

# Адсорбция из пиролизного газа остатков изобутилена, н-бутиленов и высших углеводов Ибрагимов Ч. Ш.<sup>1</sup>, Гулиева С. Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ибрагимов Чингиз Ширин оглы / Ibrahimov Chingiz Shirin oglu - заслуженный деятель науки,  
доктор технических наук, профессор;

<sup>2</sup>Гулиева Севиндж Низами кызы / Quliyeva Sevinch Nizami qizi - докторант, заведующая лабораторией,  
кафедра нефтехимической технологии и промышленности и экологии,  
химико-технологический факультет,  
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
г. Баку, Азербайджанская Республика

**Аннотация:** исследованы процессы подбора адсорбентов для доочистки: фракции изобутана от примесей изобутилена - активированный уголь марки AP-3, а для доочистки изобутиленовой фракции от примесей нормальных бутиленов- цеолит марки СаА. Разработана технология процессов получения высокочистых изобутана и изобутилена из изобутан-изобутиленовой фракции пиролизного газа.

**Ключевые слова:** адсорбция, пиролизный газ, изобутан, изобутилен, высшие углеводороды, адсорбенты, цеолиты.

Создание безотходных производств обеспечивается не только внедрением новой технологии, но и реконструкцией существующих очистных установок.

Адсорбционный метод очистки примесей и разделение веществ в замкнутой и открытой системах проводится с целью повторного использования ценных веществ, очистки системы от вредных примесей.

Разработка полных математических моделей, адекватно описывающих процесс адсорбции, неизбежно связана с формой представления структуры пор промышленных адсорбентов.

При математическом моделировании необходимо учитывать практически все механизмы и факторы, оказывающие влияние на процесс в целом. Однако, реализация таких моделей связана с существенными трудностями вычислительного и информационного характера. Эти трудности вызваны недостаточной разработанностью аналитических методов решения дифференциальных уравнений в частных производных второго порядка. Как известно, системы дифференциальных уравнений, количественно описывающие процесс динамической сорбции, являются дифференциальные уравнения в частных производных второго порядка. Задача еще более усложняется, если искомые функции имеют много аргументов.

Во всех случаях практического использования адсорбционного метода, изотерма адсорбции является основной характеристикой адсорбента и определяет выбор оптимальных условий процесса.

При рассмотрении асимптотических стадий динамики сорбционных процессов при выпуклой изотерме широко применяется метод, где влияние продольного переноса учитывается через эффективный коэффициент массообмена. Этот подход можно использовать и для описания начальной стадии процесса, после соответствующей модификации.

Феноменологическая модель динамики сорбции даже для случая изотермического течения процесса является достаточно сложной. Она должна учитывать такие формы массопереноса, как внешняя диффузия сорбируемого вещества к зернам, в слое гидродинамической дисперсии (конвективная диффузия) его в межзерновом пространстве, внутренняя диффузия адсорбтива в зернах.

Главной причиной сдерживающей применение систем уравнений тепломассопереноса, является отсутствие эффективных методов решения различных обратных задач тепломассопереноса нахождения длительности процесса, характерных размеров зерен адсорбента и т.д. Трудности решения обратных задач усугубляются их корректностью, т.е. для них нарушается хотя бы одно из следующих трех условий: решение существует при любых входных данных; решение устойчиво относительно малого возмущения входных данных; решение единственно.

Фракции пиролизных газов полученных из нефтяного сырья содержат в своем составе значительное количество высших углеводов. Например, в составе изобутан-изобутиленовой фракции пирогаза содержится 0,2% C<sub>5</sub> и высших углеводов (проскакивает 21 кг/час, или 166 тон/год). В таблице 1 приведено количество и состав изобутан - изобутиленовой фракции пирогаза.

Таблица 1. Изобутан-изобутиленовая фракция пиролизного газа нефтяного сырья

Состав	Молекулярная	Количество
--------	--------------	------------

	масса	мол/ч	моль%	кг/ч	Масс%
Сз	44	0,91	0,5	40	0,4
Изобутилен	56	84,20	44,8	4713	44,1
Н-бутилены	56	6,84	3,7	383	3,6
Изобутан	58	92,90	49,1	5339	49,9
н-бутан	58	3,21	1,7	189	1,8
С <sub>5</sub> и выше	72	0,29	0,2	21	0,2

Другой пример. В производстве спец-кокса КНЦС-ЗК углеводородный поток пирогаза после пиролизных печей состоит из компонентов приведённых в таблицах 2 и 3.

