

**ВЫБОР ПОГЛОТИТЕЛЯ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
ДЛЯ ДООЧИСТКИ КОКСОВОГО ГАЗА**

© 2011 Банников Л.П., к.т.н.,
Комисова В.И. (УХИИ),
Соловьев М.А., к.т.н.,
(ОАО «Алчевсккокс»),
Шустиков В.И., д.т.н., (НТУ «ХПИ»)

В статье дана оценка применимости различных абсорбентов для улавливания ароматических углеводородов из коксового газа. На основании лабораторных исследований приведена оценка биодизеля как перспективного абсорбента для данной цели.

In the article various absorbents for the aromatic hydrocarbon removal from coke oven gas are viewed. After laboratory experiments biodiesel was evaluated as perspective absorbent for the purpose.

Ключевые слова: коксовый газ, нафталин, абсорбционная способность, равновесные концентрации, динамический метод определения.

.....

Интеграция коксохимического производства с металлургическим комбинатом, программы энергосбережения и квалифицированного использования коксового газа, получение электроэнергии с применением газотурбинных двигателей, подготовка коксового газа к компримированию и газопередаче – практически во всех перечисленных случаях требуется тонкая очистка газа от ароматических углеводородов. По ходу газового тракта химического крыла выделение высококонденсированных ароматических веществ крайне желательно перед каждым процессом, а выделение бензольных углеводородов (БТК) во многом определяет экономику очистки коксового газа. Несмотря на многолетнюю эксплуатацию процесса улавливания БТК из коксового газа, выбор поглотителя во многом определяется его наличием на местном рынке и традициями.

Если очистка коксового газа от бензольных углеводородов до их остаточного содержания $< 2-3 \text{ г/м}^3$ не всегда уместна, то глубокая очистка от более высокомолекулярных веществ желательна с точки зрения эксплуатации аппаратуры и газопроводов. Нефтяные поглотители для абсорбционных процессов предпочтительнее, так как не содержат в себе компонентов, подлежащих удалению из коксового газа – прежде всего нафталина и смолистых ароматических соединений. Ограниченная доступность таких поглотителей является одной из причин их низкого использования [1].

В качестве альтернативных абсорбентов ароматических углеводородов целесообразно рассмотреть появившиеся на рынке нетрадиционные заменители нефтяных топлив [2]. В литературе появляются сведения о повышенной поглотительной способности по отношению к БТК биодизеля на основе рапсового масла [3, 4]. Стоимость такого поглотителя за рубежом, как правило, ниже стоимости нефтяного дизельного топлива, с таким же ценовым соотношением ожидается распространение биодизеля и в Украине.

Очевидно, что на отдельно взятом коксохимическом производстве, эксплуатирующем и традиционное бензольное отделение, и установку доочистки коксового газа, целесообразна унификация поглотителя ароматических углеводородов. Это позволяет экономить на поставках и хранении абсорбента, сокращать затраты на ремонт аппаратуры, обмениваться опытом эксплуатации установок, совместно утилизировать отходы производства и т.д.

Применение биодизеля в качестве абсорбента ароматических углеводородов на отечественных предприятиях требует предварительных исследований – прежде всего, в части получения экспериментальных данных о системе равновесия «поглощаемое вещество – биодизель». В этой связи необходимо определить закономерности поглощения и оценить поглотительную способность различных биодизелей по отношению к бензольным углеводородам, исследовать эффективность поглощения биодизелем нафталина, оценить способность к поглощению высокомолекулярных ароматических соединений. В первую очередь это касается поглотителя на основе подсолнечного масла – наиболее доступного в Украине из растительных масел.

Для настоящих исследований использовался образец биодизельного топлива на основе подсолнечного масла завода «Бионафта» (Украина). Исследование равновесных концентраций для системы «биодизель – ароматическое соединение» проводили с применением динамического метода, описанного в работе [5]. Сущность метода заключается в насыщении инертного газа парами исследуемого соединения с последующим анализом газа. Основными условиями, необходимыми для получения достоверных данных с использованием этого метода являются точное определение объема газа и полное насыщение инертного газа компонентами раствора.

