

煤炭气化液化新工艺

新技术与质量检验检测

标准规范实务全书

MEITAN QIHUA YEHUA XINGONGYI XINJISHU YU

ZHILIANG JIANYAN JIANCE BIAOZHUN GUIFAN

SHIWU QUANSHU

宁夏大地出版社

TQ546

G-858

4

010501...998.00

煤炭气化液化新工艺新技术 与质量检验检测标准 规范实务全书

(第四卷)

主编： 顾文卿

宁夏大地出版社

第三章 粗苯的精制

粗苯精制的目的是将粗苯加工成苯、甲苯和二甲苯等产品。

粗苯精制的方法主要有酸洗精制法和加氢精制法。酸洗精制法工艺简单,但有液体废物产生。该法在我国焦化厂得到了广泛应用。加氢精制法工艺复杂,对设备材质和自动控制要求高,所得产品质量好,没有液体废物产生,有利于环境保护。该法在我国也得到了应用。

第一节 粗苯的组成及精制产品

一、粗苯的组成及其主要组分的性质

粗苯中各组分的含量依炼焦煤性质及其工艺条件的不同而有较大波动。粗苯中主要组分含量及其性质见表 11-3-1

表 11-3-1 180℃前粗苯中主要组分含量及性质

名称	分子式	结构式	相对分子	相对密度 d_{4}^{20}	101.3kPa 时沸点/℃	结晶点 /℃	折射率 n_{D}^{20}	质量含量 /%
苯 族 烃								
苯	C_6H_6		78.108	0.8790	80.1	5.53	1.501125	5~80
甲苯	$C_6H_5CH_3$		92.134	0.8669	110.6	-95.0	1.49693	12~22
邻二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$		106.160	0.8802	144.4	-25.3	1.50545	0.4~0.8
间二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$		106.160	0.8642	139.1	-47.9	1.49722	2.0~3.0

名称	分子式	结构式	相对分子	相对密度 d_{4}^{20}	101.3kPa 时沸点/°C	结晶点 /°C	折射率 n_{D}^{20}	质量含量 /%
对二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$		106.160	0.8611	138.35	13.3	1.49582	0.5~1.0
乙基苯	$C_6H_5C_2H_5$		106.160	0.8670	136.2	-94.9	1.49583	0.5~1.0

苯族烃

均三甲苯(1.3.5三甲苯)	$C_6H_3(CH_3)_3$		120.186	0.8652	164.7	-44.8	1.50112	0.2~0.4
偏三甲苯(1.2.4三甲苯)	$C_6H_3(CH_3)_3$		120.186	0.8758	189.3	-43.8	1.50484	0.15~0.3
连三甲苯(1.2.3三甲苯)	$C_6H_3(CH_3)_3$		120.186	0.894	176.1	-25.5	1.5134	0.05~0.15
异丙苯	$C_6H_5C_3H_7$		120.186	0.8618	152.4	-96.03	1.49245	0.03~0.05
正丙苯	$C_6H_5C_3H_7$		120.186	0.8620	159.2	-99.5	1.49202	

名称	分子式	结构式	相对分子	相对密度 d_4^{20}	101.3kPa 时沸点/°C	结晶点 /°C	折射率 n_D^{20}	质量含量 /%
间-乙基 甲苯	C_9H_{12}		120.186	0.8645	161.3	-99.55	1.49660	} 0.08 ~ 0.1
对-乙基 甲苯	C_9H_{12}		120.186	0.8612	162	-62.35	1.49500	
邻-乙基 甲苯	C_9H_{12}		120.186	0.8807	165.15	-80.83	1.50456	0.03~0.05

不 饱 和 化 合 物

戊烯-1	C_5H_{10}	$C_5H_7CH=CH_2$	70.1	0.642	30	-165	1.3712	} 0.08 - 0.1
戊烯-2	C_5H_{10}	$C_2H_5CH=CHCH_3$	70.1	0.650	36.5	-138	1.3798	
2-甲 基丁 烯-B	C_5H_{10}		70.1	0.662	38.5	-133.8	1.3878	
环戊 二烯	C_5H_6		66.06	0.804	42.5	-85	1.4432	0.5~1.0
直链 烯烃	C_6-C_8	—	—	0.69~0.73	66~122	1.38~1.42	0.6	
苯乙烯	H_5CHCH_2		104.08	0.907	145.2	-30.6	1.5462	0.5~1.0
古马隆	C_8H_6O		118.66	1.051	172.0	-17.8	1.5624	0.6~1.2
茚	C_9H_8		116.09	0.998	181.6	-1.7	1.5784	1.5~2.5

