

СОЗДАНИЕ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КАМЕННОУГОЛЬНОГО СЫРОГО БЕНЗОЛА

И.А. Певнева, О.М. Горелова, Л.Ф. Комарова

В работе представлены исследования по созданию ресурсосберегающей технологии ректификационного разделения сырого бензола, прошедшего каталитическую гидроочистку от непредельных и сернистых соединений. Приведены ректификационный анализ каменноугольного сырого бензола и данные по равновесию жидкость-пар для бинарных составляющих гидрогенизата.

В связи с неблагоприятным и все время ухудшающимся состоянием окружающей среды возникла необходимость совершенствования существующих технологических процессов для соответствия их современным требованиям экологии и ресурсосбережения. Это возможно достичь разработкой малоотходных технологических процессов и использованием отходов в качестве вторичных материальных ресурсов[1].

Коксохимическая промышленность создает массу продуктов, востребованных в народном хозяйстве, но в тоже время, является мощным загрязнителем всех компонентов природной среды. Разработка экологически чистых технологий данной отрасли промышленности позволит снизить нагрузку на окружающую среду и даст возможность получить дополнительный экономический эффект.

Основной продукцией коксохимических предприятий являются[2]:

- 1) кокс доменный;
- 2) каменноугольная смола;
- 3) бензол сырой каменноугольный;
- 4) сульфат аммония.

Номенклатура и области применения химических продуктов коксования все время расширяются за счет появления новых способов переработки сырого бензола и каменноугольной смолы.

Сырой бензол является смесью различных соединений, таких как бензол, толуол, ксилолы, триметилбензол, составляющие в сумме около 90% всего сырого бензола. Остальная часть приходится, главным образом, на соединения непредельного характера и на сернистые соединения. Состав сырого бензола зависит от вида каменного угля, условий проведения процессов коксования, очистки и переработки коксового газа. Ориентировочный состав сырого бензола, полученного на основе углей Кузбасского бассейна, представлен в таблице 1 [3].

Сам по себе сырой бензол не имеет потребительской ценности, но отдельные его

компоненты очень важны для народного хозяйства. Так, например, чистый бензол – это основное сырье при производстве важнейших полупродуктов для промышленности пластических масс, синтетических волокон, при получении некоторых сортов синтетических каучуков, моющих средств, красителей, фармацевтических препаратов и т. д.

Таблица 1

Состав сырого бензола

Вещество	Содержание, % масс.
Бензол (Б)	74,0
Толуол (Т)	13,5
Ксилолы и их изомеры (Кс)	2,5
Сероуглерод (СУ)	до 1,0
Тиофен (ТФ) и его гомологи	около 1,0
Инден (И)	2,9
Циклопентадиен (ЦПД)	0,7
Прочие примеси	4,4

Широкое применение компонентов сырого бензола вызывает необходимость его переработки, т.е. выделения индивидуальных, свободных от примесей продуктов.

Содержание в сыром бензоле непредельных и сернистых соединений исключает возможность получения чистых продуктов без предварительной очистки от этих нежелательных примесей [4]. Объясняется это тем, что даже незначительные примеси серы в бензоле и толуоле, используемых для некоторых органических синтезов, вызывают быстрое отравление катализатора, а смолистые вещества, образующиеся в результате полимеризации непредельных соединений, обволакивают поверхность катализатора, дезактивируют ее. В связи с этим, переработка сырого бензола должна осуществляться таким образом, чтобы получающиеся бензольные продукты не содержали непредельных и сернистых соединений или же содержали их в очень незначительных количествах, исклю-

чающих вредное влияние в процессе производства синтетических продуктов.

Основными представителями сернистых соединений в сыром бензоле являются сероуглерод (CS_2), тиофен ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) и его гомологи. При тщательной ректификации сероуглерод почти полностью сосредоточивается в головной фракции. Что касается тиофеновой серы, то она распределяется довольно равномерно по фракциям сырого бензола.

В промышленности для переработки сырого бензола реализуют два процесса[2]:

1) очистку – выделение непредельных и сернистых соединений;

2) ректификацию – разделение уже очищенной смеси.