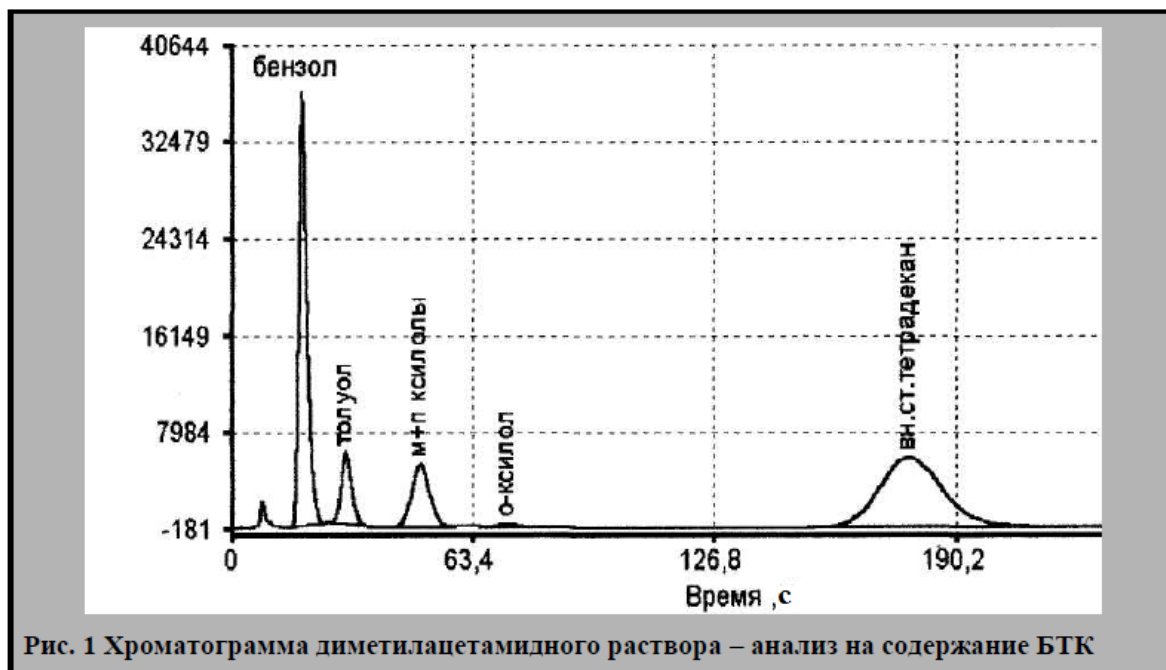
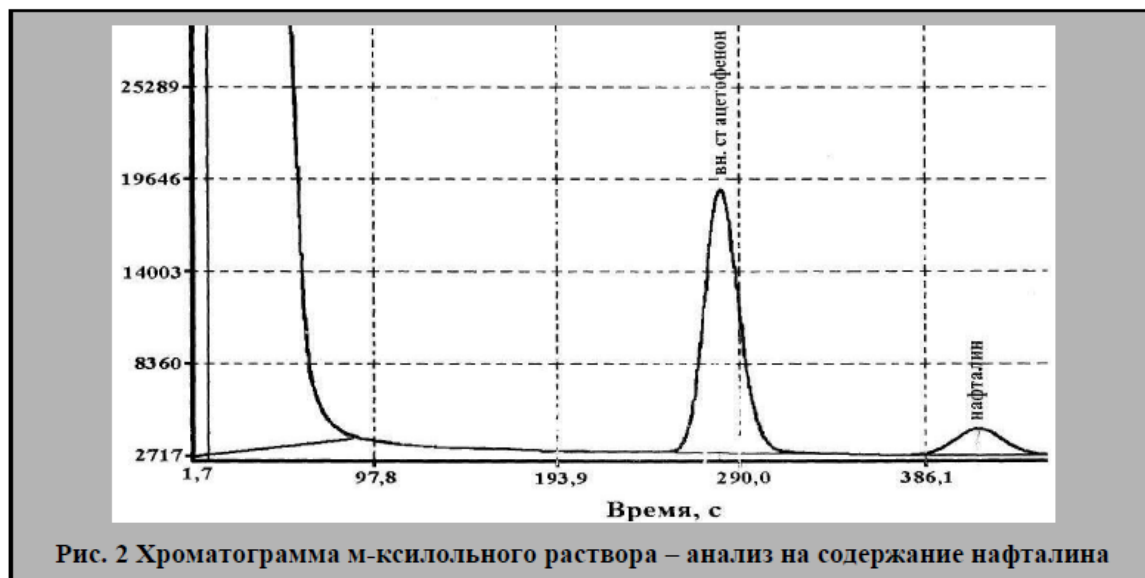


