

焦化粗苯的组成及其加氢精制工艺技术 技术的开发

江大好, 宿亮虎, 陆殿乔, 马磊, 姚楠, 许孝良, 李小年

(浙江工业大学绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032)

摘要:采用色谱-质谱联用技术(GC-MS)、气相色谱-氢火焰检测器(GC-FID)、气相色谱-火焰光度检测器(GC-FPD)等对轻苯的全组成、硫化物的种类以及含量等进行了分析。结果表明:轻苯中苯、甲苯等单环芳烃占其总质量的94.90%,其中的杂质主要是硫化物、氮化物、烯烃等,而轻苯加氢精制的关键是噻吩及烷基噻吩的加氢脱除。通过对国外几种主要的粗苯加氢精制工艺的比较分析,指出低温法是适合我国国情的粗苯精制方法。最后介绍了国内粗苯加氢精制工艺及催化剂研究的概况,并探讨了粗苯低温法加氢精制工艺及催化剂改进的方向。

关键词:焦化粗苯;轻苯;组成;加氢精制工艺;催化剂

中图分类号:TQ522.62

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)05-0072-04

Crude benzol coking products and development of its hydro-refining technology

JIANG Da-hao, SU Liang-hu, LU Dian-qiao, MA Lei, YAO Nan, XU Xiao-liang, LI Xiao-nian

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Species and contents of various constituents, especially sulfides in light benzol are analyzed by gas chromatogram-mass spectrometry (GC-MS), gas chromatogram-flame ionization detector (GC-FID), and gas chromatogram-flame photometric detector (GC-FPD). The results show that the total content of monocyclic aromatic hydrocarbon such as benzol, toluene *etc.* in the light benzol is up to 94.90%; other impurities mainly include sulfide, nitride and olefin *etc.*, among which removal of thiophene and alkyl thiophene is the vital question in hydro-refining of the light benzol. By comparison of various benzol hydro-refining technologies abroad, it is considered that the low-temperature benzol hydro-refining technology is the preferable benzol refining process for coking enterprises in China. Finally, the development of technologies and catalysts for the crude benzol hydro-refining in China is introduced, and improvements for low-temperature benzol hydro-refining and corresponding catalysts are discussed.

Key words: coking crude benzol; light benzol; constituent; hydro-refining technology; catalyst

苯、甲苯和二甲苯(BTX)是基本的有机化工原料,广泛用于合成橡胶、塑料、纤维、燃料、医药、农药和炸药的生产,其重要来源之一是炼焦企业的副产品——焦化粗苯。随着钢铁以及炼焦工业的迅速发展,我国粗苯产量呈现稳定增加的趋势,其副产品如粗苯、煤焦油等加工利用也日益受到重视。

粗苯是焦炭生产过程中从焦炉煤气中回收得到的一种轻馏分油,其主要成分是单环芳烃。由于粗苯中含有多种杂质,特别是硫的含量较高,容易导致其加工利用过程中催化剂的中毒或影响下游产品质量,同时还会造成设备腐蚀,环境污染等,从而限制了它的直接使用,必须预先进行精制。粗苯的精制方法主要有2种:酸洗法和催化加氢法。酸洗法投

资小、见效快,生产设备简单,但是只能部分脱除粗苯中的硫化物和其他杂质,芳烃损失率大,特别是副产的酸焦油、再生酸和碱渣对环境造成严重污染。而加氢精制法产品不仅质量好、收率高,而且“三废”排放量几乎为零,代表了当今粗苯加工工艺的发展趋势^[1-3]。

粗苯中的三甲苯、茚、氧茚和萘等重组分等因其挥发性低,在生产中受热易沉积造成管道堵塞。因此粗苯加氢精制的原料实际上是粗苯经过预蒸馏或多级加热汽提等除去绝大部分上述重组分的轻馏分即轻苯^[4]。轻苯即是粗苯经过分馏得到的150℃前馏出量不小于96%(体积分数)的馏分油,约占粗苯总量的90%。轻苯中所含的物质种类繁多,其组成

收稿日期:2009-01-12;修回日期:2009-03-16

作者简介:江大好(1973-),男,博士,主要从事粗苯加氢精制、C₁化学等方面的研究, dhjiang@zjut.edu.cn;李小年(1964-),男,教授,博士生导师,主要从事催化加氢绿色合成、C₁化学和合成氨等方面的研究,通讯联系人, 0571-88320409, xnli@zjut.edu.cn。