硫 化 物

硫化氢	H_2S	H-S-H	34.016	-60.4	-85.5		0.2	
-----	--------	-------	--------	-------	-------	--	-----	--

名称	分子式	结构式	相对分子	相对密度 d^{20}_4	101.3kPa 时沸点/°C	结晶点 /°C	折射率 d^{20}_4	质量含量 /%
二硫化碳	CS_2	$S=C=S$	76.14	1.263	46.3	-110.8	1.6278	0.3~1.5
噻吩	C_4H_4S		84.1	1.064	84.1	-37.1	1.5288	0.2~1.0
2-甲基噻吩 (α -甲基噻吩)	C_5H_6S		98	1.025	112.5	-63.5	1.5240	0.1~0.2
3-甲基噻吩 (γ -甲基噻吩)	C_5H_6S		98	1.026	114.5	-68.6	1.5266	
其他夹杂物								
吡啶	C_5H_5N		79.05	0.986	115.4	-42	1.5092	0.1~0.5
2-甲基吡啶	C_6H_7N		93.06	0.950	130	-64~66.7	1.5029	
3-甲基吡啶	C_6H_7N		93.06	0.9564	143~143.9	-6.1	1.4971	
4-甲基吡啶	C_6H_7N		93.06	0.9546	145.3	3.8	1.504	
其他夹杂物								

名称	分子式	结构式	相对分子	相对密度 d_4^{20}	101.3kPa 时沸点/°C	结晶点 /°C	折射率 n_D^{20}	质量含量 /%
酚	C_6H_5OH		94.06	1.072	181.9	40.84	1.5425	0.1 - 0.6
邻-甲 基苯酚	C_7H_8O		108	1.0465	191.5	30	1.5453	
间-甲 基苯酚	C_7H_8O		108	1.034	201.8 ~ 202.6	12.3	1.5398	
对-甲 基苯酚	C_7H_8O		108	1.0347	202.5	34.8	1.5395	
萘	$C_{10}H_8$		128.08	1.148	217.9	80.2	1.5822	0.5 - 2.0
饱和烃	$C_6 - C_8$	—		0.68 ~ 0.76	49.7 ~ 131.8	6.5 ~ 126.6	—	0.5 - 2.0

粗苯中的苯、甲苯和二甲苯含量约占90%以上,是粗苯精制提取的主要产品。此外,还有不饱和化合物及少量含硫、氮、氧的化合物。

苯类产品是易流动,几乎不溶于水,而溶于乙醇、乙醚等多和有机溶剂的五色透明液体,极易燃烧。苯的闪点为 -11°C ,甲苯为 4.5°C ,二甲苯为 25°C ,其蒸气与空气能形成爆炸性混合物。在常温常压下的爆炸极限,%(体积):苯蒸气下限为1.4,上限为7.1;甲苯蒸气下限为1.4,上限为6.7;二甲苯蒸气下限为1.0,上限为6.0。

粗苯中不饱和化合物质量含量约为5%~12%,此含量主要取决于炭化温度,温度愈高,不饱和化合物的含量就愈低。不饱和化合物在粗苯馏分中的分布不均匀,主要集中在低于 79°C 的馏分和高于 140°C 的馏分中。粗苯的蒸馏曲线及各馏分中不饱和化合物的分布见图(11-3-1)

粗苯中所含的不饱和化合物主要是带有一个或两个双键的环烯烃和直链烯烃,它们极易聚合,易和空气中的氧形成深褐色的树脂状物质,并能溶于苯类产品,使之变成棕

色。故在生产苯、甲苯和二甲苯时,需将不饱和化合物除去。

粗苯中硫化物的质量含量约为0.6%~2.0%,其中主要是:二硫化碳、噻吩及其同系物。在刚产出的粗苯中尚含有质量含量约0.2%的硫化氢,它在粗苯贮存过程中,逐渐被氧化成单体硫。此外还有硫醇等,但含量一般不超过总硫化物质量的0.1%。二硫化碳可作为有用产品加以提取,其他硫化物在粗苯精制过程中作为有害杂质脱除。