Рис. 1 Хроматограмма диметилацетамидного раствора – анализ на содержание БТК

Определение равновесных концентраций поглощаемых соединений проводилось на лабораторной установке, состоящей из пяти поглотительных склянок Дрекселя, три из которых заполнены раствором нафталина или БТК в биодизеле, а четвертая и пятая – диметилацетамидом (для поглощения БТК) или м-ксилолом (для поглощения нафталина). Состав бензольных углеводородов моделировали по компонентному составу сырого бензола: бензол – 77,0 %; толуол – 17,5 %; ксилол – 5,5 % [6]. Через герметично соединенные при помощи резиновых трубок склянки Дрекселя пропускали при заданной температуре газ-носитель (гелий) из баллона с объемным расходом 0,12-0,15 дм³/мин. Моментом достижения равновесия считалось условие, при котором обеспечивается равенство массовых концентраций БТК (нафталина) в газовой фазе после второй и после третьей склянки Дрекселя. Массовую концентрацию БТК (нафталина) в четвертой

склянке определяли хроматографическим методом. Пятая склянка использовалась для контроля полноты поглощения и исключения «проскока» ароматических углеводородов. Массовую концентрацию бензола, толуола и ксилола в поглотителе (диметилацетамиде) определяли хроматографическим методом с использованием хроматографа «Кристалл 2000 М» с программным обеспечением «Хроматек аналитик». Метод измерения заключается в прямом хроматографировании поглотительного раствора с последующим расчетом хроматограмм и вычислением массовой доли бензола, толуола и ксилола относительно массы добавленного к поглотительному раствору «внутреннего стандарта» – тетрадекана.

Характерные хроматограммы, полученные при анализе содержания БТК и нафталина в анализируемых растворах, приведены на рис. 1 и 2.



Результаты экспериментального определения равновесных концентраций БТК и нафталина над биодизелем при температуре 25 °С приведены в табл. 1-4.

Таблица 1

Данные для расчета равновесной концентрации БТК над биодизельным топливом

№ пробы	Массовая доля БТК в биодизеле, %	Масса БТК в диметилацетамидном растворе, мг			Массовая концентрация БТК в газе, г/м ³		
		m ₁	m ₂	\bar{m}	ρ_1	ρ_2	$\bar{\rho}$
1	0,044	2,955	3,440	3,198	0,348	0,406	0,377
2	0,062	7,056	7,942	7,499	0,832	0,937	0,884
3	0,149	14,691	12,994	13,843	1,732	1,532	1,632
4	1,017	45,962	64,730	55,346	5,420	7,633	6,527
5	3,070	166,899	157,336	162,118	19,681	18,554	19,118

Таблица 2

Данные для расчета равновесной концентрации бензола над биодизельным топливом

№ пробы	Массовая доля бензола в биодизеле, %	Массовая концентрация бензола в диметилацетамиде, %			Массовая концентрация бензола в газе, г/м ³		
		ρ_1	ρ_2	$\bar{\rho}$	ρ_1	ρ_2	$\bar{\rho}$
1	0,034	0,163	0,170	0,167	0,482	0,502	0,492
2	0,047	0,279	0,297	0,288	0,823	0,875	0,849
3	0,115	0,517	0,460	0,489	1,523	1,358	1,441
4	0,783	1,760	2,359	2,060	5,190	6,956	6,073
5	2,364	6,940	6,133	6,537	20,455	18,075	19,265

