

Коксование угля

Основной источник ароматических углеводородов и азотистых оснований в конце 19-го и первой половине 20-го века

Коксование - высокотемпературный процесс (около 900°C) переработки каменного угля целью получения кокса - незаменимого сырья в черной металлургии.

Процесс осуществляется в батареях коксовых печей (часто более 50 элементов)
Температура стенок коксовой печи до 1300°C, кокса у стенок до 1100 °C.

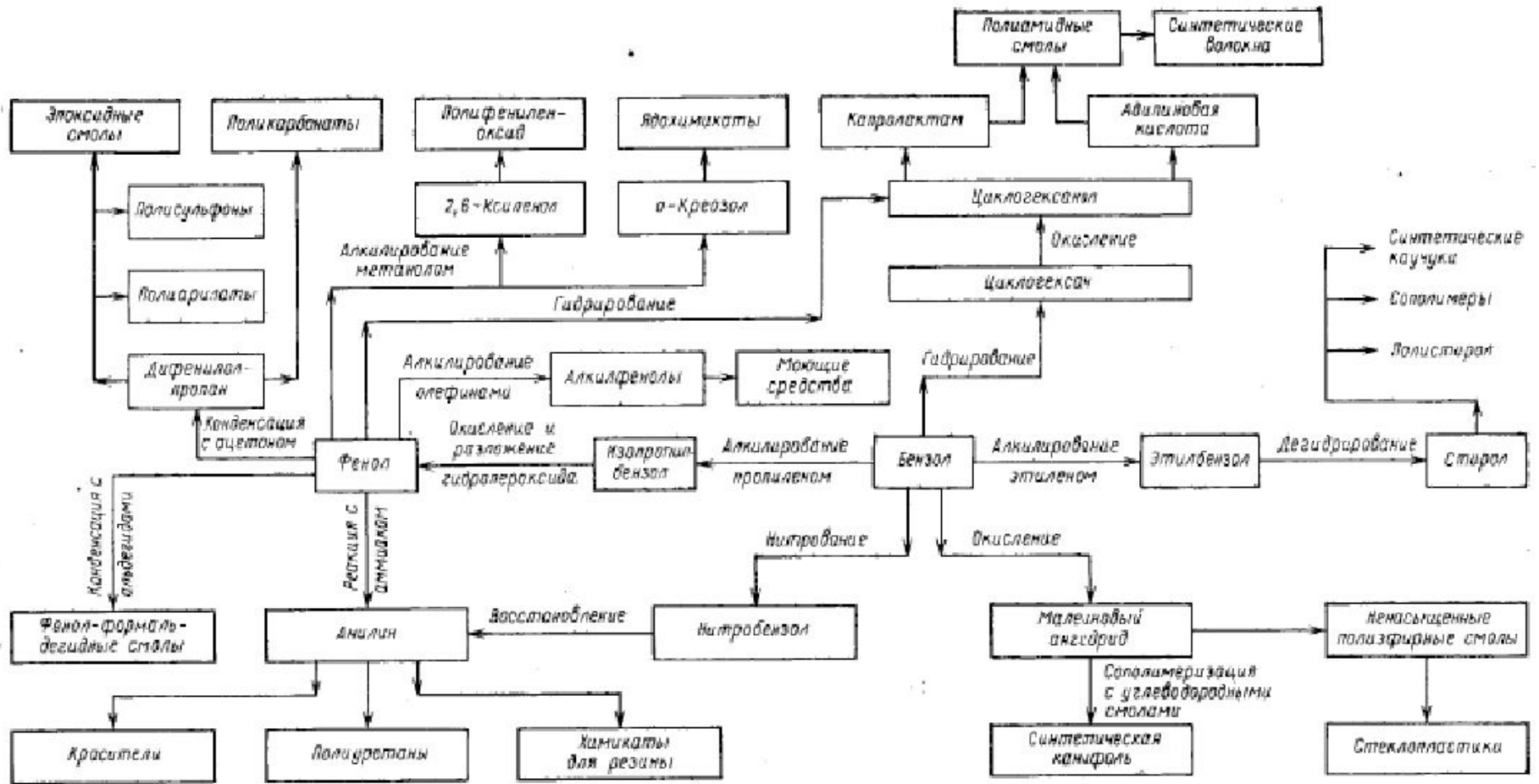
Стадии коксования:

1. До 200 °C выделяется H_2O , CO , CO_2 , идет сушка и декарбонизирование.
2. 200-350 °C - начало выделения метана.
3. 350-470 °C уголь переходит в пластичное состояние, начинается смолыделение.
4. 450-550 °C масса затвердевает в полукоксы, происходит интенсивное выделение смолы.
5. 550-900 °C – выделение низкомолекулярных газов, в основном водорода. Формирование кокса.

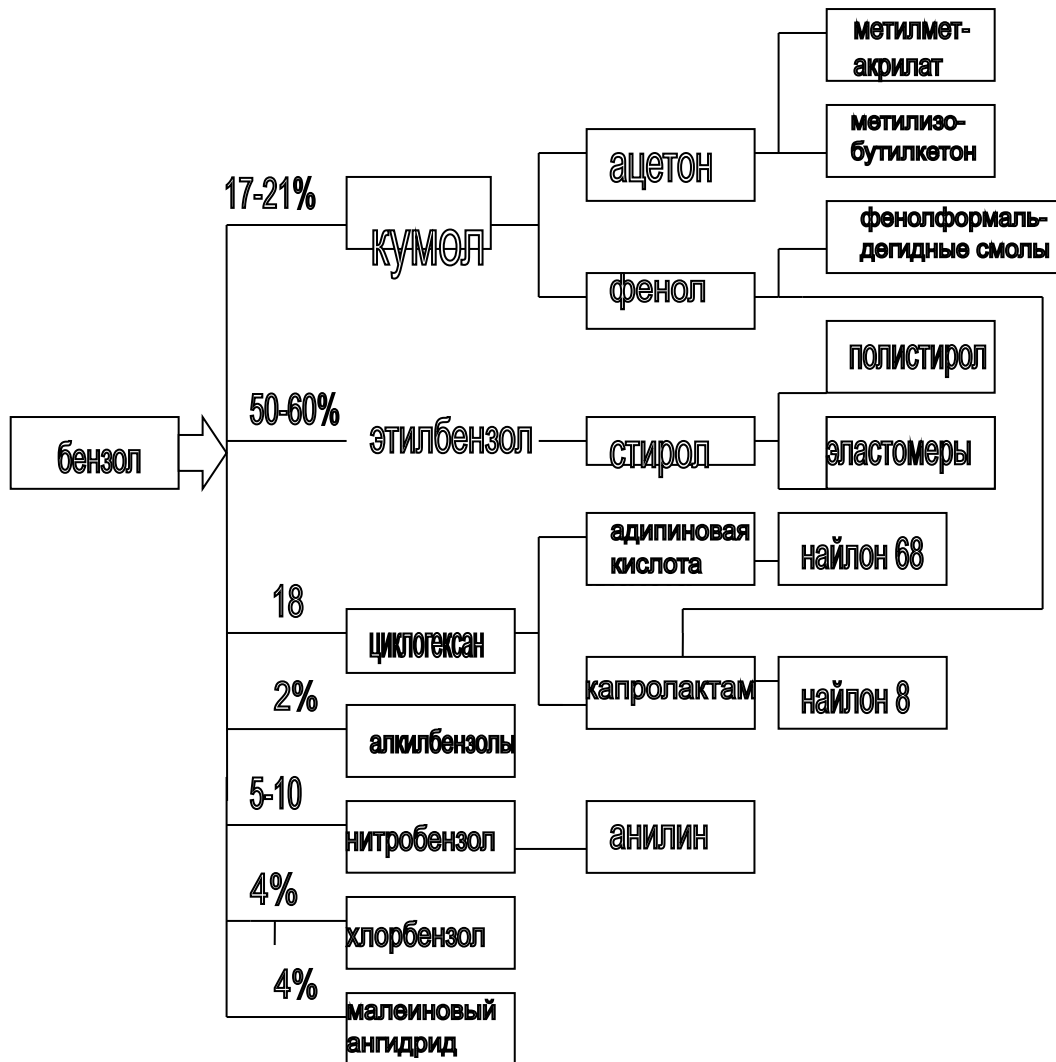
Запасы каменного угля в России

- Разведанные – 193 миллиарда тонн
- Прогнозируемые – 3800 миллиарда тонн

Добыча каменного угля в России (2006 г) – 281.1 миллионов тонн.



