

УДК 66.06.074.532

Б.Г. Трясунов, С.Э. Вагнер

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СЫРОГОГО КОКСОХИМИЧЕСКОГО БЕНЗОЛА

К 2010 г. объем потребления бензола возрастет на 332 тыс. т по сравнению с уровнем 2005 г. Особенностью этих лет является увеличение доли каменноугольного бензола, в первую очередь сырого, в структуре сырья предприятий, не имеющих собственного его производства. Дополнительные потребности в бензоле будут закрываться за счет каменноугольного сырья и нефтехимических предприятий. В последние годы цены на чистый бензол растут, что делает необходимым и актуальным создание и развитие технологий для его очистки [1].

Состав сырого коксохимического бензола позволяет считать его ценнейшим сырьем для получения различных необходимых продуктов для дальнейшего их использования или переработки. Сам сырой бензол не имеет практического применения. В качестве примесей, не менее ценных, в сыром бензоле присутствуют парафиновые и нафтеновые углеводороды, непредельные (циклогептадиен, стирол) и сернистые соединения (сероуглерод и тиофен), азотистые основания и фенолы.

Бензол для ряда производств органического синтеза (в том числе для производства капролактама) должен иметь исключительно низкое содержание тиофена и сероуглерода (не более 0,0001% каждого), следы примесей насыщенных углеводородов (особенно н-гептана и метилциклогексана), а также высокую температуру кристаллизации. Получение такого бензола существующими методами невозможно без усовершенствования старой или внедрения новой технологии. Становится актуально решение проблемы получения «чистый для синтеза» и высшей марки бензола для применения его в промышленности без предварительной очистки.

В ходе поиска методов очистки бензола наиболее перспективным оказался метод жидкостной экстракции с использованием разнообразных растворителей отечественного производства с последующей доочисткой. Экстрагенты, имея те или иные недостатки, не удовлетворяют в полной мере промышленности, поэтому поиски, исследования и предложения, новых экстрагентов ароматических углеводородов продолжаются.

Проведено сравнительное исследование эффективности различных растворителей диэтиленгликоля (ДЭГ), диметилформамида (ДМФА), диметилсульфоксида (ДМСО) в процессе экстракции БТК (бензол-толуол-ксилола) из сырого коксохимического бензола (I). Выбор растворителя процесса выделения БТК из I определялся экстракционными и физическими свойствами растворителя (плотностью, вязкостью). Кроме того,

важна их стоимость, токсичность, а также стабильность в условиях процесса. Ни один из используемых растворителей не отвечает всем требованиям. Как правило, растворитель с высокой производительностью обладает низкой селективностью и наоборот. Диэтиленгликоль был наибольее распространенным экстрагентом в промышленности при выделении ароматических углеводородов из нефтяного сырья [2]. Этот экстрагент наряду с такими преимуществами как доступность, стабильность, инертность, легкая регенерируемость, достаточная селективность, имеет невысокую емкость, что приводит к большим массовым соотношениям растворитель : сырье (до 20 : 1) и недостаточной производительности установок, при их технологической простоте. Для определения эффективности ДЭГ и других растворителей проводили одноступенчатую экстракцию БТК из I при определенном соотношении растворитель : сырье с добавлением воды и термостатировали при температуре – 25°C. Разделяли на дельтальной воронке смеси на рафинат и экстракт. Получали фракцию БТК перегонкой на лабораторной ректификационной колонке из экстракта. Определяли количественный и качественный состав рафината и полученного БТК, предварительно осушив их сульфатом магния, методом газожидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ-8, с детектором по теплопроводности, на колонке длиной 2 м и диаметром 0,003 м, термостатирование которых поддерживалось с точностью ±0,1°C. Твердым носителем служил Полисорб I, с нанесенной на него неподвижной фазой ПЭГА в количестве 20% от массы твердого носителя. Ток детектора – 100 мА, температура испарителя 320°C, температура термостата 90°C, газноситель – гелий, расход газ-носителя 40 мл/мин. Количество вводимой пробы в колонку составляло 1 мкл. Расчет хроматограмм производили методом нормализации [3]. ДЭГ с I смешивали в соотношении растворитель : сырье 10 : 1 с добавлением воды в количестве 15% от массы растворителя. Сырьем служил сырой коксохимический бензол ОАО «Алтай-кокс»: БТК – 91,56%, примесей 8,44%. Полученный БТК содержит 3,4% примесей, в рафинате БТК – 90,66%, примесей – 9,34%. ДЭГ проявил хорошие избирательные свойства по отношению к ароматическим углеводородам и низкую растворяющую способность. Применение его в нефтяной технологии удовлетворяло потребностям промышленности из-за низкого содержания ароматики в нефти – 30-40%. Однако, применительно к I, его использование ведет к большим соотношениям «растворитель:

сырье», следовательно, к удорожанию процесса.

