



粗苯加氢精制技术

孟祥辉 赵德玉 徐贺明 编著



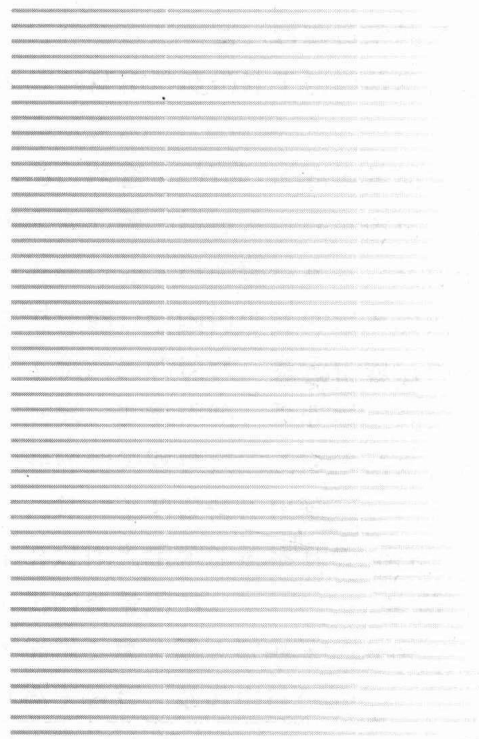
CUBEN JIAQING JINGZHI JISHU



化学工业出版社

粗苯加氢精制技术

孟祥辉 赵德玉 徐贺明 编著



CUBEN JIAQING JINGZH



化学工业出版社

· 北京 ·

本书结合作者多年的粗苯加氢精制装置运行实践经验，阐述了国内外各种粗苯加氢精制工艺的原理和特点，并结合国内原料和下游的现状，对比分析了各种工艺的优缺点和适用性，在此基础上对装置的试车以及制氢、加氢精制、萃取精馏和分析检验等关键工艺过程的工艺操作、设备运行和维护、参数指标等进行了系统介绍。

本书在关键工艺的介绍中将理论知识穿插到关键参数的选择和优化过程中，在投料与试车内容中融入了实践过程中的安全心得，具有较强的实用性。本书可作为粗苯加氢精制生产人员的培训读物，也可供煤化工、化工工艺设计等领域的技术人员参考阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

粗苯加氢精制技术/孟祥辉，赵德玉，徐贺明编著.

—北京：化学工业出版社，2019.6

ISBN 978-7-122-34082-5

I. ①粗… II. ①孟…②赵…③徐… III. ①苯-加
氢精制 IV. ①TQ241.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 049594 号

责任编辑：傅聪智 仇志刚

装帧设计：王晓宇

责任校对：张雨彤

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 装：三河市延风印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 8 $\frac{3}{4}$ 字数 158 千字 2019 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888

售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：49.00 元

版权所有 违者必究

前 言

伴随着粗苯加氢精制工艺装置在国内陆续建成投产，在国外技术不断被引进、消化、吸收和运行的实践过程中，对该技术的研究逐步深入，对该技术的运行经验逐渐丰富，对该技术的项目管理和技术管理逐渐成熟，但是行业交流的深度和广度仍处于初期阶段，且高等教育和专业技术培训的教材中实践内容匮乏。

本书以两套 10 万吨/年的粗苯加氢精制工艺装置的运行为基础，综合行业技术交流心得，将技术过程具体化，努力使理论知识与工业过程融合，既有利于提升行业人员的理论水平，又利于教育和培训的具体化、实用化。

本书详细介绍国内外各种粗苯加氢精制工艺的原理和特点，并结合国内原料和下游产品的现状，多元化地分类对比，分析各种工艺的优缺点和适用性；对制氢、加氢精制、萃取精馏和化验等关键工艺过程进行阐述，并将理论知识穿插到关键参数的选择和优化过程中；开停工过程融入了实践中的安全心得，并对工艺设备和化验仪器的运行和维护经验进行了专门阐述。

本书可作为粗苯加氢精制工艺的培训教材，也可作为从事该专业的工程技术人员参考用书。

本书第 1 章、第 2 章由孟祥辉编写，第 3 章由徐贺明编写，第 4 章、第 5 章由赵德玉编写，最后由徐贺明对全书内容进行修改与整理。

由于编者水平有限，不完善之处在所难免，敬请读者和同行们批评指正。

编者

2019 年 3 月

目 录

第 1 章 绪论 / 001

- 1.1 粗苯加氢精制概述 / 001
- 1.2 焦化粗苯精制工艺路线 / 001
 - 1.2.1 酸洗精制法 / 001
 - 1.2.2 加氢精制法 / 002
- 1.3 几种粗苯精制工艺技术的综合比较 / 007
- 1.4 工艺技术路线选择原则 / 008

