

Абсорбция

углеводородных сорбатов

Адсорбция

углеводородных сорбатов

Исследована сорбция углеводородных компонентов моторных топлив на силикагелевых сорбентах.

Результаты исследования дают основание рекомендовать среднепористые промышленные силикагели КСС-3 и КСС-4 для использования в качестве эффективных поглотителей для рекуперации углеводородных сорбатов — компонентов моторных топлив.

Ключевые слова:

адсорбция, углеводороды, моторные топлива, испарение, силикагели.

Системный анализ средств предотвращения потерь моторных топлив от испарения показал, что логическим направлением уменьшения этих потерь является модернизация оборудования на основе современных энергоэкологических технологий, в частности «дыхательного» (транспортных и резервуарных емкостей) с использованием сорбентов [1–5].

Для развития данного направления [1–4] нами были исследованы кинетика адсорбции углеводородных сорбатов на силикагелевых сорбентах и возможность использования последних в технических средствах рекуперации углеводородных паров.

В качестве сорбентов исследовали наиболее вероятные для применения силикагели, отличающиеся друг от друга средним диаметром пор, площадью поверхности и предельным адсорбционным объемом: микропористый КСМГ, среднепористые КСС-3 и КСС-4, широкопористый КСК.

Модельные сорбаты представляли собой ту часть компонентного состава моторных топлив, которая типична для паровоздушной смеси в газовом пространстве резервуаров и вследствие присутствия которой происходят потери от испарения. Это — *n*-пентан, *n*-гексан, *n*-гептан, *n*-октан, ундекан, бензол, толуол, метанол и этанол. Их физико-химические характеристики приведены в **таблице**. Выбор спиртов обусловлен современной тенденцией применения их в качестве высокооктановых добавок (оксигенатов) в составе автомобильных бензинов [6, 7].

Кинетику адсорбции исследовали эксикаторным методом в изотермических условиях (при 18°C) в течение 235–350 ч. Результаты исследований приведены на **рис. 1**.

Из **рис. 1, а** следует, что на силикагеле КСМГ с наибольшей скоростью адсорбируются пентан и бензол, с меньшей — метанол, этанол и октан, со значительно меньшей — ундекан. Для всех сорбатов, за исключением ундекана, достигается адсорбция насыщения, но за разное время, в частности для пентана, метанола, бензола и этанола — за 50–70 ч, для октана — за 95 ч.

Ее значение для пентана составляет 0,218 г/г (0,349 см³/г), для октана — 0,282 г/г (0,400 см³/г), для ундекана (насыщение не достигнуто) — 0,124 г/г (0,161 см³/г), для метанола — 0,299 г/г (0,378 см³/г), для этанола — 0,310 г/г (0,393 см³/г), для бензола — 0,310 г/г (0,353 см³/г).

Силикагель КСС-3 (см. **рис. 1, б**) значительно отличается от силикагеля КСМГ по кинетике адсорбции этих же сорбатов. На нем скорость адсорбции для пентана значительно больше, чем для остальных сорбатов, для бензола и метанола скорости близки, для октана, этанола и

| Сорбат | Молекулярная масса | Плотность жидкой фазы, кг/м ³ | Температура кипения, °С | Давление насыщенных паров при 20°C, * кПа | Скрытая теплота парообразования*, кДж/кг |
|---------|--------------------|--|-------------------------|---|--|
| Пентан | 72,15 | 631 | 36,3 | 56,3 | 356,2 |
| Гексан | 86,17 | 659 | 68,7 | 15,99 | 332,3 |
| Гептан | 100,2 | 684 | 98,4 | 4,75 | 319,7 |
| Октан | 114,23 | 703 | 125,7 | 1,4 | 297,5 |
| Бензол | 78,11 | 879 | 80,1 | 9,998 | 396 |
| Толуол | 92,13 | 866 | 110,8 | 2,97 | 363,7 |
| Метанол | 32,04 | 792 | 64,7 | 12,76 | 1102 |
| Этанол | 46,07 | 789 | 78,4 | 5,81 | 906,7 |

* При температуре кипения и атмосферном давлении.