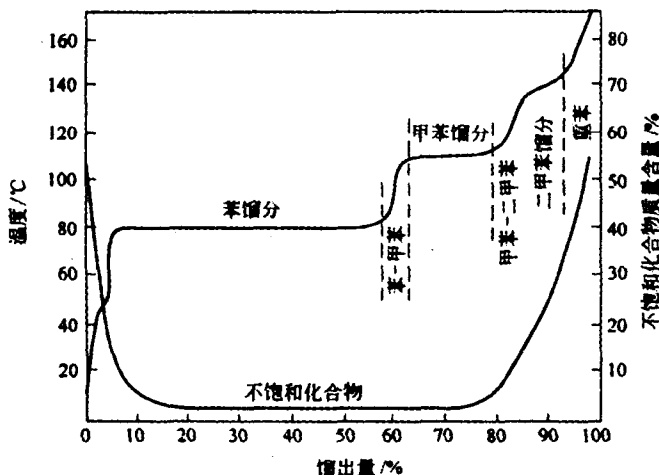


图 11-3-1 粗苯蒸馏由温度曲线和各馏分中不饱和化合物的分布

粗苯中尚含有吡啶碱类和酚类,因含量甚少,不作为产品提取。

粗苯中饱和烃的质量含量约为0.6%~2.0%,苯一般含有0.2%~0.8%的饱和烃,其中主要是环己烷和庚烷,都能与苯形成共沸混合物。粗苯的高沸点馏分中饱和烃的质量含量较高,如二甲苯馏分可达3%~5%。

二、粗苯精制产品的质量和用途

粗苯精制的主要产品为苯、甲苯、二甲苯及溶剂油,此外,还提取某些不饱和化合物和硫化物用作化工原料。为了得到合格的苯类产品,首先将粗苯分离为轻苯和重苯。苯、甲苯和二甲苯的绝大部分(98%以上)、硫化物(二硫化碳、噻吩等)的大部分和近50%的不饱和化合物(环戊二烯等)都集中于轻苯中;苯乙烯、古马隆及茚等高沸点不饱和化合物则集中于重苯中。轻苯和重苯需分别加工。

苯、甲苯和二甲苯均为有机化学工业的基础原料,其应用情况示如图 11-3-2

粗苯精制在 145~180°C 范围内馏出的混合产品称为溶剂油。溶剂油中各组分的质量含量大致为:二甲苯 25%~40%;脂肪烃和环烷烃 8%~15%;丙苯和异丙苯 10%~15%;均三甲苯 10%~15%;偏三甲苯 12%~20%;乙基甲苯 20%~25%。溶剂油主要用作油漆和颜料工业中的溶剂。溶剂油经分离所得二甲苯同分异构体及三甲苯同分异

构体可分别用于生产树脂、染料和药物。

根据使用上的不同要求,粗苯精制所得产品质量指标示如表 11-3-2。

粗苯精制主要产品的产率同原料的性质及工艺操作有关,我国大型焦化厂以轻苯为原料所得精制产品的产率为(对轻苯质量):初馏分 1.0%,纯苯 74.5%,甲苯 13.9%,二甲苯 3.3%,轻溶剂油 0.9%。

