

МЕХАНІЗАЦЫЯ І ЭЛЕКТРЫФІКАЦЫЯ

УДК 665.753.4:661.183.6

А. М. КАРТАШЭВІЧ, В. К. КАЖУШКА

АДСОРБЦЫЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАКЦЫЙ ВУГЛЕВАДАРОДАЎ ДЫЗЕЛЬНАГА ПАЛІВА ЦЭАЛІТАМІ СІЛІКАГЕЛЯМІ

Адным са шляхоў ачысткі дызельнага паліва ад дробнадысперснай і раствалярнай вады з'яўляецца [1] выкарыстанне адсарбентаў: сіліка-геляў і сінтэтычных цэалітаў. Аднак пры ўзаемадзеянні высокамалекулярных вуглевадародаў дызельнага паліва побач з адсорбцыямі паглынаннем вады магчыма частковая адсорбцыя вуглевадародаў нармальнага парафінавага рада, таму што памер малекул гэтых вуглевадародаў (0,49 нм) сувымерны з памерам уваходных вокнаў цэалітаў, характеристыка якіх прыведзена ў табліцы, і значна меншы, чым памер гэтых вокнаў ва ўсіх сілікагелях [2].

Для вызначэння характеристу ўзаемадзеяння вуглевадародаў дызельнага паліва з рознымі адсарбентамі пробу дызельнага паліва змяшчали ў сасуд з адсарбентам і вытрымлівалі з экспазіцыяй 15, 60, 600, 2600 с, 1 сут. Затым кожную пробу на храматографе CHROM-4 падвяргалі разгонцы. Храматаграфічны падзел аналізуемага дызельнага паліва проводзілі на шклянай калонцы ($240 \times 0,3$ см) з нанесенай нерухомай вадкай фазай SE-30 у колькасці 5%; пры гэтым фракцыя адсарбенту храматон N-AW-HMDS мела памеры 0,100—0,125 м^м.

Для прыкладу на рыс. 1 прыведзена храматаграма летняга дызельнага паліва (ДАСТ 305-82). На гэтай храматаграме плошча кожнага піка адпавядзе колькасці індывідуальнага *n*-алкану ў дызельным паліве, а сума гэтых плошчаў — сумарная колькасці *n*-алкану. Апрацоўка вынікаў храматаграмы метадамі планіметрыі паказала, што сумарная колькасць *n*-алкану ў дадзеным паліве складае 23%, фракцыйны састаў іх разнастайны і ўключае ўсе *n*-алканы, пачынаючы ад актану C_8H_{18} і канчаючы *n*-гексаказанам $C_{26}H_{54}$. Пры гэтым колькасць індывідуальных *n*-алкану розная і залежыць ад іх малекулярнай масы: найбольшая яна ў працэнтных суадносінах сярод іншых *n*-алкану ў *n*-тэтрадэкану $C_{14}H_{30}$ і *n*-пентадэкану $C_{15}H_{32}$ — па 12,32%. Як пры павелічэнні, так і пры памяншэнні малекулярнай масы працэнтная колькасць *n*-алкану ў дызельным паліве зніжаецца. Напрыклад, колькасць *n*-эйказану $C_{20}H_{42}$ складае 4,74%, *n*-дадэкану $C_{12}H_{26}$ — 5,53, *n*-актану — 0,96%.

