

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ СЫРОГО КОКСОХИМИЧЕСКОГО БЕНЗОЛА ОТ СЕРОУГЛЕРОДА

С.Э. Вагнер, аспирант, инженер II кат.,

С. Н. Дьяков, к.т.н.

Научный руководитель: Б.Г. Трясунов, д.х.н., профессор

ОАО «Кокс»,

Кузбасский государственный технический университет

имени Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово

В России на экспорт отгружается до 40% произведенной химической и нефтехимической продукции. Из страны вывозится преимущественно химическая продукция низких переделов, а ввозится – продукция высоких переделов, начиная от синтетических смол и пластмасс, до изделий из них и химических волокон и нитей. В связи с этим химические компании направляют свои инвестиции в сторону высоких технологий глубокой переработки сырья с производством наукоемкой малотоннажной продукции. Данное направление присутствует и в коксохимической промышленности.

Получение бензола «для синтеза» и тиюфена из продукта коксохимического производства – сырого бензола, – является актуальной современной задачей. Коксохимический бензол содержит ряд сернистых соединений, имеющих различные физико-химические свойства. Одним из сернистых соединений в сыром бензоле является сероуглерод, содержание которого строго ограничивается ГОСТ 8448-78 менее 0,0001% в бензоле «для синтеза». В настоящее время существуют две основные технологии очистки сырого бензола от сернистых и непредельных соединений: сернокислотная очистка и каталитическая гидроочистка.

Классическая технология очистки сырого бензола – сернокислотная очистка бензола с предварительным выделением сероуглеродной и БТКС фракций. Выход сероуглеродной фракции - 3% от исходного сырого бензола. Сероуглеродная фракция утилизируется с обратным коксовым газом для обогрева коксовых печей. Более глубокая очистка БТКС от сернистых и непредельных соединений производится в шаровых смесителях серной кислотой, с последующей нейтрализацией щелочью. Данная технология применяется на ОАО «Евраз ЗСМК», г. Новокузнецк, на ПАО «Запорожжкокс», Украина, г.Запорожье, на ОАО «Северсталь» г. Череповец. Из недостатков данной технологии следует отметить сульфирование ароматических углеводородов, образование кислой смолки, которые приводят к потерям бензола.

Технология каталитической гидроочистки сырого бензола, применяется на ПАО «Ясиновский коксохимический завод» Украина, г. Макеевка. Гидрирование сернистых и непредельных у/в осуществляется на никель-хромовом катализаторе водородом коксового газа, в том числе и сероуглерода: $CS_2 + H_2$

→ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$. Каталитическая гидроочистка в ряде случаев вызывает затруднения при получении бензола с высокой температурой кристаллизации. Гидрогенизация коксохимического бензола над алюмокобальтмолибденовым катализатором под давлением 30-40 ат и 550°C обеспечивает более глубокую очистку от сероорганических соединений (0,00011%) и парафино-нафтеных углеводородов (0,004%) при выходе ароматических углеводородов – 99%. Данная технология требует больших капитальных затрат и эксплуатационных расходов.

Технология парофазной очистки бензола в потоке коксового газа на активированной железной руде протекает согласно реакциям: $\text{CS}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{FeS} + 3\text{H}_2\text{O}$. Сероуглерод снижается с 0,164% до 0,0001%. Технология испытана на ЗАО «Макеевкокс», Украина, г. Макеевка. Метод энергоемкий, требует восстановления железной руды при высоких температурах 370-500°C: $\text{FeS} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{Fe}$, и дополнительной очистки коксового газа.

Технология очистки хлором или гипохлоритом в кислой среде позволяет хлорировать непредельные и сернистые соединения с образованием при дистилляции кубового остатка. Метод очищает от сероуглерода с получением тиофосгена $2\text{CS}_2 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{CSCl}_2$ и четыреххлористого углерода $\text{CS}_2 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4$. Несмотря на то, что метод чистки хлорированием эффективен и позволяет получить, фактически бессернистый бензол, промышленного развития он не получил. Причиной этого послужили дороговизна хлора и сложность оформления процесса, сильная корродирующая способность среды.

Метод очистки паром при давлении и температуре выше 150 °C. В процессе очистки происходит гидролиз сероуглерода по реакции $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$. Метод не имеет применения в промышленности.

Метод очистки бензола 10% раствором щелочи в метаноле позволяет получить бензол, не содержащий сероуглерода ($\text{CS}_2 < 0,0001\%$), Со спиртовыми растворами щелочей сероуглерод образует ксантогенаты: $\text{ROH} + \text{CS}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{ROC(=S)SNa} + \text{H}_2\text{O}$. Метод не вышел из стадии лабораторных исследований.

Технология кристаллизационной очистки сырого бензола основана на разности температур кристаллизации сероуглерода (-111,6)°C, тиофена (-38)°C, бензола +5,5 °C. Получение бензола высокого качества связано с подведением к системе большого количества холода, дополнительное разведение толуолом, наличием нескольких стадий промывок получаемых кристаллов очищенным бессернистым бензолом.

