

## ЛЕКЦИЯ 9

### **VII. ПЕРЕРАБОТКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ**

Состав углеводородов, извлекаемых из газа (сырой бензол и газовый бензин), и состав веществ, конденсирующихся при охлаждении газов (смолы), тесно связаны. Такое разделение углеводородов на два разных продукта условно. Часть высококипящих компонентов сырого бензола или газового бензина обязательно входит в состав смолы, а в газовом бензине или сыром бензоле должны присутствовать низкокипящие компоненты смолы.

Технология переработки этих групп веществ принципиально различается. Сырой бензол и газовый бензин представляют собой смеси углеводородов, выкипающих в относительно узком диапазоне температур (40–200°C), причем в этих смесях преобладают низкокипящие компоненты (от 55 до 85% выкипает при температурах до 100°C). Смолы же состоят из смеси веществ, выкипающих в диапазоне температур от 140 до 600°C и выше. При этом содержание низкокипящих веществ (до 200°C) незначительно (от 5 до 20%), зато на долю соединений, кипящих выше 350–400°C, приходится от 30 до 60% смолы.

При переработке сырого бензола рационально использовать фракционное испарение, причем выбор греющих агентов не представляет сложности из-за низкой температуры выкипания сырого бензола. При переработке смолы, напротив, выбор греющего агента связан со значительными трудностями, а предварительное отделение наиболее высококипящей части смолы существенно облегчает переработку ее низкокипящих компонентов.

Значительные различия существуют при переработке химических продуктов коксохимического производства и продуктов других процессов переработки твердых горючих ископаемых. Сырой бензол и каменноугольная смола – это смеси, содержащие преимущественно ароматические углеводороды: одноядерные – сырой бензол и двух- и многоядерные – смолы.

Состав химических продуктов других процессов значительно более сложен и нестабилен. Наряду с ароматическими углеводородами, часто с длинными боковыми цепями или с большим числом заместителей, они содержат циклоалканы, алканы и алкены, значительные количества кислород-, азот- и серосодержащих веществ. Их отличает от продуктов высокотемпературного коксования также малая физико-химическая устойчивость при нагревании и хранении.

Давний опыт переработки продуктов высокотемпературного коксования, значительная однородность их свойств и состава объясняют тот факт, что технология этих продуктов давно и хорошо освоена, а сами продукты имеют устойчивый спрос. В тоже время продукты полукоксования и энерготехнологической переработки горючих ископаемых значительно менее изучены, они сильно различаются по составу и по-разному перерабатываются. В настоящее время отсутствует хорошо отработанная технология их переработки, а продукция не имеет устойчивого квалифицированного сбыта. В этой главе технология переработки химических продуктов термохимической переработки ТГИ преимущественно рассматривается на примере коксохимического производства.



## VII. ПЕРЕРАБОТКА СЫРОГО БЕНЗОЛА И ГАЗОВЫХ БЕНЗИНОВ

### 7.1. Пути использования продуктов переработки «сырого бензола и газовых бензинов»

Выход сырого бензола в расчете на сухую угольную шихту колеблется в узких пределах (0,9–1,1%). Как указывалось ранее, он содержит 85–94% бензола и его гомологов, 5–15% непредельных углеводородов (в том числе высокомолекулярных: стирол, инден, кумарон и гомологи), 0,2–2,0% сернистых соединений, 0,3–2,0% алканов и циклоалканов. Кроме того, в сыром бензоле, выделенном из поглотительного масла, присутствуют легкие погоны масел, нафталин, фенолы и пиридиновые основания.

Сырой бензол является одним из главных источников чистого бензола.

Основные направления использования бензола приведены на рис. 6.1, причем на получение различных продуктов используется следующее количество бензола (в масс.%):

Этилбензол и стирол	48	Анилин	7
Изопропилбензол и фенол	21	Малеиновый ангидрид	3
Циклогексан	16	Прочие	5

Интенсивное развитие производства полимерных материалов; определяет все возрастающую потребность в бензоле. Даже анилин – традиционное сырье для производства красителей – в настоящее время преимущественно используется для изготовления полупродуктов для получения полиуретановых смол (более 55%), а на долю промышленности красителей приходится не более 5% производимого в мире анилина.

Значение коксохимического толуола и ксилолов по сравнению с аналогичными нефтехимическими продуктами невелико. На их долю приходится не более 3% общего производства толуола и менее 1% производства ксилолов. К тому же ресурсы нефтяного сырья для производства толуола и ксилолов в несколько раз больше, чем ресурсы сырья для получения бензола. В последние годы становится вновь важным достаточно полное использование коксохимического бензола. Большой интерес может представить выделение бензола из продуктов высокотемпературного пиролиза, где его содержание может достигать 50–70%.

Газовые бензины, получаемые при полукоксовании, целесообразно перерабатывать вместе с низкокипящей фракцией соответствующей смолы. Это объясняется тем, что содержание низкокипящих компонентов в смолах полукоксования значительно больше, чем в смолах высокотемпературного коксования. Очень сложный состав этих газовых бензинов делает нерациональным применение их для получения индивидуальных веществ. Поэтому газовые бензины могут быть использованы в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания, но при условии предварительной стабилизации и очистки.

## 7.2. Общие принципы переработки сырого бензола

Как сказано выше, главной задачей переработки сырого бензола является получение чистого бензола. Бензол, толуол, ксилолы – главные компоненты сырого бензола. Они значительно различаются по температуре кипения (в °С при 101 кПа):

Бензол	80,1	<i>m</i> -Ксилол	139,1
Толуол	110,6	<i>n</i> -Ксилол	138,4
<i>o</i> -Ксилол	144,9	Этилбензол	136,2

Таким образом, при ректификации бензол легко может быть отделен от толуола, а последний – от смеси ксилолов и этилбензола. Указанные системы подчиняются закону Рауля, и расчет ректификационных колонн для их разделения элементарен.

Значительно затрудняют получение чистых бензольных углеводородов сопутствующие им сернистые соединения и непредельные углеводороды. Они имеют близкие с бензольными углеводородами температуры кипения и не могут быть выделены в процессе ректификации. Так, спутниками бензола являются тиофен и циклогексен, температуры кипения которых равны соответственно 84,07 и 83 °С, однако очистка бензола от них совершенно необходима.

Вещества, содержащие серу, оказывают вредное воздействие на большинство процессов переработки ароматических углеводородов прежде всего как каталитические яды. Наиболее чувствительны к сернистым соединениям в сырье никельхромовые катализаторы процесса гидрирования ароматических углеводородов. Так, при содержании всего 0,0002% тиофена скорость гидрирования бензола в циклогексан уменьшается вдвое, а при содержании сернистых соединений 0,0005–0,003% катализатор полностью дезактивируется вследствие образования неактивного сульфида никеля.

