

УДК 628.316.12

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.38571

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ, РАЗМЕРА И ФОРМЫ МОЛЕКУЛ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ИХ ДИФФУЗИЮ В ПОЛИМЕРЕ

И. А. Буртная

Кандидат технических наук, доцент
Кафедра биотехники и инженерии факультета
биотехнологии и биотехники
Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»
пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056
E-mail: inot-1961@yandex.ru

О. О. Гачечиладзе

Кандидат физико-математических наук,
директор
ДП «Грузино-украинский дом»
пер. Музейный, 10, г. Киев, Украина, 01001
E-mail: geometec@gmail.com

На експериментальній мембранній установці з використанням кремнійорганічних, полімерних мембран з жорсткою матрицею при порівняно низьких температурах (35–65 °С) і атмосферному тиску з газового конденсату була виділена вся бензинова фракція (35–215 °С). Після цього, за допомогою варіювання параметрів технологічного процесу перапарації, виділена бензинова фракція була розкладена на чотири складові в залежності від розмірів, форми і природи молекул

Ключові слова: мембрана, полімер, дифузія, сегмент, енергія, активація, шивання, перапарація, сорбція

На экспериментальной мембранной установке с использованием кремнийорганических, полимерных мембран с жесткой матрицей при сравнительно низких температурах (35–65 °С) и атмосферном давлении из газового конденсата была выделена вся бензиновая фракция (35–215 °С). После этого, с помощью варьирования параметров технологического процесса перапарации, выделенная бензиновая фракция была разложена на четыре составляющие в зависимости от размеров, формы и природы молекул

Ключевые слова: мембрана, полимер, диффузия, сегмент, энергия, активация, шивка, перапарация, сорбция

1. Введение

Возможность разделять многокомпонентные смеси жидких углеводородов является основополагающим свойством полимерных мембран. Области применения, а тем более возможности мембранных технологий фактически не ограничены и не подвергаются детерминации. Одним из основных направлений имплементации полимерных мембран в мембранные технологии на их основе, является область переработки нефти, газового конденсата, сланцевой нефти и пиролизной жидкости. Мембранные промышленные установки могут быть применены в химической, нефтехимической, пищевой, фармацевтической и т. д. промышленности. Они способны полностью заменить традиционные конвекционные технологии; обеспечить высокое качество получаемой продукции; низкую себестоимость; уменьшить техногенную опасность промышленных технологических циклов для обслуживающего персонала и окружающей среды; существенно снизить энергетические затраты и т. д. [1].

Однако для успешной реализации мембранных технологий на промышленном уровне, необходимо четко и однозначно управлять процессами разделения, или другими словами подобрать не только материал полимера и его морфологию, но и с помощью специальных технологических режимов управлять

процессами разделения многокомпонентных смесей, каковыми являются сырая нефть или газовый конденсат [1, 2].

2. Литературный обзор и постановка задачи

Процесс перапарації в полімерних мембранах можна представити як сукупність декількох стадій – сорбція молекул розчинника в поверхнісні шари полімера, їх дифузія в об'єм полімера з наступним випаровуванням з протилежної сторони мембрани.

В залежності від природи, що виникають процесів тіло мембрани можна розділити на три області – активна зона, яка є тим, що схоже на «інтерфейс». К цій зоні відносять поверхнісні шари полімерної мембрани, які знаходяться в непряму контакт з органічним розчинником і де відбувається інтенсивний обмін сорбованими і десорбованими молекулами розчинника між рідинною фазою розчинника і поверхнісними шарами полімера. Чітку межу між цими двома фазами складно визначити. Другу, найбільш широкую, область полімерної мембрани називають зоною розчинення. Дану зону можна охарактеризувати, як основну частину полімерної мембрани, де про-

текают как термодинамические, так и кинетические процессы перапарации. Наконец, третья область полимерной мембраны – зона фазы испарения, представляет собой область, где происходит окончательное рассеивание жидкой фазы растворителя с последующим испарением [3, 4]. Так как сорбция является начальной стадией растворения, а процесс и степень растворения зависит от сродства растворителя и полимера, то следует вспомнить основные требования процесса растворения:

$$\Delta H_{\text{см}} = V_{\text{см}}(\delta_p - \delta_n)^{1/2} \cdot v_p v_n \rightarrow 0,$$

если $\delta_p \cong \delta_n$ тогда $\Delta G < 0$,

(1)

где $V_{\text{см}}$ – общий объем смеси; v_p, v_n – объемные доли фракций; δ_p, δ_n – параметры растворимости растворителя и полимера; $\Delta H_{\text{см}}$ – изменение энтальпии системы; $\Delta G_{\text{см}}$ – изменение свободной энергии системы, то есть, растворение системы имеет место при любом соотношении компонентов, если $\Delta H_{\text{см}}$ близка к нулю. А это означает, что в случае, например двух или более компонентных смесей только тот компонент может растворить данную полимерную мембрану, который удовлетворяет требованию (1), или является сродным с материалом мембраны. Остальные компоненты смеси не будут растворены в полимере, и не будут участвовать в процессе перапарации.

