вязкость раствора и увеличивается коэффициент диффузии адсорбата во внутреннем пространстве пор. При температурах выше 50°C десорбционные процессы становятся доминирующими, что приводит к резкому снижению адсорбционной емкости углеродных волокон.

Согласно представленным графикам, наибольшую сорбционную емкость по отношению к циклогексанону во всем интервале температур проявляет образец 3, как обладающий наиболее развитой микропористой структурой (табл.2). Динамическая емкость образцов 1 и 2 находится примерно на одном уровне, что, вероятно, следует из характера распределения микропор по размерам.

Таким образом, применение углеродных волокнистых материалов в качестве адсорбентов позволяет достичь высоких степеней извлечения циклогексанона из водных растворов в широком диапазоне температур. При этом емкость адсорбента по отношению к указанному адсорбату существенно увеличивается лишь при достижении достаточно высоких степеней активации углеродных волокон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукин В.Д. Адсорбционные процессы в химической промышленности.– Л.: Химия, 1973.
2. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ.– Киев: Наукова думка, 1977.
3. Таран Н. Г. Адсорбенты и иониты в пищевой промышленности. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983.
4. Производство капролактама / В.И. Овчинников, В.А. Ручинский.– М.: Химия, 1977.
5. Канавец Р.П. Адсорбция смесей органических веществ активированными углями и десорбция их органическими растворителями: Дис. ... канд. хим. наук. – Киев: ИКХХВ, 1989.
6. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990.
7. Ермоленко И.Н., Морозова А.А., Люблинер И.П. Сорбционно-активные волокнистые углеродные материалы и перспективы использования их в народном хозяйстве. – Мн.: Вышэйшая школа, 1976.
8. Юсевич А.И., Грушова Е.И. Применение углеродных адсорбентов для очистки водных растворов капролактама // Весці НАНБ. Сер. хім. навук. – 1999. – №4. –С. 81-85.
9. Метод определения перманганатного индекса. ГОСТ 26743.7-86.
10. Определение оптической плотности при длине волны 290 нм. ГОСТ 26743.7-86.
11. Аналитический контроль производства. Спектральный и хроматографический анализ синтетических волокон / А.С. Чеголи, Н.М. Кваша, – М.: Химия, 1982.
12. Спектральный и хроматографический анализ в процессах производства капролактама и других мономеров для полиамидов: Обзорная информация.–М.: НИИТЭ-ХИМ, 1976.
13. Справочник химика. Т.2 / Б. П. Никольский.– М.: Химия, 1964.
14. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984.
15. Дубинин М.М. Микропористые структуры углеродных сорбентов. В кн.: Адсорбция в микропорах. – М.: Наука, 1983.