

Л. И. Михальская, В. А. Якубович

АДСОРБЦИЯ ЦЕОЛИТОМ NaPbY СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ КЕРОСИНОВ

Известно, что сорбционная селективность цеолитов обуславливается как основной кристаллической структурой каркаса, так и свойствами катионов, компенсирующих его избыточный отрицательный заряд [1,2]. Введение различных катионов в решетку позволяет варьировать молекулярно-ситовые свойства и адсорбционную способность цеолитов [3].

Настоящая работа посвящена рассмотрению сорбционной способности частично замещенной свинцовой формы цеолита NaY по отношению к сероорганическим соединениям, содержащимся в керосиновой фракции реактивного топлива ТС-1. Свинцовая форма была получена путем ионного обмена натриевой формы цеолита с сильноразбавленными растворами азотнокислого свинца. Степень замещения катионов натрия определялась по результатам анализа фазы цеолита на содержание ионов Na^+ пламеннофотометрическим и ионов Pb^{+2} трилометрическим методами [4] и составила 18%. Рентгенограммы, снятые для исходной натриевой и полученной свинцовой формы цеолита, показали сохранность кристаллической структуры. Высушенный цеолит помещался в стеклянный адсорбер и для удаления остаточной влаги продувался подогретым осушенным азотом до достижения постоянного веса.

Адсорбция проводилась в динамических условиях при температуре 100°C и при различных скоростях пропускания топлива ($0,5; 1; 1,7 \text{ ч}^{-1}$). Выходящее из адсорбера топливо анализировалось на содержание, общей, меркаптановой, сульфидной и дисульфидной серы по методике, описанной в работе [5].

На рис.1 показано первоначальное изменение концентрации меркаптанов в весовых процентах (C) в зависимости от объема пропущенного через цеолит NaPbY топлива в миллилитрах (V) при различных скоростях подачи топлива. На этом же рисунке представлен начальный участок выходной кривой при адсорбции меркаптанов на исходном образце цеолита NaY , полученной авторами ранее.

Данные рис.1 иллюстрируют влияние скорости потока сырья на объем очищенного топлива до проскоковой концентрации меркаптанов, равной $0,001$ вес.%. Видно, что с увеличением скорости от $0,5$ до $1,7 \text{ ч}^{-1}$ количество очищенного топлива уменьшается, что объем очищенного топлива, а следовательно,