Неблагоприятно влияют примеси тиофена и на процесс алкилирования бензола в присутствии хлорида алюминия при получении этил- и изопропилбензола. Поэтому в соответствии с ГОСТ-8448-78 содержание тиофена ограничено 0,00005% для бензола высшей степени очистки, 0,0002% для бензола марки «для синтеза» и 0,04% – марки «для нитрации».

В процессе хранения непредельные соединения полимеризуются или окисляются с образованием окрашенных веществ, а также смолистых продуктов, отлагающихся в емкостях и аппаратуре, что приводит к необходимости частой очистки оборудования. Возможны также отложение кокса на катализаторах и их дезактивация. В связи с этим в химическом сырье должны отсутствовать непредельные соединения.

В связи с тем, что путем ректификации бензол невозможно освободить от тиофена и циклогексена, возникает необходимость химической обработки бензола перед ректификацией с целью удаления их. Для этой цели могут быть использованы либо каталитическая обработка водородом, либо другие химические процессы, в результате которых тиофен и циклогексен превращаются в вещества, которые можно отделить от бензола физическими методами (предпочтительно рек-

тификацией). В отечественной коксохимической промышленности преимущественно используется обработка серной кислотой. Как сернокислотный метод, так и гидроочистка обеспечивают при подборе оптимального режима необходимое удаление непредельных и серосодержащих соединений.

Однако химическая очистка связана с затратами реагентов и потерями сырья. Поэтому чаще всего такой способ очистки используют только для удаления тех серосодержащих и непредельных соединений, которые невозможно отделить путем ректификации. Распределение этих групп соединений в сыром бензоле иллюстрируется рис. 6.2. Из рисунка видно, что высоким содержанием и сернистых и непредельных соединений отличается фракция, перегоняющаяся при температуре ниже температуры кипения бензола, — легкая фракция, называемая на производстве легкой (головной) фракцией.

В ксилольной фракции и во фракциях, перегоняющихся при температуре выше температуры кипения ксилолов, велико содержание непредельных соединений. По-видимому, до химической обработки целесообразно отделить эти фракции. При этом не только сокращаются расходы на химическую очистку, но и оказывается возможным самостоятельно использовать компоненты этих фракций. Так, основными компонентами легкой (бензоголовочной) фракции являются циклопентадиен, представляющий интерес в качестве сырья для синтетического каучука, некоторых видов ядохимикатов и синтетических смол, а также сероуглерод. В высококипящей фракции концентрируются инден, кумарон и стирол, служащие сырьем для получения инден-кумароновых смол. Эти смолы используют для приготовления лаков, красок, а также специальных строительных материалов — облицовочных плиток.

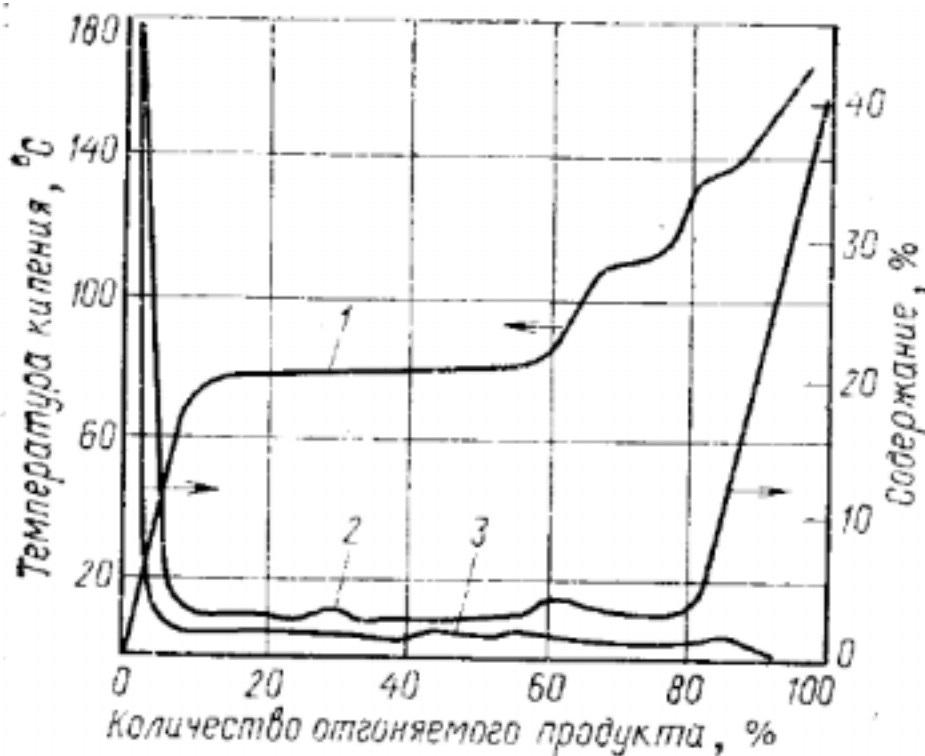


Рис. 6.2. Кривая ректификации сырого бензола (1) и распределение непредельных (2) и сернистых (3) соединений в его фракциях.

Таким образом, схема переработки сырого бензола состоит из трех последовательных, логически необходимых стадий:

- 1) предварительная ректификация, обеспечивающая отделение низкокипящих и высококипящих сернистых и непредельных соединений;
- 2) химическая обработка, назначением которой является удаление сернистых и непредельных соединений при температурах кипения основных компонентов сырого бензола;
- 3) окончательная ректификация, в результате которой получают чистые продукты, отвечающие требованиям ГОСТ.

### 7.3. Предварительная ректификация

Предварительная ректификация может быть проведена в системе, состоящей из двух ректификационных колонн (рис. 6.3). При этом в первой колонне от бензольной фракции (точнее, от фракции бензол–толуол–ксилолы, БТК) отделяют легкую (бензолловочную фракцию), а во второй колонне фракция БТК отделяется от тяжелого бензола. Если в бензольном цехе обеспечивается хорошее разделение легкого и тяжелого сырого бензолов, то вторая колонна не нужна.

