

УДК 622

## КРАТКИЙ ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ПО ГИДРИРОВАНИЮ БЕНЗОЛА

А.Д. Крюкова, студент гр. ХТб-121, 4 курс

Научный руководитель: Е.В. Мурко, к.т.н., доцент

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева

Первоначально необходимо понять, что же за вещество сырой бензол и какова сфера его применения?

Сырой бензол – продукт коксования угля – получают улавливанием поглотительными маслами при промывке коксового газа. Сырой бензол представляет собой сложную смесь различных химических соединений. Основными компонентами этой смеси являются одноядерные ароматические углеводороды: бензол ( $C_6H_6$ ) 75–85%, толуол ( $C_6H_5CH_3$ ) 10–16%, ксилолы ( $C_6H_4(CH_3)_2$ ) 1–4%, сероуглерод – до 0,5%, тиофен – до 0,5%.

Из других ароматических углеводородов в составе сырого бензола содержатся в незначительных количествах триметилбензолы, этилбензол, этилтолуол и др. Кроме того, в сыром бензоле в качестве примесей содержатся непредельные, насыщенные, серо-, кислородсодержащие соединения.

Температура конца отгона сырого бензола не выше 140°C.

Сырой бензол не применяется как готовый продукт, а используется как сырьё для получения отдельных компонентов, которые в нем содержатся. Продукты, получаемые ректификацией коксохимического сырого бензола, – бензол чистый, толуол, ксилолы, сольвент, кумароновые смолы и др. – широко применяются в различных отраслях промышленности [1].

Производство сырого бензола включает в себя следующие стадии технологического процесса:

- конечное охлаждение коксового газа в холодильниках непосредственного действия оборотной водой, находящейся в замкнутом цикле;
- абсорбцию бензольных углеводородов методом промывки коксового газа каменноугольным поглотительным маслом;
- дистилляцию бензольных углеводородов из насыщенного поглотительного масла острым паром, разделение сырого бензола на первый и второй, отгрузку сырого бензола;
- регенерацию поглотительного масла в трубчатой печи;
- охлаждение воды цикла конечного охлаждения газа [2].

Коксовый газ из сульфатного отделения с температурой 55–50°C поступает в скрубберное отделение в конечный газовый холодильник №1 или № 2.

После конечного газового холодильника коксовый газ с температурой 25–30°C поступает последовательно в скруббера № 1,2, в которых происходит улавливание бензольных углеводородов поглотительным маслом.

Поглотительное масло из бензольного отделения подается в скруббер насосом. Масло, стекающее из скруббера, собирается в сборнике, расположенном в нижней части скруббера, откуда насосом подается в другой скруббер.

Насыщенное бензольными углеводородами поглотительное масло через гидрозатвор стекает в баки бензольного отделения.

Концентрация бензольных углеводородов в поглотительном масле должна быть 2,0–3,0 %.

Насыщенное бензольными углеводородами поглотительное масло «бензине» из баков центробежными насосами подается на дефлегматоры, в которых нагревается до 800°C отходящими из колонны парами сырого бензола. Насыщенное масло поступает в трубное пространство дефлегматоров, в трубное пространство дефлегматора поступает вода. Пары сырого бензола проходят снизу–вверх по межтрубному пространству.

После дефлегматоров насыщенное масло проходит масляные теплообменники. Подогретое глухим паром до температуры 140–150°C насыщенное масло поступает на 22 тарелку бензольной дистилляционной колонны. В колонне с помощью острого пара из масла отгоняются бензольные углеводороды, а также часть поглотительного масла и воды.

Из бензольной колонны обезбензоленное масло через гидрозатвор поступает в сборник горячего масла – приколонок. Из приколонка масло «дебензине» насосами прокачивается через две пары масляных теплообменников, где отдает часть тепла маслу «бензине» и охлаждается до температуры 110–115°C. После масляных теплообменников масло «дебензине» поступает в четыре трубчатых холодильника, где охлаждается технической водой до температуры 300–350°C. Масло поступает в межтрубное пространство, вода проходит по трубам. Охлажденное масло «дебензине» после холодильников поступает в скруббера для улавливания бензольных углеводородов из коксового газа.

Пары бензольных углеводородов после водяного дефлегматора с температурой 900–920°C поступают на 7-ю тарелку разделительной колонны, в которой смесь бензольных углеводородов разделяется на две: легкую – первый сырой бензол (БС-1) и тяжелую – второй сырой бензол (БС-2).

Так как сырой бензол сам по себе не находит технического применения, его используют для выделения индивидуальных компонентов. Сернистые соединения сырого бензола являются вредными примесями и бензольные про-

дукты от них должны быть освобожденные в процессе переработки. Наличие в сыром бензоле сернистых соединений исключает возможность непосредственного получения из него чистых продуктов без предыдущей очистки. Высокие требования по очистке предъявляются к бензольным продуктам, которые применяются для органического синтеза. Обусловлено это тем, что даже незначительные примеси серы в бензоле и толуоле, которые применяются для органических синтезов, вызывают быстрое отравление катализатора. В этой связи переработка сырого бензола должна проводиться таким образом, чтобы бензольные продукты не содержали сернистых соединений или же содержали их в очень незначительных количествах, при которых исключено их вредное влияние в процессе производства синтетических продуктов. Существует несколько видов отчистки бензольных углеводородов, среди них и метод очистки каталитическим гидрированием. Преимуществами данного метода являются: 1) возможность получения практически бессернистого бензола; 2) гидрирование непредельных соединений в продукты, образующие совместно с сольвентами очень ценные растворители; 3) отсутствие отходов производства в виде кислой смолки или малоценных кубических остатков.