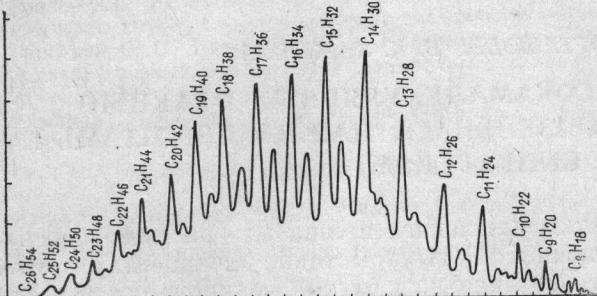
Пры ўзаемадзеянні дызельнага паліва з адсарбентамі сумарнае размеркаванне *n*-алкану змяняецца ў залежнасці ад часу экспазіцыі τ за кошт частковага паглынання вуглевадародаў, і гэтае змяненне мае індывідуальны характар для кожнага адсарбенту (рыс. 2). Для сілікагелю

Характарыстыкі сінтэтычных цэалітаў [2, 3]

Цэаліты	KA	NaA	CaA	CaX	NaX
Памер уваходнага акна, нм	0,3	0,4	0,5	0,8	0,9

* Разгон паліва на храматографе выкананы С. Л. Емяльяновым.

КСКГ пры $\tau=15$ с назіраецца інтэнсіўная адсорбцыя вуглевадародаў дызельнага паліва, у выніку чаго сумарная колькасць n -алканаў у астатку ўзрастает з 23 да 30%. Калі павялічваецца час экспазіцыі, сумарная колькасць n -алканаў некалькі памяншаецца ($\tau=1$ мін — 28,12%, $\tau=60$ мін — 29,9%); затым адбываецца стабілізацыя гэтага паказчыка пры павелічэнні часу экспазіцыі. Такі характар узаемадзеяння сілікагелю з дызельным палівам можна растлумачыць тым, што памер уваходных вокнаў дадзенага адсарбенту складае 4,5—5,8 нм [2], г. зн.



Рыс. 1. Хроматаграмма дызельнага палива

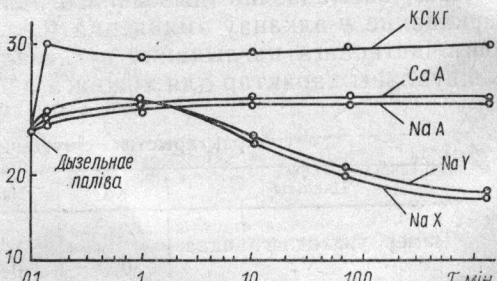
практычна на парадак большы за крытычны дыяметр большасці малекул вуглевадародаў, якія ўваходзяць у састаў дызельнага паліва, у выніку чаго могуць адсарбіравацца практычна ўсе вуглевадароды.

Для цэалітаў NaA і CaA, якія маюць дыяметры ўваходных вокнаў 0,4 і 0,5 нм адпаведна, што сувымерна з крытычным дыяметрам малекул нармальных парафінавых вуглевадародаў, сумарная колькасць n -алканаў нязначная і для NaA пры $\tau=1$ сут змянілася з 23 да 25,3%, а для CaA — да 26,5%.

Для цэалітаў NaX і NaY пры $\tau=15$ і 60 с назіраецца некаторое павелічэнне колькасці n -алканаў, што таксама можна растлумачыць прыярытэтнай адсорбцыяй іншых кампанентаў дызельнага паліва, але затым у залежнасці ад павелічэння экспазіцыі адсарбіруюцца і малекулы нармальных парафінавых вуглевадародаў, у выніку чаго іх сумарная колькасць у астатку памяншаецца і пры $\tau=1$ сут для NaX складае 18,3%, для NaY — 19,03%.