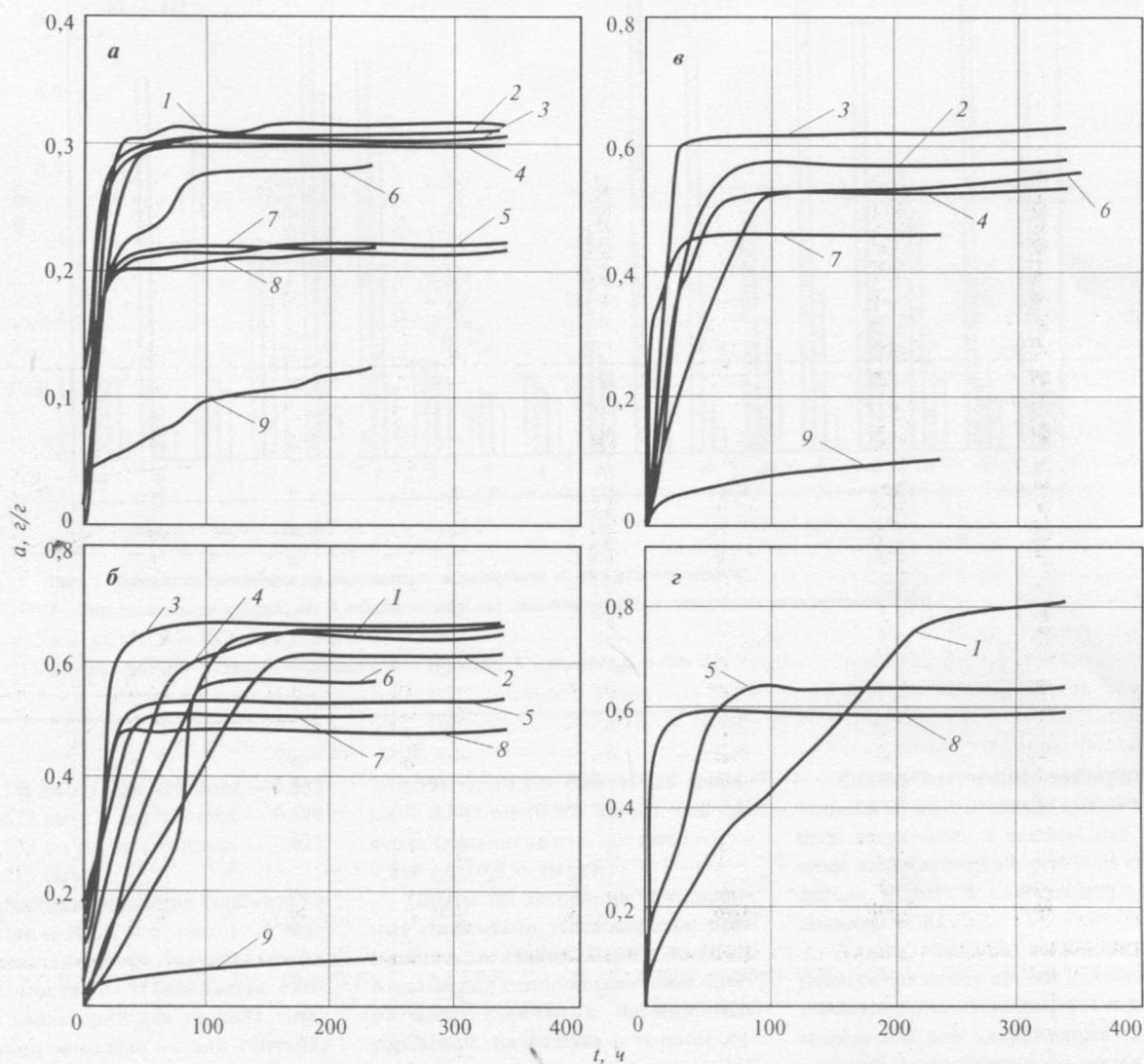


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции разных сорбатов на силикагеле:
 а — КСМГ; б — КСС-3; в — КСС-4; г — КСК;
 1 — толуол; 2 — этанол; 3 — бензол; 4 — метанол; 5 — *n*-гептан; 6 — *n*-октан; 7 — *n*-пентан; 8 — *n*-гексан; 9 — ундекан.

ундекана (только на начальном этапе) значительно ниже. Время насыщения для разных сорбатов тоже различается довольно значительно: для пентана и бензола — 50 ч, для метанола и этанола — 75 ч, для октана — 95 ч; для ундекана насыщение не достигается.

Достигнутая предельная адсорбция для пентана составляет 0,509 г/г (0,813 см³/г), для гексана — 0,503 г/г (0,762 см³/г), для гептана — 0,551 г/г (0,806 см³/г), для октана — 0,568 г/г (0,808 см³/г), для ундекана (насыщение не до-

стигнуто) — 0,084 г/г (0,111 см³/г), для метанола — 0,666 г/г (0,841 см³/г), для этанола — 0,628 г/г (0,795 см³/г), для бензола — 0,680 г/г (0,772 см³/г), для толуола — 0,656 г/г (0,757 см³/г).

Еще больше различается кинетика адсорбции сорбатов на силикагеле КСС-4 (см. рис. 1, в): наибольшая скорость — для пентана, меньше — для бензола, для метанола и этанола практически одинакова, еще меньше — для октана, наименьшая — для ундекана. Время насыщения этого силикагеля

сорбатами также довольно сильно различается: для пентана и бензола — около 50 ч, для октана — 95 ч, для метанола — 160 ч, для этанола — 170 ч; для ундекана насыщение не достигнуто.

Предельная адсорбция для разных сорбатов немного различается, но в пересчете на адсорбционный объем ее значения довольно близки (кроме ундекана). Для пентана она составляет 0,461 г/г (0,736 см³/г), для октана — 0,532 г/г (0,756 см³/г), для ундекана (насыщение не достигнуто) — 0,100