Как видно из таблицы 2, после пиролизных печей в составе пирогаза содержатся углеводороды С<sub>5</sub> и выше в количестве 16,9%.

Задача очистки пирогаза заключается в выделении бензола и высших углеводородов, которые проходят после пиролизных печей в составе пирогаза по проектным данным в среднем 2000 кг/час, а это составляет 5,6% (масс). В реальности это в 3 раза больше, чем в проекте. Метод абсорбционной предварительной очистки от бензола и высших углеводородов с использованием поглотительного лёгкого масла в этом случае является эффективным.

Таблица 2. Состав пирогаза после пиролизных печей (промышленное наблюдение)

№	Компоненты	Массовый, %
1	H <sub>2</sub>	1,5
2	CH <sub>4</sub>	31,6
3	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	13,1
4	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	19,9
5	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,7
6	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	12,4
7	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1,7
8	ΣC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,3
9	ΣC <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	0,9
10	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	0,3
11	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-
12	ΣC <sub>6</sub> + выше	16,6

Необходимо отметить, что абсорбционная очистка пирогаза не решает проблему полного извлечения бензола и высших углеводородов. Примеры из промышленных наблюдений по составу потока пирогаза после абсорбции (см.табл.3) показывают, что проскакивает С<sub>6</sub> и выше углеводородов в среднем 322 кг/час бензола, который составляет 1,29% (масс).

Присутствие бензола в пирогазе в указанном количестве ухудшает его качество при применении его в бытовых целях, поскольку бензол является причиной коптящего пламени при сжигании газа, а это ухудшает экологическое состояние воздуха.

Потери бензола в данном случае насчитывают 3000 т/год. Как известно, первичными потребителями бензола являются производства фенола, этилбензола, капролактама, нитробензола и других ценных продуктов.

Таблица 3. Экспериментальные наблюдения по составу в пирогазе после абсорбции С<sub>5</sub> и высших углеводородов

№	Состав пирогаза	Масс %				
		I	II	III	IV	V

1	Водород	1,48	1,49	1,47	1,51	1,51
2	Метан+водород	39,63	39,63	38,20	38,40	39,64
3	Этан	14,88	15,7	17,26	17,92	17,83
4	Этилен	28,93	27,35	28,50	26,94	24,58
5	Пропан	1,18	1,11	1,46	1,20	1,26
6	Пропилен	11,32	12,03	10,69	10,62	11,79
7	Изобутан	0,03	0,03	0,02	0,06	0,06
8	н-бутан	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
9	Изобутилен	0,17	0,25	0,17	0,36	0,42
0	Цис.транс.бутен-2	0,40	0,48	0,39	0,80	0,67
1	$\Sigma C_4$ – пентан	0,07	0,05	0,07	0,29	0,18
1	Дивинил	0,49	0,65	0,43	0,86	0,68
2						
1	Бензол+толуол	1,39	1,22	1,31	1,18	1,35
3						

Как видно из заводских наблюдений,  $C_5$  и высшие углеводороды после абсорбционной очистки составляют в среднем 2% (масс), а концентрация бензола составляет  $10 \text{ г/м}^3$ . Нижний порог рентабельности абсорбционных установок с неподвижным слоем активированного угля по концентрации бензола в очищаемом газе равен  $2 \text{ г/м}^3$ .

Исследования процессов адсорбции изобутилена, н-бутиленов, бензола и высших углеводородов из пиролизного газа начались из выбора эффективных адсорбентов для каждого здесь перечисленных углеводородов. Это является важным этапом в области исследований абсорбционных процессов, поскольку от этого зависит экономическая, экологическая проблемы и степень чистоты полученных продуктов.

При выборе адсорбентов учитывался ситовый эффект адсорбентов, активность адсорбента по отношению к адсорбируемому веществу, абсорбционная ёмкость, доступность адсорбента, истираемость, возможность многократного использования в жёстких условиях и его стоимость.

Как отмечалось выше при очистке пиролизного газа после абсорбционного очистка проскакивает  $C_6$  и выше углеводородов, который составляет 1,2%  $C_5$ . Нами разработан метод абсорбционной доочистки пирогаза от  $C_5$  и выше углеводородов. Для этого необходима подобрать соответствующий адсорбент

При выборе адсорбентов для адсорбции н-бутиленов исследованы адсорбенты-цеолиты NaX, NaA, CaX, CaA природные цеолиты клиноптилолит, морденит, активированные угли марки AP-3.

