

卤化法焦化粗苯精制新工艺工业化试验

赵兵强¹, 李俊志¹, 李晓良¹, 刘二博¹, 左强², 赵炜^{1*}

(1. 太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西太原 030024;

2. 山西清盛源化学工业有限公司, 山西清徐 030401)

摘要:针对焦化粗苯中存在的非芳烃(NAH)、二硫化碳和噻吩与苯难以分离的问题,提出了卤化法精制技术。本工业化试验一方面以丙酮为共沸剂,采用共沸蒸馏的方式脱除焦化粗苯中的NAH和二硫化碳;另一方面以卤化反应为手段,将焦化粗苯中的噻吩转化为噻吩衍生物,结合蒸馏技术获取卤化精苯和噻吩衍生物。试验结果表明,经过共沸蒸馏后苯中二硫化碳含量可降低到0.1 mg/kg以下,NAH的质量分数降低到0.1%以下;用KMnO₄和NaBr作为卤化剂可以将焦化粗苯中的噻吩转化为2-溴噻吩和2,5-二溴噻吩,通过减压蒸馏回收了高附加值的2-溴噻吩和2,5-二溴噻吩,相应产物的质量分数均大于98%。同时,经蒸馏获得的卤化精苯总硫含量小于1 mg/kg。

关键词:焦化粗苯;精制;共沸;卤化;噻吩衍生物;工业化

中图分类号:TQ520.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)09-0150-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.09.036

Pilot test of coking benzene refining by the novel technology halogenated method

ZHAO Bing-qiang¹, LI Jun-zhi¹, LI Xiao-liang¹, LIU Er-bo¹, ZUO Qiang², ZHAO Wei^{1*}

(1. Key Laboratory of Coal Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan 030024, China; 2. Shanxi Tsing Shengyuan Chemical Industry Limited Company, Qingxu 030401, China)

Abstract: The halogenation method for the refining of coking benzene has been proposed due to the existing technical problems in separation of non-aromatic hydrocarbon (NAH), carbon disulfide, thiophene and benzene by distillation. In the pilot test, the NAH and carbon disulfide in the coking benzene are removed by azeotrope distillation technology with acetone as entrainer. The thiophene is converted into its derivatives by means of halogenation reaction. The benzene and thiophene derivatives are then recovered *via* distillation. The results of the pilot test indicate that the concentration of NAH in the benzene could be reduced to below 0.1% and carbon disulfide to 0.1 mg/kg by azeotrope distillation using acetone as entrainer. The thiophene in the coking benzene is changed into 2-bromothiophene and 2,5-dibromothiophene by applying KMnO₄ and NaBr as halogenated agents. The high added value of thiophene derivatives could be recovered by using vacuum distillation. The purity of thiophene derivatives are above 98%. Meanwhile, the refined benzene is also recovered through distillation, with the total sulfur content less than 1 mg/kg.

Key words: coking benzene; refining; azeotrope; halogenation; thiophene derivatives; pilot test

焦化粗苯是炼焦过程中产生的副产物,其中含有饱和烃、不饱和烃、硫化物、含氧和含氮化合物等杂质,易导致加工利用过程中催化剂中毒^[1],影响下游产品质量^[2],因此使用前需要精制。然而焦化粗苯中的一些NAH(例如环己烷,沸点80.7℃)和硫化物(例如噻吩,沸点84.1℃)与苯的沸点(80.1℃)相近,通过精馏无法将它们完全分离^[3],因此粗苯精制过程面临着共同的技术难点:①NAH(主要是环己烷等)与苯的彻底分离^[4-5];②硫化物(主要是噻吩和二硫化碳)与苯的彻底分离^[6-7]。

目前焦化粗苯精制技术主要有酸洗法^[8]、加氢

法^[9-10]和萃取法^[11-12]。

酸洗法通过普通精馏分离焦化粗苯中的NAH,利用噻吩比苯易于磺化的特点,采用浓硫酸洗涤的方法,使噻吩转化为噻吩-2-磺酸实现与苯的分离,此法制得的酸洗精苯质量分数为99.5%,硫含量为200~500 mg/kg^[13]。生产过程中产生大量的酸焦油,严重污染环境,已被国家明令禁止并限期取缔^[8]。