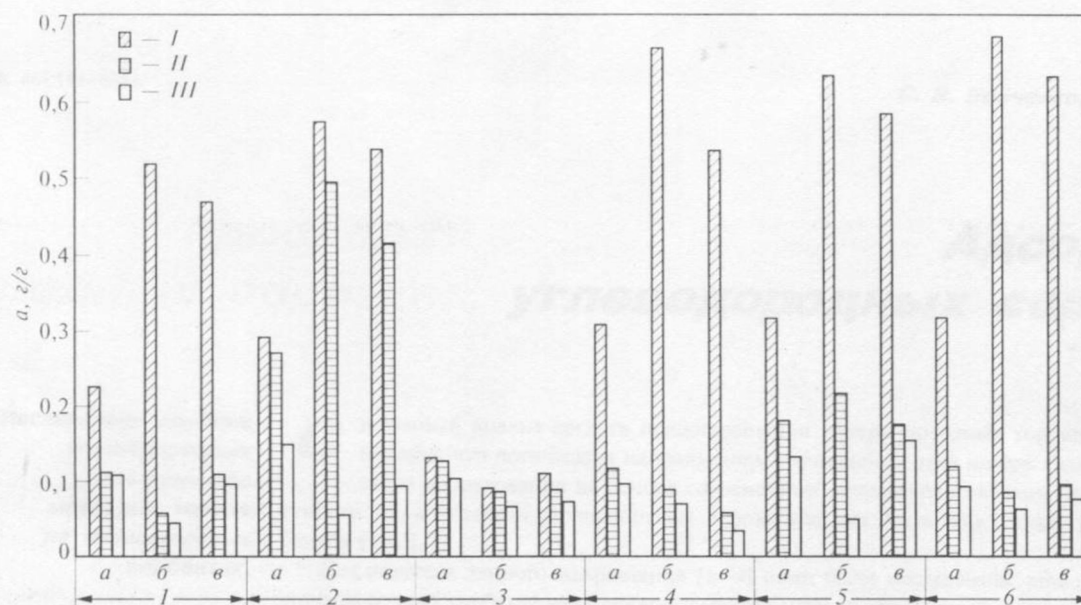


Рис. 2. Динамика адсорбции на силикагелях и десорбции из них углеводородов: I — предельная адсорбция; II — самопроизвольная десорбция; III — десорбция вакуумированием; а — КСМГ; б — КСС-3; в — КСС-4; 1 — пентан; 2 — октан; 3 — ундекан; 4 — метанол; 5 — этанол; 6 — бензол.

г/г (0,134 см³/г), для метанола — 0,532 г/г (0,673 см³/г), для этанола — 0,579 г/г (0,733 см³/г), для бензола — 0,627 г/г (0,713 см³/г).

Кинетика адсорбции сорбатов на силикагеле КСК (см. рис. 1, з) также характеризуется значительными особенностями. Наибольшая скорость характерна для гексана, значительно меньшая — для гептана, наименьшая — для толуола. Время насыщения этого силикагеля сорбатами различается довольно сильно: для гексана — около 45 ч, для гептана — 130 ч, для толуола насыщение не достигнуто. В пересчете на адсорбционный объем значения предельной адсорбции для разных сорбатов довольно близки: для гексана

— 0,591 г/г (0,897 см³/г), для гептана — 0,641 г/г (0,937 см³/г), для толуола (насыщение не достигнуто) — 0,810 г/г (0,935 см³/г).

Опыты по десорбции поглощенных сорбентами углеводородов проводили в две стадии. Первая состояла в измерении самопроизвольной потери массы сорбентов, насыщенных сорбатами, на воздухе в течение суток; вторая — в вакуумировании (до 13,33 кПа) образцов силикагелей в течение 2 ч. Результаты опытов (рис. 2) показали, что только выветривание на воздухе, т.е. самопроизвольный процесс, приводит к значительной десорбции пентана, метанола, этанола и бензола. Октан и особенно ундекан десорбируются незначительно.

Анализ полученных экспериментальных данных позволил выявить общую тенденцию: в наименьшей степени десорбируются сорбаты из силикагеля КСМГ, в наибольшей — из силикагеля КСС-3.

Таким образом, подтверждена целесообразность использования силикагелей как высокоэффективного материала для улавливания паров ценного углеводородного сырья [4–7]. Наиболее перспективны среднепористые КСС-3 и КСС-4. Исследованные адсорбенты можно использовать в технических средствах рекуперации углеводородных паров, образующихся при различных технологических операциях с моторными топливами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойченко С. В. Рациональное использование углеводородных топлив. Киев, НАУ, 2001. — 216 с.
2. Аксенов А. Ф., Бойченко С. В., Швец А. В. и др. — ХТТМ, 2003, № 5, с. 22–28.
3. Бойченко С. В. — Экотехнологии и ресурсосбережение, 2003, № 2, с. 31–35.
4. Бойченко С. В. — Нефть и газ, 2004, № 7, с. 78–80.
5. Boychenko S., Kobylansky J., Lutyj S. — Ecological Chemistry and Engineering, 2004, v. 11, N 1, p. 9–13.
6. Емельянов В. Е. — Нефтепереработка и нефтехимия, 2004, № 10, с. 6–8.
7. Шнак В. С., Шаповалов О. И., Габитов Д. М. и др. — Мир нефтепродуктов, 2005, № 1, с. 5–9.

Национальный авиационный университет,
Украинский центр авиационной
химмотологии и сертификации продукции,
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского НАН Украины