

焦化苯脱硫技术及催化剂研究进展

吴爱斌

山东恒信高科能源有限公司

[摘要]随着有机合成工业的发展,对焦化苯的质量要求也越来越高,目前环己醇生产装置通过苯部分加氢生产环己烯,环己烯与水反应得到环己醇;苯作为主要原料,而且采用的主要是石油苯,这是因其含有的硫化物较低,且杂质较少,对加氢反应催化剂影响最小,但价格较高。随着焦化苯脱硫精制技术的成熟,焦化苯在环己醇装置的使用比例逐渐提高。

[关键词]焦化苯脱硫技术;催化剂;研究进展

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-6261.2021.10.2817

引言

近年来,焦化苯精制方面也有大量研究,如萃取精馏,催化加氢脱硫,催化氧化脱硫等,其中催化加氢脱硫法投资较大,不适合中小型焦化厂,催化氧化脱硫则由于种种原因未能实现工业化,萃取精馏不适合硫含量低的焦化苯精制。

一、焦化苯脱硫技术及催化剂工艺技术

焦化焦炉气主要为C₃、C₄组分,由于焦炉气烯烃含量高,一般经脱硫后作为民用炔出厂,经济效益差。如果将焦炉气中的烯烃进行饱和和加氢,使之转化为烷烃,则可作为优质的乙烯原料。但由于焦炉气烯烃含量高,加氢放热量大、温升高,采用常规固定床难以实现技术工业化,该技术通过向焦炉气加氢体系中引入液相组分,减少了温峰,拓宽了适合反应的温度范围,再通过优化反应压力及温度,保证了产品加氢的饱和和深度。混合加氢技术采用预加氢脱二烯烃保护反应器与加氢主反应器串联加氢工艺流程和低温加氢专用催化剂,以焦化汽油和焦化焦炉气为原料,利用焦化焦炉气中二烯烃少的特点,混合原料后降低二烯烃含量,有效克服了焦化汽油单独加氢产生的二烯烃结焦倾向严重、反应器床层压降快速上升等问题。由于焦化焦炉气加氢反应起始温度低,使反应器入口温度显著降低,通过焦炉气烯烃饱和和反应产生的热量作为焦化汽油反应的起始温度,利用焦化汽油汽化潜热和热容大的特点,混合后有效解决了焦炉气单独加氢因放热量大、放热集中在反应器上部的问题,使床层温升平稳过度,避免催化剂床层局部过热、快速结焦。通过优化控制加氢反应温度及压力,保证了精制焦炉气和精制石脑油产品的烯烃加氢饱和和深度,实现了工业应用。

二、焦化苯脱除有机硫分生产精苯工艺技术

(一) 催化加氢法

在高温高压、催化剂存在的情况下,将噻吩类硫化物转化为H₂S和相应的烷烃而除去。目前工业上焦化苯脱硫一般采用催化加氢法,其主要反应为脱硫加氢反应和脱烷基加氢反应。我国主要采用中温加氢克虏伯一考伯斯法工艺,用焦炉煤气为氢源,采用钴一钼催化剂,在反应压力为5.0MPa,反应温度为200~400℃的工艺条件下,苯的精制收率达97%~98%。催化加氢法能耗高,对设备材质要求高、投资大,操作条件苛刻,氢气耗量大,虽然具有脱硫精度高、生产量大等优点,仍不被中小型企业接受。

(二) 预反应器工艺法

混合加氢预反应器中主要发生二烯烃的饱和反应。二烯烃饱和和反应在较低温度下即可进行,温度过高易造成二烯烃低聚物发生反应造成积碳。预反应器进出口压差即可作为判断该反应的直观条件,若反应温度控制过高,预反应器压差

会出现明显的上升,若反应温度过低,汽油中二烯烃饱和和反应不完全,在主反应器中发生聚合反应则可能导致主反应器催化剂床层积碳。通常情况下,二烯烃的聚合结焦在190℃以后明显加快,本装置选择预反应器入口温度在190℃以下。

三、焦化精苯深度脱硫工艺技术

(一) 选择吸附脱硫法

焦化苯经过加氢精制可以有效地脱除苯中绝大部分的含硫杂质,得到精苯产品,但还含有微量无机硫及有机硫杂质,其中有机硫主要为噻吩类含硫化合物及其衍生物。部分精细化学品的生产过程对硫分含量控制有更高的要求,因此就需要将精苯进一步深度脱硫,以避免催化剂因中毒造成生产频繁停车。为保护下游催化剂不中毒,工艺设计上要求进入苯部分加氢装置的苯原料中噻吩含量 $\leq 0.01 \times 10^{-6}$ 。现阶段工艺上通常采用选择吸附脱硫法,以氧化铝球为载体,钯、钨等贵金属为活性负载成分制成贵金属催化剂,用于苯脱硫精制,效果明显。

(二) 三段组合加氢工艺法

重苯原料油由泵送至原料滤前缓冲罐预热,再由滤前原料泵经原料换热器加热,送至原料过滤器。过滤后的原料油在缓冲罐跟汽提系统来的部分高芳油混合。混合后的原料油由滤后原料泵提压至8.0MPa,与循环氢压机来的氢气混合,混合后的原料油经换热器升温至138℃,进入预加氢反应器加氢,压力7.9MPa。预加氢油经二次换热及加热炉加热到约280℃,进入一级加氢反应器。一级反应油气换热降温至约300℃,进入二级加氢反应器。二级加氢油气换热降温后,进入二级油气空冷器。脱盐水提压至8.0MPa,通入高压空冷器洗涤油气中的无机硫化物、铵盐等。洗涤后的二段反应油气进入高低分罐,分离出的氢气增压至8.0MPa,与8.0MPa的新氢混合后,进入加氢系统。低压分离罐闪蒸出的气体进入高压甲烷分液罐,分离出的低分油换热至约270℃,进入稳定塔,分离出的酸性污水进入酸性水脱气罐。

结语

精苯深度脱除噻吩等有机硫物质是环己烯法制备环己醇,进而生产己二酸和己内酰胺等精细化学品的必需预处理原料流程,国内烯法生产环己醇地总产能已经超过500万t,对精苯深度脱硫催化剂的需求也在不断增长。未来开发适应性更广、成本更低的深度脱硫催化剂具有广阔的市场前景。

参考文献

- [1]何建平,李辉.炼焦化学产品回收技术[M].北京:化学工业出版社,2020:221-226.
- [2]郭树才.煤化工工艺学[M].北京:化学工业出版社,2019:114-119.