Другими словами, можно предположить, что при таких обстоятельствах полупроницаемость мембраны или проницаемость сродного с материалом мембраны компонента, обеспечивается с помощью избирательной сорбции. То есть, в этом конкретном случае, основной вклад в величину коэффициента проницаемости $P = SD$, будет вносить коэффициент растворимости S , что касается коэффициента диффузии – D , то его влияние будет минимальным [3–5].

Ситуация в корне меняется, когда смесь органической жидкости состоит из компонентов которые имеют примерно одинаковые степени сродства с материалом мембраны. В таком случае все компоненты могут растворяться в мембране и тем самым влияние коэффициента растворимости на полупроницаемость мембраны или на избирательную сорбцию становится минимальным, таким образом, проницаемость мембраны для какого-либо компонента может быть достигнута за счет разности коэффициентов диффузии компонентов в данной мембране.

Итак, в случае сравнительно близких степеней сродства компонентов смеси растворителя с материалом полимерной мембраны полупроницаемость по одному из компонентов достигается за счет разности природы, размера и формы молекул компонентов растворителя, что приводит к относительной разности коэффициентов диффузии разных компонентов смеси. Рассмотрим более внимательно влияние этих физико-химических параметров на процесс диффузии молекул в полимере.

Влияние размера молекул пенетранта на процессы диффузии изучены многими авторами. Показано, что существует слабая взаимосвязь между коэффициентом диффузии и массой молекул пенетранта [6]. Такие факторы как форма молекул и силы их взаимодействия с полимером учитываются пред экспоненци-

альным коэффициентом. Однако в системах сильных взаимодействий наблюдаются совершенно четкие отклонения от «универсальных» низкоэнергетических отношений. Для более детальных исследований влияния эффектов размера и формы молекул, обычно используют пенетранты алканов, которые имеют линейную форму и энергетически практически не взаимодействуют с полимером.

Во время изучения пенетрантов алкилов ($C_{12} \div C_{32}$) была выявлена корреляция между коэффициентом диффузии и энергией активации диффузии [7]. Во время диффузии алканов в полиизобутилене коэффициент диффузии уменьшался линейно с увеличением числа углеродных атомов. Кроме этого, было установлено, что на характеристики переноса доминирующее влияние оказывает разветвленность молекул алканов, а не длина молекул алканов. Последующие исследования крупных, линейных алканов и циклических алканов, показали, что коэффициент диффузии циклических алканов был в три раза меньше, чем у своих линейных аналогов. Более того, как только увеличивалась степень разветвления линейных алканов, их диффузия приближалась к величинам диффузии циклических алканов [8].

Таким образом, значительное влияние формы молекул пенетрантов на процессы переноса очевидно. Однако, к сожалению, отсутствует качественная взаимосвязь между ними. Заслуживают внимания исследования процессов диффузии трех разных органических веществ, таких как линейные алканы, линейные спирты и замещенные фенолы в полиолефинах. Алканы повторяют ожидаемое поведение, связанное с молекулярным весом, тогда как, у спиртов и замещенных фенолов коэффициенты диффузии всегда меньше чем у алканов вследствие тенденции молекул спирта и фенола образовывать кластеры. Однако, по мере увеличения количества атомов углерода, оба и спирты, и фенолы ведут себя как алканы, в результате увеличения эффекта экранирования групп (–ОН). Таким образом, величину коэффициентов диффузии линейных алканов можно считать верхним пределом процесса переноса для полярных молекул спирта [9].

Во время исследования влияния размеров молекул на диффузию в разных полимерах обнаружили обратную зависимость между коэффициентом диффузии и молекулярным весом n -алканов, указывающую на линейный сегментальный механизм диффузии. Однако разветвленные изомеры проявляют существенные отклонения от такой линейной зависимости, что в свою очередь указывает на различные механизмы переноса при изменении формы пенетрантов [10]. Подобная зависимость наблюдается для высших алканов в каучукобразных полимерах. Это наводит на мысль, что даже крупные молекулы высших алканов (n -гексадекан и n -додекан) могут диффундировать линейно из-за сегментального движения.

Вышеуказанные обсуждения демонстрируют потребность более детальных исследований влияния размеров, формы и специфических сил взаимодействий молекул на их диффузию в полимерных матрицах [11].

Множество моделей основаны на допущении сферичности молекул пенетрантов, что, разумеется, не может быть приемлемым для более тяжелых молекул

пенетрантов. Кроме того, следует учитывать взаимодействие между цепями полимера, важность, которой экспериментально доказана. Энергетическое взаимодействие молекул пенетранта с полимером не следует игнорировать. Однако, даже учитывая все эти факторы с помощью специально вводимых параметров, не удается получить практически применяемую универсальную теорию переноса.