Из этих адсорбентов цеолиты NaX, NaA, CaX имеют промышленные производства, высокую активность по отношению адсорбции н-бутиленов, если они адсорбируется индивидуальна. Однако, у них входные размеры в полость пор около 5-ти ангстремов, то в них адсорбируются в основном молекулы, н-бутиленов которые находятся в смеси с изобутиленом. В этом случае целесообразно было выбрать адсорбент с учётом свойства ситового эффекта.

Таким адсорбентом, для адсорбции н-бутиленов выбран цеолит CaA, который размеры входных «окон» в полость пор равны  $5 \text{ \AA}$ . Как известно, размеры боковых сечений молекул н-бутиленов равны  $4,8 \text{ \AA}$ . Следовательно, по ситовому эффекту через входных «окон» в полость поры, где находятся активные центры, не пройдут молекулы изобутилена, у которых размеры боковых сечений молекул равны около 9-ти ангстремов.

Таким образом, для адсорбции н-бутиленов из смеси с изобутиленом выбран синтетический цеолит марки CaA, который имеет промышленное производство в Российской Федерации, а в Соединённых Штатах Америки аналогичный синтетический цеолит под названием марки 5A имеет многотоннажное промышленное производство.

При выборе адсорбентов для адсорбции изобутилена из смеси с изобутаном также исследованы абсорбционные свойства цеолитов NaX, NaA, CaX, CaA, природные цеолиты клиноптиломит, морденит, активированные угли разных марок.

Очевидно, что по ситовому эффекту синтетический цеолит CaA и природные цеолиты клиноптиломит и морденит для адсорбции изобутилена и высших углеводородов не подходят, поскольку у этих молекул

минимальные размеры - 9 А. Хорошие эффекты имеют для адсорбции изобутилена высших углеводородов, цеолиты NaX, NaA, CaX. Однако они дорогие и труднодоступны.

Мы для адсорбции изобутилена и высших углеводородов выбрали активированный уголь марки AP-3, который имеет все виды пор, т.е. микро-, мезо-, и макро-поры.

Здесь возникает вопрос: при адсорбции изобутилена из смеси с изобутаном могут адсорбироваться как изобутилен, так и изобутан в адсорбере 1, так как у них размеры молекул одинаковые. Дело в том, что молекулы изобутилена более активные, чем молекулы изобутана. По этой причине молекулы изобутана в вопросах адсорбции не могут конкурировать с молекулами изобутилена.

Таким образом, это дало нам основание для адсорбции изобутилена из смеси с изобутаном использование в качестве адсорбента активированного угля марки AP-3.

Предлагаемый метод извлечения изобутана и изобутилена из смеси углеводородов C<sub>4</sub> пиролизного газа позволяет: увеличить степень извлечения изобутана и изобутилена из смеси углеводородов фракции C<sub>4</sub> пиролизного газа до 100%, получить высокочистые изобутан и изобутилен, которые отвечают современным требованиям технологических процессов, где используются изобутан и изобутилен.

Выделение н-бутиленов из смеси с изобутиленом можно осуществить разными способами, например ректификацией и адсорбцией. Выбор между ними зависит от чистоты продукта, производительности установки по сырью, концентрации н-парафинов в сырье и др. Метод ректификации не может конкурировать с адсорбцией при невысоких концентрациях н-бутиленов в составе изобутилена и высоких требованиях к чистоте изобутилена. При выделении микропримесей из изобутилена адсорбционный способ имеет технические и экономические преимущества.

Ниже приведены некоторые экспериментальные данные адсорбции н-бутиленов на цеолите CaA.

Таблица 4. Изотермические, кинетические и выходные экспериментальные данные адсорбции н-бутиленов на цеолите CaA из смеси с изобутиленом при температуре 25<sup>0</sup>C

№	C <sub>p</sub> м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	a <sub>p</sub> , кг/100 кг	время t, сек	a <sub>кин</sub> , кг/100 кг	C <sub>вых</sub> , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>
1	0,1	11,66	20	6,10	0,013
2	0,3	12,89	40	7,16	0,038
3	0,5	13,58	60	7,30	0,071
4	0,7	13,98	80	8,25	0,108
5	0,8	14,35	100	10,83	0,200
6	0,9	14,70	120	11,75	0,314
7	1,0	14,95	160	13,20	0,430
8	-	-	180	13,50	0,602
9	-	-	200	13,95	0,615

В таблице 4 C<sub>p</sub> м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>-равновесная концентрация н-бутиленов в газовой фазе; a<sub>p</sub>, кг/100 кг-равновесная концентрация н-бутиленов на твердой фазе-цеолите CaA; a<sub>кин</sub>-кинетические данные адсорбции н-бутиленов; C<sub>вых</sub>-выходные данные адсорбции н-бутиленов на цеолите CaA; t, сек-время адсорбции.