На коксохимических заводах РФ наибольшее распространение получила технологическая схема переработки сырого бензола с получением чистых продуктов, которая включает следующие технологические операции:

1) получение фракции БТК (бензольно-толуольно-ксилольной) путем выделения сероуглеродной фракции;

2) сернокислотную очистку фракции БТК;

3) ректификацию очищенной фракции БТК.

Сернокислотный метод очистки фракции БТК состоит в обработке ее концентрированной серной кислотой с последующей нейтрализацией мытого продукта раствором щелочи. Серная кислота в этом процессе является катализатором. Процесс очистки осуществляется в аппаратах непрерывного действия.

Тиофен и его гомологи под действием серной кислоты образуют сульфокислоту тиофена, растворимую в воде и кислоте, кислую смолку и высококипящие серосодержащие полимеры. Очищенная фракция БТК поступает на дальнейшую переработку. Таким образом, в результате сернокислотной очистки фракции БТК непредельные и сернистые соединения полимеризуются с образованием кислой смолки или высококипящих полимеров, которые выделяются при последующей ректификации в виде кубовых остатков.

Достоинствами данного способа обессеривания сырого бензола являются простота аппаратного оформления, доступность и дешевизна реактивов, небольшие удельные затраты. Однако, использование агрессивных реагентов, образование токсичных отходов, большие потери целевых компонентов потребовали поиска альтернативных, более экологических методов очистки сырого бензола от серосодержащих примесей.

Наиболее перспективным методом очистки бензола является каталитическая гидроочистка, позволяющая:

– провести глубокую очистку от сернистых и непредельных соединений;

– наиболее полно удалить непредельные углеводороды;

– комплексно перерабатывать другие продукты коксования угля – легкое масло, нафталиновую фракцию и др.

Сущность процесса каталитической гидроочистки заключается в обработке паров очищаемого сырья водородом или водородсодержащим газом над катализатором при повышенных температуре и давлении.

При этом протекают различные реакции, к числу которых относят: гидрообессеривание, гидрирование ненасыщенных соединений, гидрирование ароматических углеводородов, гидрокрекинг насыщенных углеводородов, диметилирование гомологов бензола.

Каталитическая гидроочистка бензола позволяет удалить сернистые соединения практически полностью, остаточное количество тиофена, как правило, не превышает 0,002 % масс.

Выделение чистых продуктов из гидрогенизаторов осуществляется методом ректификации, являющимся одним из наиболее эффективных способов разделения жидких смесей на индивидуальные компоненты.

В настоящее время в г. Заринске Алтайского края на ОАО «АЛТАЙ-КОКС» разработан и принят к внедрению проект гидрогенизационной установки по переработке смеси продуктов коксования – сырого бензола, нафталиновой фракции и легкого масла. По проекту вышеуказанную смесь подвергают очистке от сернистых и непредельных соединений, а затем с помощью ректификации выделяют чистые продукты. Проектируемая ректификационная установка состоит из четырех колонн непрерывного действия и одной колонны периодического действия.

Целью настоящих исследований явился поиск альтернативных способов ректификационного разделения химических продуктов коксования угля, прошедших гидроочистку, которые обеспечат минимальные количества отходов и энергозатраты.

На первом этапе исследований была собрана и изучена имеющаяся в литературе [5,6] информация о свойствах чистых компонентов разделяемой системы, которая представлена в таблице 2.

СОЗДАНИЕ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КАМЕННОУГОЛЬНОГО СЫРОГО БЕНЗОЛА

Оценить возможность разделения смеси можно с помощью ректификационного анализа или, так называемой разгонки по истинным температурам кипения (ИТК). На основании ее судят о качественном и количественном составе разделяемой смеси, а также о возможном наличии азеотропов.