Кратко рассмотрим две основные модели диффузии в полимерах. Молекулярная модель диффузии базируется на допущении, что в матрице полимера всегда находятся структурные дефекты «дырки» или микропустоты, которые при равновесном состоянии определенным образом перераспределяются в полимере. Таким образом, диффузия пенетранта в основном зависит от концентрации микропустот, а также от их размеров, которые должны быть достаточны для размещения молекулы пенетранта. Молекула может занимать микропустоту определенного размера и может совершать так называемый диффузионный прыжок в соседнюю «дырку», соответствующего размера, как только она приобретает необходимую энергию для преодоления потенциального барьера между начальным и конечным расположением пенетранта. Данную концепцию обычно представляют выражением Арениуса для коэффициента диффузии:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

где E_a – истинная энергия активации диффузии; D_0 – константа; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура. Несмотря на разные механизмы реализации процесса диффузии пенетранта в полимере, можно отметить основную аксиому – для совершения диффузионного прыжка необходимо образование свободного прохода между макромолекулярными соседними цепями полимера путем их совместного изгиба. Для обеспечения свободного прохода следует преодолеть межмолекулярные силы между соседними цепями, а также отталкивающие силы, действующие на сегмент изгибающей макромолекулы со стороны соседних цепей. Кроме этого, энергия активации диффузии в разной степени зависит от диаметра столкновений пенетранта (σ), длины диффузионного прыжка (λ), а также плотности когезионной энергии полимера. Следует также отметить, что во всех моделях игнорируются взаимодействия между полимером и пенетрантом. Основная особенность молекулярной модели состоит в рассмотрении диффузии как термически активированного процесса.

Модель свободного объема диффузии вместо энергии активации диффузии применяет так называемый «активированный объем» – γV_c , где γ – фактор перекрывания, V_c – критический объем пустоты, которую может занять диффундирующая молекула. Наподобие выражения Арениуса можно записать:

$$D = D_0 \exp\left(-\gamma \frac{V_c}{V_f}\right), \quad (3)$$

где V_f – свободный объем полимера.

Таким образом, если молекулярная модель предусматривает термическую активацию молекул пенетранта, допуская при этом, что микропустоты «заморожены» в полимере, то модель свободного объема генерирует микропустоты благодаря движению макромолекул [12–14].

Более подробно рассмотрим механизмы переноса в каучукообразных полимерах. Основными, отличающими от стеклообразных полимеров, характеристиками каучукообразных полимеров являются ненасыщенность, хорошая сегментальная подвижность и, исходя из последней, большой свободный объем между молекулами. Следовательно, в каучукообразных полимерах обычно наблюдается ровная и легкая диффузия небольших молекул. Большой интерес вызывает перенос органических растворителей через полиуретановые мембраны. Исследование процесса переноса алифатических спиртов в температурном интервале 24–50 °C показал, что величина коэффициента диффузии увеличивается с увеличением температуры и уменьшается с увеличением молекулярной массы пенетрантов. С другой стороны, как и ожидалось, разветвленные спирты показывают низкие значения коэффициента диффузии. Величины энергии активации увеличиваются с увеличением размеров молекул.

Исследования разных органических растворителей, взаимодействующих с полиуретановыми мембранами также подтверждают эффект влияния размеров и полярности растворителей на величину диффузивности. Среди использованных растворителей хлорбензол показал высокую степень сродства с полимером. Тогда как гексан, линейный неполярный растворитель, пассивно взаимодействовал с полиуретаном.

Коэффициент диффузии также показывает инверсионную зависимость по отношению к размерам молекул. Во время исследования уровня проницаемости хлороформа в каучук образном хлоропрене вулканизированном разными типами и концентрациями сажи, было обнаружено увеличение проницаемости с увеличением процента вулканизации. Кроме этого наблюдается инверсионная зависимость между размерами частиц сажи и уровнем проницаемости во время достижения высшего уровня равновесного набухания [15].

Интересные результаты были получены во время исследования взаимодействия важных для промышленности органических растворителей с коммерческими полиуретановыми мембранами. Процесс сорбции проводили в интервале 25–60 °C. Измеряли процентные прибавки веса полимера по времени. Кроме трихлорэтилена эксперименты показали рост степени сорбции с ростом температуры. Видимо, это связано со специфическим взаимодействием трихлорэтилена с жесткой сегментальной частью полиуретана. Коэффициенты диффузии, а также величины проницаемости для трихлорэтилена и 1,2-дихлорэтилена выше, чем у других пенетрантов, однако растворимость у этих двух сольвентов одинаковая.

Методом набухания можно определять параметры взаимодействия, используя при этом теорию Флори – Рехнера с определенными допущениями. Эксперименты были основаны на рассмотрении аддитивности свободной энергии смешения и свободной энергии упругости.

Установлена зависимость параметров взаимодействия от плотности поперечного сшивания для полидиметилсилоксанов [15]. Два образца полидиметилсилоксана, которые отличались разной степенью поперечной сшивки, помещались в два разных растворителях (бензол и циклогексан) и набухали при температурах 20 и 30 °С. При фиксированных температурах и сольвентах наблюдали уменьшение степени набухания в образцах с более высокой степенью сшивания [15].

Таким образом, можно однозначно определить основные факторы, влияющие на процессы диффузии молекул органических растворителей в каучук образных полимеров.

В первую очередь они связаны со свойствами молекул, а именно с размерами молекул с их формой и химическими свойствами. Кроме этого, со степенью поперечной сшивки и их природой. Однако все попытки сформулировать единую теорию диффузии молекул растворителей в полимерах, в том числе и эластомерах не привели к более ли менее прогнозированной и подтвержденной экспериментальными данными теории массопереноса в полимерах.

В связи с выше изложенным, очевидна необходимость получения новых экспериментальных результатов для внесения необходимых поправок в имеющиеся теории переноса с целью их имплементации в нефтехимической промышленности.