Таблица 3

Данные для расчета равновесной концентрации толуола над биодизельным топливом

№ пробы	Массовая доля толуола в биодизеле, %	Массовая концентрация толуола в диметилацетамиде, %			Массовая концентрация толуола в газе, г/м ³		
		ρ_1	ρ_2	$\bar{\rho}$	ρ_1	ρ_2	$\bar{\rho}$
1	0,008	0,011	0,011	0,011	0,032	0,034	0,033
2	0,011	0,020	0,021	0,021	0,058	0,062	0,060
3	0,026	0,037	0,034	0,036	0,109	0,101	0,105
4	0,178	0,140	0,181	0,161	0,414	0,533	0,474
5	0,537	0,545	0,510	0,528	1,608	1,508	1,558

Таблица 4

Данные для расчета равновесной концентрации нафталина над биодизельным топливом

№ опыта	Содержание нафталина в биодизеле, %	Среднее содержание нафталина в м-ксилоле, мг	Концентрация нафталина в газовой фазе
1	0,589	0,229	0,027
2	1,179	0,286	0,034
3	2,352	0,449	0,053
4	4,597	2,385	0,240

Изменение равновесной концентрации (y) БТК при массовой концентрации в биодизеле 0,04-3,07 % (x), описывается уравнением прямой:

$$y \text{ (г/м}^3\text{)} = 6,58 \cdot x \text{ (%), } R^2 = 0,997 \quad (1).$$

Для бензола и толуола справедливы соответственно уравнения 2 и 3:

$$y \text{ (г/м}^3\text{)} = 7,86 \cdot x \text{ (%), } R^2 = 0,997 \quad (2),$$

$$y \text{ (г/м}^3\text{)} = 2,78 \cdot x \text{ (%), } R^2 = 0,997 \quad (3).$$

Как следует из приведенных уравнений, равновесная концентрация толуола минимальна (3) при одном и том же содержании компонента в абсорбенте. Это, видимо, является следствием особенностей строения молекул бензола, толуола и основного вещества биодизеля – метилолеата. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с подходом к выбору растворителя по методу Хильдебранда. Значения параметра растворимости Хильдебранда, $(\text{кал/см}^3)^{0,5}$, для некоторых компонентов [7] составляют: вода – 23,3671;

метилолеат – 8,28279; бензол – 9,13903; толуол – 8,9191.

Как известно, вышеупомянутый параметр, численно равный квадратному корню из плотности энергии когезии, выражает количество энергии, необходимое для полного отделения молекулы от соседней. Таким образом, вещества с одинаковым значением параметра Хильдебранда и невысоким дипольным моментом хорошо растворяются друг в друге. Так, метилолеат нерастворим в воде, растворимость толуола в метилолеате выше, чем бензола, что и подтверждается значениями параметра Хильдебранда.

Полученные нами данные по равновесию индивидуально для ксилола подлежат уточнению в связи с высокой погрешностью эксперимента из-за относительно небольшого содержания ксилола в составе сырого бензола. Пользуясь значением параметра Хильдебранда, можно предсказать еще большее

средство к метилолеату в ряду о-, м-, п-ксилолов.

Экспериментальные данные, характеризующие поглотительную способность биодизеля сравнивались с различными абсорбентами

БТК из коксового газа. Как следует из табл. 5 равновесная концентрация БТК над биодизелем на 24 % ниже соответствующей величины для поглотительного масла и на 90 % ниже для солярового масла.

Таблица 5

Равновесные концентрации БТК над различными абсорбентами при температуре 25 °С

№ пробы	Массовая доля БТК в биодизельном топливе, %	Массовая концентрация БТК в газе, г/м ³		
		каменноугольное масло [6]	соляровое масло [6]	биодизель
1	0,1	0,81	1,26	0,66
2	0,2	1,7	2,51	1,32
3	0,3	2,4	3,76	1,97
4	0,4	3,2	5,01	2,63

Таким образом, экспериментально установлена высокая абсорбционная способность биодизельного топлива на основе подсолнечного масла по отношению к БТК, что подтверждается имеющимися литературными данными по биодизелю на основе рапсового масла.