Таблица 2

Свойства чистых веществ			
Вещество	Т кип. при P=760 мм.рт.ст., °C	Плотность, $\rho_{4, 20}^{20}$, г/см ³	Показ. преломл., n_D^{20}
Б	80,10	0,8970	1,5011
О-Кс	144,40	0,8802	1,5050
П-Кс	138,40	0,8611	1,4920
М-Кс	139,10	0,8684	1,4970
ЦПД	42,50	0,8048	1,5100
Т	110,60	0,8669	1,4970
И	182,40	0,9957	1,5756
ТФ	84,12	1,0644	1,5289
Нафталин (Н)	217,7	0,9625	—

Для получения вышеуказанной информации нами была проведена разгонка по ИТК сырого бензола, производимого на ОАО «АЛТАЙ-КОКС».

Ректификационный анализ осуществлялся на лабораторной стандартной колонне периодического действия "КТР" Клинского завода "Химлаборприбор" при атмосферном давлении. Высота ректифицирующей части колонны 1100 мм, диаметр – 20 мм. Ректифицирующая часть заполнена стеклянной насадкой, которая представляет собой одновитковые спирали диаметром около 2,5 мм с толщиной нити 0,4 мм. Общая эффективность по смеси бензол-дихлорэтан 40 т.т. Последовательный отбор проб проводился при флегмовых числах порядка 30.

В ходе разгонки контролировались температура паров в верхней части колонны и температура в кубе термометром с ценой деления 0,1 °C. Результаты разгонки представлены на рис. 1.

На основании разгонки по ИТК можно сделать следующие выводы:

- в анализируемом продукте высокое содержание бензола, не менее 70% масс., который отбирается в виде фракции с температурой кипения 84-85 °C;
- сырой бензол содержит незначительное количество непредельных полимеризующихся соединений;
- чистый бензол с помощью ректификации непосредственно сырого бензола получить невозможно, так как бензольная фрак-

ция имеет температуру кипения выше температуры кипения чистого бензола.

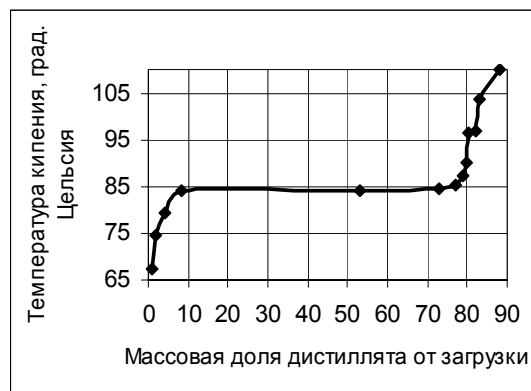


Рисунок 1 – Разгонка по ИТК сырого бензола, P=760 мм рт.ст.

Современный подход к исследованию процесса ректификации предполагает создание математической модели фазового пространства рассматриваемой системы. Наличие математической модели позволяет сократить объем натурного эксперимента по ректификации и исследовать процесс в широком диапазоне изменения параметров.

Для изучения процесса ректификации необходимо наличие данных о равновесии жидкость-пар.

С этой целью проводился литературный поиск данных по парожидкостному равновесию для бинарных составляющих изучаемой многокомпонентной системы [7,8]. Для некоторых из систем такие сведения были получены экспериментально по известной методике [7] при давлении P=760 мм рт.ст.

На первом этапе экспериментальных исследований была проведена очистка исходных веществ [9]. Чистота оценивалась по температуре кипения, показателю преломления, результатам хроматографического анализа на серийном хроматографе ЛХМ-80, модель 1 с детектором по теплопроводности (катарометром) и программированием температуры. В качестве хроматографической фазы использовался пористый полимер SEPARON. Обработку хроматограмм проводили с помощью интегратора И-02. Расчет состава анализируемой смеси осуществляли методом нормировки по площадям пиков с учетом поправочных коэффициентов [10].

Равновесие жидкость-пар изучали по зависимости температуры кипения от состава жидкой фазы в изобарических условиях (X-P-T) с использованием циркуляционного прибора Джиллеспи [7].

Состав исследуемых бинарных систем готовили гравиметрическим методом. Температуру кипения измеряли ртутным термометром с точностью 0,1 °С, учитывая поправки на давление и выступающий ртутный столбик [7,9]. Результаты экспериментальных исследований представлены в таблице 3.