Недостатком метода является сложность аппаратного оформления, необходимость применения высоких температур (350–380 °С) и давлений (40–60 ати).

Сущность процесса каталитической гидроочистки заключается в обработке паров фракции сырого бензола водородом или водородосодержащим газом над катализатором при соответствующих температур, давления и объемной скорости сырья с получением бензола, и его гомологов, и полного гидрирования содержащихся примесей [3].

Схема процесса каталитической гидроочистки, состоит из 4-х стадий:

- подогрев и испарение сырья (фракции БТК);
- каталитическая гидроочистка;
- отделение газа и подготовка полученного рафината;
- ректификация рафината с получением конечных продуктов.

При гидрировании под давлением, процесс осуществляется в газовой фазе над катализатором, поэтому необходимо полностью перевести очищаемые продукты в парообразное состояние и отделить их от неиспаряемого остатка. Полученные пары фракции смешиваются с чистым водородом или с коксовым газом (около 57–60% водорода) и подвергаются каталитической гидроочистки.

Фракция БТКС, насосом высокого давления подается на испарительную установку, представляющую собой систему каскадов, в которых последовательно происходит повышение температуры и испарение фракции. Испарение фракции производится непосредственно в поток циркуляционного газа при

большой скорости последнего, чтобы предупредить отложение полимеров на поверхности греющей аппаратуры.

После последней секции каскада производится выпуск полимеров в виде 12–15%-ного раствора неиспарившейся фракции БТКС. Раствор полимеров перегоняется для получения дистиллята, который передается в исходную фракцию. Побочным продуктом является полимерная смола [4].

Температура парогазовой смеси после испарения 170–190°C и давление 4,0–4,5 МПа (40–45 атм.). После каскада парогазовая смесь направляется в теплообменник, где нагревается циркуляционным газом до 200–230°C и поступает в форконтактный аппарат. В последнем в присутствии алюмомолибденокобальтового катализатора осуществляется гидростабилизация (форконтактная очистка), при которой протекают процессы насыщения нестабильных непредельных соединений (стирола, индена и др.) в устойчивые насыщенные соединения, гидрогенолиз сероуглерода с образованием метана и сероводорода. В форконтактном аппарате происходит повышение температуры на 15–20°C за счет экзотермичных реакций гидрирования непредельных соединений.

Из форконтактного аппарата, парогазовая смесь поступает в трубчатую печь, где нагревается до 340–360°C. Обогрев печи производят коксовым газом. Из печи парогазовая смесь поступает в реакторный блок, состоящий из 2-х реакторов (контактных аппаратов), имеющих алюмомолибденокобальтовый катализатор. В первом происходит гидрогенолиз (разрушение) основной массы тиофена и в незначительной степени гидрируются ароматические углеводороды. Температура повышается на 15°C. После первого реактора в систему вводится свежий коксовый газ с температурой 200–220°C, что позволяет на 15–20°C повысить температуру перед вторым реактором. Коксовый газ предварительно очищается от сероводорода, оксидов азота и осушается. Газ также освобождается от бензольных углеводородов и легких компонентов головной фракции.

Во втором реакторе происходит гидрогенолиз оставшегося тиофена, в незначительной степени гидрирование бензольных углеводородов. А также гидрирование компонентов введенного коксового газа. Благодаря экзотермичности реакций температура поднимается на 15–20°C. Повышение температуры в пределах 340–400°C приводит к более глубокому гидрогенолизу тиофена и одновременному росту содержания насыщенных соединений (циклогексана и метилциклогексана), в результате развития процессов гидрирования.

Снижение активности катализатора производится по содержанию тиофена в рафинате. В первом реакторе гидрогенолизу обычно подвергается 97–98% исходного тиофена, во втором достигается необходимая степень очистки.

После второго ректора парогазовая смесь с температурой 360–370°C поступает в теплообменник, отдает тепло циркулирующему газу и охлаждается до 240–250°C. С этой температурой она поступает в теплообменники каскадов испарителя, где охлаждается до 120–130°C, отдавая тепло фракции БТКС.

После теплообменников каскада испарения парогазовая смесь поступает в холодильник, охлаждается до 25–35°C и поступает в сепаратор высокого давления. В последнем при давлении 3,3–3,6 МПа (33–83 атм.) происходит выделение циркуляционного газа, а конденсат с растворенными газами поступает в сепаратор низкого давления (0,2–0,3 МПа или 2–3 атм.). Рафинат поступает в подогреватель и стабилизационную колонну, в которой происходит выделение остаточного количества газов, а также сероводорода и аммиака.

Рафинат после стабилизационной колонны, поступает в холодильник и попадает в промыватели щелочи, и затем в хранилище, откуда направляется на ректификацию. Циркуляционный газ после сепаратора высокого давления, при помощи компрессора подается в систему.

Процесс гидроочистки отличается большим выходом и сравнительно высоким качеством продуктов, что позволяет компенсировать увеличенные капитальные затраты и расходы по переделу.

#### **Список литературы:**

1. Коляндр Л.Я. Новые способы переработки сырого бензола – М.: Металлургия, 1976, - 192 с.
2. Коляндр Л.Я. Переработка сырого бензола. – Харьков: Metallurgizdat, 1960, - 320 с.
3. Коляндр Л.Я. Получение чистого бензола для синтеза. – М.: Металлургия, 1966, - 172 с.
4. Кауфман А.А., Харлампович Г.Д. Технология коксохимического производства. Учебное пособие – Екатеринбург: ВУХИН-НКА, 2005. – 288 с.