В процессе поглощения нафталина при достаточном и тесном контакте газовой и жидкой фаз могут установиться близкие к равновесным концентрации нафталина в фазах, подчиняющиеся закону Генри:

$$Y = H \cdot x \quad (4)$$

где: Y – равновесная концентрация нафталина в газовой фазе, (г/м³);

H – константа Генри (коэффициент распределения),

x – равновесная концентрация нафталина в абсорбенте, г/м³.

Для расчетов также пользуются законом Рауля. При этом, например, система «бензолные углеводороды – соляровое масло» подчиняется закону Рауля, а для системы «бензолные углеводороды – поглотительное масло» закон Рауля неприменим (для расчетов вводится поправочный коэффициент 1,25 [6]). Закон Рауля применим для идеальных растворов и выражается уравнением (5):

$$P = P_0 \cdot x \quad (5)$$

где: P – парциальное давление нафталина над раствором поглотителя, Па;

P_0 – давление насыщенного пара нафталина над чистым веществом, Па;

x – мольная доля вещества в растворе.

Давление насыщенных паров нафталина в различных температурных пределах описывается следующим уравнением [8]:

$$\lg p = A - \frac{B}{C + t} + 2,1238, \quad (6)$$

где: p – давление, Па;

t – температура, °С.

Значения коэффициентов при температуре 0,0-80,3 °С составляют: $A - 5,8010$; $B - 978,66$; $C - 118,39$.

В выражении закона Рауля P_0 обозначает упругость паров чистого нафталина над переохлажденной жидкостью при определенной температуре. A по уравнению (6) упругость паров (p) приведена над твердым веществом. Эти величины связаны выражением:

$$p = P_0 \cdot N_{\max} \quad (7)$$

где: N_{\max} – молярная доля нафталина в растворителе при состоянии насыщения.

Теоретическое значение растворимости нафталина в маслах вычислялось по известному уравнению Шредера – Лешателле [8]:

$$\ln X = \frac{L_f (T - T_A)}{R T T_A} \quad (8),$$

где: X – мольная доля вещества в растворе А;

L_f – мольная теплота плавления (кристаллизации) вещества А, кДж/кг·моль;

T – температура процесса, К;

T_A – температура плавления чистого вещества А, К;

R – газовая постоянная, 8,31447 кДж/кг · моль · К.

Для расчетной оценки молекулярная масса биодизеля принималась равной молекулярной массе метилолеата $M_{б-д} = 296$.

Растворимость нафталина в биодизельном топливе при различных температурах составляет (г/100 г): при 10 °С – 9,6; при 20 °С – 13,3; при 30 °С – 18,2.

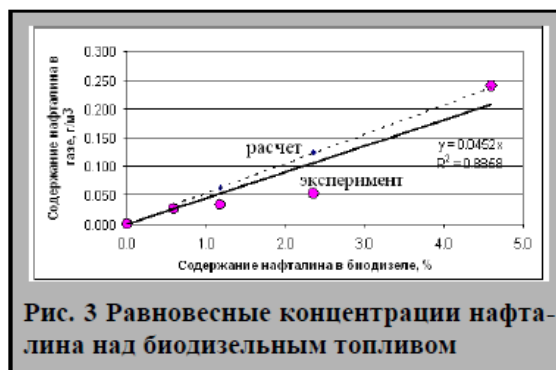
Расчитанные по закону Рауля равновесные концентрации при 25 °С приведены в табл. 6.

На рис. 3 показана сравнительная характеристика экспериментальных и расчетных данных. Из рисунка видна хорошая сходимость полученных результатов в области малых концентраций нафталина в масле. Лишь при содержании нафталина в биодизеле ниже 1 % (по массе) система подчиняется закону Рауля.

Таблица 6

Равновесные концентрации нафталина над биодизельным топливом, рассчитанные по закону Рауля

Массовые доли, %	0,5	1	1,5	2
Концентрация, г/м ³	0,021	0,045	0,066	0,088



Абсорбционная способность биодизеля к нафталину по сравнению с наилучшими традиционными поглотителями приведена в табл. 7.