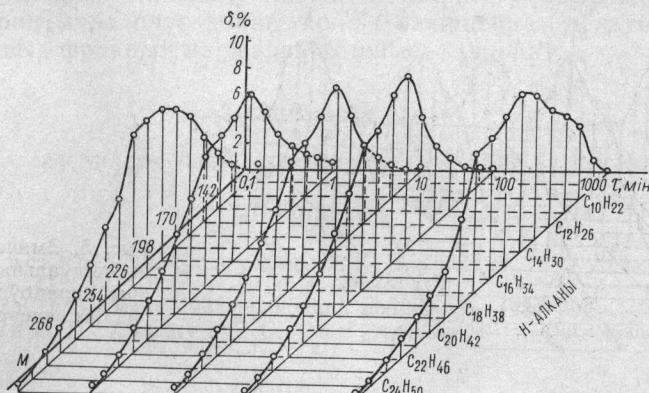
Разам са змяненнем сумарнай колькасці n -алканаў у дызельным паліве пры яго апрацоўцы адсарбентамі пэўную цікавасць уяўляе і змяненне колькасці індывідуальных n -алканаў у працэсе адсорбцыі. Пры ўзаемадзеянні дызельнага паліва з сілікагелем КСКГ вынік такога змянення прыведзены на рыс. 3. У сувязі з тым што памер уваходных вокнаў сілікагелю перавышае крытычны дыяметр малекул вуглевадародаў, залежнасць колькасці n -алканаў пасля апрацоўкі дызельнага паліва неаднародная і таксама змяняецца ў залежнасці ад часу ўзаемадзеяння паліва з сілікагелем. Пры $\tau=15$ с найбольшую іх колькасць у астатку сярод іншых n -алканаў маюць n -гептадэкан $C_{17}H_{36}$ ($\delta=12,59\%$), n -пентадэкан ($\delta=12,44\%$) і n -гексадэкан $C_{14}H_{34}$ (12,14%). Для дызельнага

Рыс. 2. Змяненне сумарнай колькасці n -алканаў у дызельным паліве



паліва $\delta_{\max} = 12,32\%$ для n -тэтрадэкану і n -пентадэкану. Для дадзенай экспазіцыі назіраецца іх павелічэнне ў параўнанні з дызельным палівам да адсорбцыі для n -дадэкану $C_{12}H_{26}$ да $6,45\%$ (з $5,53\%$), для n -тэтракацану $C_{24}H_{50}$ да $0,61\%$ (з $0,56\%$). У астатніх нармальных вуглевадародаў адбываецца зніжэнне іх працэктнай колькасці ў астатку ў параўнанні з дызельным палівам да працэсу адсорбцыі. Напрыклад, для n -актану C_8H_{18} δ памяншаецца з $0,96$ да $0,46\%$, для n -дэкану $C_{10}H_{22}$ — з $2,83$ да $2,58\%$.

Пры $\tau = 1$ мін δ_{\max} мае n -тэтрадэкан $C_{14}H_{30}$ — $12,4\%$; колькасць вуг-

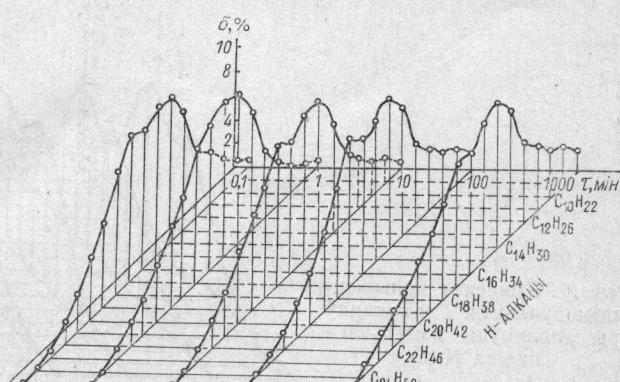


Рыс. 3. Змяненне колькасці індывідуальных n -алканаў пры апрацоўцы дызельнага паліва сілікагелем КСКГ

левадародаў $C_{10}H_{22}$, $C_{11}H_{24}$, $C_{12}H_{26}$ і $C_{17}H_{36}$ павялічваецца, а для астатніх δ памяншаецца. При $\tau = 60$ мін колькасць у астатку n -тэтрадэкану павялічваецца да $\delta_{\max} = 13,57\%$; для вуглевадародаў $C_{12}H_{36}$ — $C_{18}H_{38}$ яна перавышае іх колькасць да апрацоўкі паліва сілікагелемі. При $\tau = 1$ сут $\delta_{\max} = 12,43\%$ для n -тэтрадэкану; для вуглевадародаў з $C_{10}H_{22}$ да $C_{14}H_{30}$, а таксама для $C_{17}H_{36}$ яна павялічваецца, а для астатніх зніжаецца.

