

УДК 66.067.8.081.3

СОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ БЕНЗОЛА «ДЛЯ СИНТЕЗА»

С.Э. Вагнер, заместитель начальника ЦЗЛ по НИР

ПАО «Кокс»

г. Кемерово

Основная цель исследования – разработка технологии переработки сырого бензола, которая включает в себя три основных задачи:

- Получение бензола «для синтеза»,
- Получение тиофеновой фракции,
- Использование аммиака, производимого на ПАО «Кокс».

Сырой бензол производства ПАО «Кокс» состоит в основном из ароматических углеводородов и из сернистых компонентов, предельных и непредельных углеводородов, основная часть которых выкипает до 150 °С,

Для бензола «для синтеза» предъявляются ряд требований согласно ГОСТ 8448-78: низкое содержание предельных углеводородов обеспечивающих высокую температуру кристаллизации, непредельных углеводородов и сернистых компонентов – сероуглерода и тиофена.

Общеизвестно, что наибольшие трудности при переработке сырого бензола связаны с процессами обессеривания продуктов.

Из всего многообразия схем и процессов, предложенных для глубокой очистки бензола от тиофена, промышленное распространение получили метод сернокислотной промывки и каталитическая гидроочистка. При всех своих достоинствах и преимуществах эти методы обладают очень серьезными недостатками, которые заключаются в снижении выхода чистых ароматических продуктов и в полном уничтожении тиофена (или в переводе его в отходы производства).

Сернокислотная очистка.

Достоинства метода сернокислотной очистки, а именно: доступность и дешевизна реактива, гибкость процесса и простота управления этим процессом, а также относительная несложность его аппаратного оформления.

Среди недостатков процесса в первую очередь следует отметить несколько завышенные потери, образование отходов производства в виде так называемой кислой смолки и получение в некоторых случаях отработанной (регенерированной) кислоты, применение которой в сульфатных цехах затруднительно.

При необходимости улучшить степень очистки бензольных продуктов, т. е. произвести более полное выделение непредельных и сернистых соединений, отрицательные стороны процесса в значительной степени усугубляются.

В отношении добавления присадок непредельных соединений при получении бензола для синтеза, надо отметить следующее:

1. Создается возможность ограничиться применением обычной 93-94%-ной серной кислоты, что создает определенные удобства при эксплуатации.

2. Тиофен удаляется до таких пределов, что требования к бензолу для синтеза I сорта достигаются без затруднений.

3. При повторном использовании кислоты содержание органических примесей в регенерированной кислоте достигает 4-6%, что вызывает существенные затруднения при ее использовании в сульфатных отделениях.

4. Бензол после перебивки нуждается в дополнительной ректификации для удаления кубовых остатков и вносимых с присадкой примесей.

Таким образом, метод удаления тиофена с помощью присадок непредельных соединений хотя и облегчает процесс в целом, но не решает вопросов, связанных с применением отработанных кислот.

Кроме того, следует отметить, что возрастает количество кубовых остатков и кислой смолки, что также не является положительной стороной процесса.

Чем больше содержание тиофена в очищенном бензоле, тем, естественно, больше расход присадки и кислоты и тем резче проявляются все отрицательные стороны процесса, что, впрочем, является неизбежным при любых вариантах химической очистки бензола от тиофена.

Процесс очистки фракции БТК до степени, обеспечивающей получение бензола для синтеза, связан со значительными потерями ароматики, главным образом метилированной (толуол, ксилолы), происходящими в результате интенсивно протекающих процессов сульфирования и сополимеризации.

Каталитическая гидроочистка.

Если отказаться от сернокислотной очистки и применить, например, каталитическую гидроочистку, то фракцию БТК можно очистить от непредельных и сернистых соединений до показателей, требуемых при производстве бензола для синтеза при температуре процесса 380-420 °С и давлении водорода 20-25 атм или коксового газа 40-50 атм.

При последующей ректификации фракции БТК, процесс которой является несколько усложненным вследствие повышенного содержания насыщенных углеводородов, удается получить бензол, обладающий суммой всех тех показателей, какими должен обладать бензол для синтеза.