3. Цель и задачи исследования

Цель данной работы состоит в определении параметров ведения технологического процесса первапорации с использованием полимерных мембран для разделения многокомпонентных, жидких углеводородных смесей.

В последнее время множество научных публикаций посвящены проблемам диффузии, сорбции, проницаемости органических растворителей в полимерных мембранах, именно эти базовые процессы играют основополагающую роль в важных областях промышленных технологий. Проблемы, которые касаются массопереноса, являются особенно важными, когда речь идет об альтернативных технологиях переработки жидких, многокомпонентных органических смесей в нефтехимии и нефтепереработки. Передовые технологические решения, экономическая целесообразность, защита окружающей среды, всеми этими возможностями обладают полимерные мембраны, что позволяет им открыть новую эру в области переработки жидких углеводородов.

Преимущества мембранных технологий по сравнению с конвекционными процессами очевидны. Это уменьшение капитальных затрат, низкая энергоемкость, меньшие инсталляционные затраты из-за модульного принципа исполнения аппаратурно-технологической схемы, простота управления процессом и так далее. Однако для успешного применения мембранных технологий в области разделения таких многокомпонентных органических смесей, какими являются сырая нефть, газовый конденсат или пиролизная жидкость, необходимо точно подобрать не только нужный полимерный материал или морфологию мембраны, но и основные технологические параметры

ведения процесса мембранного разделения. Все это становится возможным с использованием основных условий процесса первапорационного разделения с внесением определенных поправок в зависимости от поставленных задач по выделенным продуктам и состава исходной смеси.

В данной работе была поставлена задача с использованием экспериментальной первапорационной установки, определить возможность выделения из сырой нефти всех компонентов бензиновой фракции с началом кипения 35 °С и концом кипения 215 °С в температурном диапазоне 35–60 °С при атмосферном давлении. Кроме этого, попытаться, используя зависимость коэффициента диффузии от температуры и времени разложить бензиновую фракцию на составляющие вещества [1].

4. Эксперимент по низкотемпературному извлечению бензиновой фракции с одновременным ее разделением на компоненты

Бензиновая фракция является одним из самых важных и дорогостоящих продуктов светлых компонентов всех природных смесей жидких углеводородов, в том числе и газовых конденсатов. Обычно температурный диапазон выкипания бензиновых фракций находится в диапазоне 35–210 °С.

Бензиновая фракция является многокомпонентной смесью и состоит в основном из: алканов, в том числе из *n*-алканов с содержанием углеродов C₅–C₁₁ процентным содержанием около 17 %; из разветвленных алканов C₄–C₁₃ примерно 30–35 %; циклоалканов C₆–C₈ примерно 5–7 %; олифенов C₆ примерно 2–5 %; ароматики C₆–C₁₀ процентным содержанием примерно 30–50 %. Все составляющие этих компонентов различаются друг от друга когезионной энергией, связывающей между собой молекулы каждой из компонентов. В свою очередь, когезионная энергия зависит от специфических сил взаимодействия между молекулами, а они от строения и химических связей молекул. В связи с этим при растворении многокомпонентных смесей, в нашем случае бензиновой фракции, в зависимости от строения и химических связей коэффициенты растворения у разных компонентов будут разные. Чем выше значение набора коэффициентов растворимости и степень выполнения условия (1), тем лучше растворится соответствующий компонент и вследствие высоких значений сил взаимодействия с полимером они могут быть быстро рассеяны решеткой полимера. Рассеянные молекулы начинают диффундировать в теле полимера. Энергия активации диффузии и скорость диффузии или величина коэффициента диффузии зависят от размера, формы и химизма молекулы.

Таким образом, во время проведения экспериментальных исследований с использованием определенной полимерной мембраны при фиксированных температурах проницаемость разных компонентов газового конденсата будет разной и наблюдая зависимость количества выделенного компонента и/или компонентов от температуры диффузии и времени протекания диффузии, а также проведения газохроматографического анализа отобранных веществ, можно провести сопоставления результатов с теоретическими предположениями и провести их корректировку.

На рис. 1. представлена схема экспериментальной первапорационной мембранной установки [16]. В качестве мембран использовали каучук образные, кремнийорганические, непористые, симметричные непolarные мембраны толщиной 1200 мкм. Поперечное сшивание мембран проводили с помощью перекиси водорода и продолжительной термической обработки. Исходное сырье подавалось на мембранный аппарат. Начальная температура составляла 25 °С. В течение 5–6 минут проводили насыщение мембран и после этого постепенно поднимали температуру до 35 °С. Процесс выделения компонентов бензиновой фракции в виде паров начинался сразу после достижения заданной температуры. После конденсации пара определяли производительность по данному компоненту. Для этого все технологические параметры держали постоянными в течении того времени пока производительность (мл/мин) не начала падать. Затем температуру поднимали на 10 °С и повторяли все то же до достижения температуры 65 °С. После каждого этапа эксперимента отбирали пробы для проведения газохроматографического анализа, для определения химического состава выделенных в разные промежутки (в зависимости от интервалов времени соответствующих постоянным значениям производительности мембранного аппарата при фиксированных температурах) времени компонентов.

Температурный интервал 35–65 °С соответствовал диапазону температур, при которых предварительно отбирали из исходного газового конденсата бензиновую фракцию с температурами кипения 39–210 °С без дробления на узкие составляющие компоненты.