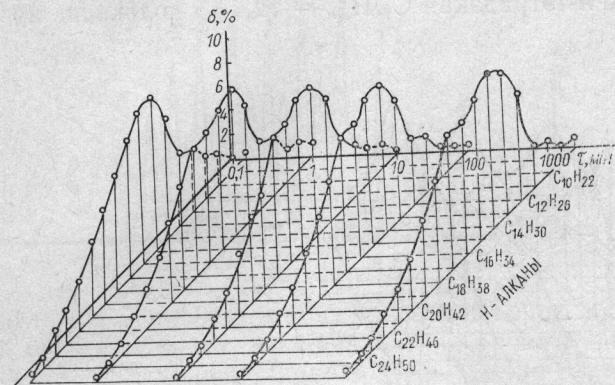
Такім чынам, пры адсорбцыі дызельнага паліва сілікагелем КСКГ назіраецца тэндэнцыя да частковага паглынання вуглевадародаў пачатковых і канцавых фракцый (рыс. 1). Адбываецца некаторое павелічэнне «сярэдзіннай» фракцыі вуглевадародаў, хутчэй за ўсё за кошт разнайных канцэнтрацый «сярэдній» і «канцавых» фракцый пры іх дыфузіі ў адсарбент.

Пры апрацоўцы дызельнага паліва цэалітам NaA (рыс. 4) колькасць у астатку індывідуальных n -алканаў таксама вызначаецца ў асноўным часам экспазіцыі. Для прыкладу прасочым характар змянення n -пентадэкану $C_{15}H_{32}$ пры адсорбцыі дызельнага паліва цэалітам NaA . Пры



Рыс. 4. Змяненне колькасці індывідуальных n -алканаў пры апрацоўцы дызельнага паліва цэалітам NaA

$\tau=15$ с працэнтная колькасць $C_{15}H_{32}$ складае 12,27% (для дызельнага паліва да адсорбцыі $\delta=12,32\%$). Павелічэнне часу экспазіцыі некалькі зніжае працэнтную колькасць n -пентадэкану ў дызельным паліве. Так, пры $\tau=10$ мін $\delta=11,98\%$, пры $\tau=60$ мін $\delta=11,82$ і пры $\tau=1$ сут $\delta=11,38\%$. Так, пры $\tau=15$ с і далей адбываецца поўная адсорбцыя n -пентаказану $C_{25}H_{52}$, а для $\tau=60$ мін поўнасцю адсарбіруеца і n -тэтраказан $C_{24}H_{50}$. Працэнтная колькасць фракцый дызельнага паліва з малой малекулярнай масай некалькі павялічваецца: напрыклад, для $\tau=1$ сут

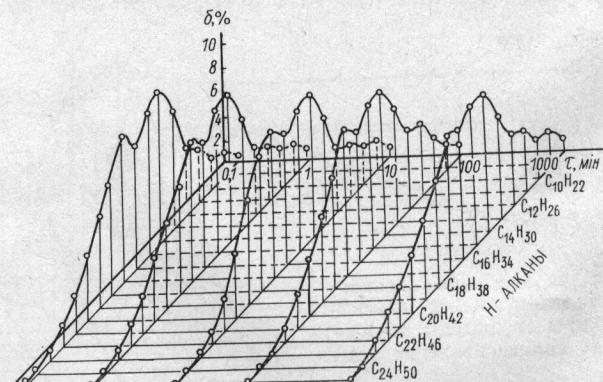


Рыс. 5. Змяненне колькасці індывідуальных n -алканоў пры апрацоўцы дызельнага паліва адсарбентамі СаА

гэта павелічэнне назіраецца ва ўсіх n -алканоў — ад n -актану C_8H_{18} да n -дадэкану $C_{12}H_{26}$. Акрамя таго, харктэрная асаблівасцю дадзенага працэсу з'яўляецца зніжэнне працэнтнай колькасці ў астатку n -гексадэкану і некаторое павелічэнне працэнтнай колькасці n -гептадэкану, за кошт чаго на храматаграмах назіраецца выразны «правал».