粗苯精制除得到苯类产品外,还提取某些不饱和化合物和硫化物用作化工原料。

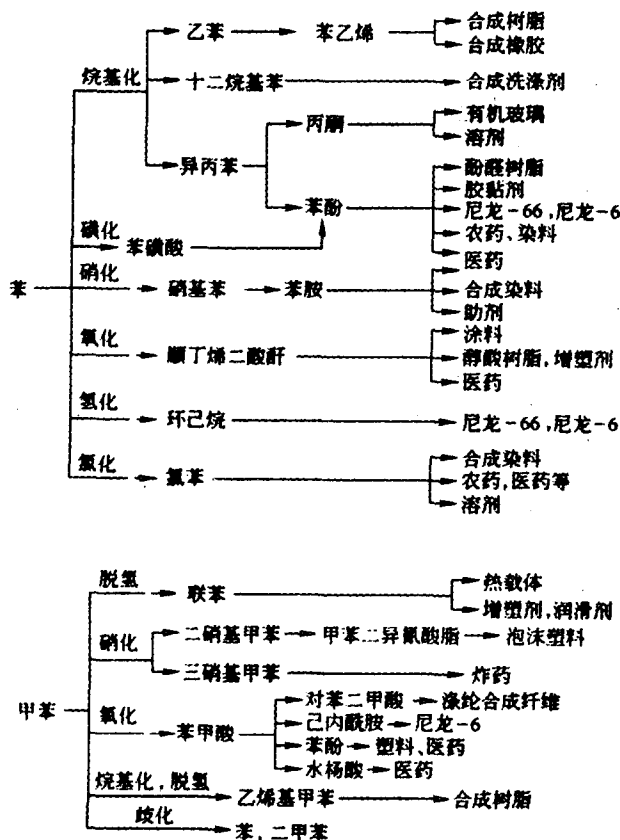


图 11-3-2 主要苯类产品的应用

以粗苯的初馏分为原料,经蒸馏和热聚合得二聚环戊二烯,可用以制取单体环戊二烯。二聚物和单体物可制取合成树脂、农药、香料和杀菌剂。

古马隆和茚制取的树脂可用于制造油漆、塑料和绝缘材料。苯乙烯经过聚合可制成用于生产绝缘材料的无色树脂。

二硫化碳可用作溶剂、硫化促进剂,还可用于生产农药和磺酸盐。噻吩可用于生产染料、医药、耐急冷急热塑料、高活性溶剂、生物活化物质、增亮剂及化妆品等。

表 11-3-2 焦化苯类产品质量指标

指标名称	硝化用苯	精苯	溶剂用苯	硝化用甲苯	精甲苯	溶剂用甲苯	3℃二甲苯	5℃二甲苯	10℃二甲苯	轻溶剂油
外观	室温(18~25℃)下透明液体,不深于每100毫升水溶液中含有0.003克重铬酸钾的颜色						室温(18~25℃)下透明液体,不深于每100mL水溶液中含有0.03g重铬酸钾的颜色			淡黄色透明液体
密度(20℃)/(g/mL)	0.876~0.880	0.875~0.880	0.864~0.868	0.862~0.868	0.862~0.868	0.860~0.870	0.857~0.866	0.857~0.866	0.840~0.870	0.845~0.910
馏程(101.33kPa) 初馏点/℃不小于 终点/℃不大于	79.6 80.6	79.5 80.6	79.0 81.0	110.0 111.0	109.8 111.0	137.5 140.5	136.5 141.5	135.0 145.0	135.0 95.0	
200℃前馏出量/(体积不小于)										95.0
馏出95%(体积),温度范围/℃不大于	0.6	0.8	—	0.8	0.8	—	—	—	—	—
酸洗比色(按标准比色液)不深于	0.2	0.3	0.5	0.2	0.3	0.3	2.0	2.0	5.0	—
溴价/(g) 100mL苯, 不大于	0.2	0.4	0.6	0.2	0.3	0.3	—	—	—	—
结晶点/℃不小于	5.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
二硫化碳含量/(g/100mL) 苯不大于	0.006	—	—	—	—	—	—	—	—	—
噻吩含量/(g/100mL) 苯不大于	0.8—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
反应	中性									
水分	室温(18~25℃)下目测无可见的不溶解水									

第二节 酸洗精制

在酸洗精制法中,轻苯需先经初步精馏,把初馏分与苯、甲苯和二甲苯的混合馏分离开来,然后对混合馏分进行净化处理。经过净化的混合馏分用碱中和后,再进行最终精馏,以制取各类产品。