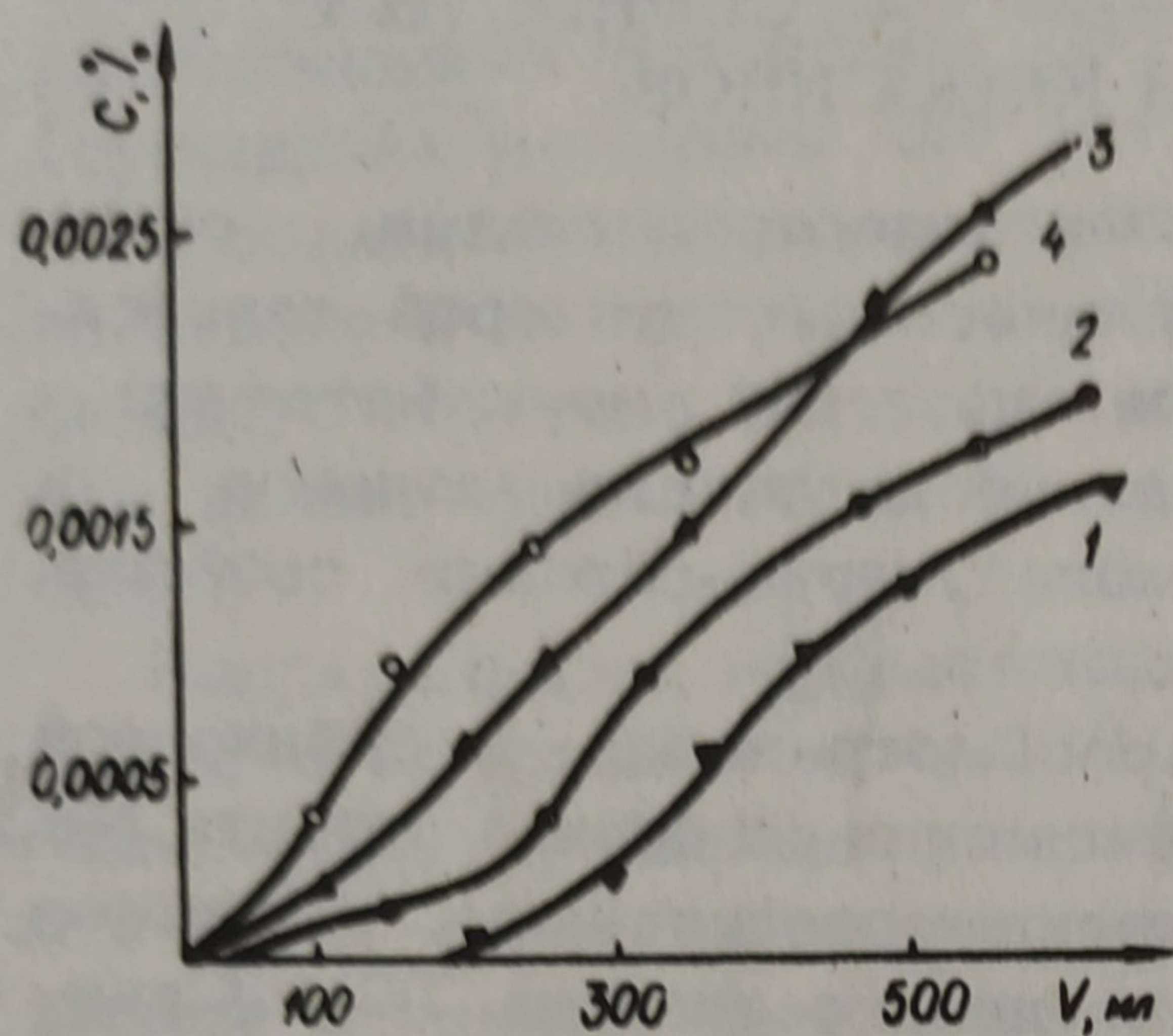


Рис. 1. Выходные кривые при сорбции меркаптанов на цеолите NaPbY (1, 2, 3) и цеолите NaY (4) при скорости топлива: 1 -- $0,5 \text{ ч}^{-1}$; 2, 4 -- 1 ч^{-1} ; 3 -- $1,7 \text{ ч}^{-1}$.