Таблица 3
Равновесие жидкость-пар в бинарных системах при давлении Р=760 мм рт.ст.

Система	Концентрация 1 в жидкости, % мол.	Концентрация 1 в паре, % мол.	Т кипения, °С
Циклопентадиен(1) - бензол(2)	0,0	0,0	80,0
	10,0	11,1	79,8
	20,0	31,7	78,4
	30,0	53,1	73,4
	40,0	69,6	67,4
	50,0	80,8	61,5
	60,0	88,2	56,4
	70,0	92,9	51,9
	80,0	96,2	48,2
	90,0	98,4	45,0
	100,0	100,0	42,5
Бензол (1)- нафталин(2)	0,0	0,0	217,9
	10,0	92,7	130,9
	20,0	97,2	108,2
	30,0	98,4	97,1
	40,0	98,9	90,5
	50,0	99,2	86,3
	60,0	99,4	83,6
	70,0	99,5	81,8
	80,0	99,6	80,7
	90,0	99,6	80,5
	100,0	100,0	80,0
Бензол(1)-инден(2)	0,0	0,0	182,0
	10,0	68,5	181,8
	20,0	85,7	144,5
	30,0	92,1	123,5
	40,0	95,2	110,1
	50,0	96,9	100,8
	60,0	97,9	93,9
	70,0	98,5	88,8
	80,0	99,0	84,9
	90,0	99,3	82,1
	100,0	100,0	80,0

Для ряда бинарных составляющих данные о ПЖР были получены в результате моделирования с помощью групповой модели UNIFAC [11].

Данные по парожидкостному равновесию подвергли математической обработке с помощью уравнения Вильсона [12] и получили набор параметров бинарного взаимодействия, являющийся основой математической модели фазового пространства.

Оптимизация процесса ректификации проводилась в вычислительном эксперименте на основе созданной нами модели фазово-

го пространства смеси, являющейся продуктом гидроочистки. Критерием оптимизации являлось получение продуктов разделения заданного качества при минимальных энергозатратах и малом количестве отходов.

В результате проведенных исследований нами была предложена ректификационная схема разделения гидрогенизата. В соответствии с ней жидкий продукт, прошедший гидроочистку, разделяется на трех ректификационных колоннах.

Таким образом, предлагаемая нами схема предполагает меньше разделительных элементов, нежели схема, предложенная в вышеупомянутом проекте, без снижения объемов производства и потери качества товарных продуктов. Это предполагает экономию энергоресурсов, снижение капитальных затрат, и характеризует новую технологию как более ресурсосберегающую.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев В.А. Промышленная экология: Учеб. пособие / РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2000. – 130 с.
2. Коляндра Л.А. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. – Харьков: «Металлургиздат», 1962. – 469 с.
3. Литвиненко М.С., Носалевич И.М. Химические продукты коксования для производства полимерных материалов. – Харьков: «Металлургиздат», 1962. – 430 с.
4. Парфенюк А.С., Веретельник С.П., Кутняшенко И.В. Проблема создания промышленных агрегатов для переработки твердых углеродистых отходов. Возможности её решения // Кокс и химия. – 1999. – № 3. – С. 40-44.
5. Справочник химика. – М., Л.: Химическая литература, 1963, т.2. – 1072 с.
6. Catalog Handbook of Fine Chemicals.: Aldrich Chemicals Company. – 1990., 1254 P.
7. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. – М., Л.: Наука, 1966. т.1, т.2. – 1357 с.
8. Равновесие жидкость-пар/ Г.С. Людмирская, Т.А. Барсукова, А.М. Богомольный и др.// Под ред. А.М. Богомольного. – Л.: Химия, 1987. – 336 с.
9. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Органические растворители. Физические и химические методы очистки. – М.: 1958, – 518 с.
10. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. – М.: Высшая школа, 1987. – 335 с.
11. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч., Ч.1, 2. – М.: Мир, 1989. – 304 с.
12. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.