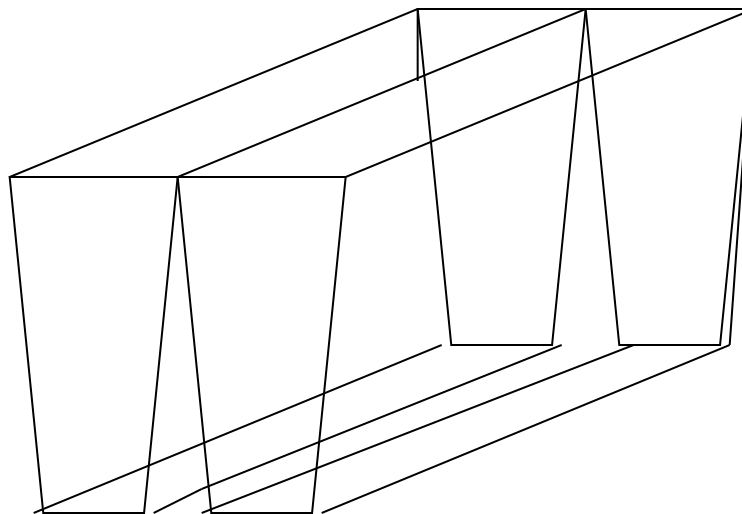
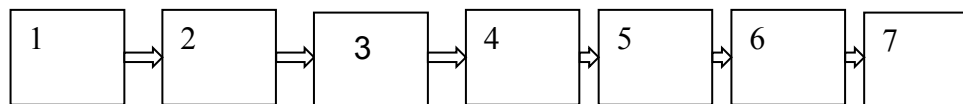
ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЕНЗОЛА В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ



ОСНОВНЫЕ ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТОЛУОЛА В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ



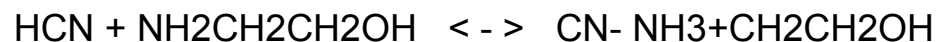
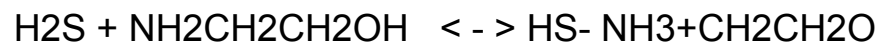
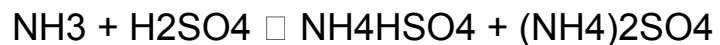
- ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОЛУОЛА ИЗ КАМЕННОГО УГЛЯ
- коксовая батарея
- газосборник
- система отделения каменноугольной смолы и аммиачной воды;
- система выделения азотистых оснований;
- очистка газа от нафталина;
- поглощение «сырого бензола»;
- поглощение HCN и H₂S



- Основными летучими продуктами высокотемпературного коксования являются: коксовый газ, пирогенетическая вода, нафталин, аммиак, сероводород (и др. сернистые соединения), цианистые соединения, бензольные углеводороды (сырой бензол), высокотемпературная каменноугольная смола (полициклические ароматические углеводороды, нафталин, антрацен) и др.
- Смесь паро- и газообразных продуктов коксования, выходящих из коксовых камер в газосборники, образует так называемый прямой коксовый газ. Он содержит следующие количества химических продуктов, г/м³:
- Пары воды (пирогенетической и влаги шихты) 250–450
- Пары смолы 80–150
- Бензольные углеводороды 30–40
- Аммиак 8–13
- Нафталин до 10
- Сероводород 6–40
- Цианистый водород 0,5–2,5
- Кроме того, в состав прямого коксового газа входят сероуглерод (CS₂) сероксид углерода (COS), тиофен и его гомологи, легкие пиридиновые основания (0,4–0,6 г/м³), фенолы и др.
- Выход отдельных химических продуктов высокотемпературного коксования из сухой шихты колеблется в пределах, %:
- Коксовый газ (обратный, сухой) 14–16
- Каменноугольная смола 3–4,0
- Пирогенетическая влага 1,8–3,0
- Сырой бензол 0,8–1,20
- Сероводород 0,5–2,5
- Аммиак 0,26–0,4

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА В ХОДЕ КОКСОВАНИЯ

Продукты	C	H	N	O+S	Усредненный молекулярный состав
Уголь	84 - 89	4,5 - 5	1,5 - 1,7	5 - 9	$CH_{0,7}N_{0,02}O_{0,04}$
Кокс	96 - 98	0,4 - 0,5	1,0 - 1,4	0,3 - 0,5	$CH_{0,06}N_{0,01}O_{0,00}$
Летучие	52 - 55	18 - 22	4 - 6	17 - 20	$CH_{4,5}N_{0,08}O_{0,2}$



При повышении температуры коксования происходят следующие изменения выхода и состава химических продуктов:

- а) выход газа увеличивается, содержание в нем водорода возрастает, значительно уменьшается содержание метана, в связи с этим уменьшаются плотность газа и теплота его сгорания;
- б) выход смолы уменьшается, ее плотность повышается; в составе смолы снижается содержание фенолов, увеличивается содержание нафталина и нерастворимых в толуоле веществ («свободного углерода»), уменьшается выход масел, возрастает выход пека;
- в) выход сырого бензола, отогнанного до 180°C , и чистого бензола увеличивается при одновременном снижении содержания толуола, ксилолов, сольвентов и непредельных соединений;
- г) выход аммиака с повышением температуры увеличивается и, достигнув определенного максимума при температуре порядка 700°C , стабилизируется, а затем при дальнейшем повышении температуры резко снижается, так как протекают реакции пиролиза (на водород и азот). Содержание влаги в шихте замедляет протекание этих реакций. Поэтому чем выше влажность шихты, тем больше выход аммиака;
- д) выход цианистого водорода увеличивается в результате вторичных реакций аммиака с углеродом кокса и углеродсодержащими газами (CO , CH_4 и др.), протекающих при высоких температурах;
- е) чем больше выход летучих веществ шихты и чем выше температура коксования, тем больше серы переходит в газ, в смолу и в сырой бензол.

Полная загрузка печей, т.е. небольшой объем подсводового пространства, является обязательным условием для сохранности состава летучих продуктов коксования. Температура подсводового пространства должна поддерживаться в пределах $750\text{--}780^{\circ}\text{C}$ например разбрызгиванием воды. Этот прием в купе с уменьшением температуры коксования применяется для увеличения выхода толуола.

С помощью разбрызгивания воды в подсводовом пространстве удастся увеличить выход сырого бензола до 2% от массы угля. Разбрызгивание чистого поглотительного масла – до 4-5%

• ПЕРВИЧНОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ КОКСОВОГО ГАЗА

- Коксовый газ, выходящий из подсводового пространства коксовых камер имеет температуру 650–750°C и содержит значительное количество паров смолы и воды. Для осуществления технологических процессов в цехе улавливания коксовый газ должен быть охлажден и освобожден от паров смолы и воды. Поэтому первой и обязательной технологической операцией, которой под вергается газ по выходе из печей, является процесс охлаждения, обуславливающий конденсацию водяных паров и смолы.

Охлаждение газа осуществляется в две стадии:

- а) в коленах стояков и в газосборниках коксовых печей до 85–90°C при орошении газа аммиачной водой;
- б) в первичных газовых холодильниках до 25–35°C, эта температура является оптимальной, при которой происходит улавливание из газа бензольных углеводородов, сероводорода и аммиака.

В результате такого охлаждения газа резко уменьшается его объем, что снижает энергетические затраты на его транспортировку по газовой трассе химического завода и создает условия для нормальной работы цеха улавливания.

После первичных газовых холодильников содержание смолы в газе составляет 2–5 г/м³ в виде тумана. Значительное количество смоляного тумана оседает в нагнетателях газа. Содержание смолы в газе после нагнетателей составляет 0,3–0,5 г/м³. Однако и это количество отрицательно влияет на работу последующей аппаратуры. В связи с этим очистка коксового газа от содержащегося в нем смоляного тумана необходима, она осуществляется в электрофильтрах. Степень очистки газа составляет 98–99%. Остаточное содержание смолы в газе после электрофильтров при температуре 25–30°C обычно не

Примерный состав надсмольной аммиачной воды, поступающей на переработку (п смешивании вод газосборников и первичных холодильников), г/л:

NH_3 :
 общий 7,0
 летучий 3,0
 H_2S 1,3
 CO_2 1,3
 Фенолы 1,5–2,0
 Пиридиновые основания 0,4–0,5

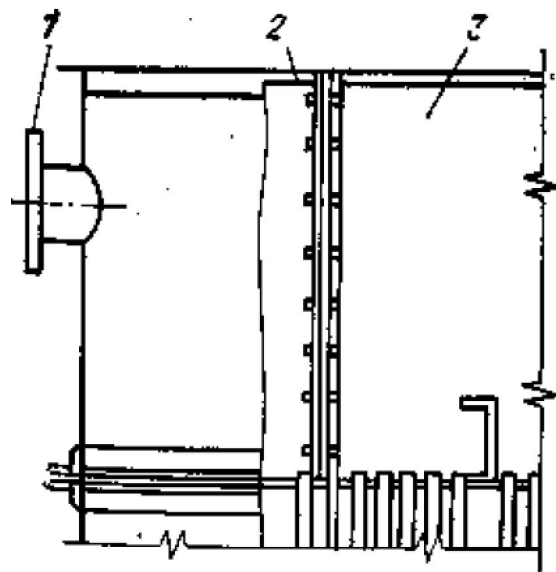


Рис. 4. Семиходовой холодильник:

1 – штуцер Ду250; 2 – перегородка; 3 – корпус

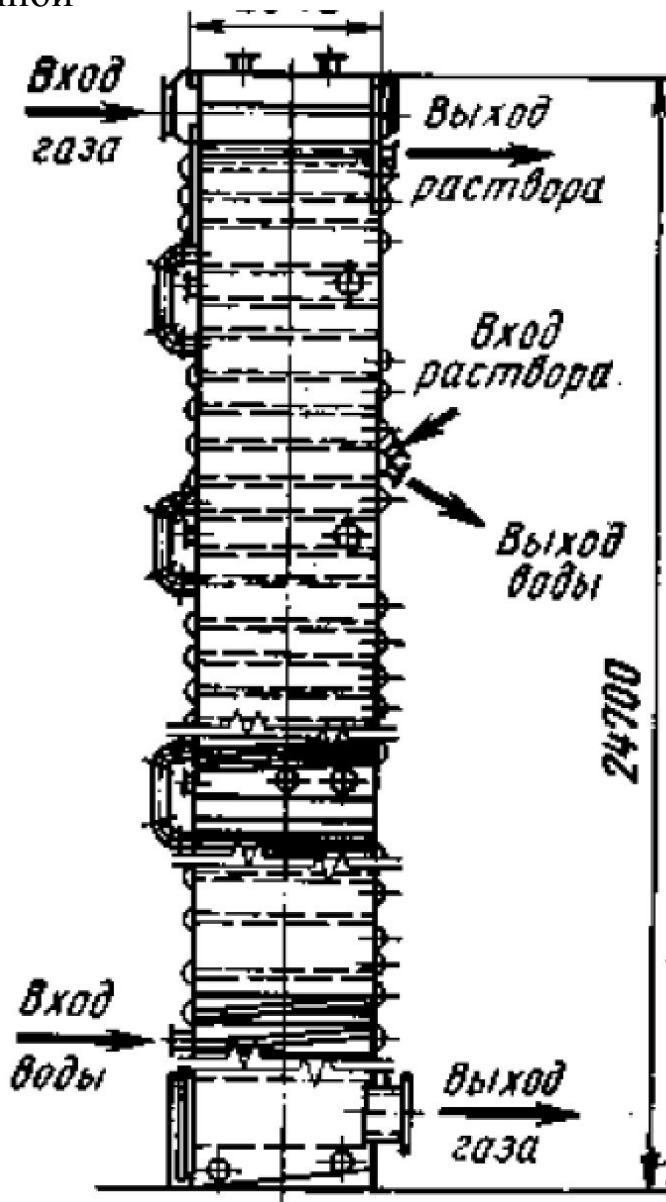
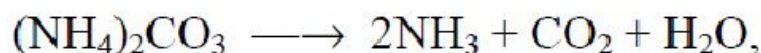


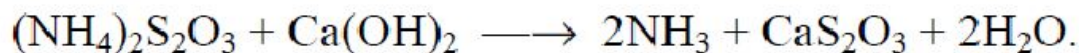
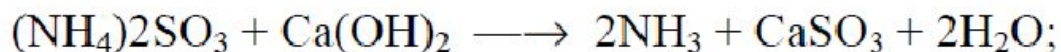
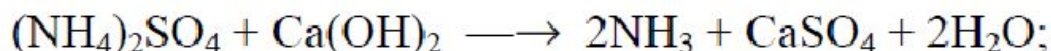
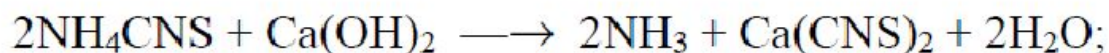
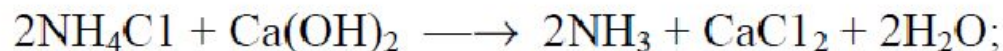
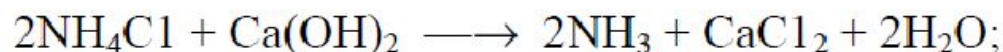
Рис. 3. Сепаратор

Процесс выделения летучего аммиака из надсмольной воды основан на резком уменьшении растворимости в воде аммиака, углекислоты, сероводорода, цианистого водорода, при подогреве воды до 98–100°C. При этом происходит разложение углекислых, сернистых и цианистых солей аммония и выделение аммиака и других газов по реакциям:



Отгонка образовавшихся паров и газов из надсмольной воды производится в испарительной колонне острым паром.

Для выделения связанного аммиака воду, из которой предварительно удален летучий аммиак и фенолы, обрабатывают раствором гашеной извести (известковым молоком). При этом происходят следующие реакции:



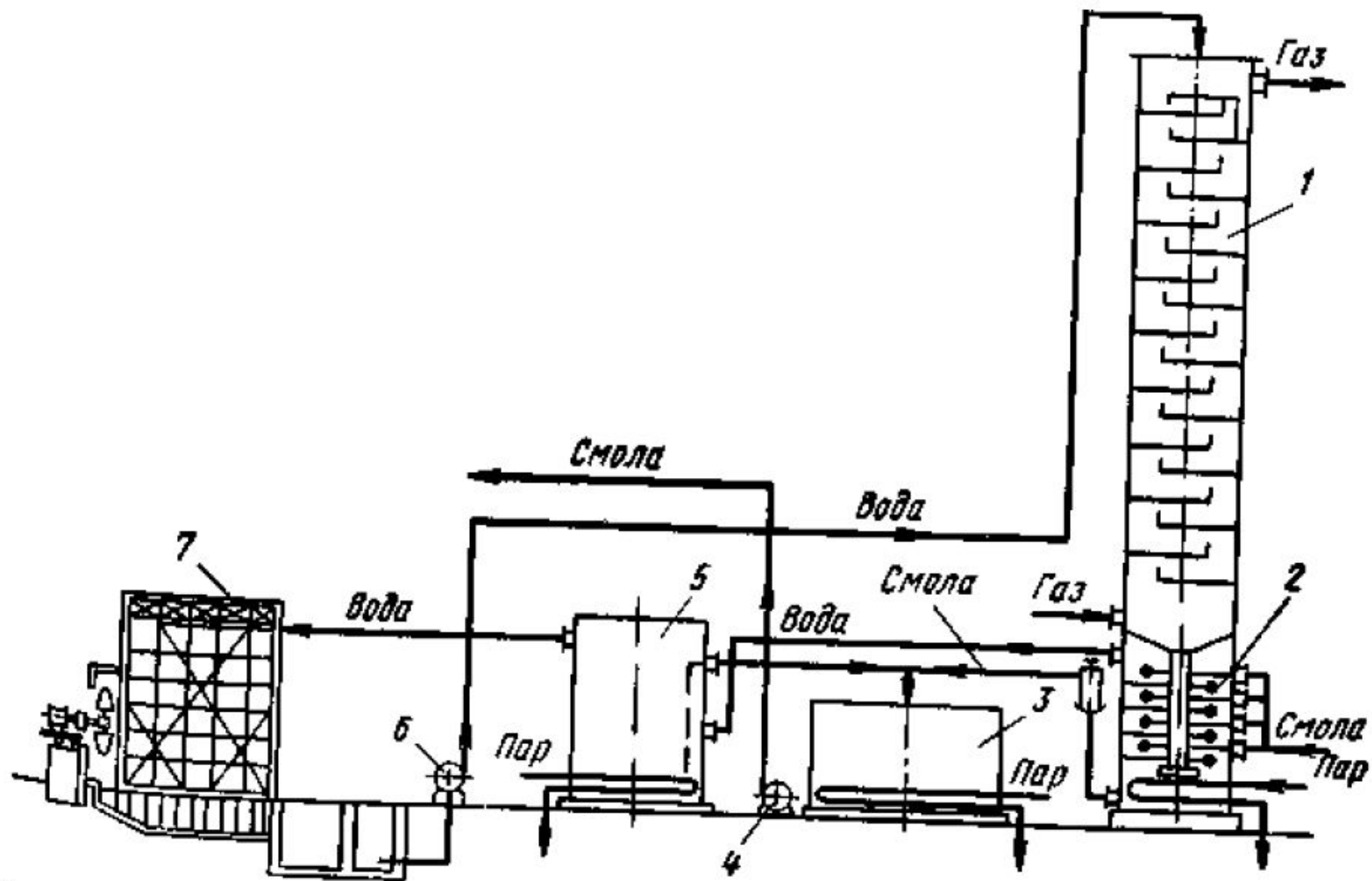


Рис. 12. Схема конечного охлаждения газа с экстрагированием нафталина из воды смолой:

1 – верхняя газовая часть холодильника; 2 – нижняя часть холодильника (промыватель); 3 – сборник; 4, 6 – насосы; 5 – отстойник; 7 – градирня

- **Состав и свойства сырого бензола**

Сырой бензол извлекается из прямого коксового газа абсорбцией органическими поглотителями. Сырой бензол представляет собой сложную смесь химических (ароматических) соединений, главными из которых являются бензольные углеводороды (бензол и его гомологи), их содержание составляет 80–90%. В качестве примесей в сыром бензоле содержатся непредельные и сернистые соединения, фенолы, пиридиновые основания и др. При улавливании бензольных углеводородов из коксового газа поглотительными маслами в сыром бензоле содержатся легкие погоны поглотительного масла и нафталин. Сырой бензол получают в бензольном отделении цеха улавливания методом дистилляции оббензоленных поглотительных масел. Выход сырого бензола составляет 0,8–1,2% от массы сухой шихты. Содержание паров бензольных углеводородов в прямом коксовом газе колеблется в пределах 30–40 г/м³.

- **Конечное охлаждение коксового газа**

Температура газа после первичного охлаждения не бывает ниже 52–55°C, а иногда достигает 60–70°C. Газ содержит значительное количество нафталина (1,0–1,2 г/м³) и водяных паров. Для успешного выделения бензольных углеводородов коксовый газ должен быть охлажден до 25–30°C, очищен от нафталина и освобожден от некоторой части содержащихся в нем водяных паров. Холодильники, в которых происходит охлаждение газа, называются конечными. Эти холодильники располагаются по газовой трассе цеха улавливания перед бензольными скрубберами. На коксохимических заводах страны существует два способа конечного охлаждения газа: с нафталиновым отстойником и с экстрагированием нафталина из воды смолой. В настоящее время широкое применение получил второй способ как более эффективный.

Улавливание бензольных углеводородов поглотительным маслом.