第 2 章 工艺原理 / 010

- 2.1 工艺原理概述 / 010
- 2.2 氢气的性质和用途 / 010
 - 2.2.1 氢气的物化性质 / 011
 - 2.2.2 氢气的用途 / 011
- 2.3 吸附原理 / 012
 - 2.3.1 物理吸附与化学吸附 / 012
 - 2.3.2 变压吸附 / 013
- 2.4 加氢原理 / 016
 - 2.4.1 加氢原理概述 / 016
 - 2.4.2 加氢脱硫 / 018
 - 2.4.3 加氢脱氮 / 024
 - 2.4.4 加氢脱氧 / 027
- 2.5 精馏原理 / 029
 - 2.5.1 双组分溶液的气液平衡 / 029
 - 2.5.2 双组分混合液连续精馏塔的计算 / 035
- 2.6 萃取精馏原理 / 051
 - 2.6.1 萃取精馏基本原理 / 051
 - 2.6.2 萃取精馏技术 / 056
 - 2.6.3 萃取精馏的分类 / 057
 - 2.6.4 萃取精馏溶剂的类型 / 057
 - 2.6.5 萃取精馏过程分析 / 060

- 2.6.6 萃取精馏塔的特点 /064
- 2.6.7 萃取剂的选择 /068
- 2.6.8 萃取精馏过程的计算 /070
- 2.7 气固多相催化反应原理 /073
 - 2.7.1 气固多相催化反应动力学 /073
 - 2.7.2 气固多相催化反应的机理 /077
 - 2.7.3 催化剂性能的影响因素 /083
 - 2.7.4 催化剂的失活与再生 /085

第3章 粗苯加氢装置的投料与准备 /087

- 3.1 投料前的准备 /087
 - 3.1.1 工程的“三查四定”与中间交接 /087
 - 3.1.2 公用设施的投用 /088
 - 3.1.3 仪表自动化系统的安装调试 /089
 - 3.1.4 开工前的最终检查 /090
- 3.2 装置的试车 /090
 - 3.2.1 单体试车 /091
 - 3.2.2 系统的吹扫清洗 /092
 - 3.2.3 系统气密 /093
 - 3.2.4 联动试车 /095

第4章 工艺流程与设备 /096

- 4.1 制氢工艺 /096
 - 4.1.1 电解水制氢工艺 /096
 - 4.1.2 甲醇裂解-变压吸附制高纯度氢气技术 /096
 - 4.1.3 PSA 制氢工艺 /100
- 4.2 加氢工艺 /101
 - 4.2.1 原料预分离 /101
 - 4.2.2 化学反应部分 /101
 - 4.2.3 稳定部分 /103
 - 4.2.4 催化剂的装填 /103
 - 4.2.5 加氢主要设备介绍 /106
- 4.3 精馏工艺 /112

第5章 化验知识 /113

- 5.1 化验标准 /113

- 5.1.1 原料的检验 / 113
- 5.1.2 产品的检验 / 114
- 5.1.3 辅料质量要求 / 118
- 5.1.4 中间过程工艺介质质量控制指标 / 120
- 5.2 酸洗法焦化苯、甲苯、二甲苯质量指标 / 120
 - 5.2.1 酸洗法焦化苯质量指标 / 120
 - 5.2.2 酸洗法焦化甲苯质量指标 / 121
 - 5.2.3 酸洗法焦化二甲苯质量指标 / 121
 - 5.2.4 试验方法 / 122
- 5.3 环丁砜的检测 / 122
 - 5.3.1 环丁砜的性质 / 122
 - 5.3.2 环丁砜质量指标 / 123
- 5.4 气相色谱知识简介 / 124
 - 5.4.1 色谱简介 / 124
 - 5.4.2 气相色谱流程 / 127
 - 5.4.3 气相色谱仪的组成 / 127
 - 5.4.4 气相色谱的定量、定性分析方法 / 132

第 1 章 绪 论

1.1 粗苯加氢精制概述

粗苯加氢精制以粗苯为原料，经过化学和物理等方法去除硫、氮、氧等杂质，再经萃取精馏实现苯、甲苯、二甲苯等产品富集和提纯。随钢铁产能的提升，焦化粗苯的产量也迅速增加，为粗苯加氢精制提供了丰富的原料。

苯、甲苯、二甲苯等同属于芳香烃，是重要的基本有机化工原料，由芳烃衍生的下游产品广泛用于三大合成材料（合成塑料、合成纤维和合成橡胶）和有机原料及各种中间体的制造。纯苯大量用于生产精细化工中间体和有机原料；甲苯除用于歧化生产苯和二甲苯外，其化工利用主要是生产甲苯二异氰酸酯、有机原料和少量中间体，此外作为溶剂它还用于涂料、胶黏剂、油墨和农药等方面；二甲苯在化工方面的应用主要是生产对苯二甲酸和苯酚，作为溶剂的消费量也很大；间二甲苯主要用于生产对苯二甲酸和间苯二腈，市场前景广阔。

