

УДК 622

ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СЫРОГО БЕНЗОЛА ОТ СЕРОУГЛЕРОДА И ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Парняк К.В., студент гр. ХТм-181, II курс, (КузГТУ)

Вагнер С.Э., зам. нач. ЦЗЛ по НИР, (ПАО «Кокс»)

Трясунов Б.Г., д.х.н., профессор (КузГТУ)

Научный руководитель: Неведров А.В., к.т.н., доцент

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

Поиск новых технологий переработки и очистки сырого бензола, получаемого из коксового газа после его очистки от смолы, аммиака и сероводорода, – является актуальной задачей.

Сырой бензол представляет собой смесь большого числа разнообразных химических соединений. Основными компонентами этой смеси являются бензол и его гомологи – толуол, диметилбензолы, триметилбензолы. В сравнительно значительном количестве в сыром бензоле содержатся различные непредельные соединения. Сернистые соединения, насыщенные углеводороды как жирного, так и гидроароматического ряда, большей частью встречаются в весьма незначительных количествах. Преобладающая часть компонентов сырого бензола выкипает до 180 °С. Выше этой температуры кипят содержащиеся в сыром бензоле легкокипящие компоненты поглотительного масла, называемые сольветнафтой, а также некоторые непредельные соединения. Число различных химических соединений, содержащихся в сыром бензоле весьма велико. Большинство из них содержится в крайне незначительных количествах, в чистом виде не выделяется и практического применения пока не находит [1].

Таким образом, возникает необходимость очистки сырого бензола для выделения ценных продуктов. На сегодняшний день существует ряд основных методов очистки сырого бензола, применяемых в промышленности: серноокислотная очистка и каталитическая гидроочистка.

Достоинства метода серноокислотной 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.

Положительный эффект увеличения содержания непредельных соединений на удаление тиофена и простота оформления этого метода обусловили его применение на заводах. Для этого в очищаемую фракцию добавляют некоторое количество тяжелого бензола или просто получают первый бензол с более высокой температурой конца кипения, т. е. с большим содержанием тяжелого бензола. Однако развитию этого метода препятствует дефицит тяжелого бензола – исходного сырья для получения весьма ценных полимеров, так называемых инден-кумароновых смол. Были предложения использовать для этого непредельные соединения головной фракции (циклопентадиен). Это предложение могло привиться на практике, так как циклопентадиен образует вязкую кислую смолку, а ректификация фракций после очистки приводит к получению кислых продуктов [2].

Вторым промышленным методом очистки бензола является каталитическая гидроочистка, позволяющая наряду с глубокой очисткой от сернистых и непредельных соединений, достичь глубокого удаления насыщенных углеводородов.

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.

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 гидроочистке.

Химизм процесса гидроочистки заключается в том, что серосодержащие примеси гидрируются с образованием соответствующих углеводородов и сероводорода. Из всех сернистых соединений, содержащихся в сыром бензоле, наиболее устойчивым при гидрировании, а также при термической обработке является тиофен, который не разлагается даже при 800 °С [3].

Во всех схемах переработки сырого бензола, использующих классическую технологию переработки сырого бензола – сернокислотную очистку или каталитическую гидроочистку, важной технологической операцией является выделение непредельных углеводорода и сероуглерода.

Так в технологии сернокислотной очистки и гидроочистки из сырого бензола выделяют сероуглеродную фракцию, в которую переходят сероводород, сероуглерод, циклопентадиен и прочие непредельные

углеводороды. Данная технологическая операция сокращает расход серной кислоты на очистку сырого бензола, а в условиях гидроочистки сокращает расход водорода и продлевает срок службы катализатора.

Тем не менее в технологии гидроочистки для более полного удаления непредельных углеводородов, которые остаются в бензоле после извлечения сероуглеродной фракции, применяются отдельно полимеризаторы или трубчатые печи с отводом получаемых полимеров.

Так на рисунке 1 представлена схема очистки сырого бензола каталитическим гидрированием [4].