加氢法采用加萃取剂(例如N-甲酰吗啉、环丁砜)的萃取蒸馏分离苯和NAH,高温高压下加氢催化转化苯中的噻吩,最终噻吩硫以H₂S的形式脱

收稿日期:2016-01-20;修回日期:2016-06-22

基金项目:太原市科技发展计划自主创新专项(120131);太原市发改委煤炭可持续发展基金(并发改资环字(2011)637号);山西省政府投资资产管理中心(2013-A0514C162)

作者简介:赵兵强(1989-),男,硕士生;赵炜(1970-),男,博士,副教授,从事粗苯精制及废水处理的研究,通讯联系人,0351-6018394, zhaowei@tyut.edu.cn。

除,此法制得的加氢精苯质量分数为 99.95%,硫含量小于 0.5 mg/kg^[13],该法是目前应用最多的粗苯精制工艺^[14]。然而该技术投资大,建设周期长,操作条件较苛刻^[11]。

萃取法也采用加萃取剂的萃取蒸馏分离苯和 NAH,同样使用另外一套萃取蒸馏装置实现苯和噻吩的分离^[11-12],但苯中噻吩的含量仍高于国家标准^[15]要求的 1 mg/kg。有研究显示^[16],以 *N*-甲基吡咯烷酮作萃取剂经过萃取蒸馏以后,苯中噻吩硫含量仍有 170 mg/kg。

本课题组提出焦化粗苯卤化法精制技术,选用丙酮作共沸剂共沸蒸馏分离苯和 NAH,丙酮相对于沸点低于 120℃ 的烃类是一种选择性共沸溶剂,可以和除芳香烃外的碳氢化合物形成共沸物^[17];利用噻吩易于发生亲电取代反应^[18],对焦化粗苯进行卤化反应,使噻吩转化为高沸点的噻吩衍生物,之后再蒸馏分离,得到符合国家标准^[15]的卤化精苯;噻吩衍生物是重要的化工原料,经减压蒸馏可以回收利用。

此次工业化试验以本实验室提出的卤化法精制技术工艺包为基础,经过工程详细设计和建设,建成了 1 套年处理 5 万 t 焦化粗苯工业示范装置,以验证卤化法应用于工业生产的可行性。

1 试验材料和工艺

1.1 试验材料

高锰酸钾,溴化钠,浓硫酸,氢氧化钠,碳酸钠,氯化钙,丙酮,2,6-二硝基对甲酚(DNPC),阻聚剂,甲醇,试验所用原料为某焦化厂提供的焦化粗苯,焦化粗苯样品的指标见表 1。

表 1 焦化粗苯原料技术指标

项目	指标
质量分数/%	
苯	72.12
甲苯	13.9
二甲苯	6.61
NAH	2.01
二硫化碳	0.06
噻吩	0.45
其他	4.85
密度/(g·cm ⁻³)	0.875
外观	淡黄,无可见水

1.2 工艺流程

卤化法主要由苯和卤代噻吩精制系统、甲苯精

制系统、丙酮回收系统 3 部分组成(见图 1)。

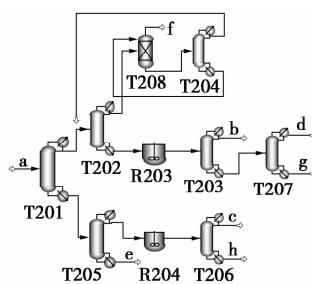


图 1 焦化粗苯卤化精制工艺流程图

苯和卤代噻吩精制系统:粗苯原料进入脱重塔(T201)进行蒸馏,塔釜包含甲苯、二甲苯等馏分进入甲苯精制系统,塔顶包含 NAH、噻吩和苯等馏分和丙酮以一定比例混合进入脱轻塔(T202),塔顶得到丙酮和 NAH 的混合物进入丙酮回收系统,塔釜馏出含有噻吩的苯馏分进入苯卤化罐(R203)进行卤化,经过油水分离、除盐、碱洗,进入纯苯塔(T203),塔顶得到卤化精苯,塔釜卤代噻吩进入卤代噻吩塔(T207)进行减压间歇蒸馏,依此得到 2-溴噻吩和 2,5-二溴噻吩。

甲苯精制系统:脱重塔(T201)塔釜馏分进入二甲苯塔(T205),塔釜得到混二甲苯,塔顶得到含有甲基噻吩的甲苯馏分进入甲苯卤化罐(R204)进行卤化,卤化完进入甲苯塔(T206),塔顶得到精甲苯。