的精确分析对粗苯加氢精制工艺及催化剂的选取和改进研究具有重要意义。本文中采用色谱-质谱联用技术(GC-MS)、气相色谱-氢火焰检测器(GC-FID)、气相色谱-火焰光度检测器(GC-FPD)等对轻苯全组成、硫化物的种类及含量等进行了精确的定性和定量分析,并基于轻苯组成和对国内外几种主要粗苯加氢精制工艺技术的比较分析,探讨了适合我国国情的粗苯低温法加氢精制工艺及催化剂改进的方向。

1 轻苯的组成

1.1 轻苯的全组成

通过色谱-质谱联用(GC-MS)对轻苯中的各种组分进行定性分析。使用气相色谱-氢火焰检测器(GC-FID),采用面积归一法,对粗苯中的各种组分进行了定量分析。轻苯中各种组分的种类及含量见表1。

表1 轻苯中各种组分的种类及含量

序号	保留时间/min	组分	质量分数/%
1	3.740	丁二烯	0.13
2	4.048	乙醇	0.09
3	4.290	乙腈	0.05
4	4.565	2-甲基-1,3-丁二烯	0.01
5	4.648	1,3-戊二烯	0.01
6	4.823	环戊二烯	0.39
7	5.065	环戊烯	0.02
8	5.223	环戊烷	0.02
9	5.515	丙腈	0.02
10	5.590	1-己烯	0.01
11	5.707	正己烷	0.03
12	5.907	1-甲基-环戊烯	0.01
13	6.557	2,3-二甲苯-1,3-丁二烯	0.01
14	6.748	2,4-己二烯	0.03
15	6.965	甲基环戊烷	0.01
16	7.248	5-甲基环戊二烯	0.04
17	7.432	环己二烯	0.03
18	7.690	4-甲基环戊烯	0.04
19	8.248	苯	75.09
20	8.457	噻吩	0.42
21	9.007	环己烯	0.01
22	9.707	1,2-二甲苯环戊烷	0.03
23	10.240	正庚烷	0.05
24	11.782	甲基环己烷	0.09
25	12.840	乙基环戊烷	0.01
26	14.573	吡啶	0.18
27	15.823	吡咯	0.02
28	16.215	甲苯	16.10

续表

29	16.532	2-甲基噻吩	0.04
30	16.873	1,4-二甲苯环己烷	0.02
31	17.507	3-甲基噻吩	0.05
32	17.365	1,3-二甲苯环己烷	0.02
33	18.023	1-辛烯	0.01
34	18.115	1,1-二甲苯环己烷	0.02
35	18.523	正辛烷	0.05
36	20.032	2-甲基吡啶	0.02
37	20.107	乙基环己烷	0.02
38	20.257	1,1,3-三甲基环己烷	0.27
39	21.448	乙苯	0.20
40	21.790	间对二甲苯	3.07
41	22.132	苯乙炔	0.06
42	22.623	苯乙烯	1.36
43	22.690	邻二甲苯	0.64
44	24.748	正壬烷	0.03
45	24.965	1-甲基-3-乙基苯	0.10
46	25.148	1,3,5-三甲基苯	0.17
47	25.490	1-甲基-2-乙基苯	0.01
48	25.557	α -甲基苯乙烯	0.04
49	25.848	1,2,4-三甲基苯	0.30
50	25.957	氧茛	0.15
51	26.607	1,2,3-三甲基苯	0.02
52	26.723	二聚环戊二烯	0.19
53	26.948	茛满	0.02
54	27.165	茛	0.16