В таблице 4 приведены значения изотермических, кинетических и выходных показателей адсорбции н-бутиленов на синтетическом цеолите CaA.

Характер изотермы адсорбции соответствует, из существующих 5-ти типов изотерм, Ленгмиуровскому типу. Как видно из таблицы, предельная активность цеолита CaA-15 грамм на 100 грамм цеолита.

Приведённые в таблице 4 кинетические данные показывают, что цеолит CaA проявляет высокую активность по отношению к н-бутиленам, т.е. данный цеолит насыщается всего лишь в течение 3-х минут. Это один из факторов подтверждающих эффективность практического использования в процессах получения чистых изобутана и изобутилена из изобутан-изобутиленовой фракции пиролизного газа.

Выходные данные адсорбции н-бутиленов на цеолите CaA, приведенные в таблице 4, дают важную информацию для определения времени повторного использования цеолита, т.е. периода адсорбционно-десорбционного цикла, который используется при проектировании адсорбера и расчётах экономической эффективности адсорбции н-бутиленов. Из таблицы видно, что работающей слой адсорбента в адсорбере насыщается всего за 3 минуты.

Таблица 5. Результаты расчётов равновесных кинетических и диффузионных параметров процесса адсорбции *n*-бутиленов на цеолите CaA

№	Время, адсорб $t$ , сек	$\beta_{\text{кин}} \cdot 10^3$ , сек <sup>-1</sup>	$D_c$ , м <sup>2</sup> /час	$a_\infty$ , кг/100 кг	$b$ , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>
1	45	6,87	2,95	15,01	80,97
2	55	6,01	2,05	-	-
3	65	3,98	1,70	-	-
4	75	3,25	1,09	-	-
5	85	2,98	0,79	-	-
6	95	3,55	0,58	-	-
7	105	2,91	0,42	-	-
8	115	2,01	0,35	-	-
9	125	1,97	0,28	-	-
10	135	1,50	0,15	-	-
11	145	1,20	-	-	-
12	155	-	-	-	-

В таблице 5.  $t$ , сек-время адсорбции *n*-бутиленов;  $\beta_{\text{кин}}$ , сек<sup>-1</sup> –кинетический коэффициент;  $D_c$ , м<sup>2</sup>/час-коэффициент диффузии *n*-бутиленов в межкристаллических порах цеолита CaA;  $a_\infty$ , кг/100 кг-предельная адсорбционная емкость цеолита CaA по *n*-бутилену;  $b$ , м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>-адсорбционный коэффициент уравнения Ленгмюра.

Приведенные в таблице 5 данные являются результатами рассчитанных на основе математической модели и экспериментального материала равновесных, кинетических и диффузионных параметров процесса адсорбции *n*-бутиленов на цеолите CaA.

Таблица 6. Экспериментальные данные адсорбции изобутилена на активированном угле марки AP-3 из смеси с изобутаном при температуре 25<sup>0</sup>C (равновесные, кинетические и выходные данные).

№	Изотерма адсорбции		Время, $t$ , сек	$a_{\text{кин}}$ , кг/100 кг	$C_{\text{вых}}$ , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>
	$C_p$ , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	$a_p$ , кг/100 кг			
1	0,1	14,52	20	8,15	0,015
2	0,2	15,75	40	9,22	0,040
3	0,4	14,60	60	9,55	0,075
4	0,6	15,35	80	10,46	0,115
5	0,8	15,90	100	12,65	0,210
6	0,9	16,15	120	13,36	0,350
7	1,0	16,05	160	13,50	0,460

В таблице 6  $C_p$ , м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>-равновесная концентрация изобутилена в газовой фазе;  $a_p$ , кг/100 кг-равновесная концентрация изобутилена, на твердой фазе-активированном угле, AP-3;  $a_{\text{кин}}$ -кинетические данные адсорбции изобутилена;  $C_{\text{вых}}$ -выходные данные адсорбции изобутилена на AP-3;  $t$ , сек- время адсорбции.