Пры адсорбцыі дызельнага паліва цэалітам СаА (рыс. 5) назіраецца некаторое памяншэнне канцавых фракцый нармальных вуглевадародаў. Так, пры $\tau=15$ с гэта памяншэнне назіраецца для n -алканоў з C_8H_{18} да $C_{14}H_{30}$, а пры $\tau=1$ сут — з C_8H_{18} да $C_{11}H_{24}$ і з $C_{20}H_{44}$ да $C_{25}H_{52}$. За кошт гэтага адбываецца павелічэнне працэнтнай колькасці ў астатку іншых n -алканоў. Напрыклад, пры $\tau=1$ сут прыкметна павялічваецца працэнтная колькасць вуглевадародаў з $C_{12}H_{26}$ да $C_{15}H_{32}$. Працэнтная колькасць асобных n -алканоў практычна не змяняецца. Так, для $\tau=1$ мін не змяняеца працэнтная колькасць $C_{14}H_{36}$, $H_{16}H_{34}$, $C_{17}H_{36}$, $C_{18}H_{38}$, $C_{20}H_{42}$, для $\tau=1$ гадз застаецца практычна без змянення колькасць $C_{14}H_{30}$, $C_{15}H_{32}$, $C_{16}H_{34}$, $C_{19}H_{40}$, а для $\tau=1$ сут — $C_{16}H_{34}$ і $C_{18}H_{38}$.

Працэс адсорбцыі дызельнага паліва цэалітамі NaX (рыс. 6) і NaY практычна падобны. Харктэрна, што для дадзеных адсарбентаў амаль не адбываецца змянення ў астатку працэнтнай колькасці n -гексадэкану $C_{16}H_{36}$, але назіраецца некаторое павелічэнне двух суседніх вуглевада-



Рыс. 6. Змяненне колькасці індывідуальных n -алканоў пры апрацоўцы дызельнага паліва NaX

родаў — $C_{17}H_{36}$ і $C_{18}H_{38}$. Напрыклад, для цэаліту NaX колькасць $C_{17}H_{30}$ павялічваецца з 10,38 да 12,02% пры $\tau=10$ мін, да 12,17 — пры $\tau=60$ і да 11,29% пры $\tau=1$ сут.

Такім чынам, для адсорбцыйнага абязводжвання дызельнага паліва найбольш мэтазгодным уяўляецца выкарыстанне цэалітаў CaA і NaA ў сувязі з тым, што пры ўзаемадзеянні гэтых групп цэалітаў з высокамалекулярнымі фракцыямі вуглевадародаў іх сумарная колькасць у дызельным паліве змяняецца нязначна: для цэаліту NaA сумарная колькасць n -алканаў у астатку павялічваецца з 23 да 25,3%, а для CaA — да 26,5%. Акрамя таго, пры апрацоўцы дызельнага паліва цэалітам CaA колькасць большасці індывідуальных n -алканаў у дызельным паліве застаецца практычна пастаяннай, хоць і назіраецца некаторае памяншэнне канцавых фракций нармальных вуглевадародаў.

Summary

Zeolites CaA and NaA are found to be the most favourable for dehydration of diesel fuel.

Літаратура

1. Карташевич А. Н., Коужушко В. К., Крепс Л. И. // Двигателестроение. 1989. № 7. С. 38—41.
2. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М., 1984. 591 с.
3. Жданов С. П., Хващев С. С., Самулович Н. Н. Синтетические цеолиты. М., 1981. 261 с.