Таблица 7

Сравнение абсорбционной способности различных поглотителей по отношению к нафталину

Содержание нафталина в растворе, % масс	Равновесная концентрация нафталина в газе при 25 °С, г/м ³			
	соляровое масло	биодизель	антраценовое масло	тетралин
1,0	0,04	0,045	0,02	0,015
2,0	0,08	0,090	0,05	0,025

Абсорбционная способность биодизельного топлива к нафталину лишь несколько хуже солярового масла, но способность к поглощению БТК значительно лучше (см. табл. 5). Это согласуется со значением параметра растворимости Хильдебранда [7]. Пользуясь им, мы также можем оценить

способность биодизеля к растворению конденсированных ароматических веществ, составляющих каменноугольную смолу.

На рис. 4 представлена сравнительная характеристика ароматических веществ по растворимости в метилолеате. Чем ближе значение параметра Хильдебранда вещества к

8,283 (значение упомянутого параметра метилолеата), тем лучше растворяется вещество в биодизеле.

Хорошие растворяющие способности биодизеля по отношению к ароматическим углеводородам используются на практике, он

применяется как растворитель для экстракции полиядерных ароматических соединений из воды [10]. Биодизель также является агентом для снижения вязкости пека, получаемого из каменноугольной смолы [11].



Рис. 4 Оценка растворимости ароматических соединений каменноугольной смолы в метилолеате по параметру Хильдебранда (пунктиром показано значение параметра для метилолеата)

Выводы

Проведенные исследования показали, что по совокупности свойств биодизель проявил себя как универсальный абсорбент бензольных углеводородов, нафталина и конденсированных ароматических веществ.

Среди традиционных поглотителей биодизель является лучшим абсорбентом бензольных углеводородов, и лишь немногим уступает по своим свойствам соляровому маслу при абсорбции нафталина.

Для оценки абсорбентов ароматических веществ предложено использовать параметр растворимости Хильдебранда.

Для внедрения биодизеля как абсорбента ароматических веществ из коксового газа требуется оценка его стабильности и совокупности всех эксплуатационных свойств.

Библиографический список

1. Кузьмина Е.Я. Новое нефтяное поглотительное масло для улавливания сырого бензола / Е.Я. Кузьмина, Ю.В. Фроловни, Н.В. Дементьева // Кокс и химия. – 1987. – № 12. – С. 27-29.
2. Слободской С.А. К вопросу использования альтернативных видов

топлива / Слободской С.А., Иванов С.В. // Углехимический журнал. – 2006. – № 5-6. – С. 75-79.

3. Richter D. Absorption of aromatic hydrocarbons in multicomponent mixtures: a comparison between simulations and measurements in a pilot plant / D. Richter, H. Thielert, G. Wozny // 18th European Symposium on computer aided process engineering. – ESCAPE 18 Bertrand Braunschweig and Xavier Joulia (Editors) Elsevier. – 2008. – P. 799-805.

4. Richter D. Phase equilibrium behavior of volatile organic compounds in complex hydrocarbon mixtures / D. Richter [et al.] // Chemical and process engineering. – 2007. – № 28. – P. 115-126.

5. Коган Б.В. Равновесие между жидкостью и паром / Б.В. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров. – М.: Наука, 1966. – 640 с.

6. Лазорин С.Н. Производство сырого бензола / С.Н. Лазорин, Е.Я. Стеценко. – Киев.: Техника, 1969. – 224 с

7. Burke J. "Hildebrand Solubility Parameter (Retrieved 2007-11-20)". [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://sul-server-2.stanford.edu/byauth/burke/solpar/>.

8. Справочник коксохимика. Т. 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования [под ред. Ковалева Е.Г.]. – Харьков: ИД ИНЖЭЖ, 2009. – 450 с.

9. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11513400

10. Пат. 7252755 СИЛА, МКИ С 10L 1/00 С 10L 3/00. Viscosity modification of heavy hydrocarbons / Melvin D. Kiser, David C Boyer. (СИЛА); заявитель и патентообладатель Marathon Ashland Petroleum Co. – № 10/409,697; заявл. 07.04.03; опубл. 07.08.07. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents>.

Рукопись поступила в редакцию 08.02.2011

