

других организаций, были разработаны процессы (каталитические и термический) высокотемпературной гидрогенизации (5 МПа, 550-650 °С) сырого бензола, его фракций, нафталинсодержащих продуктов и их смесей (табл. 1). Показано преимущество этих процессов по сравнению с гидроочисткой (2-5 МПа, 350-380 °С, промышленные катализаторы, применяемые в нефтепереработке) в связи с увеличением на 20-30 % выхода бензола и нафталина, улучшением качества этих ценных продуктов как за счет увеличения отбора от потенциала, так и в результате преобразования менее ценных алкилароматических углеводородов. В работах, проводимых в РГП «Казахский национальный университет имени аль-Фараби» и ДГП «НИИ новых химических технологий и материалов» [6] показано, что добавление водяного пара в реакционную зону высокотемпературной гидрогенизации смеси коксохимического бензола и нафталиновой фракции каменноугольной смолы, получаемых на предприятии АО «Сары Арка Спецкокс» (г. Караганда), позволяет существенно уменьшить коксообразование и увеличить продолжительность реакционного периода катализатора.

В условиях термического процесса коксообразование предотвращается полностью.

В настоящей статье приведены результаты разработки принципиальной технологической схемы получения высокочистого бензола и бессернистого нафталина гидрогенизационной переработкой сырого коксохимического бензола или его смеси с нафталиновой фракцией смолы полукоксования угля Шубаркольского месторождения.

Эксперимент

В качестве сырья применяли сырой коксохимический бензол, в который добавлялся ингибитор реакции радикальной полимеризации (ионол) в количестве 0,01 % или смесь в массовом соотношении 3 : 1 сырого коксохимического бензола и нафталиновой фракции с температурой кипения 180-230 °С каменноугольной смолы, получаемых на предприятии АО «Сары Арка Спецкокс». Характеристика сырого бензола приведена в таблице 2, нафталиновой фракции – в таблице 3.

Гидрогенизацию сырья проводили в лабораторной проточной установке высокого давления по двухступенчатой схеме под давлением 5 МПа очищенного коксового газа. В первой ступени, состоящей из двух реакционных зон, осуществляется гидрогенизационное обогащение и гидрообессеривание сырья,

а во второй после отделения сероводорода из реакционного потока – высокотемпературная гидрогенизация жидких продуктов первой ступени. Групповой углеводородный состав сырья и гидрогенизаторов определяли на хроматографе «ХРОМАТЭК» (Германия), содержание серы – прибором POST LEKI P1437 (Германия).

Результаты и обсуждение

На основании полученных экспериментальных данных рассчитан материальный баланс (табл. 4) и разработана принципиальная технологическая схема (рис.) гидрогенизационной переработки коксохимических полупродуктов в высокочистый бензол и бессернистый нафталин. Результаты могут быть применены в качестве исходных данных и инженерных решений для детальной предпроектной проработки разработанной технологии при реализации в промышленности на установках мощностью до 150 тысяч тонн сырья в год.

Гидрогенизационное обогащение сырья в первой ступени для удаления нестабильных соединений происходит в присутствии катализатора (0,5 % Pd в осерненной форме на Al_2O_3) при температуре 100-150 °С. Реакционный поток нагревается в трубчатой печи до температуры 380 °С и направляется на гидрообессеривание в присутствии промышленного Al-Co-Mo-катализатора при температуре 400-420 °С. Разогрев системы происходит за счет выделения тепла при окончательном гидрировании непредельных углеводородов и других реакций. Реакционный поток охлаждается в системе теплообмена. Рециркулирующий газ вместе с коксовым газом очищается от сероводорода и возвращается в процесс. Гидрогенизат дросселируется, промывается 10 %-м раствором щелочи, водой и направляется на вторую высокотемпературную ступень процесса.

Высокотемпературная гидрогенизация проводится в системе, состоящей из теплообменников, трубчатой печи и пустотелого реактора. Сырье (гидрогенизат первой ступени) в смеси с рециркулирующим водородсодержащим газом (ВСГ) и водой (10 % от сырья) нагревается до температуры 600-625 °С и поступает в реактор, в котором при температуре 625-650 °С происходят термические реакции. Реакционный поток охлаждается до температуры 380 °С и пропускается через реактор с Al-Co-Mo-катализатором, где очищается от примесей (0,2-0,3 %) непредельных углеводородов, образовавшихся в термической зоне. Соотношение реакционных

объемов высокотемпературной зоны и зоны доочистки составляет 4 : 1. После доочистки реакционный поток охлаждается, сепарируется на рециркулирующий газ и жидкие продукты, которые после дросселирования и стабилизации направляются на ректификацию в трехколонную систему (около 80 тонн) для выделения бензола и нафталина.

Технико-экономические показатели предварительной оценки усовершенствованной технологии гидрогенизационной переработки коксохимических продуктов свидетельствуют о преимуществах новой схемы. Основной экономической предпосылкой для организации производства высокочистых сортов бензола и нафталина из коксохимического сырья является существенная разница в ценах этих продуктов (в 2 и более раз) по сравнению с ценой этих продуктов, выпускаемых с применением традиционных методов (сернокислотная обработка, ректификация и др.).

Естественно, что окончательное суждение о величине экономической эффективности нового производства может быть сделано после проектной проработки вопроса на стадии обоснования инвестиций и разработки Базового проекта для конкретного КХЗ Казахстана.

Литература

- 1 Кричко А.А., Скворцов Д.В., Советова Л. С. Применение гидрогенизационных процессов в технологии переработки коксохимических продуктов // Тр. ИГИ. – Т. XXIII. – Вып. 4. – М.: ИОТТ, 1968. – С. 172-182.
- 2 Кричко А.А., Скворцов Д.В., Филиппов Б. С., Догадина Н.Е. Применение гидрогенизационных процессов для усовершенствования технологии переработки коксохимических продуктов // Тр. ИГИ. – Т. XXIV. – Вып. 7. – М.: ИОТТ, 1969. – С. 171-181.
- 3 Коробчанский В.И. Разработка и исследование способов получения бензола для синтезов // Кокс и химия. – 1996. – № 4. – С. 33-37.
- 4 Рохина Е.Ф., Шевченко Г.Г., Рохин А. В., Латышев В.П. Гидрогенизационная переработка угольных смол – способ получения сырья для химической промышленности // Российская конференция (с международным участием) «Глубокая переработка твердого ископаемого топлива – стратегия России в XXI веке»: тезисы докладов. – Звенигород: Изд. МГУИЭ, 2007. – С. 72.
- 5 Каирбеков Ж. К., Малолетнев А. С., Смагулова Н. Т., Сабитова А. Н., Джелдыбаева И. М. Роль водяного пара в процессах гидроочистки и гидродеалкилирования // Промышленность Казахстана, 2016. – № 5 (98). – С. 28-31.
- 6 Малолетнев А.С., Смагулова Н.Т., Каирбеков Ж.К., Каирбеков А.Ж., Кудреева Л.К. Гидрогенизация нафталиновых фракций каменноугольной смолы из угля Шубаркольского месторождения // Химия твердого топлива, 2019. – № 1. – С. 48-53.