Далее рассмотрели процесс одноступенчатой экстракции БТК из I ДМФА, с соотношением растворитель : сырье 5 : 1, с добавлением воды в количестве 30% от массы растворителя для уменьшения растворимости предельных углеводородов в обводненном экстрагенте. В полученном БТК содержание примесей составляет 7,9%. Являясь растворителем с высокой производительностью, ДМФА обладает низкой селективностью в процессе выделения БТК из I и имеет близкую с I плотность, что делает его неэффективным в процессе экстракции БТК. С целью повышения эффективности растворителей в процессе выделения БТК идут по пути подбора смесей, включающих растворитель с высокой производительностью и растворитель с высокой селективностью, например, смесь ДЭГ и ДМФА. В работе [4] исследованы физические свойства и эффективность смесей различного состава ДМФА с ДЭГ, содержащих 3,92-54,30% ДЭГ, в процессе разделения модельной смеси бензола с н-гептаном. Считаю, что более эффективными для процесса экстракции БТК являются смеси ДМФА с ДЭГ. Смеси ДМФА с ДЭГ, содержащие ~30% ДЭГ можно рекомендовать для промышленного использования.

Французским нефтяным институтом был разработан процесс экстракции ДМСО. Этот растворитель имеет более высокую избирательность, чем сульфолан, но уступает ему по растворяющей способности. Благодаря низкой вязкости процесс можно проводить при температуре 20-40°C, при этом кратность растворитель : сырье 7 : 1. Основным недостатком ДМСО является низкая термическая стабильность (до 140°C), что исключает использование ректификации для выделения ароматических углеводородов из экстрактной фазы [5]. Так как температура при которой отгоняется 97% I – 140°C, то возможно применение ДМСО в качестве экстрагента БТК. Проведены исследования по одноступенчатой экстракции БТК из I ДМСО, с соотношением растворитель : сырье 7 : 1 с добавлением воды в количестве 20% от массы растворителя. Содержание примесей в БТК составило 6%. При проведении многоступенчатой экстракции можно добиться уменьшения примесей до 3%.

Полученные результаты соответствуют данным работы [6] по экстракции бензола из смеси бензол-н-гептан ДМФА и ДМСО, показавшей преимущество в использовании последнего.

В ходе исследований было установлено, что селективность к ароматическим углеводородам и эффективность растворителей увеличивается в следующем ряду: ДМФА, ДМСО, ДЭГ; а их растворяющая способность увеличивается в обратном порядке. Лучшие свойства показали ДЭГ и ДМСО. Добавлением воды к ДМСО можно уменьшить растворимость предельных углеводородов, тем самым повысить его эффективность.

Выбор оптимальных растворителей или их смесей для экстракции БТК из I продолжается.

В отличие от нефтяной промышленности, в которой содержание ароматических углеводородов колеблется в пределах 30-40%, в сыром коксохимическом бензole содержание фракции БТК может достигать 90%, что потребует более больших количеств экстрагента. В настоящее время в нефтяной промышленности применяется метод карбамидной депарафинизации для очистки продуктов переработки нефти, в основном масел, от парафинистых (предельных) углеводородов при помощи карбамида с получением аддуктов карбамид-парафин. Аддукты с мочевиной дают углеводороды, начиная с н-гептана, и частично с н-гексаном. Эти комплексы образуются не за счет возникновения валентных связей, а представляют собой соединения включения, существующие только в твердом, кристаллическом состоянии [7]. Исследования были направлены на применение этого метода для очистки сырого коксохимического бензала, так как часть его примесей составляют парафины, начиная с C₅.

Проводилось исследование одноступенчатой карбамидной депарафинизации. Состав сырого бензола: БТК (бензол-толуол-ксилол) – 91,56%, примесей 8,44%, в составе которых до 24% парафиновых углеводородов. Карбамид отбирали по массе в соответствии с содержанием примесей в бензоле, в соотношении 1 : 1. Карбамид растворяли в воде до его максимального содержания в ней (растворимость карбамида 51,8г на 100г воды при 20°C). Добавляли полученный раствор к сырому бензолу, интенсивно перемешивали, выдерживали в течение 1 часа при температуре окружай среды – 20°C. На делительной воронке отделяли органику от воды, промывали дополнительной водой, осушали сульфатом магния. Состав органической части: БТК – 93,21%, примесей соответственно 6,79%, в составе которых 11% парафиновых углеводородов.

Воду с растворенными в ней карбамидом с парафинами подвергали дистилляции для разрушения комплекса и выделения органических соединений из раствора. Конденсат в приемнике делили на воду и органику. Состав органической части: БТК – 92,98%, примесей соответственно 7,02%. В составе примесей содержание парафиновых составляет 45%, что примерно в два раза превышает их исходное содержание в сыром бензоле. Так как в сыром бензоле содержится в малом количестве серо-, азот- и кислородсодержащие вещества, то они действуют как ингибиторы, что увеличивает индукционный период и ухудшает процесс образования комплекса, а так же способствует деформации кристаллической решетки карбамида, в результате он может образовать комплекс с ароматическими углеводородами. Эти факторы и образование эмульсии при депарафинизации объясняют высокое содержание фракции

БТК в дистилляте. Было подтверждено, что селективность карбамида увеличивается с увеличением углеводородной цепи предельных углеводородов.