Положительные стороны процесса – возможность получения бессернистых продуктов, отсутствие отходов производства, высокий выход конечных продуктов.

Отрицательные стороны процесса – большие капитальные затраты и соответственно повышенные амортизационные расходы, необходимость глубокой очистки коксового газа от смолистых веществ, нафталина и серы (сероводород, сероуглерод), необходимость регенерации катализатора из-за отложенный углерода.

Получаемый после каталитической гидроочистки рафинат фракции БТК отличается повышенным содержанием насыщенных углеводородов, что осложняет процесс ректификации (сложность разделения азеотропов – смесь ароматических углеводородов и предельных углеводородов, кипящих при

одной температуре) и вносит специфические особенности в его проведение. Возникающие затруднения пытаются преодолеть либо применением особо эффективной ректификационной аппаратуры, либо прибегая к специальным методам – азеотропной ректификации, экстрактивной очистке и др.

В литературе можно найти указания, что если содержание примесей насыщенных углеводородов не превышает примерно 4%, то применение четкой ректификации может обеспечить получение бензола с температурой кристаллизации не менее 5,3°C при достаточно удовлетворительных выходах. При необходимости получения бензола с температурой кристаллизации не ниже 5,4°C затруднения при ректификации увеличиваются – возникает необходимость увеличения отбора головных и промежуточных погонов за счет снижения выхода чистого бензола, причем это снижение может достигать 12-15%.

При содержании насыщенных углеводородов свыше 4% обычная ректификация уже не может обеспечить получения требуемого качества бензола (температура кристаллизации $\geq 5,3^\circ\text{C}$) и возникает поэтому необходимость специальных методов азеотропной ректификации с ацетоном или метиловым спиртом, или экстракционная очистка диэтиленгликолем.

При переработке фракций сырого бензола на катализаторах, способных в одном реакторе осуществлять в длительных эксплуатационных циклах гидрогенолиз сернистых соединений, гидрокрекинг насыщенных, dealкилирование алкилароматических углеводородов (перевод толуола и ксилолов в бензол), получали бензол, содержащий (%): тιοфена не более 10^{-5} , н-гептана не более $7 \cdot 10^{-4}$, циклогексана 10^{-3} при отсутствии непредельных углеводородов. После 1000 ч работы на катализаторе образовывалось до 7% кокса. Процесс требует высокой температуры – 530-600°C, и давления – 1,0 МПа (при использовании водорода).

Технология ПАО "Кокс"

Разработана трехступенчатая технология очистки бензола, позволяющая производить очистку бензола от перечисленных выше примесей.

Ранее были отработаны две ступени очистки - первая и вторая.

Первая ступень – термическая полимеризация непредельных углеводородов и очистка от сероуглерода, за счет взаимодействия вводимого аммиака с сероуглеродом. Очистка позволяет снизить содержание непредельных углеводородов на 79,1%, а сероуглерода на 94,3%, При этом содержание сероуглерода снижается с 0,11% до 0,006%, что соответствует уровню технического бензола. Данная ступень необходима для осветления сырого бензола перед сорбционной очисткой, что позволит продлить срок службы сорбента.

Вторая ступень – сорбционная очистка от предельных углеводородов и доочистка от сероуглерода. На колонне с цеолитом СаА проведена очистка искусственной смеси гептан-сероуглерод-бензол-тиофен. Результаты представлены в табл. 1. Содержание сероуглерода снижается до уровня бензола «для синтеза» – 0,0001 и параллельно происходит очистка от предельных углеводородов на примере гептана.

Таблица 1

Проба	Объем, мл	Содержание компонентов, %				
		Гептан	Сероуглерод	Бензол	Тиофен	Неизв. соед.
Исходный		0,72	0,27	98,07	0,82	0,13
1	5,0	0.55	0.045	98.43	0.85	0.12
2	7,0	0.32	0.0001	98.67	0.85	0.12
3	19,8	0.33	0.0001	98.75	0.80	0.12
4	10,0	0.59	0.0017	98.52	0.77	0.12
5	5,0	0.57	0.0018	98.45	0.84	0.14
6	24,0	0.62	0.038	98.40	0.82	0.13
7	20,0	0.65	0.035	98.37	0.81	0.13

Третья ступень.