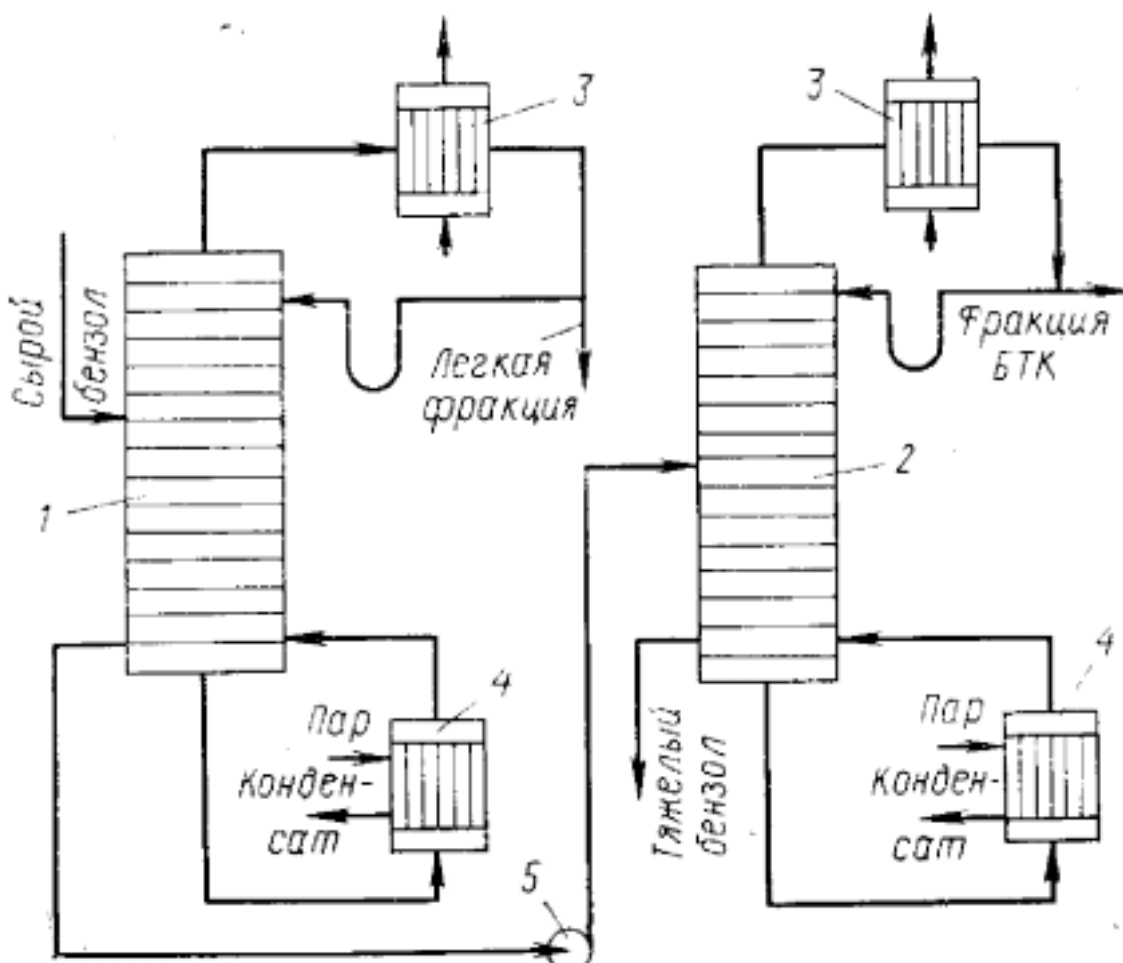


Рис. 6.3. Схема предварительной ректификации сырого бензола:

1 – колонна для выделения легкой фракции; 2 – колонна выделения фракции БТК; 3 – конденсаторы; 4 – подогреватели; 5 – насос.

Самым важным узлом предварительной ректификации оказывается колонна для отделения легкой фракции. Тщательность выделения легкой фракции определяет остаточное содержание сероуглерода во фракции БТК, а, следовательно, и в чистом бензоле. Кроме того, при этом выделяется циклопентадиен, при отсутствие которого во фракции БТК затрудняет проведение ее химической очистки.

Циклопентадиен обладает высокой реакционной способностью и образует при полимеризации высокомолекулярные продукты, характеризующиеся высокой вязкостью. В связи с этим для отделения легкой фракции используют достаточно эффективные ректификационные колонны (30–50 тарелок) и ведут ректификацию при флегмовых числах 40–60.

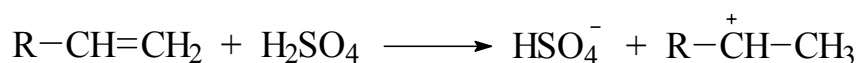
Выход получаемой легкой фракции составляет на предприятиях, перерабатывающих сырой бензол, полученный из сернистых донецких углей, выделяют фракцию, в которой содержится 25–45% сероуглерода, 15–25% циклопентадиена и 15–35% бензола. При коксовании углей с небольшим содержанием серы получают легкую фракцию следующего состава: сероуглерод – 3–5%, циклопентадиен – 15–30% и бензол – до 60%. В чистом бензоле содержание сероуглерода не должно превышать 0,0001–0,005% (в зависимости от того, какой сорт чистого бензола получают).

#### 7.4. Химическая очистка бензола

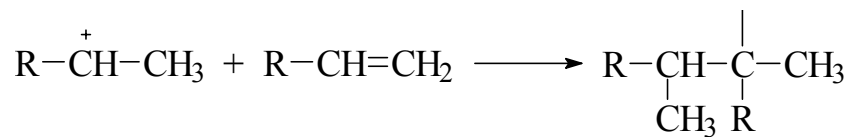
Как было упомянуто выше, наиболее распространена серноокислотная очистка сырого бензола. Это связано как с традициями коксохимической промышленности, так и с возможностью использовать отработанную серную кислоту непосредственно на коксохимическом предприятии для приготовления сульфата аммония.

Чтобы понять сущность серноокислотной очистки, следует рассмотреть процессы, протекающие при взаимодействии фракции БТК с 90–95%-ной серной кислотой.

1. Непредельные углеводороды в присутствии серной кислоты подвергаются полимеризации, идущей по карбонийионному механизму:



При этом сначала образуются димеры

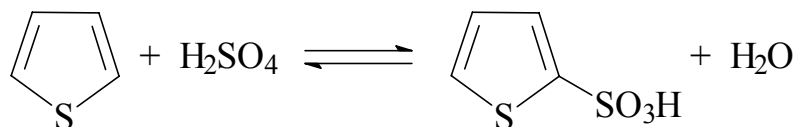


а затем тримеры, тетрамеры и т.д., вплоть до продуктов относительно высокой степени полимеризации. Обычно достаточным оказывается получение димеров и тримеров, которые отличаются от соответствующих ароматических углеводородов значительно большей температурой кипения (на 60–80°C) и легко могут быть отделены в процессе окончательной ректификации.