一、轻苯的初步精馏

轻苯初步精馏的目的是将低沸点的不饱和化合物和硫化物与苯族烃进行分离,得到初馏分和苯类混合馏分。其工艺流程见图 11-3-3

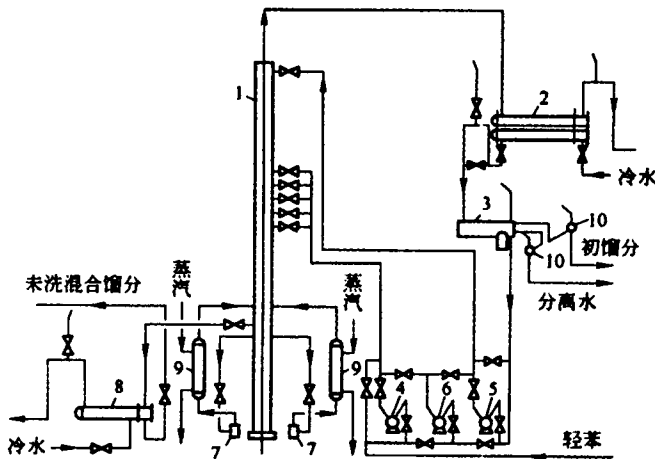


图 11-3-3 轻苯连续初馏工艺流程

1—初馏塔;2—冷凝冷却器;3—油水分离器;4—原料泵;5—回流泵;
6—备用泵;7—过滤器;8—冷却器;9—初馏塔重沸器;10—视镜

轻苯在贮槽中静止脱水后,用原料泵送入初馏塔进行精馏,塔顶温度控制在 $45 \sim 50.12$ 。由塔顶逸出的初馏分蒸汽经冷凝冷却、油水分离后分为两部分,一部分作为产品采出,另一部分用作回流,回流比约为 0.9 (对进料)。初馏塔底部温度控制在 $90 \sim 95^{\circ}\text{C}$,由重沸器供热。塔底排出的混合馏分经冷却器自流至中间槽,作为硫酸洗涤的原料。由于低沸点不饱和化合物易发生聚合而造成重沸器堵塞,所以塔底排出的混合馏分进入重沸器之前先经过滤器滤出聚合物。

以粗苯为原料进行初步精馏切取初馏分的工艺也有应用。该工艺与以轻苯为原料进行初步精馏工艺相比,可以降低低沸点不饱和化合物的聚合程度,减少未洗混合馏分中环戊二烯二聚体和多聚体的含量,具有降低洗涤酸耗的优点。初馏分的组成见表 11-3-3

表达式 1-3-3 初馏分组成

组分(质且)/%	粗苯的初馏分	轻苯的初馏分
二硫化碳	15~25	25~40
环戊二烯及二聚环戊二烯	10~15	20~30
其他不饱和化合物	10~15	15~25
苯	30~50	5~15
饱和碳氢化合物	3~6	4~8

初馏分干点要求不大于 70℃。未洗混合馏分要求初馏点大于 82℃,干点小于 150℃,溴价小于 9g/100mL,二硫化碳质量含量小于 0.087%。

有的焦化厂在轻苯初馏前,先用质量浓度约 15% 的氢氧化钠溶液进行洗涤,以脱除轻苯中所含的硫化氢,从而减轻了初馏系统的堵塞、腐蚀和对大气的污染,同时还能得到含低硅的工业用硫化钠产品。

二、酸洗净化法的主要化学反应及工艺

(一) 主要化学反应

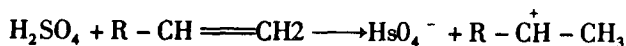
混合馏分在用硫酸洗涤时,由于同时进行多种反应,因此过程很复杂,其中主要反应有:

(1) 清除硫化物的反应

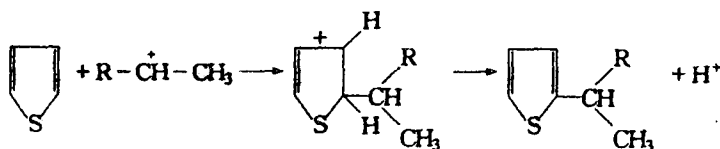
混合馏分中的二硫化碳与硫酸不起反应,所以清除硫化物主要是指排除噻吩及其同系物。其反应如下:

1) 噻吩与不饱和化合物的共聚反应

噻吩的脱除主要是通过与不饱和化合物的共聚反应,其反应过程首先在硫酸和不饱和化合物之间进行,生成有反应能力的中间产物—正碳离子:



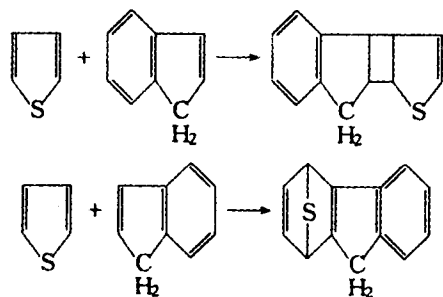
正碳离子进一步与噻吩反应:



反应结果生成噻吩与不饱和化合物的共聚物,而酸的状态则保持小父。

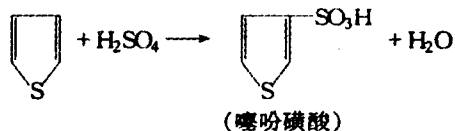
噻吩及其同系物在少量硫酸的催化作用下,与高沸点的不饱和化合物的聚合很容易

进行,如与茚的反应:



噻吩及其同系物与不饱和化合物的反应过程不会停留在生成二聚物阶段,而是继续下去,如与不饱和化合物再发生加成反应。

噻吩大部分集中在苯馏分中。由于苯馏分中不饱和化合物的含量很少,所以其中所含的噻吩很难除净。若对苯、甲苯、二甲苯混合馏分进行酸洗,则由于其中不饱和化合物含量高达4% - 6%,所以容易将噻吩及其同系物分离出来,且硫酸耗量少,酸焦油生成量也少。所得的聚合物一般均溶于已洗混合馏分中,在最终精馏时转入釜底残液。



2) 噻吩的磺化反应

噻吩磺化的反应速度常数与酸的浓度和温度的关系见参 11-3-4。

表 11-3-4 噻吩磺化的反应速度常数与酸的浓度和温度的关系

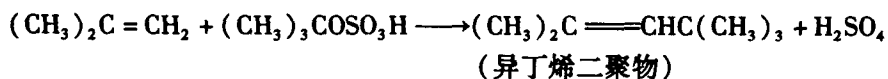
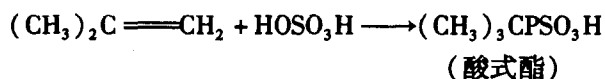
酸的质量浓度/%	反应速度常数 K		相对反应速度		K_{30}/K_{15}
	15℃	30℃	15℃	30℃	
88.7	0.0005	0.0012	0.25	0.4	2.4
93.0	0.002	0.003	1.0	1.0	1.5
95.4	0.007	0.014	3.5	4.6	2.0
96.5	0.013	0.029	6.5	9.6	2.2
98.5	0.031	0.056	15.5	18.6	1.8
101.3	0.065	0.098	32.5	32.6	1.5

由表 11-3-4 可见,噻吩磺酸的生成相当慢,硫酸浓度对反应速度的影响比温度对反应速度的影响大得多。

(2) 不饱和化合物的聚合反应

不饱和化合物在浓硫酸的作用下很容易发生聚合反应,并生成各种复杂的聚合物。

聚合反应的第一阶段生成酸式酯,第二阶段是酸式酯同不饱和化合物反应生成聚合物。例如:

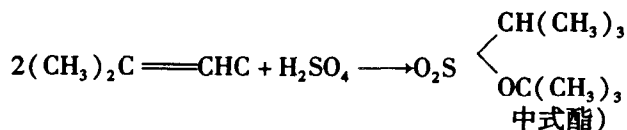


此反应还可继续进行,并能生成深度聚合物。聚合程度愈大,聚合物的黏度也愈大。各种不饱和化合物的聚合反应是不同的。初馏分中所含的低沸点不饱和化合物,如环戊二烯等,在浓硫酸作用下能发生深度聚合,其聚合产物为结构很复杂的树脂,此种聚合物所形成的酸焦油,在分离排放时,易夹带混合馏分。高沸点的不饱和化合物聚合程度较轻,聚合产物(二聚体和三聚体)可溶于已洗混合馏分中,在最终精馏过程呈釜底残液而除去。

上述反应分离出来的硫酸,加水稀释后,即形成所谓的再生酸。

(3) 不饱和化合物和硫酸的加成反应

硫酸和不饱和化合物作用不仅能生成酸式酯还能生成中式酯。例如二个异丁烯分子和硫酸作用即生成中式酯



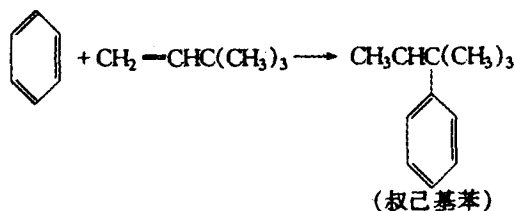
酸式酯易溶于硫酸和水,从而由净化的产品中分离出来。中式酯不易溶于硫酸和水中,但易溶于苯族烃中。因此,中式酯几乎全部转移到已洗混合馏分中。

初馏分中的低沸点不饱和化合物易与硫酸生成中式酯。在最终精馏时,中式酯分解为二氧化硫、硫化氢、三氧化硫、硫酸、二氧化碳、某些不饱和化合物及碳渣。分解出来的酸性气体将腐蚀设备,而其他分解产物将影响产品质量。

上述三种反应是以除去混合馏分中硫化物和不饱和化合物为主的反应,同时还发生引起苯类产品损失的副反应。

(4) 苯族烃与不饱和化合物的共聚反应

在浓硫酸存在下,苯族烃与不饱和化合物能发生共聚反应,例如:

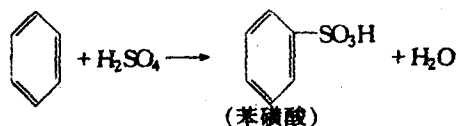


苯的同系物和苯乙烯、茚等的共聚反应要比苯强烈。

不饱和化合物与苯族烃的共聚反应将降低纯产品的产率,同时增加蒸馏残渣和酸焦油的产率。

(5) 苯族烃的磺化反应

当进行酸洗时,在一定程度上也可发生苯族烃的磺化反应,例如:



苯的同系物比苯易于进行磺化反应。显然,应尽量减少后两种化学反应。因此,要求在所耗酸量最少和最短时间内完成洗涤操作。

前苏联学者对苯族烃、噻吩与不饱和化合物之间的反应动力学进行过研究,得到如表 11-3-5 所示的反应速度常数。

表 11-3-5 苯族烃、噻吩与不饱和化合物的反应速度常数

反应物	反应速度常数 K _{30℃}	相对值
苯和苯乙烯	8.82×10^{-5}	1
甲苯和苯乙烯	5.52×10^{-3}	63
二甲苯和苯乙烯	9.38×10^{-3}	106
苯和戊间二烯	几乎不反应	—
甲苯和戊间二烯	3.50×10^{-3}	40
二甲苯和戊间二烯	4.28×10^{-3}	49
噻吩和戊间二烯	8.74×10^{-2}	991
噻吩和丁间二烯	9.38×10^{-2}	1063
噻吩和苯乙烯	6.85×10^{-2}	777
噻吩和茚	9.25×10^{-2}	1049

由表 11-3-5 数据可见,苯族烃与不饱和化合物的反应速度依不饱和化合物的种类不同而异,苯族烃与苯乙烯或茚的反应比苯族烃与戊间二烯或丁间二烯的反应强烈。而清除噻吩的反应与不饱和化合物的种类关系不大。因此采用戊间二烯或丁间二烯作添加剂可以选择性地清除噻吩。前苏联一些焦化厂的苯精制车间采用了加添加剂的酸洗净化苯—甲苯或含硫化物多、含不饱和化合物少的苯—甲苯—二甲苯混合馏分的工艺。但在净化苯—甲苯馏分时,添加剂应在供给硫酸之前加入,在净化苯—甲苯—二甲苯混合馏分时,为防止添加剂消耗在聚合上,应合理地分级供给添加剂。

(二) 酸洗净化的工艺要求及生产流程

(1) 酸洗净化的工艺要求

对混合馏分进行酸洗净化的工艺操作,不仅要求尽可能除去其中所含的硫化物和不饱和化合物,而且要求硫酸耗量低、苯族烃损失小、酸焦油生成量少,并使反应尽量向形

成能溶解于已洗混合馏分中的聚合物方向进行。为此,应对下列因素加以控制。

1) 反应温度

噻吩与不饱和化合物反应的活化能比苯族烃与不饱和化合物反应的活化能小,例如噻吩、甲苯、二甲苯与戊间二烯反应,相应的活化能分别为 20.916、50.731、63.968 kJ/mol。因此,反应控制在 35~45℃ 比较低的温度,既保证了噻吩的净化效果,又减少了苯族烃因磺化反应及与不饱和化合物的共聚反应而引起的损失。

酸洗反应是放热反应,其放出的热量取决于未洗混合馏分中不饱和化合物的含量及组成。如在酸洗质量含量仅为 2%~3% 不饱和物的苯馏分时,温升通常不超过 4~6℃,而当酸洗质量含量为 4%~6% 不饱和物的苯、甲苯、二甲苯混合馏分时,温升可达 10~20℃。考虑到酸洗过程的热效应,未洗混合馏分温度可取为 25~30℃。

2) 硫酸浓度

硫酸浓度的影响可用酸洗甲苯和二甲苯混合物的试验数据说明:

硫酸质量浓度, %	90	94	98
除去苯族烃的质量百分比, %			
有不饱和化合物时	50	88	100
无不饱和化合物时	3	10	27

随着硫酸浓度的增加,苯族烃与不饱和化合物的共聚反应和磺化反应加剧。但与共聚反应相比,磺化反应仅处于从属地位。

在实际生产中,应根据轻苯的组成和质量来确定适宜的硫酸浓度。通常采用硫酸质量浓度为 93%~95%,耗量约 5% (对混合馏分):