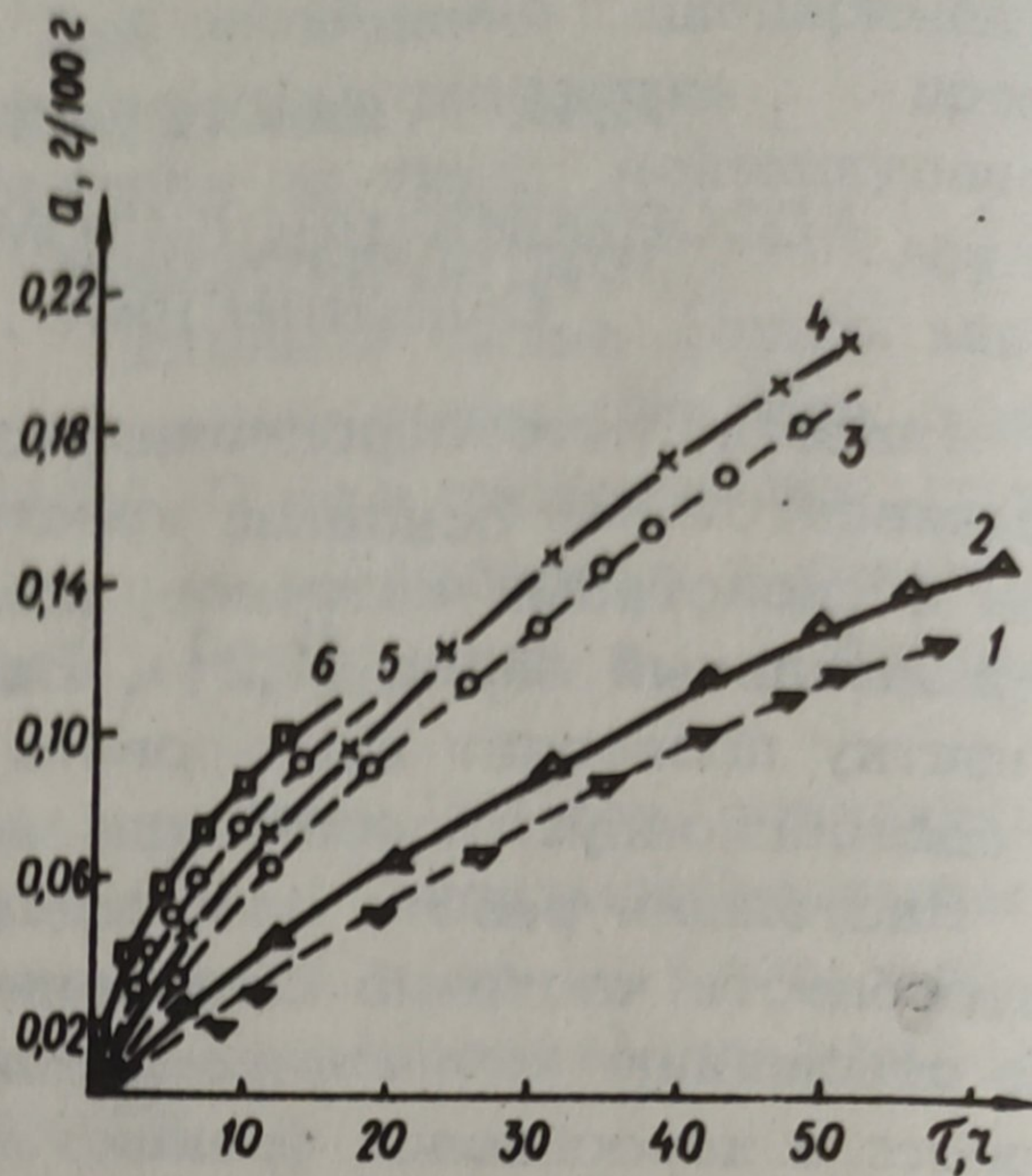


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции меркаптанов в координатах $a = f(\tau)$ на цеолитах NaY (1, 3, 5) и NaPbY (2, 4, 6). Скорость топлива: 1, 2 -- $0,5$; 3, 4 -- 1 ; 5, 6 -- $1,7 \text{ ч}^{-1}$.