Остается только один компонент сырого бензола, содержание которого строго ограничивается в бензоле «для синтеза» – тиофен. Разделение тиофена и бензола сложная задача, так как они обладают близкими физическими и химическими свойствами, поэтому полного разделения их на ректификационной колонне не достигается.

Один из нетрадиционных методов очистки от тиофена – сорбционная очистка на модернизированном цеолите.

В начале исследования эффективность метода по очистке от тиофена была низкая и составляла 18,7%, поэтому были проведены дополнительные исследования: подбор солей металлов для обработки сорбента, подбор оптимального метода замещения ионов металла, подбор оптимальной фракции сорбента и анализ сорбентов на объем и размер пор.

В результате установлено, что при обработке сорбента происходит уменьшение объема микропор, что косвенно говорит об уменьшении диаметра пор модифицированного сорбента. Это позволило построить теорию, на основании которой стало ясно, каким образом происходит разделение бензола и тиофена на модифицированном цеолите.

Размер молекулы бензола больше молекулы тиофена. Микропора может адсорбировать как молекулу бензола, так и тиофена, поэтому высокой селективности к тиофену данный сорбент не имеет. Согласно методики обработки сорбента, разработанной на ПАО «Кокс», дополнительно уменьшается диаметр микропор сорбента. В поры данного сорбента сорбируется только тиофен, тем самым селективность к тиофену данного сорбента значительно увеличивается.

Для подтверждения теории проведена сорбционная очистка искусственной смеси бензол-тиофен и смеси тиофен-толуол на модернизированном цеолите. В результате при эффективности очистки 99,9% содержание тиофена в смесях снизилось с 0,6% до 0,0004% – уровня бензола «для синтеза».

Регенерацию сорбента осуществляли при температуре до 150 °С и расходе воздуха 15-20мл/мин на лабораторной установке. При регенерации

десорбат конденсировали в холодильнике. Содержание тиофена в десорбате составило 0,46% (0,37% в исходной смеси), что говорит о концентрировании тиофена на сорбенте из бензола. Окончательную регенерацию производили в муфельной печи при 400 °С в течение 2ч.

В промышленных масштабах необходимо применение инертного газонесителя, так как кислород воздуха приводит к частичному осмолению непредельных углеводородов на сорбенте.

Заключительным этапом было проведение **трехступенчатой очистки** бензола согласно следующему порядку:

1 ступень.

1.1. Термическая очистка от непредельных углеводородов и сероуглерода с введением аммиака.

1.2. Ректификация сырого бензола с выделением узкой бензольной фракции.

2 ступень. Сорбционная очистка от предельных углеводородов на цеолите СаА.

3 ступень. Сорбционная очистка от тиофена и доочистка от непредельных углеводородов на модернизированном цеолите узкой бензольной фракции.

В результате в лаборатории был получен образец бензола «для синтеза». Качество представлено в табл. 2, в сравнении с требованиями ГОСТ 8448-78. Температура кристаллизации не определялась, поэтому оценку производили по литературным данным: бензол имеет температуру кристаллизации не менее 5,3°С при условии содержания предельных углеводородов не более 0,12%.

Таблица 2

Компонент УБФ	Сырой бензол	После 1 ступ.	УБФ	После 2 ступ.	После 3 ступ.	По ГОСТ 8448-78
Ароматические углеводороды, %	96,71	97,44	98,29	99,36	99,8	-
Неароматические примеси (из них предельных углеводородов), %	2,61	2,08	1,32	0,26	0,19 (0,10)	- (5,3°С < 0,12%)
Сероуглерод, %	0,11	0,007	0,010	0,0001	0,0001	0,0001
Тиофен, %	0,57	0,47	0,37	0,38	0,00042	0,0004

На основании лабораторных исследований была спроектирована технологическая схема опытно-промышленной установки очистки бензола. Изготовление и пуско-наладка установки запланирована в 2019 г.