На рис. 2 представлена аппроксимированная зависимость производительности полимерных мембран от времени диффузии при фиксированных температурах. Как видно из рисунка производительность экспериментальной установки в зависимости от времени имеет вид ступенчатой линии. Каждая «ступенька» соответствует определенному интервалу времени и объему выделенных компонентов бензиновой фракции. На рис. 2 четко выделяются четыре области, каждая из которых образуется вследствие увеличения производительности с увеличением времени выхода на постоянную величину с последующим ее уменьшением.

В табл. 1 представлены химические составы выделенных компонентов бензиновой фракции при тех же фиксированных температурах после проведения газохроматографического анализа.

Табл. 1 состоит из четырёх столбцов, каждый из которых соответствует разным температурным и временным интервалам или графическим областям, «ступенькам» на рис. 2.

Первая область на рис. 2 относится температурному (35 °С) и временному (10 мин) интервалу начала процесса

первапарации. Этой области соответствуют данные газохроматографического анализа выделенных веществ компонентов бензиновой фракции, представленных в первом столбце табл. 1. Второй области (рис. 2, температура – 45 °С, временной интервал 15 мин), соответствуют данные второго столбца табл. 1. Временной интервал третьей области (55 °С) составляет 18 минут, а данные газохроматографического анализа выделенных компонентов бензиновой фракции этой области можно увидеть в третьем столбце табл. 1. Наконец четвертый столбец табл. 1 соответствует четвертой области рис. 2 (65 °С, время отбора 15 минут).

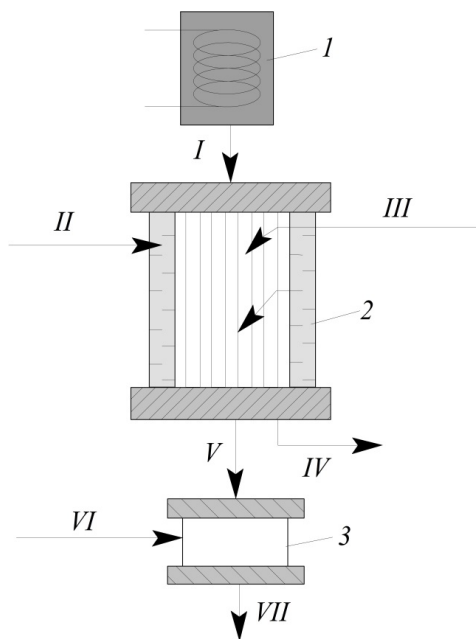


Рис. 1. Схема блока первапорационной мембранной установки: 1 – нагреватель; 2 – мембранный первапорационный аппарат; 3 – холодильник; I – инертный газ; II – горячий теплоноситель; III – сырье; IV – остаток; V – парогазовая смесь; VI – холодный теплоноситель; VII – выделенная фракция

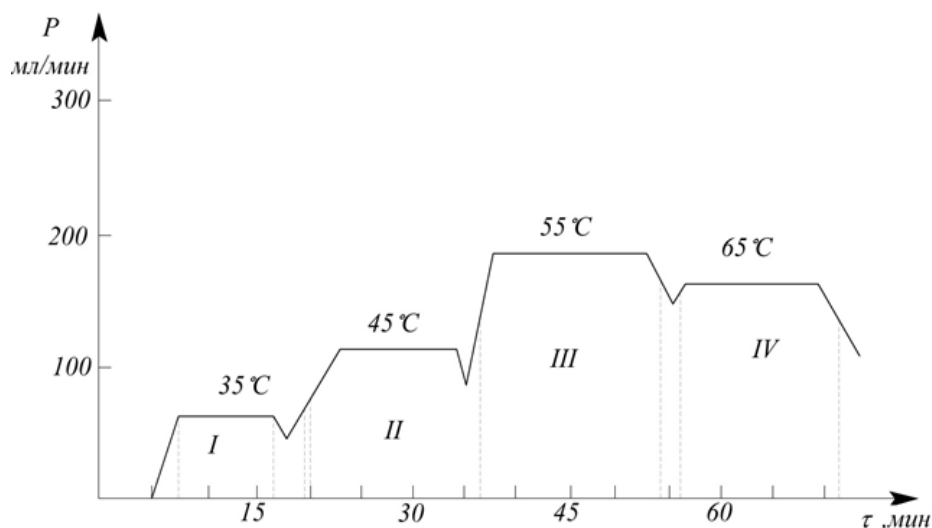


Рис. 2. Зависимость производительности мембранной установки от времени при разных температурах

