

Д. П. ТИМОФЕЕВ, Н. А. ТВЕРДОХЛЕБ

### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДЕСОРБЦИИ *n*-ГЕКСАНА И ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ ДВУХСЛОЙНЫХ ЗЕРЕН ЦЕОЛИТОВ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 13 I 1970)

Кинетика десорбции паров из гранулированных цеолитов изучалась в ряде работ (1-4). В результате выполненных исследований выявлены некоторые закономерности процесса, позволяющие более рационально подходить к вопросу о подборе условий регенерации цеолитов. Вместе с тем общая картина процесса не достаточно ясна. В обычно принимаемой схеме процесса десорбции одной из стадий является внутренняя диффузия. Но

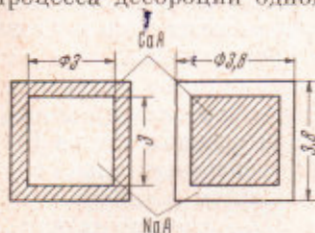


Рис. 1. Двухслойные зерна

при десорбции из гранулированных цеолитов это уже не одна, а три стадии, имеющие в основе разных механизм переноса: диффузия адсорбата из кристаллов к их внешней поверхности, испарение молекул с этой поверхности в объем вторичных пор и диффузия в объеме вторичных пор к внешней поверхности гранул. С целью изучения механизма переноса в этой более сложной системе в данной работе исследована кинетика десорбции *n*-гексана и диэтилового эфира из единичных специально приготовленных двухслойных зерен цеолитов CaA(NaA) и NaA(CaA) при скорости потока газа-носителя (азота) достаточной, чтобы внешний массообмен не лимитировал суммарной скорости процесса.

Для исследования применялись кристаллические цеолиты NaA и CaA горьковской опытной базы и в качестве связующего каолиновая глина. Из предварительных опытов было найдено, что количество связующей добавки ~ 5% достаточно для обеспечения необходимой прочности гранул при проведении кинетических измерений. Для приготовления двухслойных зерен на аналитических весах отвешивалось необходимое количество сухого цеолита и глины для получения гранулы заданного размера, добавлялась вода и полученная масса выпрессовывалась или в виде цилиндра с длиной, равной диаметру (в одной прессформе) или в виде стаканчика с внутренним диаметром, равным диаметру цилиндра (в другой прессформе). Цилиндр служил «ядром» двухслойного зерна, стаканчик — его «оболочкой» (см. рис. 1), причем сухой вес того и другого были приблизительно одинаковыми. Приготовленное ядро высушивалось и взвешивалось, затем помещалось в стаканчик, добавлялась масса в небольшом количестве и производилась окончательная подпрессовка. После этого зерно помещали в электропечь, температура поднималась до 350—400°, при этой температуре прогревали 2 часа и переносили в сорбционную трубку.

Опыты проводились на установке, описанной ранее (4). Непосредственно перед измерениями зерно выдерживалось при 350° в потоке сухого газа-носителя до постоянного веса, затем охлаждалось до пужной температуры и насыщалось в потоке газовой смеси до равновесного состояния. Когда сорбционное равновесие достигалось, перекрыванием крана испарителя прекращалась подача сорбируемого вещества и производились измерения кинетики десорбции.

Для краткости записи состав ядра дается в скобках, т. е. запись  $\text{NaA}(\text{CaA})$  означает, что оболочка изготовлена из цеолита  $\text{NaA}$ , а ядро из цеолита  $\text{CaA}$ . Опыты проводились при температуре 20, 100, 200° и скорости потока 0,1 м/сек.

Результаты опытов приведены на рис. 2 и 3 в координатах  $\gamma - t$ ,  $\gamma$  — остаточная величина адсорбции,  $t$  — время в минутах. Из рисунков видно, что с понижением температуры различие в кривых для  $\text{CaA}(\text{NaA})$  и  $\text{NaA}(\text{CaA})$  уменьшается, а для диэтилового эфира при 100° практически исчезает.

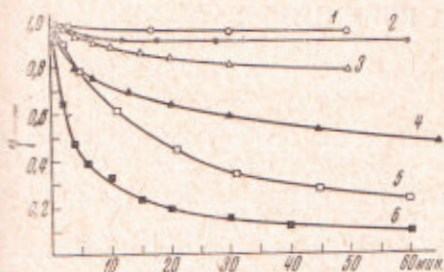


Рис. 2. Кинетические кривые десорбции *n*-гексана из зерен  $\text{CaA}(\text{NaA})$  и  $\text{NaA}(\text{CaA})$ . 1, 3, 5 — зерно  $\text{CaA}(\text{NaA})$ ; 2, 4, 6 — зерно  $\text{NaA}(\text{CaA})$ . Температура: 1, 2 — 20°; 3, 4 — 100°; 5, 6 — 200° С

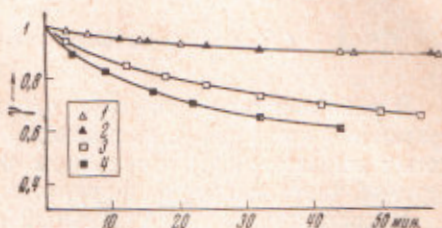


Рис. 3. Кинетические кривые десорбции диэтилового эфира. 1, 3 — зерно  $\text{CaA}(\text{NaA})$ ; 2, 4 — зерно  $\text{NaA}(\text{CaA})$ . Температура: 1, 2 — 100°; 3, 4 — 200° С

Критический размер молекул *n*-гексана и диэтилового эфира больше диаметра входных окон в сорбционные ячейки цеолита  $\text{NaA}$  и, так как адсорбция на внешней поверхности кристаллов мала, то цеолит  $\text{NaA}$  в данном случае играет роль инертной пористой массы, близкой по характеру пористости к образуемой кристаллами цеолита  $\text{CaA}$ .

Длина пути диффузии во вторичных порах зерен  $\text{CaA}(\text{NaA})$  и  $\text{NaA}(\text{CaA})$  различна и совпадение кривых десорбции диэтилового эфира при 100° объясняется тем, что определяющее значение в данных условиях имеет скорость десорбции из кристаллов цеолита. Кинетические кривые десорбции *n*-гексана для тех же зерен сближаются при меньших температурах (< 20°), что указывает на более высокую скорость диффузии *n*-гексана в кристаллах цеолита  $\text{CaA}$  по сравнению с диэтиловым эфиром. При температуре 200° кривые десорбции *n*-гексана различаются довольно сильно, т. е. роль диффузии во вторичных порах при высоких температурах значительно возрастает.

Таким образом, в зависимости от температуры и природы сорбируемого вещества роль диффузии в кристаллах и во вторичных порах для суммарной скорости процесса десорбции может существенно меняться.

В некоторых работах при выводе уравнения кинетики десорбции концентрация на поверхности зерна принималась за равновесную<sup>(2)</sup>. Полученные результаты непосредственно показывают, что такое предположение в общем случае неверно, так как местонахождение сорбирующего компонента в зерне сказывается на скорости десорбции.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
31 XII 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. В. Кельцев, Газ. пром., № 4, 51 (1964). <sup>2</sup> Я. В. Мирский, М. Т. Митрофанов, А. З. Дорогогочинский, Новые адсорбенты — молекулярные сита, 1964. <sup>3</sup> Ю. М. Афанасьев, З. А. Жукова, Н. В. Кельцев, Сборн. цеолиты, их синтез, свойства и применение, «Наука», 1965. <sup>4</sup> Д. П. Тимофеев, О. Н. Кабанова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 642. <sup>5</sup> Я. Л. Забежинский, ЖФХ, 14, 139 (1940).