На большинстве отечественных коксохимических заводов в качестве поглотителя для улавливания бензольных углеводородов из коксового газа применяют каменноугольное масло и только на некоторых заводах соляровое масло. Хорошее поглотительное масло должно обладать следующими свойствами:

- 1) достаточная поглотительная способность по отношению ко всем компонентам сырого бензола при низких температурах и малая концентрация их в газе, а также хорошая способность легко выделять их при нагреве;
- 2) температура начала кипения поглотительного масла должна быть значительно выше температуры кипения компонентов сырого бензола, чтобы при отгонке сырого бензола в него попадало минимальное количество поглотителя;
- 3) достаточная физико-химическая стойкость, обеспечивающая стабильность поглотительных свойств масла при длительной работе;
- 4) оптимальная вязкость, при которой может быть достигнуто равномерное и свободное стекание масла по насадке скруббера;
- 5) минимальная теплоемкость, при которой расход тепла на нагрев масла при отгонке сырого бензола был бы невысоким;
- 6) масло должно не образовывать с водой эмульсий и легко отстаиваться от воды.

В качестве каменноугольного поглотительного масла применяют фракцию каменноугольной смолы, выкипающую в пределах 230–300°C. Для использования указанной фракции в качестве поглотителя сырого бензола она предварительно подвергается химической очистке для удаления фенолов и пиридиновых оснований.

Свежее каменноугольное масло должно отвечать следующим техническим условиям (масло не должно давать осадка при охлаждении до температуры 0° С):

- Плотность, кг/м³ 1040
 - Содержание воды, %, не более 0,5
 - Отгон до 230°С, %, не более 1
 - Отгон в интервале 230–300°С, %, не менее 95
 - Содержание фенолов, %, не более 0,7–0,8
 - Содержание нафталина, %, не более 8–13
 - Вязкость при 250°С, °Э, не более 2
 - Молекулярная масса 170–180
-
- *Свежее соляровое масло* должно иметь следующую характеристику: плотность не более 890 кг/м³; содержание воды не более 0,2%; отгон до 350°С не менее 95%, молекулярная масса 230– 240, начало кипения не ниже 265°С.

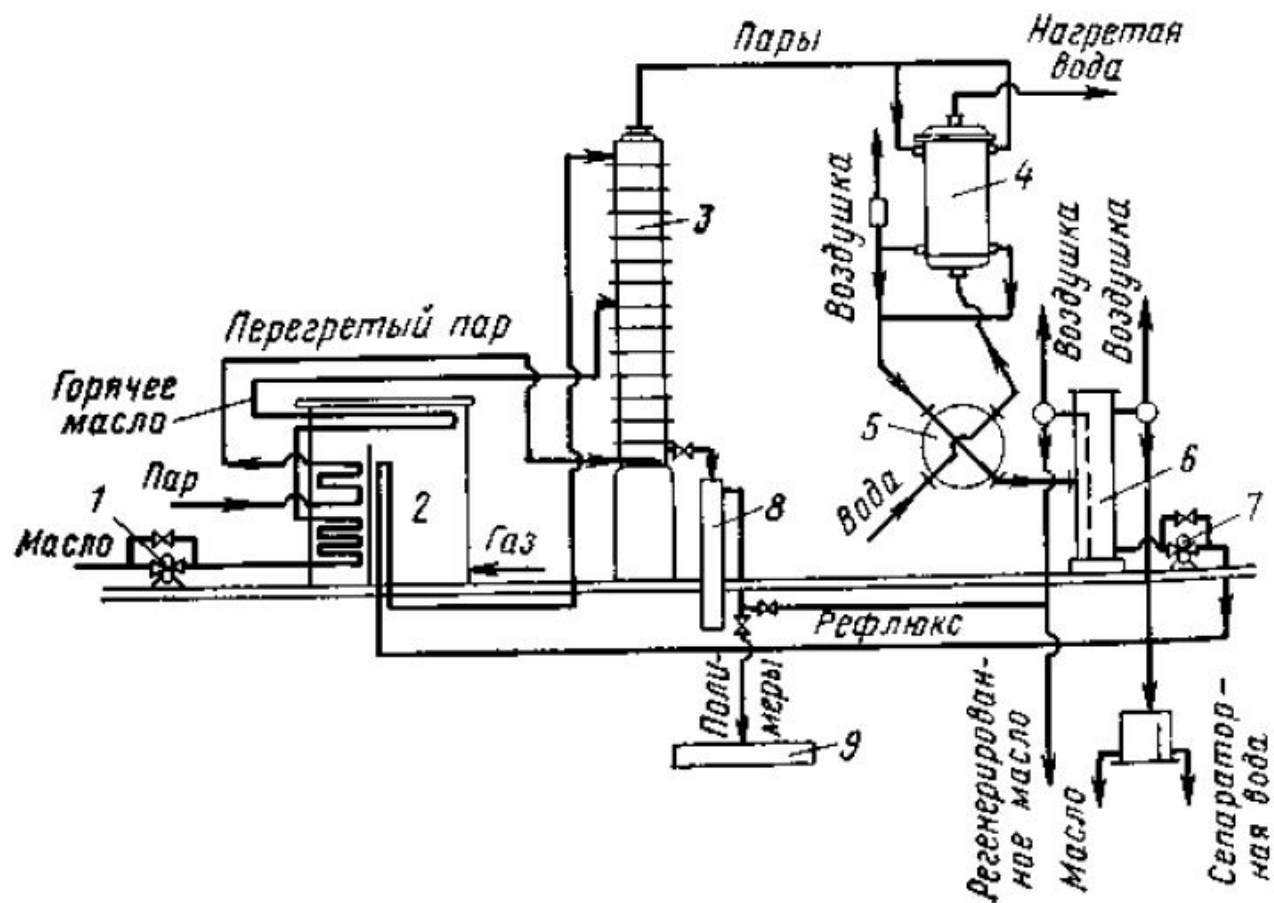


Рис. 13. Схема регенерации каменноугольного поглотительного масла с применением трубчатой печи:

1 – насос; 2 – трубчатая печь; 3 – ректификационная колонна; 4 – конденсатор; 5 – холодильник; 6 – сепаратор; 7 – рефлюксный насос; 8 – гидрозатвор; 9 – сборник полимеров

Улавливание бензольных углеводородов в скрубберах

Процесс абсорбции бензольных углеводородов из коксового газа, как и любой абсорбционный процесс, характеризуется следующим основным уравнением $G = K_{об} \cdot F \cdot \Delta P_{ср}$ кг/ч, где G – количество абсорбированного вещества, кг/ч; $K_{об}$ – общий коэффициент скорости абсорбции; F – поверхность контакта фаз, м²; ΔP – среднелогарифмическая движущая сила абсорбции, Па (мм рт. ст.). Это уравнение не отражает, однако, влияния всех факторов, определяющих течение процесса абсорбции. Количество этих факторов значительно больше и влияние их на степень абсорбции определяются весьма сложной математической зависимостью. Увеличение движущей силы процесса абсорбции, а также полнота улавливания бензольных углеводородов связаны с рядом факторов.

1. *Содержание бензольных углеводородов в коксовом газе.* С повышением концентрации бензольных углеводородов в газе возрастает их парциальное давление и движущая сила процесса абсорбции. При этом увеличивается содержание бензольных углеводородов в поглотительном масле в состоянии равновесия. При обычной концентрации бензольных углеводородов 35–36 г/м³ (~1% объемн.) равновесная концентрация их в масле не более 2,5–3% (объемн.) (при обычных условиях). При сжатии газа содержание в нем бензольных углеводородов возрастает пропорционально давлению. Это способствует увеличению скорости абсорбции и росту концентрации бензола в масле. Следовательно, повышение давления, т.е. сжатие газа, является одним из методов интенсификации процесса улавливания.

2. *Температура улавливания.* С повышением температуры улавливания давление паров бензола над маслом увеличивается, движущая сила абсорбции уменьшается, а равновесная концентрация бензольных углеводородов в газе после скрубберов увеличивается. Насыщение поглотительного масла бензолом снижается, а потери их с газом увеличиваются. В промышленности оптимальной температурой улавливания считается 25–30°C. При температуре ниже 10°C вязкость поглотительного масла резко возрастает, что затрудняет его подачу на скруббер и равномерное распределение по насадке скруббера, что резко ухудшает процесс улавливания. При этой температуре из масла могут выпадать осадки, которые загрязнят насадку и увеличат сопротивление скруббера.