Дальнейшие исследования в нефтехимии были направлены на получение чистых н-парафинов. Установлено, что при изменении соотношения сырья к карбамиду от 1 : 1 до 1 : 0,4 содержание изопарафинов в них уменьшается от 2,89 до 0,4%. При изучении влияния характера подачи карбамида (единовременная, дробная, порционная) на качество парафина установлено, что порционное введение карбамида в систему способствует увеличению селективности.

Так как содержание гексана в сырье бензоле не превышает более 0,2% для изучения извлечения из него н-гексана проводили исследование на модельной смеси н-гексана и толуола объемом 51 мл. Состав исходной смеси: н-гексан – 44,7%, толуол – 55,3%. Карбамид брали в массовом соотношении с н-гексаном 1 : 1, сыпали карбамид к анализируемой смеси, интенсивно перемешивали, термостатировали в водяной бане при температуре $60 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, после охлаждали в токе воды. Аддукт отфильтровывали на фильтре Шотта. Определяли состав фильтрата: н-гексан – 37%, толуол – 63%. Содержание н-гексана уменьшилось на 7,7%. Следовательно, применение карбамида для извлечения н-гексана из сырого бензола малоэффективно. Однако в ходе исследований выявлена возможность применения метода карбамидной депарафинизации в качестве доочистки фракции БТК после экстракции его из сырого бензола от парфиновых углеводородов, так как исключается отрицательное влияние сернистых веществ, которые не растворимы в обводненном экстрагенте.

Дальнейшие исследования были направлены на получение чистой фракции БТК из сырого коксохимического бензола экстракцией диэтиленгли-

колем с последующей ректификацией и фракционированием дистиллята.

В лабораторных условиях проведен процесс одноступенчатой экстракции ароматических углеводородов ДЭГ по выше указанной схеме. Для этого был приготовлен водный 70% раствор ДЭГ. Экстракт разделял ректификацией на лабораторной установке на фракции с температурами кипения: фракция №1 – до 78°C , фракция №2 – $78-90^\circ\text{C}$, фракция №3 – $90-98^\circ\text{C}$, фракция №4 – кубовый остаток (ДЭГ и вода). Количественный и качественный состав рафината и фракций определяли методом газо-жидкостной хроматографии. Все полученные данные сведены в таблицу.

| Название | Содержание БТК, % | Содержание примесей, % |
|--------------|-------------------|------------------------|
| Сырой бензол | 91,56 | 8,44 |
| Рафинат | 90,77 | 9,23 |
| Фракция №1 | 99,66 | 0,34 |
| Фракция №2 | 96,59 | 3,41 |
| Фракция №3 | 94,28 | 5,72 |

В ходе опыта получили чистую фракцию №1 БТК, причем содержание в ней самого бензола – 94,63%, толуола – 4,57%, ксиолов – 0,46%. Фракции №3 и №4 могут быть направлены на повторную экстракцию, что повысит выход чистого БТК, а фракция №1 доочищена методом карбамидной депарафинизации.

В итоге исследований появилась предпосылка создания нетрадиционной технологической схемы очистки сырого коксохимического бензола экстрагированием из него растворителями фракции БТК с последующей доочисткой ее карбамидом. Очищенную фракцию БТК можно использовать в качестве дозагрузки предприятий, в основе которых лежит использование ароматических углеводородов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рынок бензола в России // Академия Конъюнктуры Промышленных Рынков. – 2009. – 112 с.
2. Покорский, В. Н. Опыт освоения промышленных установок экстракции ароматических углеводородов диэтиленгликолем / В. Н. Покорский, Г. М. Авдей, М. Н. Яблочкина // Жидкостная экстракция. – Л. : Химия, 1969. – С. 330-342.
3. Мариич, Л. И. Газовая хроматография в контроле коксохимического производства. – М. : Металлургия, 1979. – 192 с.
4. Ethirajulu, K. Экстракция БТК с использованием смеси растворителей / K. Ethirajulu, A. N. Roy // Chem. Age India. – 1987, 38, № 1. – С. 45-49 [цитировано по РЖХим 15П 237, – 1988].
5. Ренон, Г. Экстракция ароматических углеводородов диметилсульфоксидом / Г. Ренон, С. Рембо, П. Жаншан, Ж. С. Розадо // Разделение углеводородов, включая проектно-конструкторские разработки. – М., 1971. – С. 42-45.
6. Devandran, M. Использование диметилсульфоксида. Часть 2. Разделение смеси бензол-гептан / M. Devandran, B. K. Rao // Hydrocarbon Process. – 1976, 55, № 11. – С. 237-238 [цитировано по РЖХим 10П 209, – 1977].
7. Вержчинская С. В. Химия и технология нефти и газа. – М.: Форум: Инфра-м, 2007. – 400 с.

□Авторы статьи:

Трясунов

Борис Григорьевич
докт. хим. наук, проф. каф.
химической технологии твердого
топлива и экологии КузГТУ.
Email: sna.htm@kuzstu.ru

Вагнер

Сергей Эдуардович
- студент 4 курса гр.ХТ-061.
Тел.: 89234804322.
Email: Sergio-Pacinni@yandex.ru