轻苯中质量分数大于0.1%组分有17种,约占总组成的99%。其中苯占75.09%,甲苯16.10%,间对二甲苯3.07%,邻二甲苯0.64%,"三苯"(BTX)总计94.90%。其他组分主要包括C₄₋₉链烷烃或环烷烃(如环戊烷、甲基环己烷等)、不饱和烃(如环戊二烯、苯乙烯等)、其他苯族烃(三甲苯、茛等)、杂环化合物(噻吩、吡啶、氧茛等)等。根据轻苯的组成,轻苯加氢精制的实质是加氢脱除其中的硫、氮、氧等杂质和使烯烃饱和,再通过蒸馏或萃取蒸馏将非芳烃和少量的重组分如三甲苯等分离除去,从而得到纯的苯、甲苯等产品。由于轻苯中的硫化物含量较高,是造成其加工过程中催化剂中毒或影响下游产品质量主要杂质,同时还会造成设备腐蚀、环境污染等,因此粗苯加氢精制的关键是加氢脱硫。纯苯的低端市场如苯酚、烷基苯、环己酮、氯化苯、硝基苯、顺酐等装置要求纯苯原料中的总硫质量分数不大于 0.5×10^{-6} 。而纯苯高端市场如苯乙烯装置还要求纯苯的总氮质量分数不大于 0.5×10^{-6} ,这就要求粗苯加氢精制催化剂不但具有较高脱硫能力,还需

兼具较高的脱氮能力。

1.2 轻苯的总硫含量及硫化物的类型分布

轻苯的总硫含量及主要硫化物的类型分布见表 2。其中各种噻吩类硫化物的硫含量均采用外标定量法获得,而硫化氢类硫含量为总硫和噻吩类硫化物硫含量的差值。可见轻苯中的硫化物主要有硫化氢、噻吩及烷基噻吩等,因此其加氢脱硫的实质是噻吩及烷基噻吩的加氢脱硫,更重要的是含量约占有机硫总量 80.0% 的噻吩硫的脱除。

表 2 轻苯的总硫含量及主要硫化物的类型分布

总硫质量分数/ ($\times 10^{-6}$)	主要硫化物类型分布			
	序号	保留时间/ min	硫化物类型	硫质量分数/ ($\times 10^{-6}$)
4131.7	1	4.807	硫化氢	约 1700
	2	8.707	噻吩	1943.6
	3	16.690	2-甲基噻吩	179.0
	4	17.418	3-甲基噻吩	163.8
	5	21.915	2-乙基噻吩	6.8
	6	22.148	2,5-二甲基噻吩	42.5
	7	22.590	3-乙基噻吩	33.8

2 国外粗苯的加氢精制技术

2.1 莱托尔(Litol)法

Litol 法是 20 世纪 60 年代由美国胡德利(Houdry)空气产品公司开发出的 1 种粗苯高温加氢精制方法,其工艺流程见图 1^[5-6]。

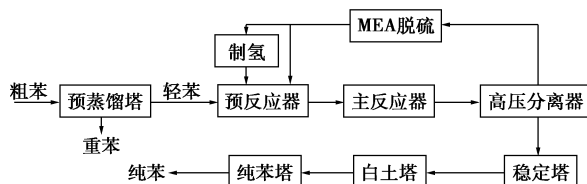


图 1 Litol 法粗苯高温加氢精制工艺流程图

粗苯经预蒸馏塔分离为轻苯和重苯,重苯用于生产古马隆树脂,轻苯送去加氢精制。轻苯进入预反应器,在 250℃、6.0 MPa、Co-Mo-Al₂O₃ 催化剂作用下,除去轻苯中高温时易聚合的不饱和组分,同时除去部分硫化物。预加氢的产物经过预热后进入主反应器,在 610~630℃、6.0 MPa、Cr-Al₂O₃ 催化剂作用下,进行加氢脱硫、脱氮、脱氧和脱烷基反应。主加氢反应产物经高压分离器分离得到的液相组分在稳定塔和白土塔进一步脱除 H₂S、低碳烷烃以及微量的烯烃。最后加氢油在纯苯塔经精馏分离得到全

硫质量分数小于 0.5×10^{-6} 、纯度为 99.95% 的产品苯。加氢脱烷基反应的尾气经 MEA(单乙醇胺)脱硫后,一部分返回加氢系统循环使用,一部分被送到制氢系统经重整改质、变压吸附等工序制得 99.9% 的氢气作为加氢系统的补充氢源。高温加氢法工艺流程简单,不需要外购氢源,但产品单一,只能生产纯苯,而且反应在高温高压下进行,对设备和管道的材质要求较高,装置运转过程中的危险性也相对较大。这些局限性使得其应用越来越少。