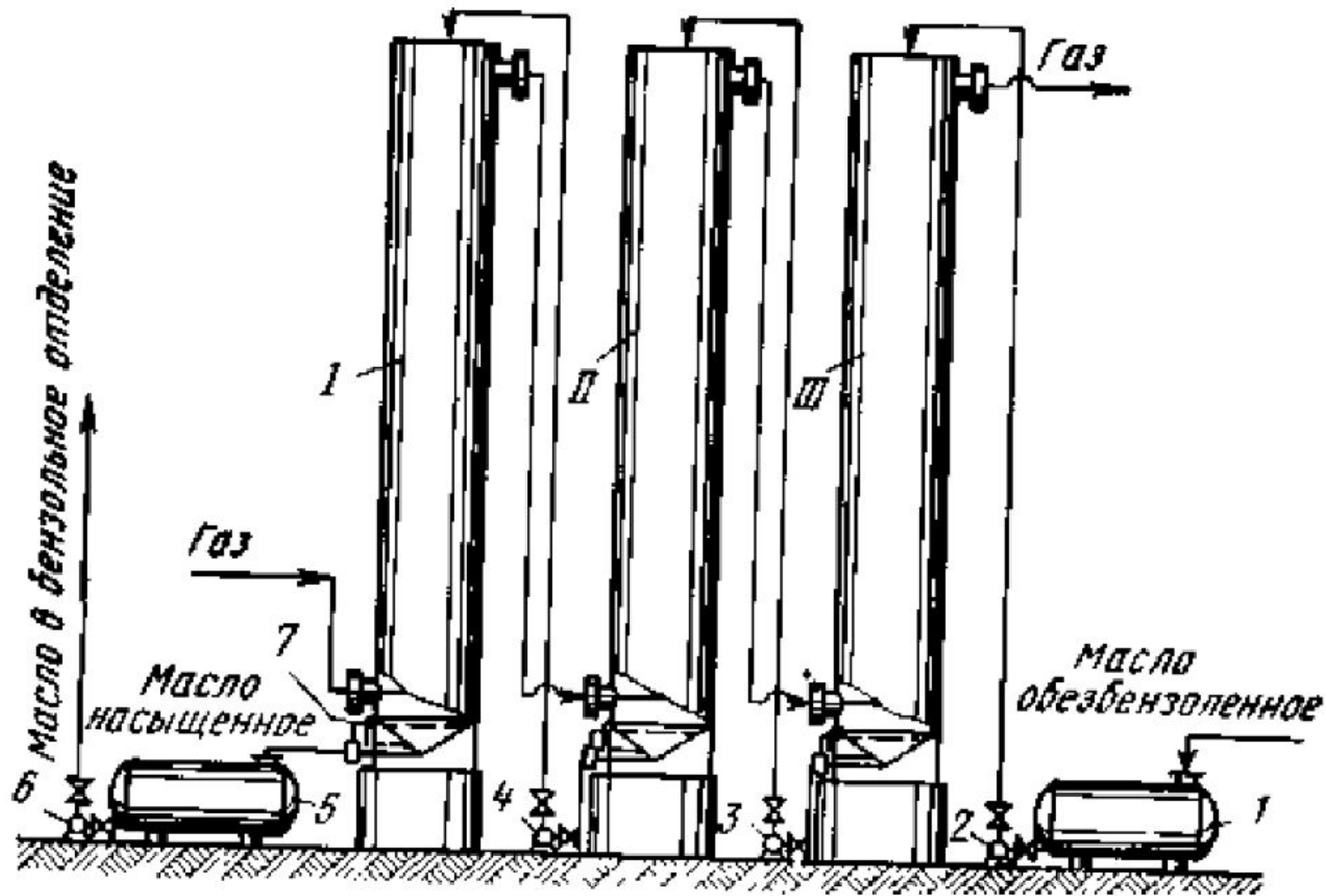


Рис. 14. Схема улавливания бензольных углеводородов из коксового газа в скрубберах: I, II и III – скрубберы; 1 – промежуточный сборник обезбензоленного масла; 2–4, 6 – насосы; 5 – сборник обезбензоленного масла

Температура, °С:	
коксового газа, поступающего в скрубберы	20–28
поглотительного масла, подводимого в первый по ходу масла скруббер	25–30
Содержание бензольных углеводородов, г/м ³ газа:	
до скрубберов	30–40
после скрубберов, не более:	
летом	1,8–2,0
зимой	3,0
Содержание бензольных углеводородов в обезбензоленном масле, % (объемн.):	
каменноугольном	0,3–0,4
соляровом	0,2–0,3
Насыщение бензолом поглотительного масла, % (объемн.):	
каменноугольного	2–3
солярового	1,5–2,0

Одним из факторов интенсификации процесса улавливания бензольных углеводородов является использование повышенных давлений. Пропорционально повышению давления возрастает содержание бензольных углеводородов в газе, и согласно закону Генри, равновесная концентрация этих продуктов в поглотительном масле также возрастает. Так при обычных условиях содержание бензольных углеводородов в поглотительном масле составляет 2,5% при давлении 0,8 МПа (8 ат) и 1,2 МПа (12 ат) соответственно 16 и 20%. С увеличением давления увеличивается также скорость абсорбции.

В скрубберах происходит уравнивание температур: температура газа повышается, а масла понижается. Для предупреждения конденсации водяных паров из газа и обводнения поглотительного масла температура масла поддерживается несколько выше температуры поступающего газа в скрубберы, примерно на 3–8°C.

3. *Концентрация бензольных углеводородов в поглотительном масле.* Чем выше концентрация бензола в поглотительном масле, поступающем на улавливание, тем больше упругость его паров над маслом и, следовательно, равновесная концентрация в газе. Поэтому скорость абсорбции уменьшается, а потери с обратным газом увеличиваются. Содержание бензольных углеводородов в масле, поступающем на улавливание, должно быть не выше 0,2% для солярового и 0,3–0,4% (объемн.) для каменноугольного. Уменьшение этого количества связано с увеличением расхода пара на десорбцию бензольных углеводородов из масла, с уменьшением в сыром бензоле отгона до 180°C, увеличением выхода сольвент-нафты и потерь масла.

4. *Молекулярная масса поглотителя.* Возрастание молекулярной массы жидкого поглотителя связано с уменьшением степени абсорбции. Увеличение молекулярной массы масла приводит к ухудшению его поглотительной способности. Молекулярная масса солярового масла выше, чем каменноугольного. Поэтому солярового масла требуется на 30% больше, чем каменноугольного. В производственных условиях расход масла на улавливание бензола в 1,5 раза больше теоретического минимума и составляет 1,5–1,6 л/м³ газа для каменноугольного и 2,0–2,1 л/м³ газа для солярового масла.

5. *Поверхность орошения.* Для перехода бензола из газа в масло, необходимы определенная поверхность орошения и продолжительность контакта между газом и маслом. Оптимальной величиной, обеспечивающей удовлетворительное улавливание бензольных углеводородов, является норма поверхности 1,1–1,3 м²/м³ газа в час. Между газом и маслом должен соблюдаться строгий противоток. Последовательно устанавливаются 3–4 скруббера.

Таким образом, для улавливания бензола из газа требуется соблюдение следующих условий: минимальное содержание бензола в масле, поступающем на улавливание; низкая температура улавливания; достаточное количество масла; противоток газа и масла; достаточная поверхность насадки для создания необходимого контакта между газом и маслом.

Выделение бензольных углеводородов из поглотительного масла

Бензольные углеводороды из насыщенного поглотительного масла с получением сырого бензола выделяются дистилляцией с острым паром в дистилляционных колоннах тарельчатого типа. Обензолненное масло, поступающее на дистилляцию, представляет собой раствор бензольных углеводородов в поглотительном масле. Выделение бензольных углеводородов из такой смеси основано на различных температурах кипения компонентов. Бензольные углеводороды, входящие в состав сырого бензола при нормальном давлении выкипают до 180°C, а каменноугольное поглотительное масло начинает кипеть при 230°C, соляровое при 265°C. Содержание бензольных углеводородов в насыщенном масле очень мало и составляет всего 2–3% (объемн.). Следовательно, каменноугольное масло является основным компонентом в смеси. Согласно закону Генри–Дальтона температура кипения бензольных углеводородов при этих условиях значительно возрастает. Поэтому полное их выделение из масла возможно только при 250–300°C. Для предупреждения нагрева масла до слишком высокой температуры, достаточно полного отгона растворенных в нем бензольных углеводородов дистилляцию ведут с острым паром. Применение последнего дает возможность снизить температуру кипения бензольных углеводородов и проводить процесс дистилляции при подогреве каменноугольного масла до 130–145°C и солярового до 125–135°C.

Состав сырого бензола

- Бензольные углеводороды Бензол, толуол, диметилбензолы (ксилолы), этилбензол, триметилбензолы, этилтолуолы - 80–95 %
- Непредельные соединения Циклопентадиен, стирол, кумарон, инден с гомологами, циклогексен, метилциклогексен 5–15 %
- Сернистые соединения Сероводород, сероуглерод, тиофен, метилтиофен, диметилтиофены, триметилтиофены 0,2–2,0 % (считая на серу)
- Насыщенные углеводороды жирного и гидроароматического ряда Циклопентан, метилциклопентаны, циклогексан, метилциклогексаны, гептан, гексан 0,3–2,0
- Прочие Фенол, азотистые соединения, нафталин менее 1,0