Технология окисления сернистых соединений в бензоле применялась для очистки сырого бензола в лабораторных условиях, но наибольшее количество исследований посвящено очистке нефти. При очистке происходит окисление сероуглерода по реакции $\text{CS}_2 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$. В зависимости от применения катализаторов и условий протекания реакций окисления различают:

- Анодное электрохимическое обессеривание;
- Парофазное окисление, заключающееся в пропускании паров бензола через раствор окислителя. В качестве окислителей испытывали серноокислые растворы персульфата аммония, бихромата и перманганата калия и раствор перекиси водорода;
- Окислительное обессеривание на гетерогенных катализаторах;
- Адсорбционные методы окислительного обессеривания;
- Окислительное обессеривание в жидкой фазе;
- Обессеривание ионными жидкостями;
- Плазменное обессеривание;
- Озонирование;
- Окисление с ультразвуковой обработкой;
- Обессеривание в сверхкритической воде.

Технология нашла ограниченное применение в нефтехимической отрасли.

Технологией, позволяющей получать бензол без разрушения остальных компонентов, является экстрактивная ректификация бензола с выделением насыщенных, непредельных углеводородов и сернистых примесей: сероуглерода и тиофена. В процессе экстрактивной очистки фракции БТ достигается высокая степень извлечения сероуглерода, содержание которого снижается с 0,02 до $2 \times 10^{-5}\%$. Технология испытана на опытно-промышленной установке, в промышленности не получила распространения.

Метод очистки первичными или вторичными аминами в щелочной среде с образованием дитиокарбаматов по реакции: $R_2NH + CS_2 + NaOH \rightarrow RNC(=S)SNa + H_2O$. Метод позволяет очищать только от сероуглерода. Метод не вышел за рамки лабораторных исследований.

Однако, с сероуглеродом могут взаимодействовать не только амины, но и аммиак с образованием роданида аммония или тиомочевины согласно приведенным реакциям:



Так же происходит связывание образующегося сероводорода в сульфид аммония: $2NH_3 + H_2S \rightarrow (NH_4)_2S$

Поэтому цель исследования – разработка технологии очистки сырого коксохимического бензола аммиаком.

В настоящее время аммиак, получаемый круговым фосфатным способом на ОАО «Кокс», не имеет практического применения и используется в качестве топлива для получения пара, но может быть применен для очистки сырого бензола и сероуглеродной фракции, основанной на выделении сероуглерода из сырого бензола при повышенной температуре за счет хемосорбции аммиаком и переводе в другие соединения.

Исследование проводили на искусственной смеси бензол-гептан-тиофен-сероуглерод и на сыром бензоле. Очистку от сероуглерода производили раствором аммиака, соотношение аммиак – сероуглерод 7:1. Сырье и

аммиак помещали в реактор, герметизировали и термостатировали в течение 3 часов при 100 °С и 115 °С. В процессе очистки искусственной смеси происходит уменьшение содержания сероуглерода с 0,270% до 0,006% при 100 °С. При увеличении температуры до 115 °С увеличивается эффективность очистки до 99%, остаточное содержание сероуглерода – 0,002%. Бензол, полученный при 115 °С, соответствуют по содержанию сероуглерода требованиям ГОСТ 8448-78 к бензолу «для нитрации».

При очистке сырого коксохимического бензола в реакторе при нагревании до 115 °С без предварительного добавления аммиака происходит термическая полимеризация непредельных у/в и сероуглерода, степень очистки от сероуглерода – 54,9%, от непредельных у/в – 79,1%. При очистке с добавлением раствора аммиака происходит увеличение эффективности очистки от сероуглерода до 94,3% (содержание сероуглерода 0,006%), а щелочная среда аммиачного раствора не способствует процессам полимеризации – эффективность очистки от непредельных у/в снижается до 47,4%. Бензол соответствует по содержанию сероуглерода требованиям ГОСТ 8448-78 к бензолу «технический». Для более глубокой очистки от сероуглерода исследовали адсорбционную очистку на цеолите СаА. Исследование сорбционной очистки от сероуглерода проводил на модельной смеси бензол-гептан-тиофен-сероуглерод на цеолите СаА, который обладает селективностью к гептану и в большей степени к сероуглероду. Сорбционная очистка на цеолите СаА позволяет очистить бензол от сероуглерода до уровня бензол марки «для синтеза» - до 0,0001%. Для очистки сырого бензола на цеолите сырой бензол предварительно разгоняли на ректификационной колонне с выделением узкой бензольной фракции. Ректификация производилась на ректификационной колонне эффективностью 40 тарелок, с рефлюксом 6. Очистку УБФ производили на цеолите СаА со скоростью пропускания 0,2 мл/мин. Содержание сероуглерода в очищенной узкой бензольной фракции соответствует уровню бензола марки «для синтеза».

Выводы:

1. Термическая очистка сырого бензола позволяет снизить содержание непредельных углеводородов на 79,1%.
2. Применение аммиака позволяет снизить содержание сероуглерода на 94,3% до уровня 0,010%.
3. Очистка на цеолите СаА позволяет снизить содержание сероуглерода согласно ГОСТ 8448-78 до уровня бензола «для синтеза» – 0,0001%.

В итоге разработан метод очистки сырого бензола от сероуглерода с использованием аммиака, получаемого на установке КФС ОАО «Кокс».