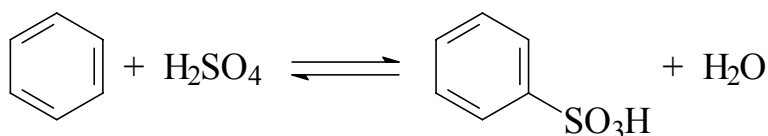
Образование продуктов высокой степени полимеризации способствует увеличению вязкости, уменьшению растворимости полимеров в очищенном продук-

те и приводит к отложению на стенках аппаратов смолистых веществ. В связи с этим процесс полимеризации следует остановить на более ранней стадии.

2. Тиофен может быть выделен из бензола путем селективного сульфирования:

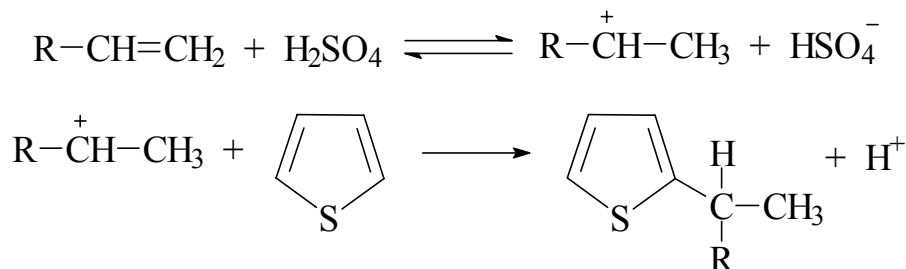


Образующаяся тиофенсульфо кислота растворима в серной кислоте и воде и выводится из бензола при обработке кислотой и последующей промывке. Возможно также сульфирование бензола и его гомологов:



Однако скорость сульфирования бензола в 800–1000 раз ниже, чем тиофена. Поэтому тиофен избирательно извлекается из бензола.

3. При взаимодействии тиофена с непредельными соединениями бензольной фракции возможно его алкилирование, протекающее по электрофильному механизму:



В результате образуются термически устойчивые алкилтиофены, которые обладают температурой кипения, на 60–70°C превышающей температуру кипения бензола.

Специальные исследования показали, что в условиях очистки бензола скорость алкилирования в 10–20 раз больше скорости сульфирования тиофена. Поэтому значительная часть тиофена в реальных условиях удаляется при алкилировании непредельными соединениями и только после исчерпания непредельных соединений (как в результате алкилирования, так и особенно за счет полимеризации) идет сульфирование тиофена.

Процесс удаления тиофена путем алкилирования обладает значительными преимуществами по сравнению с его сульфированием. Так, алкилирование является необратимым процессом (при температурах до 300°C), а сульфирование – обратимым, протекающим с выделением воды. Выделяющаяся вода разбавляет серную кислоту, и скорость сульфирования уменьшается. Для полноты выделения тиофена при сульфировании очистку необходимо вести олеумом, связывающим воду. При алкилировании концентрация кислоты стабильна.

Сульфирование связано с потерями кислоты, непосредственно вступающей в реакцию. При алкилировании потери кислоты определяются ее уносом с побочными продуктами и промывными водами и заметно меньше.



Скорость алкилирования больше, чем скорость сульфирования, что позволяет уменьшить размеры аппаратуры.

При алкилировании можно использовать менее концентрированную кислоту, поэтому снижается скорость неблагоприятных побочных процессов и уменьшается глубина полимеризации непредельных углеводородов. Уменьшается также опасность образования смолистых отложений в аппаратуре.

При алкилировании образуются стабильные соединения, которые отделяются путем ректификации и могут быть использованы в составе топлив или растворителей. Сульфирование связано с образованием сточных вод, загрязненных сульфокислотами.

Таким образом, очистку бензола целесообразно вести в условиях, когда преимущественно протекает алкилирование тиофена. Этот вывод и определяет выбор сырья для очистки. Поскольку непредельные соединения расходуются не только в процессе алкилирования, но и полимеризации, их количество должно в несколько раз превышать количество тиофена. Однако скорость полимеризации в несколько раз больше скорости алкилирования, поэтому соотношение непредельных соединений и тиофена должно быть таким, чтобы можно было обеспечить протекание обоих процессов.

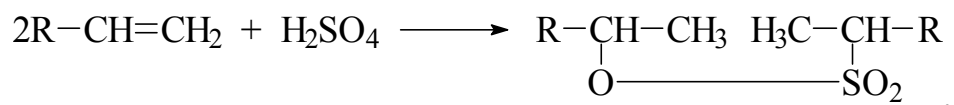
До 50-х годов серной кислотой порознь обрабатывали бензольную, толуольную и ксилольную фракции. Это не только усложняло работу отделения очистки и не обеспечивало необходимого уровня очистки, но и было связано с большим расходом серной кислоты. Объяснялось это тем, что в бензольной фракции количества тиофена и непредельных соединений близки и тиофен удалялся преимущественно в результате сульфирования. В ксилольной же фракции, отличавшейся высоким содержанием непредельных соединений, проходили со значительным выделением тепла процессы полимеризации с образованием вязких полимеров.

Была предложена промывка кислотой смеси бензольных углеводородов – фракции БТК. В этом случае непредельные соединения ксилольной фракции алкилировали тиофен бензольной фракции. Соотношение непредельных соединений и тиофена составляло 7–12 : 1, что благоприятствовало прохождению обеих конкурирующих реакций – полимеризации и алкилирования. Уменьшение абсолютного содержания непредельных углеводородов в БТК по сравнению с содержанием ксилольной фракции снизило опасность получения высокомолекулярных соединений и позволило управлять процессом полимеризации. Таким образом, переход к очистке фракции БТК не только упростил технологический процесс, но и значительно улучшил очистку. При этом сократился расход серной кислоты и в несколько раз уменьшилось образование смолистых веществ в аппаратуре, однако при очистке фракции БТК значительная часть непредельных соединений полимеризовалась, и их не хватало для полного удаления тиофена. Поэтому в исходную или в предварительно очищенную фракцию БТК стали добавлять «присадку» – дополнительное количество непредельных углеводородов (чаще пиперидиновую фракцию – побочный продукт производства синтетического каучука). При этом создавался избыток непредельных углеводородов, с помощью которого и завершалась очистка.

При сернокислотной очистке протекают и нежелательные побочные процессы, например, сульфирование и алкилирование бензольных углеводородов

(особенно толуола и ксилолов) с образованием высококипящих побочных продуктов. Это приводит к безвозвратной их потере.