Химический состав выделенных компонентов

I область 35 °С	II область 45 °С	III область 55 °С	IV область 65 °С
п-пентан, п-гексан, 2,2,3-диметилбутан 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2-метилгексан, 3-метилгексан, 3-этилпентан, 2-метилгептан, 3-метилгептан, 4-метилгептан 3-этилгексан 3-метил-3-этилпентан, п-декан	Циклопентан, метилциклопентан, циклогексан, 2,4;2,2;3,3-диметилпентаны, бензол, 1,1-диметилциклопентан, этилциклопентан, метилциклогексан, толуол, 2,2-диметилгексан, этилбензол, п-ксилол, м-ксилол, 3; 4-метилоктан, 4-этилпентан, 2;3;4-метилгептан, 3-этилгексан, 3-метил-3-этилпентан	Триметилбутан, 2,2,4-триметилпентан, 2,2,3,3-тетраметилбутан 2,2,3-триметилпентан, 2,4;2,5;3,3-диметилгексан, 2,2,3-триметилпентан, 2,3,4-триметилпентан, 2-метил-3-этилпентан, 2,3-диметилгексан, 1,4-диметилциклогексан (цис.), 1,2-диметилциклогексан (цис.), 1,2-диметилциклогексан (транс.), 1,3-диметилциклогексан (цис.), 1,3-диметилциклогексан (транс.) 1,4-метил-циклогексан (транс.), 2,2,3-триметилгексан, 2,3,5-триметилгексан, 2,2-диметил-3-этилпентан, 2,4-диметил-3-этилпентан, 2,2,3,3-тетраметилпентан, 1,1,3-триметилциклогексан, изобутилциклопентан, 2-метилнонан, 3-метилнонан, 3-этилоктан, 3,4-диметилоктан	Изобутилциклопентан, изопропилциклогексан, пропилциклогексан изопропилбензол, п-пропилбензол. Метилен, псевдокумол, изобутилбензол, бутилбензол (втор, трет), изобутилциклогексан, бутилциклогексан (трет.), 4-пропилгептан, 4-изопропилгептан, ди-молы, м-пропил толуол, м-диэтил бензол. Бутилциклогексан, втор. бутилциклогексан, трансдекалин, цисдекалин, пропильтолуол (оип), диэтилбензол (оип), диметилэтилбензолы, дурол, изодурол, ундекан, метилбутил бензол (α , β), α -этилпропилбензол, изобутилбензол, пренитол, бутилтолуол, диэтилтолуол. этилпропилбензол

5. Результаты исследований по мембранному разделению бензиновой фракции

Представленные на рис. 2 и в табл. 1 экспериментальные данные показывают корреляцию между количеством проникаемых через полимерные мембраны веществ или пенетрантов с их физико-химическими свойствами, а также, величиной энергии активации диффузии и скорости диффузии. В начале процесса первапорации происходит растворение разных компонентов бензиновой фракции в мембране. Вследствие близости значений коэффициентов растворения разных компонентов бензиновой фракции с коэффициентом растворения материала мембраны, многие из них хорошо растворяются в данной мембране. Однако из-за разности физико-химических свойств у них возникают существенные различия в значениях энергии активации диффузии и скорости диффузии.

В связи с этим, многие вещества, которые являются хорошими растворителями, что подтверждается экспериментами по сорбции, оказываются не совсем в выгодных условиях во время процесса диффузии, из-за больших размеров и разветвленных форм молекул. Для таких молекул необходимо более высокое значение энергии активации диффузии, а также большее время диффузии в связи с низкой скоростью диффузии.

Данные газохроматографического анализа показали, что при температуре 35 °С и во временном интервале протекания процесса первапорации 10 мин (первая область на графике рис. 2 и первый столбец в табл. 1) в выделенном объеме бензиновой фракции присутствуют легкие, линейные алканы, их изомеры с низкой степенью разветвленности, причем компонованные ординарными этиловыми и метиловыми группами. С увеличением температуры первапорации увеличивается энергия и скорость молекул и таким образом у более тяжелых и громоздких молекул появляется возможность принять участие в процессе первапорации. Как следствие при температуре 45 °С и во временном интервале 15 минут (область номер два на графике рис. 2 и второй столбец табл. 1) в выделенных веществах присутствуют ароматические углеводороды, как

простые, так и циклические молекулы с этиловыми и метиловыми группами. Увеличение температуры еще на десять градусов до 55 °С во временном интервале 18 минут (область три на графике рис. 2 и третий столбец в табл. 1) приводит к выделению веществ, имеющих уже довольно тяжелые и сильно разветвленные молекулы. Это циклические сложные соединения гексана, гептана, пентана и ксилола, все их изомеры с компоновкой двойными и тройными метиловыми и этиловыми группами, а также их сложные ациклические соединения. Наконец после увеличения температуры первапорации до 65 °С во временном интервале отбора 15 минут (область четыре на графике рис. 2 и второй столбец табл. 1) отбираются изопропиленовые сложные циклические соединения и углеводороды с содержанием углерода $C_{10} - C_{11}$ то есть, молекулы большого размера, а также молекулы, имеющие высокую полярность.

Данные результаты указывают на сложную, функциональную зависимость процесса первапорации от разных параметров характеризующих многокомпонентную смесь. Во-первых, при наличии многокомпонентных органических смесей даже те компоненты, которые являются хорошими растворителями, например, как циклогексан или метилциклогексан не сразу начинают принимать участие в процессе из-за сравнительно большого пространственного объема структуры также как и легкие молекулы бензола. Из-за наличия дипольного момента, например, толуол только при достижении температуры 55 °С активизируется и начинает диффузию. Наоборот, такие тяжелые соединения как п-декан или метилоктан из-за их линейной структуры, сравнительно легко диффундируют уже при 35–45 °С.