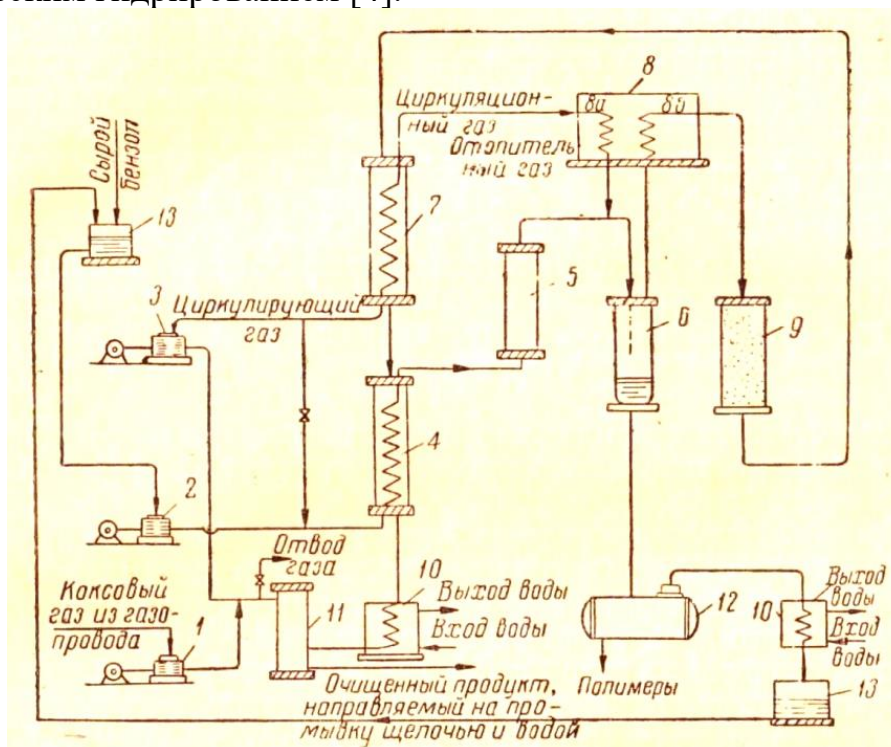


Рисунок 1 – Схема очистки сырого бензола каталитическим гидрированием:

- 1 - компрессор для подачи свежего газа; 2 - сырьевой насос; 3 - циркуляционный газовый насос; 4 - теплообменник; 5 - полимеризатор; 6 - испаритель; 7 - теплообменник для подогрева газа; 8 - трубчатая печь для подогрева газа и продукта; 9 - контактный аппарат; 10 - конденсатор-холодильник; 11 - сепаратор; 12 - куб; 13 - сборник

На данной схеме подлежащий очистке продукт насосом 2 под давлением до 60 ат прокачивается через теплообменник 4, где подогревается до 200°C. После подогревателя 4 продукт совместно с некоторым количеством газа поступает в полимеризатор 5, в котором благодаря уменьшению скорости и соответственно увеличению продолжительности пребывания, успевает произойти необходимый процесс полимеризации.

Для реализации сорбционной очистки сырого бензола тоже необходима предварительная очистка. Для решения вопроса удаления сероуглерода и непредельных углеводородов из сырого бензола рассмотрен совмещенный процесс полимеризации и взаимодействия сероуглерода с аммиаком.

Для проведения исследований необходимо установить оптимальную температуру и время проведения полимеризации.

Согласно литературным данным [4] процесс полимеризации является функцией концентрации циклопентадиена и температуры. При температуре выше 110-115 °С начинают развиваться процессы образования высших полимеров и деполимеризации дициклопентадиена. Поэтому температуру процесса полимеризации целесообразно ограничить 110 °С.

Кинетика полимеризации циклопентадиена изучалась Караваевым, Башкировым, Зильбергом и Зыковым [4]. Результаты приведены на рисунке 2.

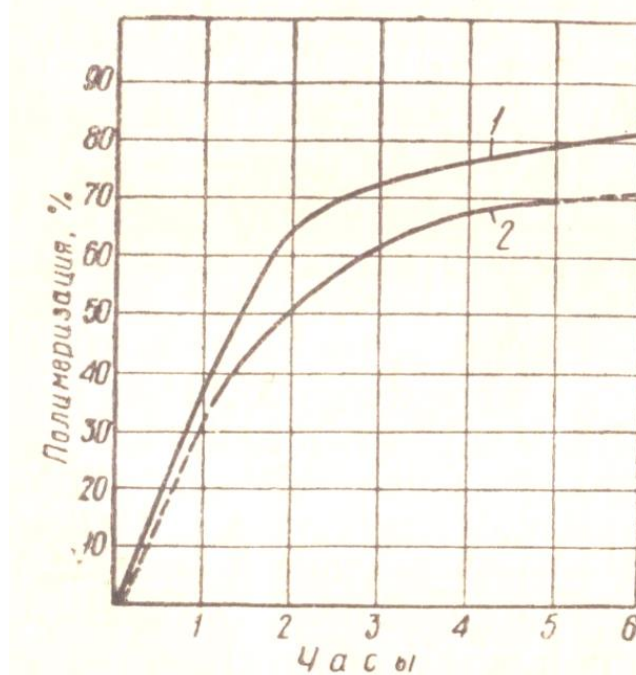


Рисунок 2 – Полимеризация циклопентадиена при разных температурах:
1 - полимеризация при 100 °С; 2 - полимеризация при 72-75 °С

Исходя из рисунка 2 оптимальное время протекания полимеризации - 3 часа, так как после 3 часов резко снижается скорость полимеризации, а увеличение времени приведет к увеличению объема оборудования.