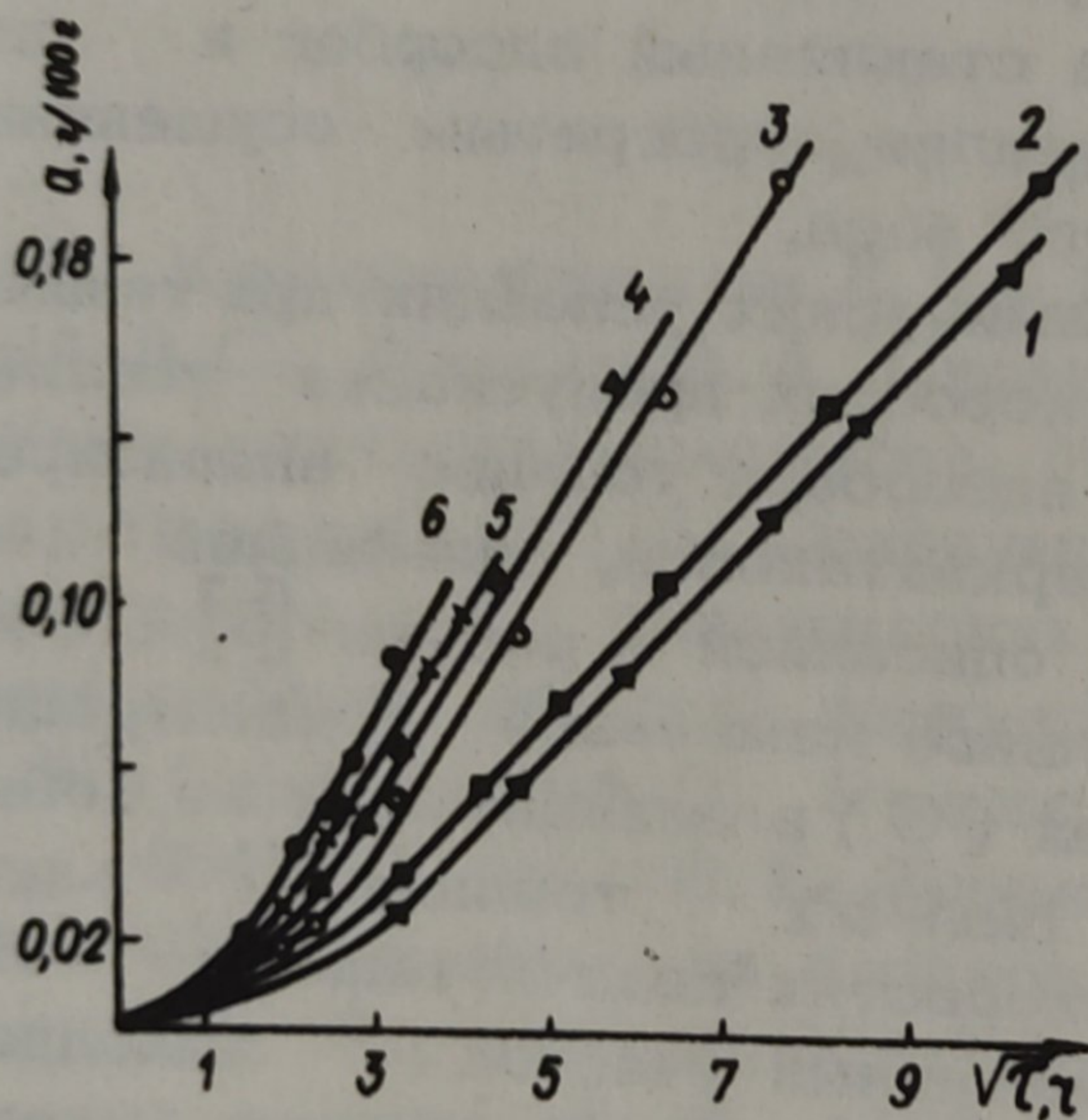


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции меркаптанов в координатах $a = f(\sqrt{\tau})$ на цеолитах NaY (1, 3, 5) и NaPbY (2, 4, 6). Обозначения по рис. 2.