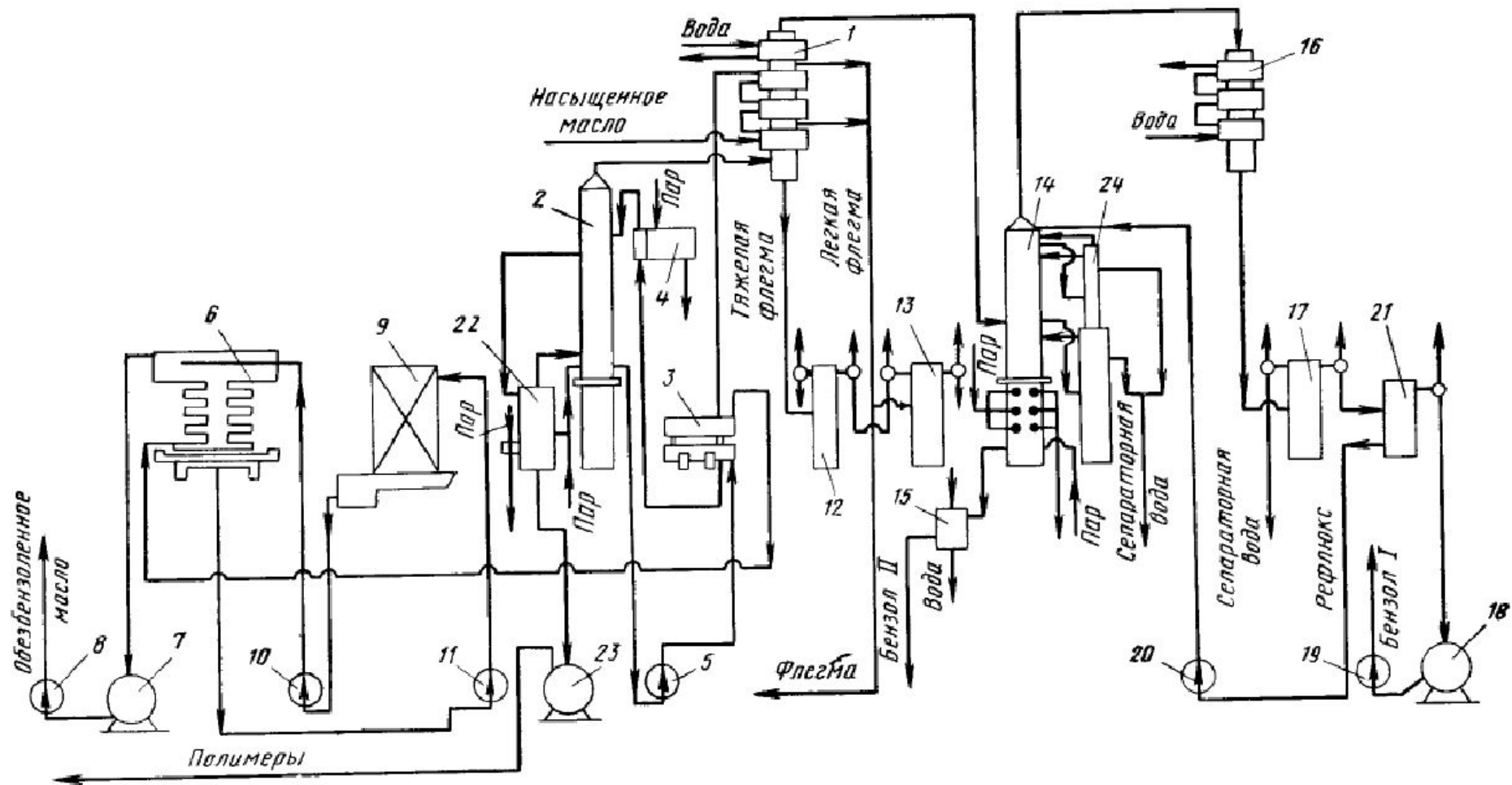


Рис. 14. Схема получения сырого бензола при паровом нагреве поглотительного масла:

1 – паромасляный теплообменник (дефлегматор); 2 – дистилляционная колонна; 3 – масляный теплообменник; 4 – паровой подогреватель; 5, 8, 10, 11, 19, 20 – насосы; 6 – оросительный холодильник; 7 – сборник; 12, 13, 17, 24 – сепараторы; 14 – разделительная колонна; 15 – холодильник; 16 – конденсатор-холодильник; 18 – сборник; 21 – рефлюксный бачок; 22 – регенератор; 23 – сборник для полимеров

Температура насыщенного масла, °С, после:	
скрубберов	25–30
паромасляных теплообменников	75–85
масляных теплообменников	105–115
паровых подогревателей	135–145
Температура обезбензоленного масла, °С, после:	
колонны	130–135
масляных теплообменников	90–100
холодильников масла	30–35
Температура бензольных углеводородов, °С, после:	
паромасляных теплообменников	90–92
разделительной колонны	73–75
Температура продуктов после конденсатора холодильника, °С, не выше	30

Расход пара на 1 т сырого бензола составляет 4,5–5,0 т, воды 120–130 м³. Количество сточных вод находится в пределах 2,5–3,0 м³.

Таблица 2. Состав сырого бензола

Группа	Основные соединения, входящие в группу	Содержание, %
Бензольные углеводороды	Бензол, толуол, диметилбензолы (ксилолы), этилбензол, триметилбензолы, этилтолуолы	80–95
Непредельные соединения	Циклопентадиен, стирол, кумарон, инден с гомологами, циклогексен, метилциклогексен	5–15
Сернистые соединения	Сероводород, сероуглерод, тиофен, метилтиофен, диметилтиофены, триметилтиофены	0,2–2,0 (считая на серу)
Насыщенные углеводороды жирного и гидроароматического ряда	Циклопентан, метилциклопентаны, циклогексан, метилциклогексаны, гептан, гексан	0,3–2,0
Прочие	Фенол, азотистые соединения, нафталин	менее 1,0

ОЧИСТКА СЫРОГО БЕНЗОЛА ОТ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для очистки сырого бензола и его фракций от непредельных и сернистых соединений в промышленности получили применение: сернокислотная очистка и каталитическая гидроочистка.

Сернокислотная очистка

Сернокислотный метод очистки состоит в обработке фракции концентрированной серной кислотой (93,0–93,5%) с последующей нейтрализацией отмытого продукта раствором щелочи (12–15%). Процесс очистки осуществляется в аппаратах периодического или непрерывного действия. При этом удаляются также содержащиеся в сыром бензоле пиридиновые основания. При последующей нейтрализации мытого продукта щелочью из него удаляются также и фенолы в виде фенолятов натрия.

При взаимодействии с концентрированной серной кислотой протекают несколько параллельных процессов.

1. *Катализируемая кислотой реакция полимеризации непредельных соединений.*

2. *Реакции сульфирования тиофена и его гомологов с образованием сульфокислоты тиофена, растворимой в воде и кислоте. Реакциям сульфирования подвергаются все бензольные углеводороды. Толуол и ксилол сульфуются легче бензола. С повышением температуры эти процессы усиливаются. За исключением реакции сульфирования тиофена, эти реакции являются нежелательными.*

3. *Катализируемое серной кислотой алкилирование тиофена непредельными соединениями.* В присутствии 93-%ной серной кислоты тиофен с высокой скоростью может алкилироваться непредельными углеводородами разных классов, содержащихся сыром бензоле или добавленных в последнюю при очистке. Механизм алкилирования тиофена протекает в две стадии: сначала непредельные углеводороды реагируют с серной кислотой с образованием чрезвычайно реакционноспособного промежуточного продукта – иона карбония ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), который реагирует с тиофеном с образованием сополимера, а кислота остается в неизменном виде. Алкилирование тиофена, а еще в большей степени метилтиофенов с непредельными соединениями, особенно высококипящими (стиролом, инденом и др.) под влиянием незначительного количества серной кислоты протекает быстро и полно, с незначительным образованием кислой смолки.

Таким образом, *удаление тиофена является определяющим процессом сернокислотной очистки фракции БТК.* Удаление тиофена алкилированием непредельными соединениями более выгодно, чем сульфированием.

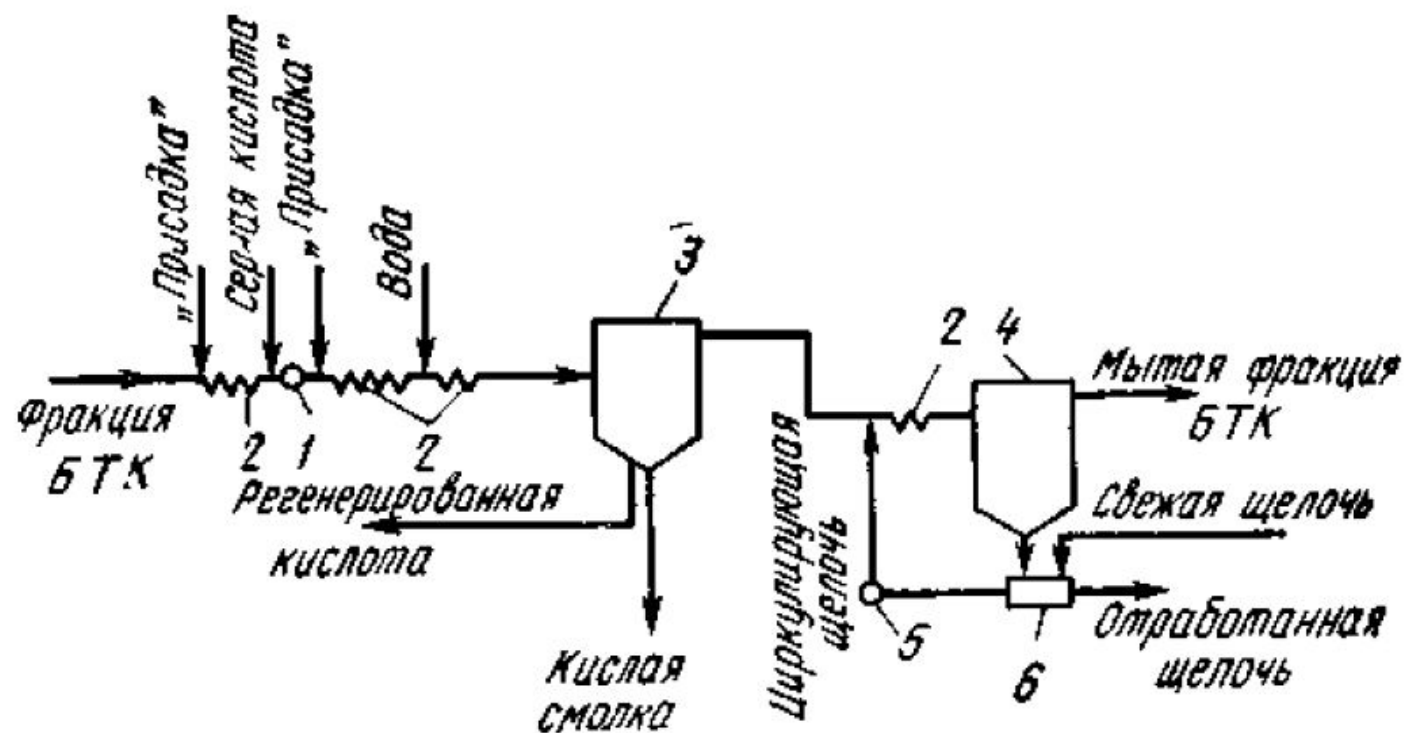


Рис. 17. Принципиальная схема сернокислотной очистки:

1 – насос-смеситель; 2 – смесители гидравлические; 3 – отстойник кислоты и кислой смолки; 4 – отстойник щелочи; 5 – насос для циркуляции щелочи; 6 – сборник щелочи

Каталитическая гидроочистка

Наиболее перспективным методом очистки бензола является *каталитическая гидрогенизация*, позволяющая наряду с глубокой очисткой от сернистых и непредельных соединений достичь глубокого удаления насыщенных углеводородов.