Одним из эффективных примеров разделения является пример выделения линейных и слаборазветвленных алканов (смотри первый столбец табл. 1, первая область на рис. 2). Следует отметить, что энергия активации диффузии таких тяжелых молекул как п-декан ниже, а скорость диффузии больше чем у более легких молекул, скажем у этилбензола с объемной структурой или у сильно разветвленной молекулы триметилбутана.

Таким образом, можно однозначно сказать, что для проведения разделения многокомпонентной органической смеси более подходящей и эффективной является первапорация, а не сорбция, поскольку в этом процессе для разделения можно использовать различие в нескольких физико-химических свойствах разных пенетрантов. Другими словами, для решения задачи разделения смеси, когда большинство из компонентов ее являются хорошими растворителями для данного мембранного материала, избирательная сорбция не может решить проблему разделения смеси по определенным компонентам. В этом случае единственным механизмом разделения является избирательная диффузия.

С одной стороны процесс диффузии молекул пенетрантов в полимерной мембране является весьма сложным в связи с наличием множества параметров, которые непосредственно влияют на активацию диффузии и на ее скорость. Однако с другой стороны именно такая сложная зависимость процесса диффузии от физико-химических свойств компонентов исходной смеси, полимерного материала и технологических параметров управления процесса первапорации, дает возможность разделять многокомпонентные органические смеси.

6. Выводы

1. Процесс первапорации является наиболее подходящим для переработки жидких углеводородов

из-за широких возможностей влиять на выделение определенных фракций и/или их отдельных компонентов.

2. Применение полимерных мембран на основе синтетического каучука позволяет выделять из сырой нефти и/или других смесей жидких углеводородов бензиновую фракцию (н.к. 35 °С, к.к. 215 °С) при низких 55–65 °С температурах.

3. Процессы диффузии в полимерных мембранах на основе синтетического каучука хорошо коррелируются с моделью свободного объема диффузии

4. Зависимости коэффициентов диффузии разных компонентов бензиновой фракции от их физико-химических свойств, а также технологических параметров первапорации дает возможность осуществлять выделение узких составляющих бензиновой фракции.

5. Энергия активации диффузии и скорость диффузии в большей степени зависят от структуры строения молекул пенетрантов и меньше от веса молекул

6. Для активации диффузии полярных молекул требуются более высокие энергии активации.

7. С помощью подбора материала мембраны и/или модификации структуры мембраны, а также эффективного управления параметрами ведения технологического процесса первапорации возможно выделение из бензиновой фракции компонентов с низкими значениями октанового числа, тем самым есть возможность увеличить октановое число всей бензиновой фракции без применения химических превращений.

Литература

1. Буртна, І. А. Процеси переносу в полімерних мембранах. Частина 2 [Текст] / І. А. Буртна // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 2, № 11 (62). – С. 41-44. – Режим доступу: <http://journals.urau.ua/eejet/article/view/11731/9873>
2. Буртная, І. А. Экспериментальное определение возможных моделей диффузии во время первапорационного процесса в полимерных мембранах. [Текст] / І. А. Буртная, О. О. Гачечиладзе // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – Т. 5, № 6 (71). – С. 26–32. – Режим доступу: <http://journals.urau.ua/eejet/article/view/27661/25044>
3. Hansen, C. M. Using Hansen solubility parameters to correlate solubility of c 60 fullerene in organic solvents and in polymers [Text] / C. M. Hansen, A. L. Smith // Carbon. – 2004. – Vol. 42, Issue 8-9. – P. 1591–1597. doi: 10.1016/j.carbon.2004.02.011
4. Shao, D. Polymeric membrane Pervaporation [Text] / D. Shao, R. Y. M. Huang // Journal of Membrane Science. – 2007. – Vol. 287, Issue 2. – P. 162–179. doi: 10.1016/j.memsci.2006.10.043
5. Buckley-Smith, M. K. The Use of Solubility Parameters to select membrane materials for Pervaporation of organic mixtures [Text] / K. M. Buckley-Smith. – The University of WAIKATO, Hamilton, NewZealand, 2006. – P. 18–56.
6. Moller, K. An FTIR solid-state analysis of the diffusion of hindered phenols in low-density polyethylene (LDPE): The effect of molecular size on the diffusion coefficient [Text] / K. Moller, T. Gevert // Journal of Applied Polymer Science. – 1994. – Vol. 51, Issue 5. – P. 895–903. doi: 10.1002/app.1994.070510512
7. Koszinowzki, J. Diffusion and solubility of n-alkanes in polyolefines [Text] / J. Koszinowzki // Journal of Applied Polymer Science. – 1986. – Vol. 32, Issue 5. – P. 4765–4786. doi: 10.1002/app.1986.070320501
8. Blyholder, G. The diffusion of hydrocarbons in polyisobutylene [Text] / G. Blyholder, S. Prager // Journal of Physical Chemistry. – 1960. – Vol. 64, Issue 5. – P. 702–703. doi: 10.1021/j100834a520
9. Koszinowzki, J. Diffusion and solubility of hydroxy in polyolefines [Text] / J. Koszinowzki // Journal of Applied Polymer Science. – 1986. – Vol. 31, Issue 8. – P. 2711–2720. doi: 10.1002/app.1986.070310826
10. Kulkarni, M. G. On the Role of Penetrant Structure in Diffusion in structured polymers [Text] / M. G. Kulkarni, R. A. Mashelkar // Polymer. – 1981. – Vol. 22, Issue 12. – P. 1665–1672. doi: 10.1016/0032-3861(81)90383-9
11. Chen, S. P. The Diffusion of Radioactively Tagged n-Dodecane through Rubbery Polymers [Text] / S. P. Chen, J. D. Ferry // Macromolecules. – 1968. – Vol. 1, Issue 3. – P. 270–278. doi: 10.1021/ma60003a014
12. Brandt, W. W. Model Calculation of the Temperature Dependence of Small Molecules Diffusion in High Polymers [Text] / W. W. Brandt // Journal of Physical Chemistry. – 1959. – Vol. 63, Issue 7. – P. 1080–1085. doi: 10.1021/j150577a012
13. Vrentas, J. S. Diffusion in Polymer – Solvent Systems; I. Re-examination of the Free-Volume Theory [Text] / J. S. Vrentas, J. L. Duda // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. – 1977. – Vol. 15, Issue 3. – P. 403–416. doi: 10.1002/pol.1977.180150302