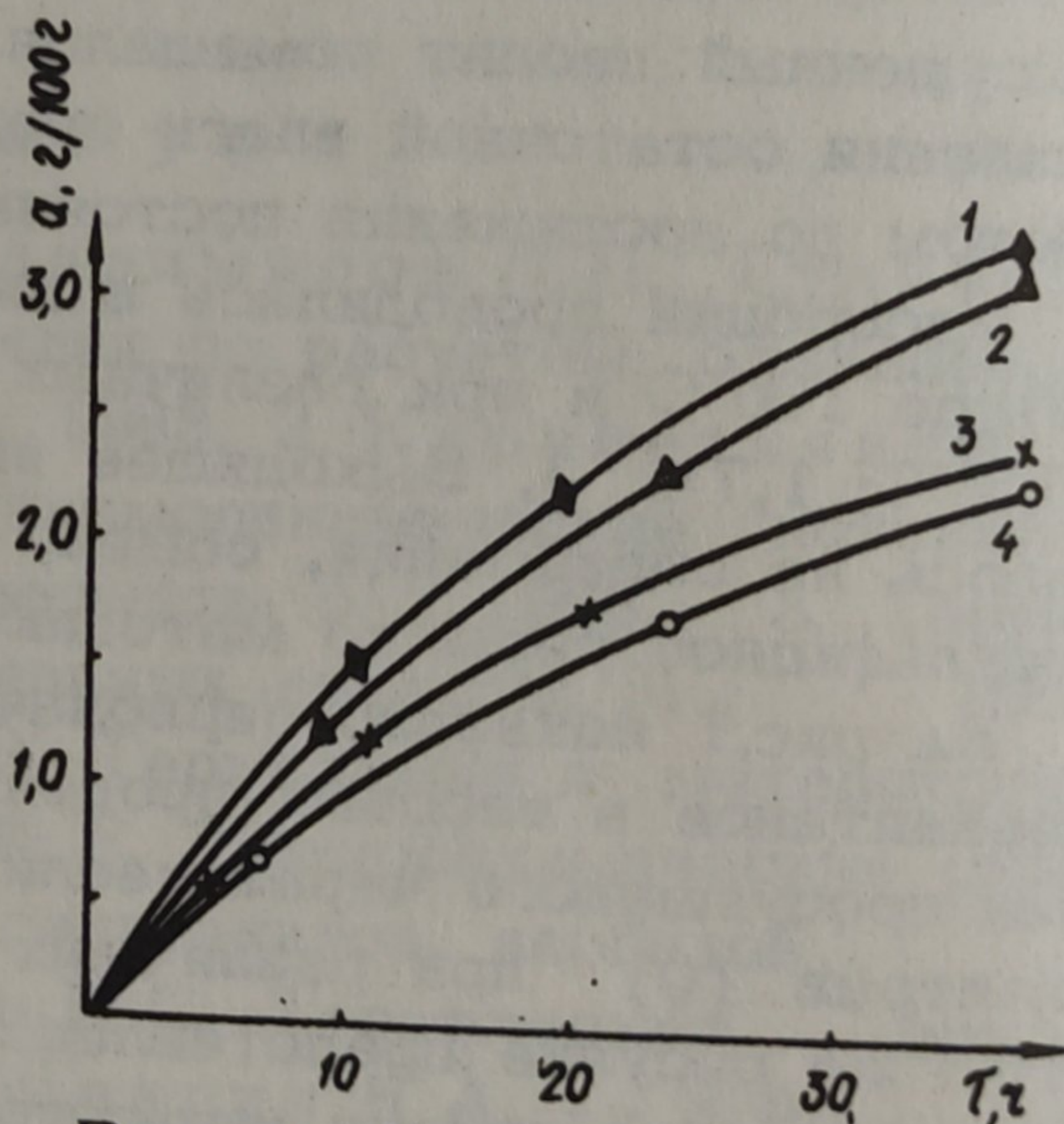


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции общей (1, 2) и сульфидной (3, 4) серы на цеолитах NaY (2, 4) и NaPbY (1, 3) (при скорости 1 ч^{-1}).

и время защитного действия слоя цеолита до появления проскоковой концентрации меркаптанов примерно в два раза больше для свинцовой формы.

На основании полученных экспериментальных данных по анализу группового состава исходного топлива и рафината были рассчитаны кинетические кривые сорбции различных сернистых соединений на натриевой и свинцовой формах цеолита. Результаты расчета представлены в координатах $a=f(\tau)$ и $a=f(\sqrt{\tau})$ для меркаптанов (рис.2,3) и для общей и сульфидной серы (рис.4), где a —сорбция в г/100 г цеолита при времени τ в часах.

Как видно из рис.2, 4, кинетические кривые в начальный период сорбции сернистых соединений на свинцовой форме идут выше, чем соответствующие кривые для натриевой формы цеолита. Следовательно, замена иона Na^+ на ион Pb^{+2} сопровождается ускорением сорбционного процесса серусодержащих компонентов реактивного топлива.

Данные рис.2 показывают влияние скорости подачи сырья на кинетику поглощения меркаптанов. При увеличении скорости протекания исходного топлива через слой сорбента наблюдается ускорение сорбции меркаптанов на обеих формах цеолита.

Кинетическая зависимость поглощения меркаптанов при изученных скоростях потока сырья в координатах $a=f(\sqrt{\tau})$ (рис.3) имеет прямолинейный характер и свидетельствует о преобладающем внутридиффузионном механизме процесса сорбции этих соединений на Na^+ и Pb^{+2} формах цеолита [6]. При больших скоростях протекания топлива кинетическая кривая смещается влево, сорбционный процесс определяется в основном скоростью внутренней диффузии. При уменьшении скорости потока топлива от 1,7 до 0,5 ч⁻¹ кинетическая кривая сдвигается вправо, увеличивается область влияния внешней диффузии на сорбционный процесс.

Л и т е р а т у р а

1. Жданов С.П., Егорова Е.Н. Химия цеолитов. Л., 1968.
2. Цицишвили. Синтетические цеолиты. М., 1962, 112.
3. Неймарк И.Е. "Изв. АН СССР. Сер.хим"., 1965, 6, 959.
4. Алексеев В.Н. Качественный анализ. М., 1959, 530.
5. Щербина Е.И. и др., "Общая и прикладная химия", 1972, 5, 108.
6. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М., 1972.