丙酮回收系统:脱轻塔(T202)塔顶馏分进入萃取塔(T208),用水萃取回收丙酮,塔顶得到 NAH。塔釜得到的丙酮和水混合物进入丙酮塔(T204)蒸馏,塔顶丙酮馏分进入脱轻塔(T202)循环使用,塔釜水馏分进入萃取塔(T208)循环使用。

试验装置设计能力为年处理 5 万 t 焦化粗苯,年产 3.6 万 t 卤化精苯、7 000 t 卤化精甲苯和 300 t 噻吩衍生物。

2 试验结果和分析

2.1 丙酮共沸蒸馏

T201 塔平衡以后,塔顶馏分进入 T202 塔,同时加入丙酮分离苯中的 NAH。T202 塔整体达到平衡后,维持原料进料量 5.00 m³/h,丙酮加入量为 0.57 m³/h,塔顶采出量(D)0.80 m³/h,塔釜采出量(W)4.77 m³/h,回流量 7.80 m³/h,进料中测得 NAH 质量分数为 2.7%,连续 72 h 检测结果如表 2。

表 2 T202 运行数据

时间	塔顶				塔底				η_{benzene}	η_{NAH}	η_{acetone}
	$y_{\text{NAH}}/\%$	$y_{\text{acetone}}/\%$	$y_{\text{benzene}}/\%$	$\text{CS}_2/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$x_{\text{NAH}}/\%$	$x_{\text{acetone}}/\%$	$x_{\text{benzene}}/\%$	$\text{CS}_2/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$			
2015052012	17.16	69.77	12.27	657.3	0.062	0.009	99.33	—	97.97	97.89	99.92
2015052016	16.01	72.57	10.42	631.4	0.071	0.012	99.34	—	98.27	97.42	99.90
2015052020	15.64	72.32	11.23	689.3	0.058	0.008	99.33	—	98.14	97.84	99.93
2015052100	19.03	73.32	6.780	643.6	0.064	0.006	99.35	—	98.87	98.03	99.95
2015052104	14.74	74.89	9.450	674.9	0.047	0.004	99.35	—	98.43	98.13	99.97
2015052108	17.67	72.42	8.890	649.1	0.075	0.008	99.34	—	98.52	97.53	99.93
2015052112	14.64	70.54	13.67	638.5	0.073	0.009	99.22	—	97.74	97.11	99.92
2015052116	14.12	73.63	11.64	683.2	0.063	0.012	99.37	—	98.07	97.41	99.90
2015052120	18.76	70.44	9.550	647.8	0.072	0.008	99.33	—	98.41	97.76	99.93
2015052200	16.77	68.95	13.63	674.1	0.056	0.009	99.34	—	97.75	98.05	99.92
2015052204	15.34	69.11	14.82	684.3	0.064	0.005	99.36	—	97.56	97.57	99.96
2015052208	19.89	70.54	8.840	653.2	0.069	0.008	99.34	—	98.53	97.97	99.93
2015052212	16.23	67.94	14.98	674.9	0.061	0.008	99.37	—	97.53	97.81	99.93
2015052216	19.76	69.53	9.830	663.1	0.057	0.015	99.36	—	98.37	98.31	99.87
2015052220	20.37	70.43	8.270	631.6	0.043	0.006	99.36	—	98.62	98.76	99.95
2015052300	18.78	72.48	8.020	673.2	0.057	0.016	99.34	—	98.66	98.22	99.87
2015052304	16.11	71.87	11.16	654.9	0.073	0.009	99.33	—	98.15	97.37	99.93
2015052308	14.97	74.33	10.04	649.2	0.074	0.008	99.34	—	98.33	97.14	99.94

注： $\eta_{\text{benzene}} = (W \times x_{\text{benzene}}) / (W \times x_{\text{benzene}} + D \times y_{\text{benzene}})$ ， $\eta_{\text{NAH}} = (D \times y_{\text{NAH}}) / (D \times y_{\text{NAH}} + W \times x_{\text{NAH}})$ ， $\eta_{\text{acetone}} = (D \times y_{\text{acetone}}) / (D \times y_{\text{acetone}} + W \times x_{\text{acetone}})$ 。

其中， D 、 W 分别表示 T202 塔顶、塔釜采出量， x_{benzene} 、 x_{NAH} 、 x_{acetone} 分别表示 T202 塔釜苯、NAH、丙酮的质量分数， y_{benzene} 、 y_{NAH} 、 y_{acetone} 分别表示塔顶苯、NAH、丙酮的质量分数。