3) 反应时间

硫酸净化混合馏分各阶段的净化效果见表

表 11-3-6 分在各阶段的净化效果

项 目	取 样 位 置			
	净 化 前	泵 后	球形混合器后	反 应 器 后
过程进行时间/s	0	5	60	300
质量含量/%				
不饱和物	3.27	0.52	—	—
噻 吩	1.32	0.28	0.13	0.11
釜 渣	—	—	6.4	4.1
酸焦油产率/%	—	—	2.0	5.07
苯族烃损失/%	—	—	8.1	3.73

所得结果表明,延长反应时间,可改善洗涤效果,但同时会加剧磺化反应,增加酸焦油的生成量及苯类烃的损失。尤其对酸焦油的生成量影响显著。一般反应时间为10min左右。

在酸洗净化过程中所消耗的酸量不多,并且大部分还可用加水洗涤再生的方法回收。再生酸的回收率根据洗涤条件及混合馏分的组成波动于65%~80%,其质量浓度为40%~50%。在酸洗过程中,酸焦油生成量越少,则酸的回收率越高。

酸焦油的生成量和稠度同未洗混合馏分的性质和操作条件有关,当混合馏分中二硫化碳含量高时,黏稠的酸焦油生成量增加;反之,则易于生成同酸和苯分离的稀酸焦油。对于不同组成的原料所生成的酸焦油数量一般为0.5%~6%(占原料馏分质量)。酸焦油组成的质量浓度一般为:硫酸15%~30%;苯族烃15%~30%;聚合物40%~60%。

(2) 连续洗涤工艺流程

大中型焦化厂多采用连续洗涤装置进行混合馏分的酸洗净化。其工艺流程见图11-3-4。

轻苯经初馏得到的未洗混合馏分先经加热套管预热至25~30℃,然后与连洗泵前连续加入的浓硫酸混合,经泵送往混合器。液体在泵和混合器内呈充分的湍流状态,以进

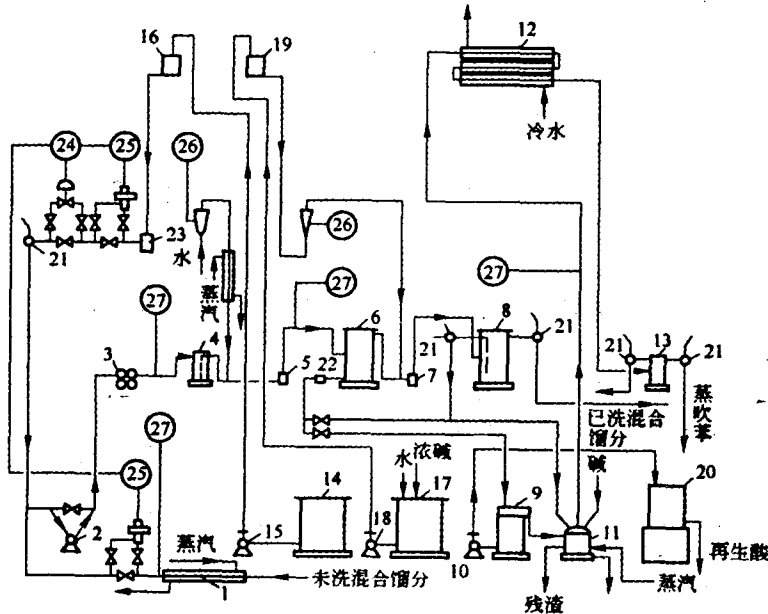


图 11-3-4 未洗混合馏分连续洗涤工艺流程

- 1—加热套管;2—连洗泵;3—混合球;4—酸洗反应器;5—加水混合器;
6—酸油分离器;7—碱油混合器;8—碱油分离器;9—再生酸沉降槽;10—再生酸泵;
11—酸焦油蒸汽釜;12—蒸吹苯冷凝冷却器;13—油水分离器;14—硫酸槽;15—酸泵;
16—硫酸高位槽;17—配碱槽;18—碱泵;19—碱高位槽;20—再生酸贮槽;

21—视镜;22—放料槽;23—酸过滤器;24—流量自动调节;25—流量变送、指示;26—流量指示;27—温度指示

行酸洗反应。液体在混合器内停留约1min后,送入酸洗反应器内进一步反应。

酸洗反应器后的混合馏分及硫酸进入加水混合器,连续加入占未洗混合馏分质量