Часть непредельных соединений, реагируя с серной кислотой, образует так называемые «средние эфиры»:

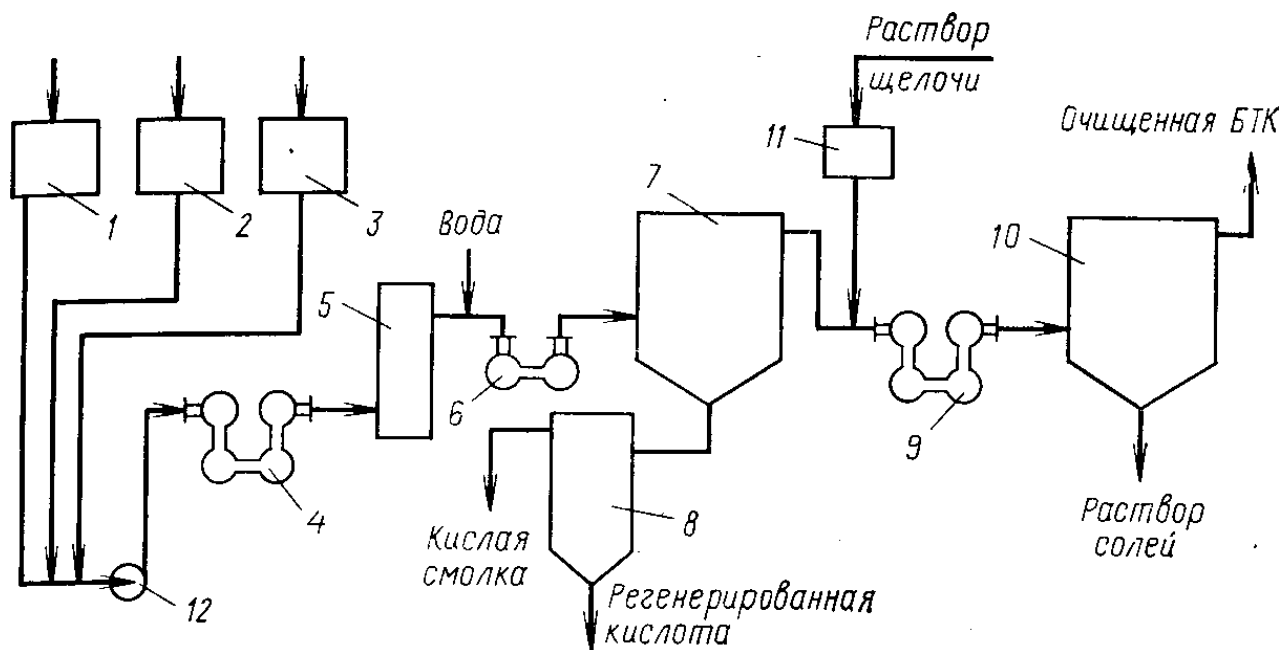


которые растворяются в бензольных углеводородах, но при нагревании до 100–150°C на стадии окончательной ректификации разрушаются, образуя коксообразный углеродистый остаток и диоксид серы. Это создает опасность коррозии конденсационной аппаратуры и образования отложений в подогревателях ректификационных колонн. Отмечается особая склонность к образованию термически нестабильных сложных эфиров у непредельных углеводородов легкой фракции. Это является еще одной причиной необходимости тщательного отделения указанной фракции на стадии предварительной ректификации. Для очистки используют 91–94%-ную серную кислоту. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты нецелесообразно из-за усиления образования «средних» эфиров, увеличения глубины полимеризации непредельных соединений и развития реакций сульфирования. Температура очистки не должна превышать 40–45°C, что также связано с развитием при высоких температурах тех же неблагоприятных процессов, что и при увеличении концентрации серной кислоты. Кроме того, вследствие роста давления насыщенных паров бензола при повышенных температурах увеличиваются его потери.

Все процессы взаимодействия компонентов сырого бензола с серной кислотой (кроме сульфирования) необратимы. Поэтому взаимодействие между БТК и серной кислотой можно осуществлять в прямоточных схемах, в аппаратах идеального смешения или идеального вытеснения, но при интенсивном перемешивании, необходимом из-за большой разности плотностей между кислотой и бензолом (1800 и 880 кг/м<sup>3</sup>). Для этой цели можно применять системы с интенсивным перемешиванием различными механическими мешалками, а также разнообразные гидравлические смесители, в которых перемешивание происходит в вихрях, образующихся при резком изменении скорости потока при прохождении его через сужения или расширения.

В отечественной практике для этой цели часто используют так называемые шаровые смесители – систему соединенных между собой переходными трубками шаров. На рис. 6.4 представлена технологическая схема сернокислотной очистки фракции БТК с добавлением присадки.

Фракция БТК и серная кислота, а также присадка (1,2–1,8%) через дозаторы поступают из напорных бачков 1 и 2 на всасывающую линию насоса 12 и прокачиваются через шаровой смеситель 4 и реактор 5. После реактора 5 в смесь добавляют воду, которая разбавляет кислоту и прерывает реакции. Перемешивание с водой происходит в группе шаровых смесителей 6, а разбавленная, так называемая «регенерированная» кислота отстаивается от массы очищенного бензола в сепараторе 7.



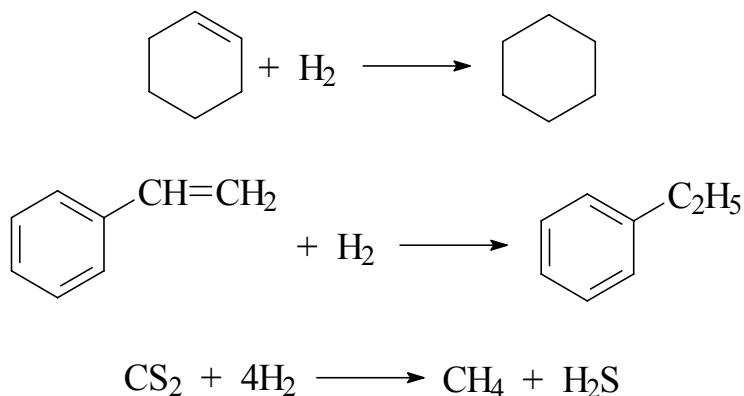
**Рис. 6.4. Технологическая схема сернокислотной очистки фракции БТК:**

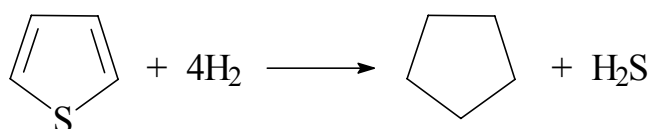
1–3, 11 – напорные баки; 4, 6, 9 – шаровые смесители; 5 – реактор; 7, 10 – отстойники; 8 – отстойник кислой смолки; 12 – насос.

Регенерированная кислота отделяется от кислой смолки в дополнительном отстойнике 8 и направляется в сульфатный цех (40–50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Кислая смолка передается далее на установку утилизации, а очищенная фракция БТК смешивается в смесителе 9 с раствором щелочи, нейтрализуется и отстаивается от щелочи в отстойнике 10. Очищенная и нейтрализованная фракция БТК направляется затем на окончательную ректификацию.