Сущность процесса каталитической гидроочистки заключается в обработке паров очищаемого сырья (фракции сырого бензола) водородом или водородсодержащим газом над катализатором. Схема процесса каталитической гидроочистки состоит из четырех стадий:

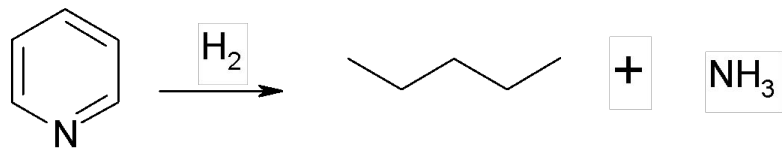
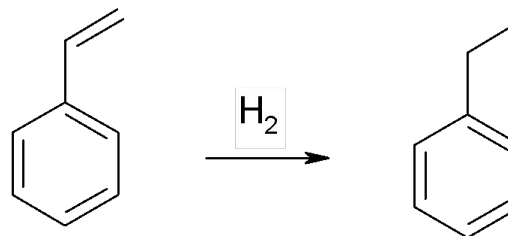
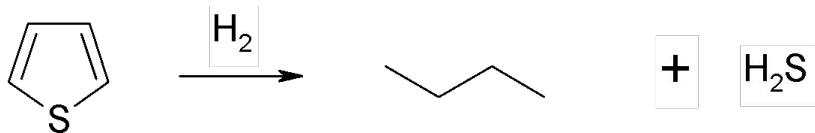
- 1) подогрев и испарение сырья (фракции БТК);
- 2) каталитическая гидроочистка;
- 3) отделение газа и подготовка полученного рафината;
- 4) ректификация рафината с получением конечных продуктов.

При прохождении смеси паров и водородсодержащего газа над катализатором под влиянием температуры и давления протекают различные реакции, к числу которых относят: реакции гидрообессеривания, гидрирование ненасыщенных соединений, гидрирование ароматических углеводородов, гидрокрекинг насыщенных углеводородов, деметилирование гомологов бензола.

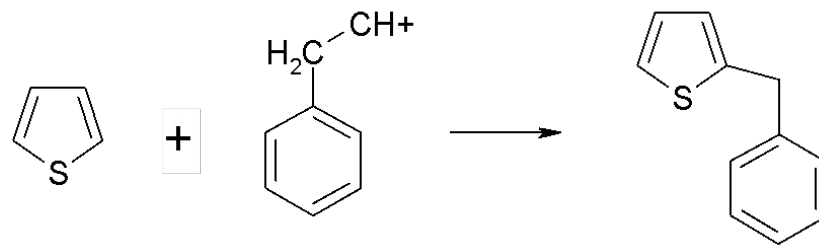
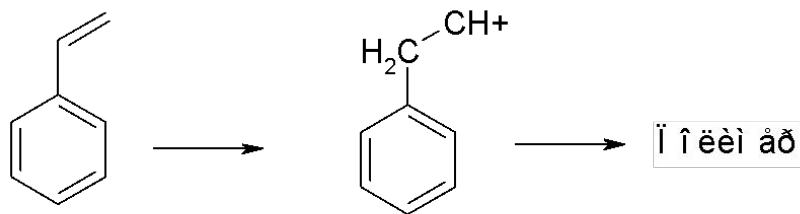
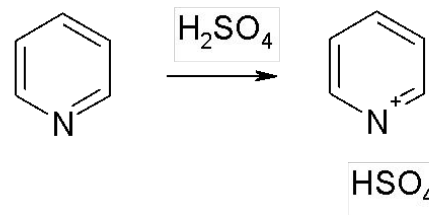
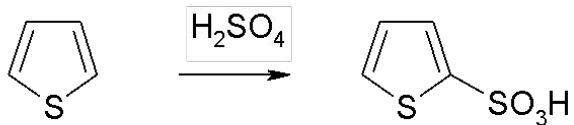
Целевыми реакциями очистки являются гидрообессеривание и гидрирование ненасыщенных углеводородов. При получении бензола высокой степени чистоты определяющими являются реакции гидрообессеривания, особенно гидрогенолиз (разрушение) наиболее термически стабильного соединения – тиофена. Катализаторами гидрообессеривания могут быть сульфиды или оксиды молибдена, кобальта, вольфрама, никеля, ванадия.

Методы гидрогенизации условно делят на: 1) низкотемпературное гидрирование – гидроочистка (350–380°C); 2) среднетемпературный гидрокрекинг (450–530°C); 3) высокотемпературный гидрокрекинг (530–650°C); 4) каталитическое и термическое гидродеалкилирование. Важной особенностью каталитических методов, в частности, гидрогенизационных, является исключение образования не утилизируемых отходов производства и, следовательно, повышение выходов и чистоты товарных продуктов.

Гидроочистка



Сернокислотная очистка



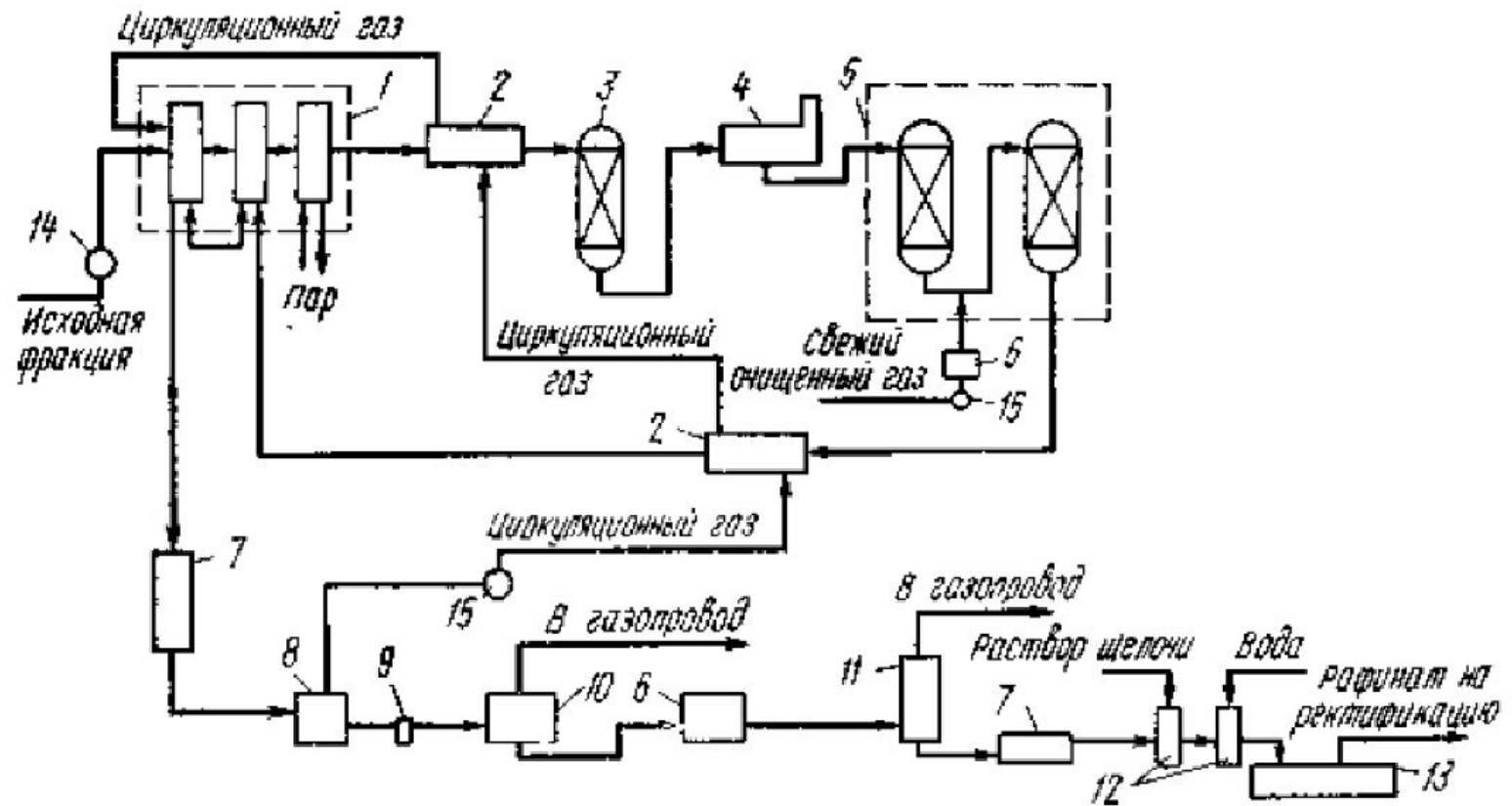


Рис. 18. Схема среднетемпературной каталитической гидроочистки:

I – исходная фракция; *II* – циркуляционный газ; *III* – свежий очищенный газ; *IV* – в газопровод; *V* – раствор щелочи; *VI* – рафинат на ректификацию

ПЕРЕРАБОТКА СЫРОГО БЕНЗОЛА

Сырой бензол представляет собой многокомпонентную систему, основными составляющими которой являются одноядерные ароматические соединения – бензольные углеводороды и различные примеси. Основная масса сырого бензола выкипает до 180°C. Выше этой температуры кипят содержащиеся в сыром бензоле легкокипящие погоны поглотительного масла, а также неопределенные соединения.

