

УДК 662.74:504.06

ПРОИЗВОДСТВО БЕНЗОЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ: ИСТОРИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Бычков В.Е., студент гр. МХТ-13, IV курс

Научный руководитель: Полях О.А., к.т.н., доцент, доцент кафедры
металлургии цветных металлов и химической технологии
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет»,
г. Новокузнецк

Простейший ароматический углеводород бензол входит в состав бензина, широко применяется в промышленности, является исходным сырьём для производства лекарств, различных пластмасс, синтетической резины, красителей. Хотя бензол входит в состав сырой нефти, в промышленных масштабах он синтезируется из других её компонентов. Токсичен, канцерогенен. Впервые бензолсодержащие смеси, образующиеся в результате перегонки каменноугольной смолы, описал немецкий химик Иоганн Глаубер в книге *Furni novi philosophici*, опубликованной в 1651 году. Бензол как индивидуальное вещество был описан Майклом Фарадеем, выделившим это вещество в 1825 году из конденсата светильного газа, получаемого коксованием угля. Вскоре, в 1833 году, получил бензол — при сухой перегонке кальциевой соли бензойной кислоты — и немецкий физик-химик Эйльгард Мичерлих. Именно тогда вещество стали называть бензолом. [1, 2]

Производство бензола основано на переработке целого ряда сырьевых компонентов: нефти, толуола, тяжелой фракции пиролиза, смолы коксования угля, поэтому выпуск бензола ведется как на предприятиях нефтехимии, так и на металлургических заводах. В зависимости от технологии получения и назначения бензол подразделяют на бензол нефтяной и каменноугольный «высшей очистки», «для синтеза», «высшего сорта», «первого сорта», «для нитрации», «технический», «сырой». Наиболее «старый» метод промышленного получения бензола – выделение его из предварительно охлажденных пирогазовых продуктов коксования каменных углей абсорбцией органическими поглотителями, например, маслами каменноугольного и нефтяного происхождения; для отделения поглотителя используют перегонку с водяным паром. От примесей (например, тиофена) сырой бензол отделяют гидроочисткой. [1–5]

Основное количество бензола получают каталитическим риформингом (470-550 °С) нефтяной фракции, выкипающей при 62-85 °С. Бензол высокой чистоты получают экстрактивной перегонкой с диметилформамидом. Бензол выделяют и из жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов, образующихся в производствах этилена и пропилена. Этот способ является более выгодным экономически, поскольку в образующейся смеси продуктов на долю бензола

приходится около 40 % (3 % при риформинге). Однако сырьевые ресурсы для этого способа весьма ограничены, поэтому большую часть бензола производят риформингом. При избытке ресурсов толуола бензол производят также деалкилированием, которое проводят термическим способом при 600–820 °С в присутствии водорода и водяного пара или каталитически при 227–627 °С в присутствии цеолитов или оксидных катализаторов.

Доля коксохимического бензола в общем балансе невелика и составляет порядка 6–7 %. [2]

Для получения кокса на металлургических предприятиях используют сухую перегонку каменного угля, который представляет собой, в основном, смесь полиядерных ароматических соединений с высокой молекулярной массой. В процессе сухой перегонки каменный уголь нагревают без доступа воздуха до 1200–1500 °С. Из 1 тонны угля можно получить около 680 кг кокса и 227 кг каменноугольного газа, каменноугольной смолы и каменноугольного масла. Каменноугольное масло (сырой бензол) – это смесь бензола (63 %), толуола (14 %) и ксилолов (7 %).

Для коксохимического бензола необходима более глубокая очистка от ненасыщенных углеводородов, особенно от н-гептана и метилциклогексана. Коксохимический бензол подвергается ректификации трижды: при отборе сероуглеродной фракции, перегонке очищенной фракции БТК – получение бензола «для нитрации» – и окончательном выделении бензола после дополнительной очистки – получение бензола высших марок. Получение бензола коксованием угля является традиционным и наиболее «старым» способом, однако в 1950-е годы стал терять актуальность, так как рынок бензола стал расти существенно быстрее, чем рынок стали и появилось производство бензола на основе переработки нефти. Так, США – в силу особенностей природных условий быстро переориентировались на производство бензола из нефтяного сырья, как более дешевого. И если в 1960 году в Западной Европе даже не задумывались о получении ароматических соединений из сырой нефти, в США уже 83 % этих веществ получали именно из нее. К 1990 году США полностью отказались от использования каменноугольного сырья в производстве ароматических углеводородов, а в Западной Европе к этому времени из нефти получали 93 % бензола и его гомологов. В настоящее время в Европе существует только четыре производства бензола, работающих на каменноугольном сырье: в Германии, Польше, Чехии и Бельгии. Производство бензола в России еще тесно связано с конъюнктурой рынка металлов. [2, 5]

В настоящее время на заводах России применяются различные способы производства бензола. На АО «ЕВРАЗ ЗСМК» применяют следующую технологию.