### 7.5. Каталитическая гидроочистка бензола

Каталитическая гидроочистка бензола начала развиваться в конце 40-х – начале 50-х годов. Суть процесса заключается в том, что в присутствии катализатора водород взаимодействует с непредельными, серо-, азот- и кислородсодержащими соединениями с образованием низкомолекулярных веществ, легко отделяемых от бензольных углеводородов. При этом протекают реакции:



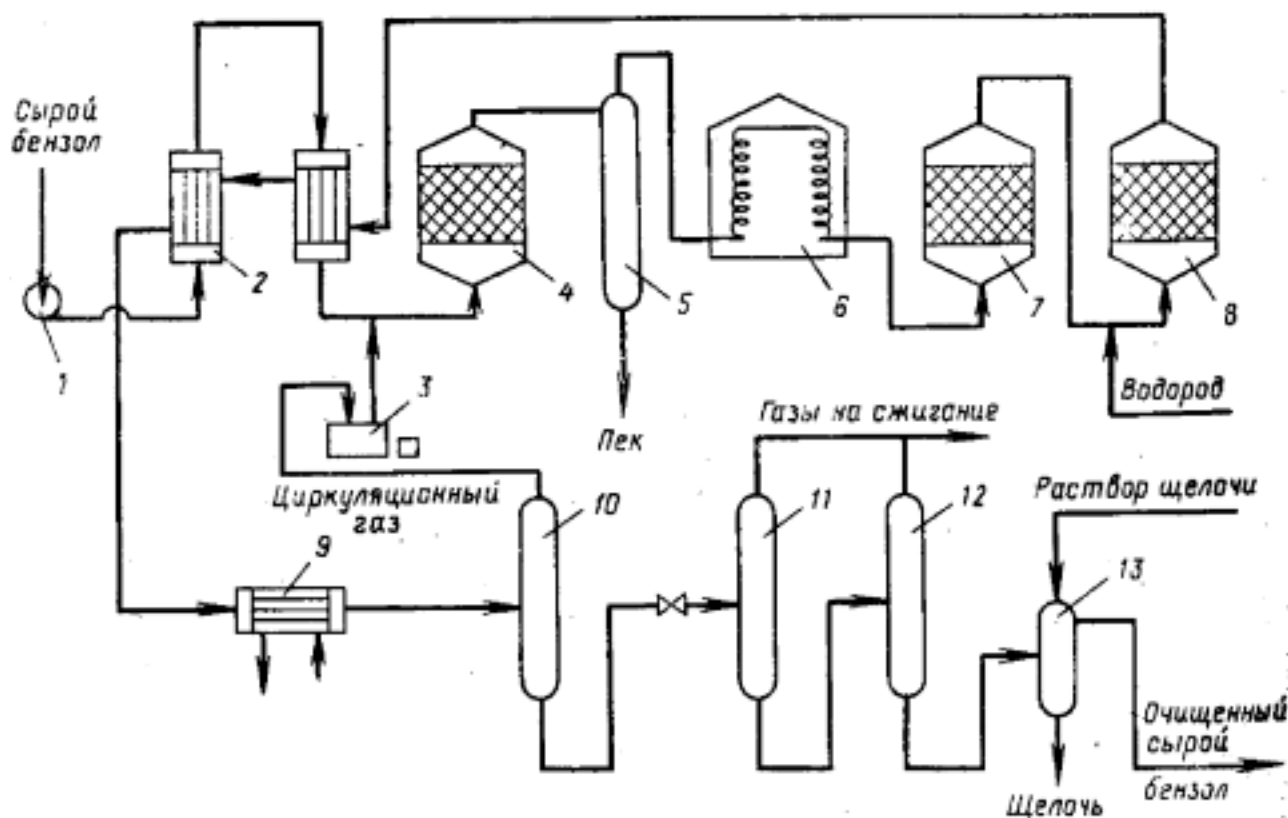


При давлении 3–4 МПа и температуре 360–380°С происходит практически полное расщепление тиафена при сравнительно небольших объемных скоростях (0,6–0,7 ч<sup>-1</sup>).

На рис. 6.5 приведена схема гидроочистки бензола на алюмокобальтмолибденовом катализаторе. При этом возможна гидрегенизационная очистка как фракции с температурой выкипания 70–145°С, так и всего сырого бензола.

Сырой бензол подают насосом высокого давления 1 в систему подогрева и теплообмена 2, смешивают с циркуляционным газом и направляют в реактор предварительного гидрирования 4, где при 230–250°С и объемной скорости подачи сырья 1,25–1,75 ч<sup>-1</sup> на том же катализаторе гидрируются наиболее реакционно-способные непредельные и диеновые углеводороды. Это позволяет исключить попадание этих углеводородов в основной реактор гидрирования, где, при более высоких температурах возникает опасность быстрого закоксовывания и потери активности катализатора.

После предварительного гидрирования парогазовая смесь нагревается в трубчатой печи 6 и поступает в систему двух последовательно расположенных



**Рис. 6.5. Технологическая схема гидрогенизационной очистки:**

1 – насос; 2 – узел теплообмена и подогрева; 3 – компрессор; 4 – реактор предварительного гидрирования; 5 – сепаратор пека; 6 – трубчатая печь; 7, 8 – реакторы; 9 – холодильник; 10, 11 – соответственно сепаратор высокого и низкого давления; 12 – отпарная колонна; 13 – узел очистки.

реакторов гидроочистки 7 и 8. В газопровод между реакторами добавляется свежий водород. Газы после контактного аппарата охлаждаются в системе теплообмена 2 и в холодильнике 9, получаемая смесь газа и конденсата разделяется в сепараторе высокого давления 10. Циркуляционный газ отводится из этого сепаратора на всасывающую линию циркуляционного компрессора 3, а жидкость дросселируется и освобождается от части газа, выводимого из системы, в сепараторе низкого давления 11. Остатки летучих низкомолекулярных компонентов отделяются в отпарной колонне 12. Гидроочищенный продукт промывается от растворенных примесей сероводорода щелочью в специальном промывателе 13 и направляется на ректификацию. Выход очищенного продукта составляет около 98% от массы исходного.

При таком способе очистки достигается практически полное удаление как сероуглерода и тиофена, так и непредельных углеводородов. В то же время заметно увеличивается содержание насыщенных углеводородов, образующихся в результате гидрирования как циклоалкенов, так и собственно ароматических углеводородов – бензола и толуола. Эти примеси нежелательны, т.к. они неблагоприятно влияют на получение, например, капролактама и адипиновой кислоты, вызывая пожелтение соответствующих продуктов. Поэтому содержание *n*-гептана в бензоле высшей степени очистки, используемом для получения капролактама и адипиновой кислоты, ограничивается 0,02%. Ограничен также и нижний предел температуры кристаллизации бензола, который для продуктов высшего сорта не должен превышать 5,4°C. Эта величина зависит от содержания насыщенных углеводородов, которые трудно отделить путем обычной ректификации.