В таблице 6 приведен экспериментальный материал изотермических, кинетических и выходных показателей адсорбции изобутилена на активированном угле AP-3. Изотерма адсорбции соответствует Ленгмюровскому типу. Предельная адсорбция активированного угля марки AP-3 16 грамм на 100 грамм угля.

Из таблицы видно, что активированный уголь проявляет высокую активность по отношению изобутилену. Он насыщается в течение 160 секунд.

Выходные данные адсорбции изобутилена на угле AP-3 позволяет рассчитать время цикла адсорбции, т.е. время повторного использования угля AP-3, а это используется при проектировании адсорбера и расчётах экономической эффективности адсорбции изобутилена из смеси с изобутаном.

Таблица 7. Результаты расчётов равновесных кинетических и диффузионных параметров процесса адсорбции изобутилена на активированном угле марки AP-3

№	Время, адсорбции $t$ , сек	$\beta_{кин} \cdot 10^3$ , сек <sup>-1</sup>	$D_c$ , м <sup>2</sup> /час	$a_\infty$ , кг/100 кг	$b$ , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>
1	45	14,30	1,95	15,95	85,40
2	55	13,15	1,50	-	-
3	65	12,20	1,20	-	-
4	75	10,25	1,35	-	-
5	85	8,40	0,95	-	-
6	95	8,35	0,60	-	-
7	105	7,35	0,42	-	-
8	115	6,10	0,35	-	-
9	125	4,50	0,30	-	-
10	135	4,75	0,23	-	-
11	145	4,85	0,15	-	-
12	155	5,00	-	-	-

В таблице 7  $t$ , сек-время адсорбции изобутилена;  $\beta_{кин}$ , сек<sup>-1</sup> –кинети-ческий коэффициент;  $D_c$ , м<sup>2</sup>/час- коэффициент диффузии изобутилена в мезапорах активированного угля марки AP-3;  $a_\infty$ , кг/100кг- предельная адсорбционная емкость активированного угля AP-3 по изобутилену;  $b$ , м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>-адсор-бционный коэффициент уравнения Ленгмюра.

В таблице 7. приведен расчётный материал параметров кинетических, равновесных и диффузионных исследований адсорбции изобутилена на активированном угле марки AP-3. Расчеты приведены на основе математической модели и экспериментального материала процесса адсорбции изобутилена на угле AP-3. Эти данные рассчитаны по уравнениям [1].

Интенсивное развития химической промышленности в последующие годы обуславливает значительный рост потребности в ароматических углеводородах, особенно в бензоле. Первичными потребителями бензола являются производство фенола, этилбензола, капролактама, нитробензола и других продуктов, причем ведущую роль в настоящее время играет производство фенола, этилбензола (как полупродукта синтеза стирола) и капролактама.

Производство кокса является поставщиком ароматических и гетероциклических соединений, причем, некоторые из них, например бензол, имеют неограниченный сбыт, т.к. потребности в них очень большие. Следовательно, рекуперация отходов производства кокса в настоящее время является одним из основных путей радикального использования природных ресурсов и сохранения чистоты окружающей среды.

Весьма значительны потери бензола на коксохимических заводах из-за несовершенства технологии производства и нарушений технологического режима по разным причинам. Основной причиной снижения выхода бензола является высокая температура газового потока и поглотительного масла в летний период времени, когда температура абсорбции достигает и даже превосходит 30°C. Анализ сезонных колебаний выхода бензола на коксохимических заводах показывает, что снижение выхода бензола в летнее время года составляет 7-10%. Теоретические данные о зависимости степени абсорбции бензола поглотительным маслом от температуры подтверждается фактическими показателями: повышение температуры абсорбции от 20°C до 30°C снижает уровень улавливания бензола на 7-10% [2]. Значительны потери бензола коксового газа в отопительную систему коксовых печей.

Пирогазовая смесь после пиролизного печей может содержать большое количество ароматических углеводородов в зависимости от состава исходного сырья. В производстве спецкокса КНДС-3К углеводородный поток пирогаза после компрессии состоит из компонентов, перечисленных в таблице 8.