2.2 环丁砜法和 KK 法

早在 20 世纪 50 年代初期,国外就开展了粗苯低温法加氢精制催化剂的研究^[7-8]。到 20 世纪 80 年代,随着萃取蒸馏法的开发成功,美国和德国又相继开发成功了粗苯低温法加氢精制技术——环丁砜法和 KK 法。低温法加氢工艺在低温(320~380℃)、低压(3.0~4.0 MPa)、Co-Mo-Al₂O₃ 催化剂作用下进行催化加氢,然后通过萃取蒸馏将芳烃和非芳烃分离,再经精馏得到高质量的苯、甲苯、二甲苯等产品。2 种低温法加氢工艺的差别不大,但工业上以 KK 法的应用最多。KK 法粗苯低温加氢精制工艺流程图见图 2^[5-6]。

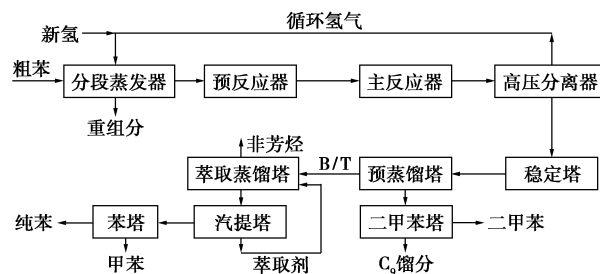


图 2 KK 法粗苯低温加氢精制工艺流程图

由图 2 可见,低温法加氢精制主要包括 3 个关键单元:焦炉煤气变压吸附(PSA)制纯氢、催化加氢精制(预加氢和主加氢)和产品提纯过程(萃取蒸馏和普通蒸馏)。低温法加氢精制部分也设置了预反应和主反应 2 个反应器。在预反应器中,环戊二烯、苯乙烯等易加氢、易聚合的不饱和化合物在 Ni-Mo 催化剂和 220~230℃ 的条件下发生加氢反应。在主反应器中,噻吩等硫化物、含氮化合物和含氧化合物、烯烃等在 Co-Mo 催化剂和 340~380℃ 的条件下加氢转化为烃类、H₂S 和 NH₃ 等。这里要同时抑制单环芳烃的加氢转化反应,以减少产品的损失。加氢精制后所得的加氢油主要含有芳烃和非芳烃 2 部分。由于其中许多烷烃(如正己烷、正庚烷、2,4-二甲基戊烷等)可与苯、甲苯等形成共沸物,采用常规

蒸馏方法不能得到高纯的苯和甲苯。在萃取蒸馏塔中加入萃取剂(如 *N*-甲酰吗啉、环丁砜等)可明显改变原溶液各组分间的相对挥发度,从而使芳烃和非芳烃得以分离。即加入萃取剂后,非芳烃的沸点降低,从萃取蒸馏塔顶部分离出来,塔底即为芳烃与萃取剂的混合液体,再经蒸馏可将芳烃和萃取剂分离,萃取剂循环使用。

低温加氢法反应条件温和、产品品种多,能降低市场风险,而且对设备和管道的材质要求相对较低,操作和检修过程的危险性也大为降低,因此低温加氢精制法代表着该类技术的主流发展方向,也是1个比较适合我国国情的粗苯精制方法。环丁砜法和KK法都同属于粗苯低温加氢精制方法,使用Ni-Mo和Co-Mo催化剂,产品均为苯、甲苯和混合二甲苯,其品质也基本相同。但是除了所使用的萃取剂不同外,还存在一定的差别。如环丁砜法预反应器内为气液加氢反应,反应温度较低,可以防止苯乙烯等反应生成聚合物阻塞反应器。另外,环丁砜法的脱重塔为预蒸馏塔,因而其原料适应性强,无论是采用粗苯、裂解汽油或是混合油作为原料,其操作条件变化不大。

3 国内粗苯加氢工艺及催化剂的研究

我国从20世纪70年代开始进行粗苯加氢精制工艺及催化剂的研究和开发。其中中国科学院山西煤炭化学研究所在Litol法Cr-Al₂O₃催化剂的基础上开发出了Cr-Mo-Al₂O₃催化剂,使得高温法的反应温度降低到550℃^[9]。1976年,北京焦化厂采用该粗苯中温加氢精制技术,建成我国第1套2.5万t/a粗苯加氢的工业实验装置,但是该装置在开工后不久因操作不正常而停车。国内的一些科研院所多年来也一直致力于粗苯低温法加氢精制催化剂的开发^[10-14]。其中中国科学院山西煤炭化学研究所和上海宝钢化工有限公司经过2年的合作研究,成功研制出Ni-Mo预加氢和Co-Mo主加氢催化剂。对其进行模拟工业装置的试验研究表明,该催化剂的活性、选择性、强度、稳定性等均达到或优于进口的巴斯夫(BASF)催化剂^[14]。1986年,宝钢化工有限公司首次从日本引进了Litol法高温加工工艺;随后河南神马尼龙化工公司也引进、建成投产第2套。20世纪90年代,石家庄焦化厂和宝钢化工有限公司二期又分别引进了1套德国伍德(Uhde)公司的KK法粗苯加氢技术。2004年,浙江美阳国际工程