В итоге для полимеризации оптимальная температура 110 °С и время 3 часа.

Ранее было установлено, что оптимальные условия протекания реакции между аммиаком и сероуглеродом: температура 115-120 °С и время 3 часа.

Поэтому принята температура процесса 115 °С (100 °С для сравнения) и время 3 часа.

В качестве экстрагента для извлечения сероуглерода из головной фракции был испытан водный раствор аммиака, который может избирательно взаимодействовать с сероуглеродом.

Экстракционный метод очистки основан на выделении сероуглерода из сырого бензола за счет его связывания с аммиаком и переводом в другие соединения: роданид аммония, тиомочевина, соли дитиокарбаминовой кислоты.

В лабораторных условиях были проведены исследования по снижению концентрации сероуглерода при экстракции его водным раствором аммиака. Очистка производится в изотермических условиях в герметичном реакторе из нержавеющей стали.

Исследование проводили на искусственной смеси бензол-гептан-тиофен-сероуглерод. Очистку от сероуглерода осуществляли раствором аммиака. Искусственную смесь и аммиак помещали в реактор, герметизировали и термостатировали в течение 3 часов при температуре 100 °С и 115 °С. Результаты представлены в таблице 1. Компонентный состав искусственной смеси до и после взаимодействия определяли хроматографическим методом.

Таблица 1 – Компонентный состав смеси до и после взаимодействия с аммиаком

Компоненты смеси	Содержание компонентов, %		
	До	После	
Температура, °С	-	100	115
Гептан	0,752	0,757	0,764
Сероуглерод	0,270	0,006	0,002
Бензол	98,136	98,195	98,417
Тиофен	0,758	0,878	0,715
Неидентифицированные примеси	0,084	0,224	0,102

Из таблицы 1 видно, что происходит уменьшение содержания сероуглерода в искусственной смеси. При увеличении температуры увеличивается эффективность очистки. Бензол, полученный при температуре 115 °С, соответствует по содержанию сероуглерода требованиям ГОСТ 8448-78 к бензолу «для нитрации».

Данный метод апробировали на сыром бензоле с добавлением аммиака и без добавления (холостой опыт) при температуре 100 и 115 °С. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты эксперимента

Компоненты сырого бензола	Содержание компонентов, %						
	До	Без аммиака	КПД, %	С аммиаком	КПД, %	С аммиаком	КПД, %
Температура, °С		115		100		115	
Циклопентадиен	0,9379	0,1961	79,1	0,6745	28,1	0,4929	47,4
Сероуглерод	0,0154	0,0126	18,2	0,0101	34,4	0,0061	60,4

Без добавления аммиака происходит термическая полимеризация непредельных углеводородов и сероуглерода, степень очистки от сероуглерода низкая – 18,2 %. При введении аммиака происходит увеличение эффективности очистки до 60,4% (0,006%), а щелочная среда аммиачного раствора не способствует процессам полимеризации.

На основании проведенных лабораторных исследований сделаны следующие выводы:

- Для внедрения апробированного метода очистки сырого бензола в промышленность, необходимо проектирование и опытная эксплуатация опытно-промышленной установки;
- На опытно-промышленной установке будут отработаны режимные параметры процесса очистки сырого бензола.

Положительными сторонами разрабатываемой технологии являются:

- Экологичность (переработка сероуглерода, относящегося к СДЯВ);
- Низкие потери ароматических углеводов.

Список литературы:

1. Нагибин В.Н. Исследование зависимости состава сырого бензола от технологических факторов [Электронный ресурс] // URL: http://masters.donntu.org/2001/feht/nagibin/ru/benz_r.htm (дата обращения: 09.03.2020).
2. Коляндр, Л. Я. Получение чистого бензола для синтеза. – М.: Metallurgiya, 1966. – 171 с.
3. Переработка и очистка сырого бензола [Электронный ресурс] // URL: https://zinref.ru/000_uchebniki/04400proizvodstvo/000_lekcii_proizvodstvo_02/214.htm (дата обращения: 09.03.2020).
4. Коляндр, Л. Я. Переработка сырого бензола. – М.: Metallurgizdat, 1960. – 319 с.