经过丙酮共沸蒸馏后(馏分的变化见图 2)，苯中 NAH 质量分数可降到 0.1% 以下，二硫化碳未检测到(色谱检测下限 0.1 mg/kg)。由 η_{benzene} 、 η_{NAH} 、 η_{acetone} 3 列数据可知，经过 T202 塔蒸馏分离以后，苯的回收率在 97.5% 以上，NAH 的脱除率 97% 以上，丙酮回收率 99.8% 以上。

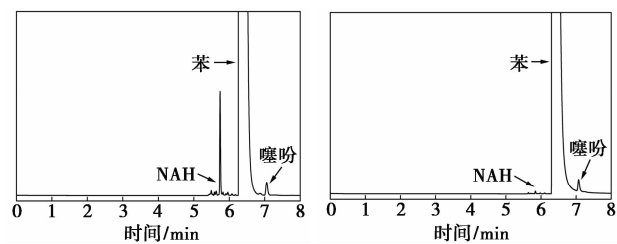


图 2 丙酮共沸蒸馏处理前后馏分含量的比较

2.2 卤化处理

工业化试验过程中，T202 塔釜的馏分合格后，用泵打入 R203 进行卤化，每个卤化罐加硫酸水溶液($\text{pH} \approx 1.0$) 1.5 m^3 、T202 塔釜馏分 3.5 m^3 ，反应在常温常压下进行，加入卤化剂 KMnO_4 (质量分数 43.4%) 和 NaBr (质量分数 56.6%) 混合物，并随时

检测苯中硫的含量。当硫含量降到 0.1 mg/kg 以下时结束投料，卤化试验结果如表 3 所示。

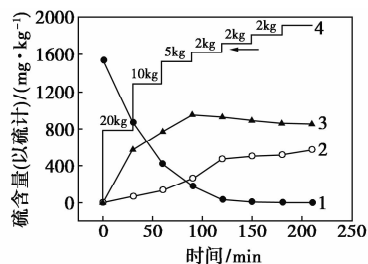
表 3 卤化试验结果

罐数	$M_{\text{NaBr} + \text{KMnO}_4} / \text{kg}$	卤化后			
		$S_{\text{thiophene}} / (\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$S_{\text{thiophene}} / (\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$S_{2\text{-bromothiophene}} / (\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$S_{2,5\text{-dibromothiophene}} / (\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$
1	43	1540	<0.1	854	573
2	41	1422	<0.1	801	547
3	41	1489	<0.1	847	588
4	41	1487	<0.1	839	534
5	41	1476	<0.1	878	521
6	43	1496	<0.1	932	512
7	43	1528	<0.1	946	569
8	43	1512	<0.1	904	530
9	43	1549	<0.1	954	522
10	43	1530	<0.1	853	611
11	41	1487	<0.1	807	621
12	41	1498	<0.1	789	632
13	43	1514	<0.1	801	649
14	41	1467	<0.1	732	587
15	43	1513	<0.1	799	652
16	41	1487	<0.1	756	584

在进行的16罐试验中,采用卤化的方式可以将苯中噻吩全部转化为2-溴噻吩、2,5-二溴噻吩及少量多溴噻吩,T202塔釜馏分中噻吩的含量 $<0.1\text{ mg/kg}$,且卤化处理过程在常温、常压下3 h内反应完成。

2.3 苯中硫化物的变化

卤化处理过程中,随着卤化剂加入,分析苯中噻吩、2-溴噻吩和2,5-二溴噻吩含量的变化(如图3)。随着卤化剂的加入,噻吩含量很快减少,2-溴噻吩随之增加,2,5-二溴噻吩生成的速度较慢。当卤化反应时间到180 min左右时,噻吩含量降到 0.1 mg/kg 以下。从2-溴噻吩和2,5-二溴噻吩的曲线走势可知,随着反应时间的继续,2-溴噻吩含量慢慢减少,2,5-二溴噻吩含量慢慢增加。因此,可通过控制反应时间决定2-溴噻吩和2,5-二溴噻吩的相对含量。