Разделение смеси осуществляется методом ректификации по непрерывной или периодической схеме при атмосферном давлении. При повторном разделении тяжелых фракций используется пониженное давление.

Разность температур кипения соседних пар при давлении 101,3 кПа (760 мм. рт. ст.) составляет, °С:

- Сероуглерод–бензол 33,6
- Бензол–толуол 30,5
- Толуол–ксилол 27,0
- Ксилол–растворитель 25,0

Наиболее важным для получения высококачественного бензола является удаление сероуглерода так как он не удаляется при сернокислотной очистке, его содержание в бензольно-толуольной-ксилольной фракции должно быть менее 0.0002%.

Затем производится повторная дистилляция полученного продукта с целью получения товарного бензола, толуола, растворителя и других фракций.

Часть ксилольной фракции подвергается переработки для выделения чистых соединений.

Сероуглеродная фракция содержит 35–45% сероуглерода и 20–28% циклопентадиена, ее разделяют предварительно проведя димеризацию циклопентадиена для повышения температуры кипения.

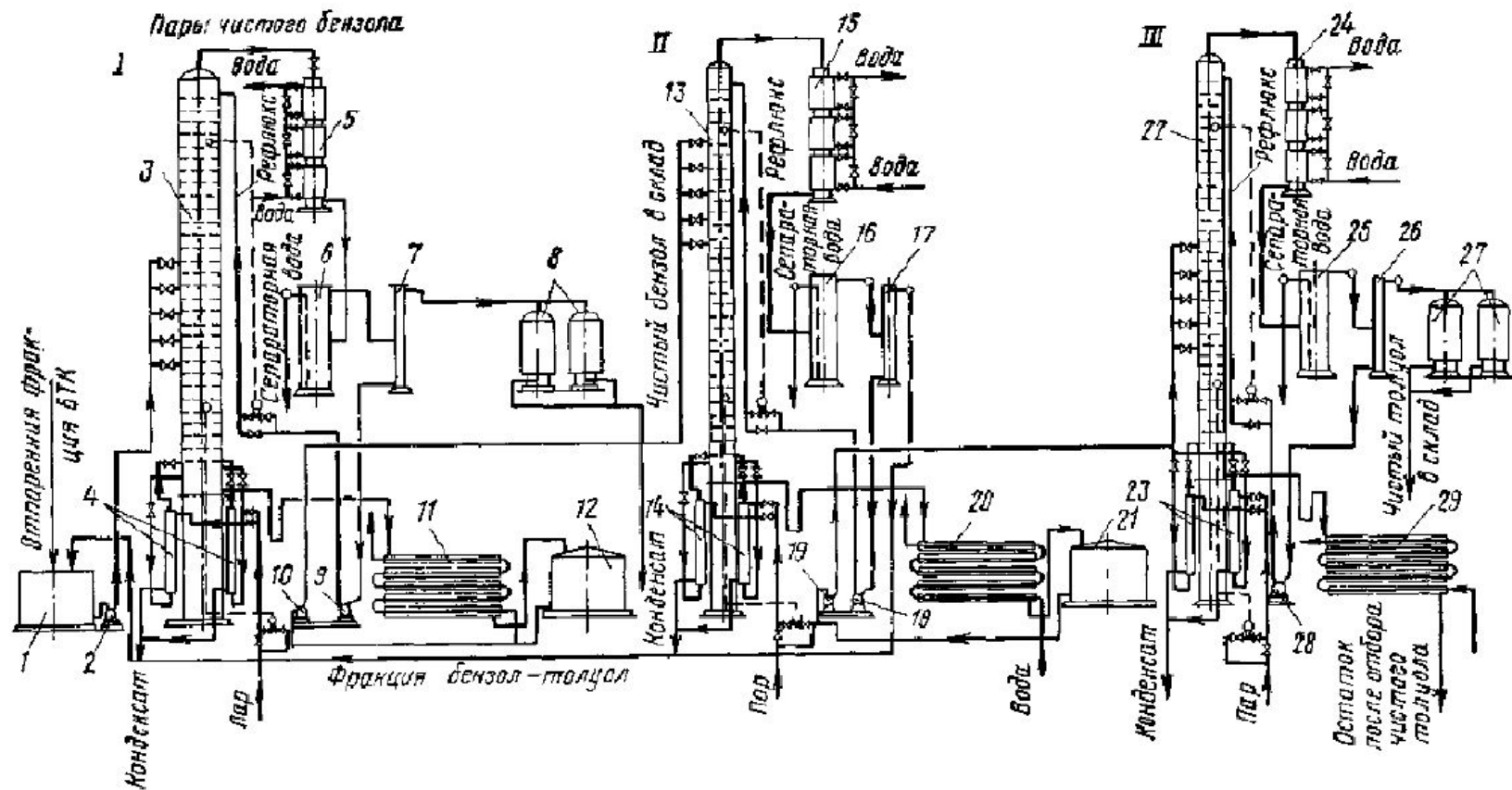


Рис. 21. Непрерывный отбор бензола и толуола:

I – отбор чистого бензола; II – отбор фракции БТ; III – отбор чистого толуола; 1 – сборник отпаренной мытой фракции БТК; 2, 9, 10, 18, 19 и 28 – насосы; 3 – колонна для отбора чистого бензола; 4, 14 и 23 – подогреватели к колоннам; 5, 15 и 24 – конденсаторы паров после колонны; 6, 16 и 26 – сборник для остатка после отбора чистого бензола; 13 – колонна для отбора промежуточной фракции бензол-толуол; 21 – сборник для остатка после отбора промежуточной фракции; 22 – колонна для отбора чистого толуола; 27 – мерники чистого толуола

Продукты ректификации сырого бензола, их использование

Отечественный стандарт на чистый каменноугольный бензол (ГОСТ 8448-78) предусматривает производство трех видов бензола глубокой степени очистки. Содержание тиофена в бензоле марки «высшей очистки» не должно превышать для высшего сорта 0,00005 и первого сорта 0,00008%; в бензоле для синтеза соответственно для высшего сорта 0,0002 и первого 0,0004%, в бензоле для нитрации для высшего сорта 0,04 и первого – 0,06%.

На коксохимических заводах *толуол* каменноугольный выпускается двух марок – А и Б (по два сорта – высший и первого, качество которых нормируется ГОСТ 9880-76. Требования к содержанию сернистых соединений в толуоле значительно менее жесткие, чем для бензола.

Выпускаемый ректификационными цехами коксохимических заводов так называемый *технический ксилол* представляет собой смесь трех изомеров ксилола (*орто*-, *пара*- и *мета*-) и этилбензола. Отечественный стандарт на чистый каменноугольный ксилол (ГОСТ 9949-76) предусматривает производство трех сортов (высший, первый и второй).

Содержащиеся в сыром бензоле *триметилбензолы* $C_6H_3(CH_3)_3$ выпускаются ректификационными цехами в виде смеси с ксилолами и этилтолуолами под названием *сольвент*. Наличие в составе сольвента от 20 до 30% ксилолов и от 3 до 10% насыщенных углеводородов обуславливает выкипание его в пределах 145–180°C. *Сольвенты* используются в качестве растворителей. Новым продуктом, получаемым при переработке сольвентов, является мезителен (1,3,5-триметилбензол), применяемый в производстве мезидина – полупродукта для высококачественных красителей шерсти и шелка.

Из всех сернистых соединений сырого бензола промышленную ценность имеет только сероуглерод. *Сероуглерод* применяется для производства ксантогената – флотореагента при обогащении медных руд и для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

Получаемый из сероуглеродной фракции *технический дициклопентадиен* служит сырьем для получения мономера – циклопентадиена.

Получаемые при ректификации сырого бензола *кубовые остатки* используются для получения стирольно-инденовых полимерных смол.

Литература.

1. Лекции "ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ КОКСА", алтайский государственный университет.
2. Коляндр Л.Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. М., Metallurgizdat, 1962. 468 с.
3. Лейбович Р.Е., Яковлева Е.И., Филатов А.Б. Технология коксохимического производства. М., Metallurgiya, 1982. 358 с.
4. Литвиненко М.С. Химические продукты коксования. Киев, Техніка, 1974. 218 с.
5. Соколов В.З., Харлампович Г.Д. Производство и использование ароматических углеводородов. М., Химия, 1980. 334 с.
6. Химическая технология твердых горючих ископаемых: Учеб. для вузов / Под ред. Г.Н. Макарова и Г.Д. Харламповича. М., Химия, 1986. 496 с.
7. Химические вещества из угля. Пер. с нем. / Под ред. И.В. Калечица. М., Химия, 1980. 616 с.