Гидрогенизационной очистке подвергают как суммарный сырой бензол, так и различные его фракции. Так, при очистке обычной фракции БТК уменьшается расход дорогостоящего водорода, появляется возможность использовать стирол, инден и кумарон, находящиеся в высококипящих фракциях сырого бензола, для приготовления инден-кумароновых смол.

Источником водорода для гидрогенизационной очистки может служить коксовый газ (до 60% водорода), но при этом необходимо повысить общее давление в системе, чтобы увеличить парциальное давление водорода до заданного уровня. Необходима также тщательная очистка коксового газа.

Если необходимо получить особо чистый коксохимический бензол, то следует использовать либо специальные методы переработки очищенного продукта на стадии ректификации, которые будут рассмотрены ниже, либо специальные приемы гидроочистки,

Суть этих, обычно высокотемпературных, методов очистки заключается в том, что при температурах 480–510°C и давлении 0,5–1,5 МПа происходит не только гидрогенолиз сернистых соединений, но и расщепление насыщенных углеводородов. Наиболее трудно расщепляется *n*-гептан, но на алюмокобальтомолибденовом катализаторе при 4 МПа и 550°C и объемной скорости 0,5 ч<sup>-1</sup> он на 95% претерпевает превращение, переходя в толуол.

От описанной ранее среднетемпературной гидрогенизационной очистки высокотемпературные процессы отличаются более высоким качеством получаемого бензола и заметно большими энергозатратами. Так, в табл. 6.1 приведено сопоставление сернокислотного и гидрогенизационного процессов очистки.

Таблица 3. Техничко-экологическое сравнение процессов очистки сырого бензола

Показатель	Сернокислотная очистка	Гидрогенизационная очистка
Полнота очистки от сернистых и непредельных соединений	в обеих схемах возможно получение продуктов любой заданной степени очистки, но при сернокислотной очистке это связано с большими трудностями	
Расход реагентов	расход серной кислоты 35–60 кг/т и 15–20 кг/т добавок олефинов	расход 0,5–1 масс. % водорода коксового газа
Побочные продукты	кислая смолка, отработанная кислота, кубовой остаток	отсутствие либо небольшое количество примесей
Капитальные затраты (условные единицы)	1	15–20
Производительность на одного работающего (условные единицы)	6–8	1
Удельные энергозатраты (условные единицы)	1	10–12
Выход товарных продуктов, %	90–92	98

Исходя из данных табл. 6.1 можно заключить, что гидрогенизационная очистка является экологически более совершенным процессом и позволяет получать особо чистые продукты. Однако при небольших сравнительно объемах производства гидрогенизационная очистка связана с сооружением крупного самостоятельного цеха (непрерывная сернокислотная очистка представляет собой сравнительно небольшую установку в цехе переработки бензола), увеличением численности персонала и со значительными энергозатратами. Это и определяет сложившиеся тенденции в использовании методов очистки. На крупных централизованных установках оправдано использование гидрогенизационной очистки, а на отдельных, сравнительно небольших установках переработки сырого бензола значительно экономичнее применение более простой сернокислотной очистки.

Немалое значение имеют и сложившиеся традиции отрасли. Так, создание системы гидроочистки несложно для крупного предприятия, в котором широко используются процессы под давлением и гидрогенизационные процессы (например, на нефти перерабатывающих предприятиях), освоено обслуживание таких узлов, обеспечивающее работу всего комплекса установок. Стоимость создания единственной установки значительно возрастает вследствие организации требуемой инфраструктуры только для одного цеха. Это также является одной из причин ограниченного применения гидрогенизационной очистки на отечественных коксохимических предприятиях. В то же время этот способ очистки должен получить распространение на крупных предприятиях по выпуску синтетических топлив из угля.

## 7.6. Окончательная ректификация

Особенности переработки очищенной фракции БТК зависят и определяются ее составом (в масс. %):

Бензол	74–76	Триметилбензолы (согльвенты)	2,0–2,5
Толуол	11–13	Низкокипящие "полимеры"	3–4
Ксилолы	2–2,5	Высококипящие "полимеры"	4–6

Таким образом, на долю бензола и толуола приходится 86–89% массы продукта, поэтому в системе аппаратов непрерывного действия цехов малой и средней производительности следует отбирать чистый бензол и, вероятно, чистый толуол. Остальные компоненты, содержащиеся в малом количестве, могут отбираться по периодической системе по мере их накопления.

К низкокипящим «полимерам» относятся в основном продукты алкилирования тиофена и гомологов бензола непредельными углеводородами, а также димеры, образующиеся из непредельных углеводородов. Высококипящие «полимеры» – это продукты более глубокой полимеризации непредельных углеводородов, а также «средние» эфиры и другие примеси. Эти высококипящие соединения увеличивают температуру кипения в нижней части ректификационных колонн, вязкость продуктов и уменьшают коэффициенты теплопередачи в подогревателях. Они термически неустойчивы и способны образовывать смолистые вещества, отлагающиеся на тарелках и в подогревателях ректификационных колонн и приводящие к необходимости очистки этих аппаратов.

Кроме того, по мере последовательного отбора низкокипящих компонентов происходит быстрое увеличение содержания высококипящих веществ в донных продуктах ректификационных колонн. Так, после отбора бензола содержание высококипящих «полимеров» в донном продукте составило бы 20%, после отбора толуола – 40%, после отбора ксилолов – 46%. Это ухудшает условия работы аппаратуры. Чтобы избежать этого, применяют так называемую отпарку очищенной фракции БТК перед окончательной ректификацией. При этом путем испарения практически всего продукта его освобождают от высококипящих «полимеров».

Технологическая схема подобного процесса представлена на рис. 6.6. Очищенная фракция БТК поступает в отпарную колонну 1, обогреваемую глухим паром; сюда же подается острый пар. Из нижней части колонны отводят высококипящие «полимеры» (кубовые остатки), а сверху – смесь паров воды и бензольных углеводородов. Пары конденсируются в конденсаторе 2, конденсат разделяется в сепараторе 3, и «отпаренная» фракция БТК поступает в систему колонн фракционного испарения 4–6, снабженных подогревателями и системой подачи орошения (на схеме не показаны). В колоннах последовательное отбираются чистый бензол, толуол и ксилолы. Из колонны 6 в жидкой фазе сбоку отбирают фракцию согльвентов, а из нижней части колонны отводят вторичные кубовые остатки – так называемые низкокипящие «полимеры».