1—噻吩;2—2,5-二溴噻吩;3—2-溴噻吩;4—卤化剂的消耗量

图3 噻吩及其衍生物变化

2.4 噻吩衍生物回收

经过卤化处理后的馏分进入T203塔进行蒸馏,塔顶馏分为卤化精苯,塔釜馏分为少量苯和噻吩衍

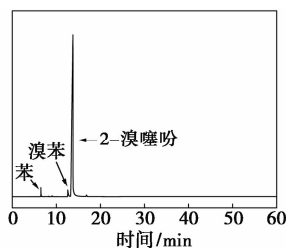


图4 2-溴噻吩色谱图

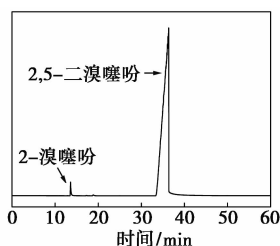


图5 2,5-二溴噻吩色谱图

生物,塔釜馏分进入T207塔,在相对真空度 $-0.087\sim-0.091\text{ MPa}$ 下进行减压蒸馏,在塔顶温度为 $56\sim66\text{ }^\circ\text{C}$ 时采出2-溴噻吩,在 $99\sim113\text{ }^\circ\text{C}$ 时采出2,5-二溴噻吩,获得的噻吩衍生物质量分数在98%以上(色谱分析图谱见图4、图5)。2-溴噻吩中主要杂质为极少量苯和溴苯,2,5-二溴噻吩中主要杂质为2-溴噻吩。

3 结论

(1)丙酮共沸蒸馏试验表明,粗苯精制生产中,可以采用丙酮共沸蒸馏的方法脱除苯中NAH和二硫化碳;T202塔运行数据表明,苯的回收率在97.5%以上,NAH的脱除率97%以上,丙酮回收率99.8%以上。

(2)卤化处理试验表明,通过卤化反应将噻吩转化为溴代噻吩,可实现苯与噻吩的完全分离,解决了粗苯精制中噻吩难以脱除的难点,同时通过减压蒸馏回收了高附加值的噻吩衍生物,质量分数在98%以上。

(3)整个粗苯卤化精制工艺反应条件温和,无高温、高压设备,具有良好的工业应用前景。

参考文献

- [1] 梁顺琴,吕龙刚,马好文,等. 硫化物对裂解汽油一段加氢用Pd/Al₂O₃催化剂性能的影响[J]. 现代化工,2014,34(9):85-87.
- [2] Liao J, Bao L, Wang W, et al. Preparation of AlCl₃/silica gel catalyst for simultaneously removing thiophene and olefins from coking benzene by inclosed grafting method[J]. Fuel Processing Technology,2014,117:38-43.
- [3] 刘国标,刘伯潭,袁希钢,等. 萃取精馏的计算传质学模拟与实验验证[J]. 化工学报,2010,61(7):1809-1814.
- [4] Maji S, Banerjee S, Pradhan N C. Separation of benzene/cyclohexane mixture using semifluorinated aromatic poly(ether amide) membranes with and without cardo unit in the main chain[J]. Separation and Refining Technology,2009,70(1):128-135.
- [5] Villaluenga J P G, Tabe-Mohammadi A. A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes[J]. Journal of Membrane Science,2000,169(2):159-174.
- [6] Dai C, Dong Y, Han J, et al. Separation of benzene and thiophene with a mixture of N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) and ionic liquid as the entrainer[J]. Fluid Phase Equilibria,2015,388:142-150.
- [7] 鞠吉,余江,张馨钰,等. 苯-噻吩-二甲基亚砜体系等压汽液相平衡研究[J]. 高校化学工程学报,2015,29(3):724-730.
- [8] 曹德斌,张岳栓,张根明. 焦化粗苯精制工艺的研究进展[J]. 应用化工,2010,39(2):276-279.

1 现有主要浸出方法及设备

浸出最常用的方式有渗滤浸出、搅拌浸出和压热浸出等^[1]。

1.1 渗滤浸出

渗滤浸出是浸出溶液在静止的固体物料间渗透流过,以实现原料与溶液的接触和浸出。实现这一浸出过程的技术方法有堆浸、原地浸出、渗滤槽浸或池浸等,主要用于低品位矿、废矿和尾矿等冶金废弃物的浸出(如图1)。该浸出槽通常设有假底,假底距槽底100~200 mm。假底结构常用方木条组成格板,并于格子上铺设帆布、麻袋或席子之类的既能防止矿砂滤去又便于含金溶液渗下的过滤层。浸出液经出液管流出。有的渗滤浸出槽是架空的,还在槽底中心设有工作门,供尾矿卸出用。槽底多呈微倾斜状,其形状一般为圆筒形、长方形或正方形。其材料可以是木质、混凝土或低碳钢。小型矿山使用的槽直径5~12 m,高1.5~2.5 m,每批处理矿石75~150 t;更小规模的渗滤槽每批处理15~30 t。国外的大型渗滤浸出槽直径在17 m以上,高3 m,每批可处理干料1 000 t以上。