Улавливание бензольных углеводородов из коксового газа в скрубберах I, II, III очередей происходит по одинаковым технологическим схемам. Обратное поглощательное масло, освобожденное от бензольных углеводородов («дебензине») и охлажденное до температуры 30–50 °С,

подаётся на последний по ходу газа скруббер. Пройдя последовательно все три скруббера, а на I очереди – 2 скруббера, масло, насыщенное бензольными углеводородами (масло «бензине») из нижней части первого по ходу газа скруббера поступает на дистилляционную установку. Масло «бензине» насосами подаётся на масляные дефлегматоры дистилляционной установки I, II, и III очередей, где за счёт тепла отходящих паров бензольных углеводородов нагревается до температуры 70–75 °С.

После дефлегматора масло «бензине» проходит последовательно теплообменники по 3 аппарата. Масло «бензине» по I–III очередям подаётся в трубное пространство масляного теплообменника, где за счёт тепла обезбензоленного масла нагревается до температуры 105–130 °С и затем поступает в трубчатый змеевик беспламенного подогревателя для нагрева до 160 °С. Нагретое масло после беспламенных подогревателей поступает в бензольную (дистилляционную) колонну. Для отдувки бензольных углеводородов из масла «бензине» в нижнюю часть колонны подаётся острый пар.

Охлаждённое масло «дебензине» после холодильников поступает на скрубберы для улавливания бензольных углеводородов. Вода на охлаждение масла «дебензине» подаётся насосами с приемков градирни оборотного цикла. Пары бензольных углеводородов, воды, лёгких погонов масла, нафталина из бензольных колонн поступают в дефлегматоры, где конденсируются унесённые масла, нафталин и, частично, вода. Температура паров на выходе из дефлегматоров регулируется количеством подаваемого пара в бензольную колонну. Образующийся при охлаждении паров конденсат (флегма) отводится в сепаратор флегмы, вода – в сборник сепараторных вод, откуда насосом подаётся в конечные газовые холодильники.

Несконденсированные пары бензольных углеводородов с температурой 89–98 °С после дефлегматоров поступают в разделительную колонну или ректификационные колонны. В колоннах сырой бензол разделяется на первый (сырой лёгкий) и второй (сырой тяжёлый) бензол. Разделительная колонна состоит из 2 частей – верхней (ректификационной) и нижней (испарительной). Из верхней части разделительной и ректификационных колонн пары I бензола с температурой 70–78 °С поступают в конденсаторы–холодильники.

После конденсаторов–холодильников первый бензол поступает в сепараторы, где отделяется от воды. Из сборников сырой бензол насосом откачивается для дальнейшей переработки или хранилище, сборники сольвент–нафты отделения переработки смолы. Все пары бензольных углеводородов и неконденсирующиеся пары из сепараторов, конденсаторов–холодильников через воздушники поступают в ловушки паров, где орошаются технической водой, конденсируются и конденсат поступает в сепараторы бензола.

Отрицательная сторона применения данной технологии состоит в том, что на одной из стадий получения бензола коксовый газ охлаждается в

холодильных установках открытого цикла охлаждения. Конечный газовый холодильник (КГХ) представляет собой цилиндрический вертикальный аппарат, состоящий из двух частей – газовой, имеющей 21 полку, и нафталинового промывателя, имеющего 6 полок. Охлаждающая вода подается на верх КГХ, газ поступает снизу. В результате теплообмена газ охлаждается до 20–30 °С, одновременно из него водой вымывается часть нафталина. После прохождения холодильника вода из нафталинового промывателя перетекает в водоотстойник, где дополнительно отстаивается от масла. После чего нагретая и включающая в себя вредные соединения и примеси отправляется для охлаждения на градирню. Вода охлаждается на градирне до температуры 20–30°С. Охлаждение воды происходит за счет теплообмена между распыленной на капли жидкостью и воздухом. [2, 3]

Все эти процессы негативно сказываются на окружающей среде и, как следствие, на здоровье человека. Основными источниками вредных выбросов (аммиак NH_3 , циановодород HCN , сероводород H_2S , фенолы) в атмосферу являются градирня конечных газовых холодильников и воздушники емкостного оборудования. При неправильной организации процесса горения коксового газа в трубчатых печах вредными выбросами с продуктами горения могут быть оксид углерода CO , оксид и диоксид азота (NO и NO_2). Основным сбросом производственной сточной воды при производстве сырого бензола является избыточная вода цикла КГХ, которая сбрасывается в колодец. При грамотном ведении технологического процесса параметры этих выбросов остаются на оптимальном уровне. Существуют и альтернативные варианты, например, на предприятии ОАО «АЛТАЙ-КОКС» применяются более прогрессивные технологии охлаждения коксового газа, в так называемых установках «закрытого типа» в которых исключены вредные выбросы в атмосферу. [4]

Список литературы:

- 1 Кутепов А.М. Общая химическая технология / А.М Кутепов, Т.И Бондарева, М.Г Беренгартен. – М.: Химия, 1990. – 520 с.
- 2 Бензол: технологии производства [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=663
- 3 Скобло А.И. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности / И.А Трегубова, Ю.К Молоканов. – М.: Химия, 1982. – 584 с.
- 4 Электронный каталог России [Электронный ресурс].– Режим доступа <http://chemistry.narod.ru/>
- 5 Новые перспективные технологии получения бензола [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.creonenergy.ru/upload/iblock/b42>