设计有限公司部分优化了KK法粗苯加氢精制工艺,开发出国产化的粗苯低温法气相加氢精制技术,并先后应用于山西太原化工股份有限公司30万t/a粗苯加氢精制工程一期8万t/a粗苯加氢装置、山东枣矿集团公司15万t/a粗苯加氢精制工程等。国产化的粗苯低温法加氢工艺与德国的KK法加氢工艺基本类似,操作温度和压力较低,设备和管道材料可以全部国产化,投资成本大为降低。萃取蒸馏工艺采用北京石油化工科学研究院SED环丁砜法工艺包,产品纯度高,可以满足下游产品苯乙烯等生产的要求。

尽管我国已经在消化吸收国外粗苯加氢工艺技术的基础上,开发成功了国产化的粗苯低温法加氢精制技术,但是目前国内投产或在建的粗苯低温法加氢装置使用的都是BASF公司的加氢精制催化剂,国产的粗苯低温法加氢精制催化剂尚且没有成功应用于工业装置的报道。另外,从BASF粗苯加氢精制催化剂在我国的使用情况来看,该催化剂也存在装填量大、粉化率较高等问题。例如对于处理粗苯5万t/a规模的工业装置,其预加氢和主加氢催化剂的总装填量近10t^[6]。石家庄焦化集团引进Uhde公司的KK法粗苯低温法加氢精制技术,其催化剂经再生后,发现有部分破碎现象,损失率大约为20%^[15]。因此,提高粗苯加氢精制催化剂的加氢脱硫活性兼顾提高脱氮活性、增加催化剂的耐压强度及抗粉化能力和减小堆密度等都是粗苯低温法加氢精制催化剂改进研究的重要方向。这些问题的解决将有利于推动粗苯加氢精制催化剂国产化的进程。

为了更好地发挥粗苯加氢精制催化剂的使用性能、进一步降低粗苯加氢精制项目的总投资等,国产化的粗苯加氢工艺流程也需要进一步的优化。如预加氢反应可以采用气液两相加氢,降低预加氢反应温度,以防止生成聚合物阻塞反应器的现象发生;氧茛、茛等高沸点的饱和化合物进入加氢反应器,一方面会增加催化剂的负荷,影响操作参数,另一方面它们还会发生缩聚反应,在催化剂表面结焦,使其催化加氢性能降低。因此,有必要进一步提高粗苯原料预蒸馏的精度和效率,使轻重组分有效分开。总之,进一步加强焦化粗苯低温法加氢工艺及其催化剂的开发力度,将有利于开发和完善由我国自主知识产权的粗苯低温法加氢工艺及其催化剂,促进我国粗苯加工方式由传统的酸洗法向先进的加氢精制法转变。

在物料内部的能量耗散来直接加热物料,可有效地减少物料内部的温度梯度。

高温微波反应器的基本构成主要由变压器、整流器、微波发生器、波导管和谐振腔等主要部件组成。微波发生器一般采用磁控管、调速管或磁旋管,其产生的微波经波导管馈入谐振腔中,对放置在腔体中的物料进行加热。由于波导管并不总与谐振腔完全匹配,因此一部分微波从谐振腔被反射回波导管。环形器将被反射回波导管的微波经导向水负载,从而有效保护微波发生器。

2 研究现状

高温微波反应器主要包括单模腔式高温微波反应器、多模腔式高温微波反应器和波导型高温微波反应器3种形式^[14]。目前,高温微波反应器的研究及应用以多模腔式高温微波反应器占主导地位。

单模腔式高温微波反应器是在标准矩形波导中激起单一基模微波传输的一种反应器,在其谐振腔中心处可建立起很高的电场强度^[14]。因而单模腔式高温微波反应器谐振腔中心处功率密度大,可实现物料快速升温,适用于小尺寸材料的高温处理。但是由于单模腔式高温微波反应器腔体体积小,均温区小,只能进行尺寸较小的试样分批处理,难以应