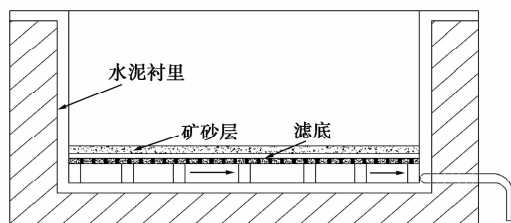


图1 渗滤浸出槽

1.2 搅拌浸出

搅拌浸出是处理高品位矿或精矿普遍采用的浸出方式。采用细磨矿石,在一定反应器中实施搅拌浸出,各种不同浸出反应器适用于不同的浸出过程。浸出反应器是高效实施浸出工艺的关键环节,应具

有良好传质性能,保证液-固之间或液-固-气之间充分接触,并具有良好温度等操作参数的控制条件,保证浸出在设定工艺条件下进行,同时还应具有足够的耐腐蚀性能和抗磨性能(如图2)。根据搅拌装置的不同,搅拌器可以分为螺旋桨、叶轮或蜗轮式机械搅拌器,靠压缩空气提升的压缩空气搅拌器,借助耙臂旋转和压缩空气提升的空气与机械联合搅拌器;搅拌浸出按物料加入方式可分为间歇搅拌浸出和连续搅拌浸出;对于较难处理的矿石则主要采用压热浸出较为有效。按操作压力又可分为加压搅拌浸出和常压搅拌浸出。搅拌浸出具有物料和溶液一起激烈运动、物料表面浸出剂不断更新的特点,因而浸出的反应速度快,金属的提取率高。浸出时间一般需要2~5 h,金属提取率一般高于90%。搅拌浸出主要用于粒度小于0.3 mm的高品位矿石、精矿和焙砂的浸出。

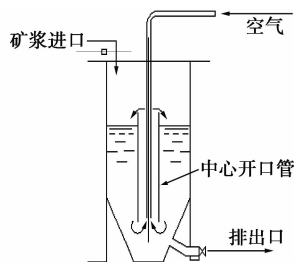


图2 搅拌浸出塔

1.3 压热浸出

压热浸出与焙烧法相比,无论从加工工艺还是环保角度看都具有较多的优点,但要求发展性能较好的耐腐蚀材料,以保证压热浸出设备的需要。随着可开采的高品位矿石数量的逐渐减少,要求实现从低品位矿石或矿渣中经济地提取有用金属,从而逐渐发展了地浸、准浸、微生物浸出等新的浸出方法。特别是堆浸已成为大规模处理贫矿、后矿、废矿石的有效而又经济可行的方法。

(上接第153页)

- [9] Moses P G, Hinnemann B, Topsøe H, *et al.* The hydrogenation and direct desulfurization reaction pathway in thiophene hydrodesulfurization over MoS₂ catalysts at realistic conditions; a density functional study[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 248(2): 188-203.
- [10] Bianchini C, Meli A, Vizza F. Role of single-site catalysts in the hydrogenation of thiophenes; From models systems to effective HDS catalysts[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2004, 689(24): 4277-4290.
- [11] 曾爱武,袁希钢. 环保型焦化苯精制方法: CN, 1686977A[P]. 2005-10-26.
- [12] 石俊来,曾爱武. 焦化粗苯精制方法: CN, 102001906A[P].

2011-04-06.

- [13] 陈佩文,方生涛. 粗苯精制的工艺及综合评价[J]. *燃料与化工*, 2009, 40(3): 50-51.
- [14] 马春旭,王俊文,张林香,等. 焦化粗苯加氢精制工艺及催化剂研究进展[J]. *应用化工*, 2008, 37(11): 1368-1371.
- [15] GB/T 2283—2008. 焦化苯[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [16] 张亮. 萃取精馏法精制苯和回收噻吩[D]. 天津: 天津大学化工学院, 2006.
- [17] Perry R H. PERRY 化学工程手册[M]. 6版. 朱振东,译. 北京: 化学工业出版社, 13-107.
- [18] 赵炜,李晓良,段玉亲,等. 焦化苯中噻吩的卤化新反应[J]. *化工学报*, 2010, 61(3): 019, 655-659. ■