Таблица 8. Углеводородный состав и количество компонентов потока пирогаза после компрессии (проектные данные)

№	Поступает в абсорбер		Выходит из абсорбера (легкая фракция)	
	кмоль/час	кг/час	кмоль/час	кг/час
CO	1,43	40	8,43	40,0
CO <sub>2</sub>	3,87	170,4	3,79	166,9
H <sub>2</sub>	297,86	595,7	297,62	595,22
CH <sub>4</sub>	1082,91	17326,7	1073,91	17182,7

C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	183,39	5501,8	173,69	5220,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	290,1	8122,9	279,8	7833,9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	9,52	419,2	7,82	344,7
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	78,95	3315,6	66,0	2763,6
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	11,44	640,7	4,17	223,7
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	6,35	343,0	2,17	126,0
C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	21,12	1646,5	-	-
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	1,65	150,2	-	-
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	0,01	8,0	-	-
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	2,6	326,6	•	-
Абсорбент	374,44	63655,0	1910,4	34507,52

Задача очистки пирогаза заключается в выделении бензола и высших углеводородов, которые проходят около 2000 кг/час или 5,8% (масс.) от общего количества потока. Метод абсорбционной очистки от бензола и высших углеводородов, учитывая их большую концентрацию, в этом случае является эффективным.

Абсорбционная стадия не решает проблему полного извлечения бензола и других ценных компонентов из пирогаза, т.к. проскакивает около 322,4 кг/час бензола, что составляет 1,29% (масс.). Присутствие бензола в пирогазе в указанном количестве заметно ухудшает его качество при применении в бытовых целях, т.к. бензол является причиной коптящего пламени при сжигании газа. Потери бензола насчитывает 3000 т/год.

обычно концентрация растворителя в газовом потоке достаточно низкая (несколько г/м<sup>3</sup>), что обуславливает возрастание роли адсорбционного метода рекуперации. Концентрация бензола в газе после абсорбции составляет 10 г/м<sup>3</sup>. Нижний порог рентабельности адсорбционных установок с неподвижным слоем активного угля по концентрации бензола в очищаемой среде равен 2 г/м<sup>3</sup>. Благодаря гидрофобности, высокой адсорбционной способности по парам органических веществ, небольшой удерживающей способности для рекуперации часто применяют отечественные активные угли типа АР.

Удаление органических паров из газовых потоков путем адсорбции на активированном угле, как область применения адсорбционных процессов, по своему значению уступает только осушке газа. Угли, применяемые для адсорбции, помимо высокой активности должны вырабатываться в гранулированном виде для уменьшения гидравлического сопротивления слоя и иметь максимальную плотность для сокращения до минимума размеров адсорбера .

Большим недостатком активных углей типа АР является их высокая степень истираемости.

Как было отмечено выше, активированные угли типа АР гидрофобны, имеют высокую активность по парам органических веществ, обладают невысокую удерживающую способность. Благодаря этим свойствам удаление органических паров из газовых потоков путём адсорбции на активированном угле типа АР, как область применения адсорбционных процессов, по своему значению уступает только осушке газа. Следовательно, доочистка лёгкого пиролизного газа от бензола и высших углеводородов адсорбционным методом эффективно и, как показывают экономические расчёты, выгодно.

Задача состоит в следующем. Газовая смесь после пиролизных печей содержит СО, СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>, углеводородные газа от СН<sub>4</sub> до тяжёлых углеводородов от С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub> и выше. Абсорбционным методом извлекаются из пирогаза бензол и высшие углеводороды, где в качестве абсорбента использовано лёгкое масло. Однако, в результате абсорбции около 322кг/час бензола проскакивает через выход адсорбера. Наша задача состояла в том, что необходимо было доочистка пирогаза от остатков бензола и высших углеводородов. Для осуществления этой задачи было предложено выход адсорбера связать с входом адсорбера, где в качестве адсорбента использовать активированный уголь марки АР-3. Далее десорбируя адсорбированные бензол и высшие углеводороды с использованием в качестве десорбирующего агента части лёгкой фракции пирогаза (нагревая до 300°С), их проводили через конденсатор, сепаратор и тем самым выделяли бензол и высшие углеводороды от десорбирующего агента и собирали их в специальном объёме. Главная задача состояла в том, что надо было связать параметры адсорбционного, абсорбционного блоков и потоков между ними.