Применение предварительной отпарки очищенного продукту связано с сооружением дополнительных аппаратов и расходом 0,4 т пара и 8–10 м<sup>3</sup> охлаждающей воды на 1 т продукта. Почти такое же количество воды и пара расходу-

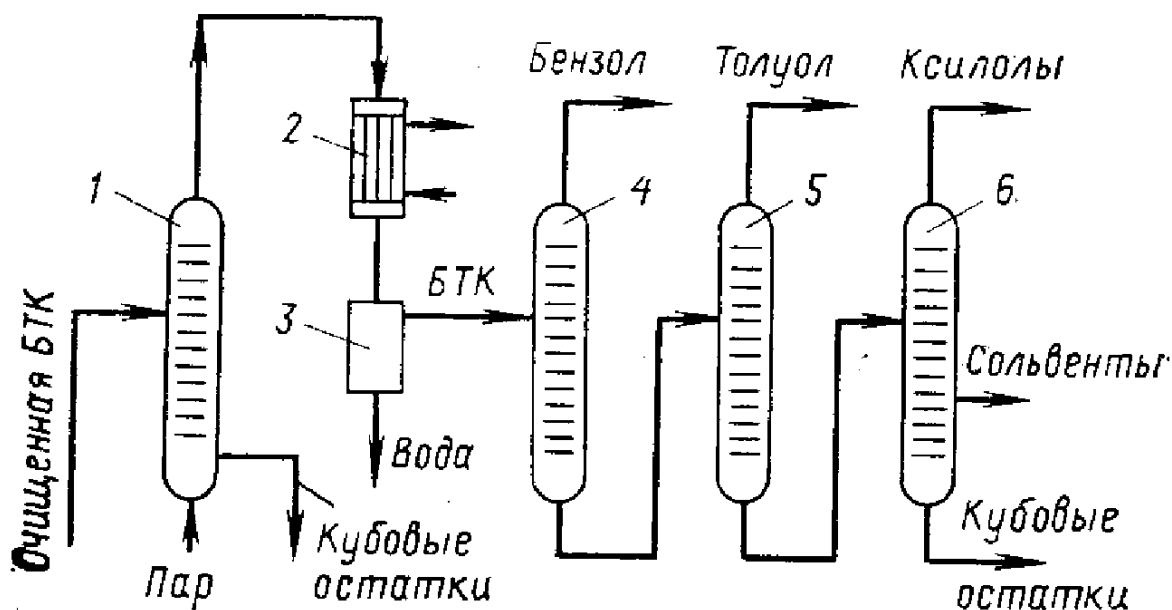


Рис. 6.6. Технологическая схема окончательной ректификации:  
1 – отпарная колонна; 2 – конденсатор; 3 – сепаратор; 4–6 – колонны

ется на окончательную ректификацию очищенного продукта. Однако применение отпарки позволяет значительно уменьшить число внеплановых остановок на очистку и сократить расход тепла на окончательную ректификацию.

Как отмечалось выше, накопление при гидрогенизационной очистке насыщенных углеводородов осложняет ректификацию. Практически невозможно отделить бензол от циклогексана (температура кипения  $81^{\circ}\text{C}$ ) путем обычной ректификации. Трудно также отделить бензол от метилциклогексана и *n*-гептана. Эти соединения не образуют с бензолом азеотропных смесей, но системы бензол–*n*-гептан и бензол–метилциклогексан не подчиняются закону Рауля, и коэффициент относительной летучести бензола уменьшается по мере увеличения его содержания в смеси. Следовательно, для разделения этих продуктов методом ректификации необходимо применять колонны высокой эффективности (50–70 практических тарелок против 30–40 при обычной ректификации).

Для большинства процессов органического синтеза требуется бензол с температурой кристаллизации не ниже  $5,4^{\circ}\text{C}$ , т.е. содержащий не менее 99,8% основного вещества и соответственно не более 0,05 и 0,01% метилциклогексана и *n*-гептана. В связи с этим возникает необходимость использования специальных приемов очистки бензола от насыщенных углеводородов, что приобретает особое значение в случае применения гидрогенизационной очистки. В табл. 6.2 приведена краткая характеристика методов получения особо чистого бензола.

Применение нашла именно экстрактивная ректификация с полярными растворителями (например, триэтиленгликоль или диэтиленгликоль, 1-формилморфин, *N*-метилпирролидон). Взаимодействуя с ароматическими углеводородами, они образуют донорно-акцепторные ассоциации – системы с так называемыми



отрицательными отклонениями от закона Рауля, а также такие азеотропные смеси, в которых давление насыщенных паров ароматических углеводородов при тех же температурах значительно ниже, чем у чистых углеводородов. В результате этого существенно увеличивается относительная летучесть насыщенных углеводородов (по отношению к бензолу). Так, если в обычных условиях циклогексан практически невозможно отделить от бензола, то в присутствии различных полярных растворителей относительная летучесть в системе циклогексан – бензол имеет значение 3,5–6,0.

Использование экстрактивной ректификации позволяет получать бензол с температурой кристаллизации 5,5°C, т.е. чистотой около 99,9% и выше. Затраты на производство 1 т такого бензола составляют 5,5 кВт · ч электроэнергии, 0,8 т пара, 23,7 м<sup>3</sup> охлаждающей воды. Потери растворителя 0,02 кг/т бензола. Выход очищенного бензола составляет около 99,7%.

Таблица 6.2. Сопоставление методов очистки бензола от насыщенных углеводородов

Метод	Сущность	Достоинства	Недостатки
Экстракция	Селективное извлечение ароматических углеводородов полярными растворителями	Получение очень чистых ароматических углеводородов	Большие энергозатраты, связанные с экстракцией 98% ароматических углеводородов
Кристаллизация бензола	Селективное выделение бензола, обладающего значительно более высокой температурой кристаллизации	Высокая чистота продукта	Невысокий выход (65–90%), сложность аппаратного оформления
Адсорбционная очистка	Селективная адсорбция парафинов нормального строения на молекулярных ситах	Глубокое выделение насыщенных углеводородов	Малая производительность; чувствительность адсорбентов к примесям в сырье
Промышленная газожидкостная хроматография	Разделение путем многократной сорбции – десорбции на селективных сорбентах	Исключительно высокая чистота (99,9995%)	Малая производительность и высокие энергозатраты
Азеотропная или экстрактивная ректификация	Ректификация смесей с третьим реагентом, образующим существенно различающиеся по температурам кипения азеотропы с бензолом и примесями	Высокое качество получаемого продукта, относительно простая технология	—