用于大尺寸材料的加工和连续生产,适用范围有限^[15]。

多模腔式高温微波反应器的主体采用由金属壁封闭的矩形多模谐振腔体,其三维尺寸主要由被处理物料的大小,微波功率密度和谐振腔内微波模式的多少及分布来确定^[14]。近年来,随着微波加热技术的发展,各种多模腔式高温微波反应器的实验装置及中试设备相继研制成功,其中部分高温微波反应器设备在陶瓷烧结、金属氧化物的碳热还原等领域得到了小规模工业化应用^[16-17]。

波导型高温微波反应器主要由矩形波导谐振腔、石英反应管以及耦合膜片3部分组成。微波能量通过耦合膜片馈入谐振腔,调节短路活塞使谐振腔达到谐振状态。馈入谐振腔的微波能量作用于石英反应管内的原料气体,使其发生化学反应。波导型高温微波反应器结构简单,容易制造,但只适用于处理尺寸较小的细杆或薄带材料,并且石英反应管内存在一定的反应不均匀性^[18]。

3 工程化应用的部分关键问题

3.1 高温微波加热专用陶瓷材料

在高温微波反应器中,待加热物料置于谐振腔中的陶瓷管内,馈入谐振腔的微波能需穿过陶瓷

(上接第75页)

4 结语

粗苯的主要成分是苯、甲苯、二甲苯等单环芳烃,是工业上制取该类有机化合物的重要原料。噻吩及烷基噻吩的加氢脱除是粗苯加氢精制的关键。与粗苯高温加氢精制法相比,粗苯低温加氢精制法更是适合我国国情的粗苯精制方法。研制脱硫脱氮活性高、强度大、抗粉化能力好的粗苯低温法加氢精制催化剂和优化其工艺流程,从而进一步降低粗苯低温法加氢精制的投资建设费用以及BTX的生产成本是当前粗苯加氢精制研究的重要方向。

参考文献

- [1] 杨瑞平.粗苯酸洗工艺与加氢工艺的比较[J].燃料与化工,2006,37(6):41-43.
- [2] 杜雄伟,凌开成,申俊.焦化粗苯及其深加工的探讨[J].现代化工,2007,27(增刊):344-348.
- [3] 吕国志,叶煌.国内焦化粗苯加工发展趋势[J].燃料与化工,2006,37(1):35-38.
- [4] 王建华,周晓,耿瑞增.粗苯低温催化加氢和萃取精馏精制[J].

煤气与热力,1998,18(5):17-20.

- [5] 景志林,杨瑞平.粗苯加氢精制工艺技术路线比较与选择[J].煤化工,2007(6):8-11.
- [6] 薛璋.宝钢Litol法与K.K法粗苯加氢的对比[J].燃料与化工,2006,37(3):32-36.
- [7] Nonnenmacher H, Mannheim, Von Fuener W. Purification of crude benzol:US,2705773[P].1955-04-05.
- [8] Reitz O, Heidelberg, Von Fuener W. Purification of crude benzol:US,270209[P].1955-04-12.
- [9] 杨煌,林恒生,陈受斯,等. Cr-Mo-Al₂O₃ 催化剂用于焦化粗苯加氢精制的研究[J].燃料化学学报,1981,10(1):12-19.
- [10] 陈受斯,薛文华,张日廉,等.焦化粗苯加氢精制复合床催化剂及其制法和用途:中国,1100004A[P].1995-03-15.
- [11] 廖炯,陈耀状,鄢义,等.一种用于粗苯加氢脱硫脱氮制精苯的催化剂及其制备方法:中国,1947841A[P].2007-04-18.
- [12] 北京化工大学.负载型非晶态焦化粗苯预加氢催化剂的制备:中国,1701848A[P].2005-11-30.
- [13] 北京化工大学.制备高分散、非晶态、高效新型脱硫催化剂:中国,1724163A[P].2006-01-25.
- [14] 薛璋.低温苯加氢装置要点探讨[J].燃料与化工,2008,39(5):41-45.
- [15] 任培兵.粗苯加氢工艺催化剂的再生[J].燃料与化工,2007,38(5):36-37. ■