Многочисленные экспериментальные данные подтверждают следующие показатели активированного угля АР-3 [3],  $V_{\text{ми}}=0,33$ ,  $V_{\text{мв}}=0,07$ ,  $V_{\text{ма}}=0,3$  см<sup>3</sup>/г, где  $V_{\text{ми}}$ ,  $V_{\text{мв}}$ ,  $V_{\text{ма}}$ - соответственно объёмы микро-, мезо- и макропор.

Основным фактором, определяющим эффективность адсорбционного процесса, считается ёмкостная сорбента и скоростная сорбции.

В таблицах 9 и 10 приведены кинетические, выходные и равновесные данные адсорбции бензола и высших углеводородов на активированном угле AP-3, где  $C_0$ ,  $C$ ,  $C_p$ - начальная, текущая и равновесная концентрация смеси бензола и высших углеводородов,  $a_0, a, a_p$  – насыщенная текущая и равновесная их концентрации на AP-3;  $t$ -время адсорбции;  $V$  – линейная скорость подачи газа в адсорбер;  $T$ -температура адсорбции;  $d$ -диаметр зерен AP-3.

Таблица 9. Равновесные данные адсорбции смеси бензола и высших углеводородов при условиях:  $C_0 = 0,01 \text{ кг/м}^3$ ;  $a_0 = 102,26 \text{ кг/м}^3$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $d = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ .

№	$v = 1,0 \text{ м/с}$		$v = 0,667 \text{ м/с}$	
	$C_p \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$	$a_p, \text{ кг/м}^3$	$C_p \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$	$a_p, \text{ кг/м}^3$
1	0,20	2,60	0,18	5,80
2	0,60	11,00	0,60	11,00
3	1,88	21,70	1,70	27,00
4	2,10	33,00	4,40	64,60
5	3,59	54,40	5,40	76,00
6	4,40	64,60	6,06	83,80
7	5,06	74,60	6,88	92,60
8	6,06	83,80	7,50	98,40
9	6,88	92,60	7,75	101,30
10	7,75	101,30	-	-

Таким образом, анализ данных адсорбции бензола на разных адсорбентах показал, что наиболее приемлимым адсорбентом для доочистки лёгкой фракции пирогаза от бензола и высших углеводородов является активированный уголь марки AP-3.

Кинетические и выходные данные адсорбции смеси бензола и высших углеводородов при условиях:  $C_0=0,01 \text{ кг/м}^3$ ;  $a_0=102,26 \text{ кг/м}^3$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ ;  $d=2,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ .

Таблица 10

№	$v = 1,0 \text{ м/с}$			$v = 0,667 \text{ м/с}$		
	$t, \text{ сек}$	$C_p, \text{ кг/м}^3$	$a, \text{ кг/м}^3$	$t, \text{ сек}$	$C, \text{ кг/м}$	$a, \text{ кг/м}^3$
1	1140	0,0002	0,02	1920	0,0005	2,60
2	1320	0,001	6,70	2100	0,0010	6,60
3	1380	0,002	15,00	2280	0,0025	19,00
4	1500	0,003	23,40	2460	0,0060	48,20
5	1600	0,005	39,80	2580	0,0072	58,40
6	1680	0,006	48,20	2700	0,0080	65,50
7	1710	0,007	58,60	3000	0,0090	73,20
8	1850	0,008	65,00	3300	0,0097	79,71
9	1980	0,009	73,20	3480	0,0099	81,50
10	2400	0,010	81,80	-	-	-

В этом случае лёгкие углеводороды до  $C_5$  не являются конкурентами для более тяжёлых компонентов бензола и высших углеводородов, поскольку адсорбционная способность тяжелых углеводородов выше, чем у легких и при адсорбции тяжёлые углеводороды вытесняют из активных центров адсорбентов адсорбированных легких углеводородов.

Таким образом, анализ лабораторных экспериментов по определению закономерностей адсорбции бензола на наиболее активных адсорбентах показал, что наиболее приемлимым адсорбентом для до очистки пирогаза от бензола является активированный уголь марки AP-3.

### *Литература*

1. *Бояринов А. И., Кафаров В. В.* Методы оптимизации в химической технологии. М.: Химия, 1969. 386 с.
2. *Ибрагимов Ч. Ш., Бабаев А. И.* Научные основы и практические задачи химической кибернетики. Баку. Изд. АГНА, 2012. 340 с.
3. *Бабуха Р. Я., Шрайбер А. А.* Взаимодействия частиц полидисперсного материала в двухфазных потоках. Киев: Наукова думка, 1972. 276 с.