14. Vrentas, J. S. Diffusion in Polymer – Solvent Systems; II.A Predictive Theory for the Dependence of Diffusion Coefficient on Temperature, Concentration and Molecular Weight [Text] / J. S. Vrentas, J. L. Duda // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. – 1977. – Vol. 15, Issue 3. – P. 417–439. doi: 10.1002/pol.1977.180150303
15. George, S. C. Transport phenomena through polymeric systems [Text] / S. C. George, S. Thomas // Progress in Polymer Science. – 2001. – Vol. 26, Issue 6. – P. 985–1017. doi: 10.1016/S0079-6700(00)00036-8
16. Буртная, И. А. Мембранное выделение керосиновой и дизельной фракций из смеси тяжелой нефти и газового конденсата [Текст] / И. А. Буртная, О. О. Гачечиладзе, Н. В. Шафаренко // Промышленный Сервис. – 2012. – Т. 1, № 42. – С. 2–3. – Режим доступа: http://www.nitu.ru/tpps/2012_1.pdf

Виконано порівняльний аналіз повних реологічних кривих течії розплавів полімерів за допомогою двох моделей течії. Визначено похибки прогнозування в'язкості і показані переваги використання моделі «коркової» течії. Запропоновано методіку розрахунку течії неньютонівської рідини, де в'язкість розуміється як зміна площі взаємодії, опір стиску розплаву і подолання адгезії розплаву до стінок каналу

Ключові слова: неньютонівська рідина, реологія, модель течії, релаксація, розплав полімеру

Выполнен сравнительный анализ полных реологических кривых течения расплавов полимеров с помощью двух моделей течения. Определены погрешности прогнозирования вязкости и показаны преимущества использования модели «пробкового» течения. Предложена методика расчета течения неньютоновской жидкости, где вязкость понимается как изменение площади взаимодействия, сопротивление сжатию расплава и преодоление адгезии расплава к стенкам канала

Ключевые слова: неньютоновская жидкость, реология, модель течения, релаксация, расплав полимера

УДК 678; 532.135

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.38951

АНАЛИЗ ПОЛНОЙ РЕОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ТЕЧЕНИЯ РАСПЛАВА ПОЛИМЕРА

В. В. Леваничев

Кандидат технических наук, доцент

Кафедра системной инженерии

Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля

пр. Советский, 59-а, г. Северодонецк, Украина, 93400

E-mail: levanichev@yandex.ru

1. Введение

Современное соэкструзионное производство гибких многослойных упаковочных полимерных материалов является многономенклатурным, в некоторых случаях мелкосерийным или единичным. Потери времени на переналадки могут достигать 20 % в смену, соответственно увеличиваются отходы, снижается качество, повышается себестоимость готовой продукции.

Основные трудности возникают в процессе управления и прогнозирования времени промывки при смене рецептур, так как на него влияют не только текущие параметры сырья и технологические режимы линии, но и предшествующая номенклатура, а также текущее состояние соэкструзионной головки, качество внутренней поверхности по которой течет расплав.

Течение расплава возле стенки канала влияет на многие эффекты (дробление поверхности экструдата, потение головки “die drop”) которые пока не возможно рассчитать, и разработаны только направления решения подобных проблем [1].

Методы расчета современных процессов переработки пластмасс построены на упрощенных моделях, которые прогнозируют вязкость в очень узком диапазоне скоростей сдвига и построены с ограничениями

параметров, которые на практике значительно влияют на производственный процесс.

Поэтому разработка точных и простых моделей течения расплавов учитывающих воздействие на пристенный слой в максимально широком диапазоне скоростей сдвига является актуальной задачей.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Для описания полной реологической характеристики предложено ряд уравнений. Общепринятыми являются Ellis model, Carreau model, Cross model [2–5]. Есть и другие модели развития степенного закона, где предлагается воспользоваться взаимосвязью индекса течения со скоростью сдвига и температурой [6].

В связи с созданием различных композиций и сополимеров, развитием технологических добавок, появилась задача создания моделей течения учитывающих, что расплав скользит по стенке канала [7, 8]. Модели, учитывающие скольжение на стенке канала, также используют степенной закон, то есть характер зависимости сохраняется, но процесс течения, анализируемые параметры и эпюра скоростей потока расплава, при таком подходе, значительно изменя-