1.2 焦化粗苯精制工艺路线

生产芳香烃——苯、甲苯、二甲苯的主要原料是石油催化重整的重整油、石油裂化的高温裂解汽油和焦化粗苯。这三种原料占总原料量的比例依次为 70%、27%、3%。以石油为原料生产芳香烃的工艺都采用加氢工艺，以焦化粗苯为原料生产芳香烃的工艺有酸洗法和加氢法。目前，国内焦化粗苯精制的方法普遍有两大类：酸洗精制法和加氢精制法。

1.2.1 酸洗精制法

酸洗精制法是我国传统的由焦化粗苯生产精苯的方法，采用硫酸洗涤净化。因该法具有工艺流程简单、操作灵活、设备简单、材料易得、在常温常压下运行等优点，所以很多中小型焦化企业目前仍在采用此精制法作为粗苯的精制方法。

但是这种方法与加氢精制法相比,存在许多难以克服的缺点:其工艺落后、产品质量低、污染严重,不饱和化合物及硫化物在硫酸的作用下生成黑褐色的深度聚合物(酸焦油),至今无有效的治理方法;另外,产品质量、产品收率无法和加氢精制法相比,正逐渐被加氢精制法替代。

1.2.2 加氢精制法

加氢精制也称为加氢处理,加氢精制法是石油产品最重要的精制方法之一。加氢精制通常指在氢压和催化剂存在下,使油品中的硫、氧、氮等有害杂质转变为相应的硫化氢、水、氨而除去,并使烯烃和二烯烃加氢饱和、芳烃部分加氢饱和,以改善油品的质量。有时,加氢精制指轻质油品的精制改质,而加氢处理指重质油品的精制脱硫。

目前国内外采用的具有代表性的焦化粗苯加氢工艺有:美国 Axens 低温气液两相加氢技术、德国 Uhde 低温气相加氢技术(KK法)、日本高温高压气相加氢 Litol 技术以及国产化的低温气相加氢工艺。

国内有很多企业已建成投产或正在建设粗苯加氢装置。20世纪80年代上海宝钢从国外引进了第一套 Litol 法高温加氢工艺装置,90年代石家庄焦化厂从德国引进了第一套 KK 法低温加氢工艺装置,1998年宝钢引进了第二套 KK 法加氢工艺装置,还有很多企业正在筹建加氢装置。随着对产品质量和环保的要求越来越高,粗苯加氢工艺的应用是大势所趋。

1.2.2.1 美国 Axens 低温气液两相加氢技术

该工艺采用自行开发的两段加氢技术,其工艺流程见图 1-1。

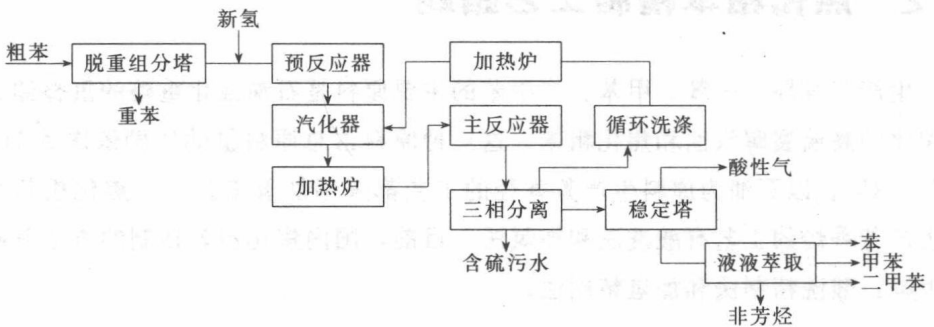


图 1-1 Axens 工艺流程示意图

粗苯脱重组分后由高速泵加压进入预反应器,进行液相加氢反应,在此容易聚合的物质,如双烯烃,在有活性的 Ni-Mo 催化剂作用下加氢变为单烯烃。由于预加氢反应为液相反应,可以有效抑制双烯烃的聚合。粗苯先经脱

重组分后，轻苯加氢，原料适应性强。预反应器产物经高温循环氢气汽化后，再经加热炉加热到主反应温度，进入主反应器，在高效选择性 Co-Mo 催化剂作用下进行气相加氢反应，单烯烃加氢生成相应的饱和烃。硫化物主要是噻吩，氮化物及氧化物被加氢转化成烃类、硫化氢、水及氨，同时抑制芳烃的转化，芳烃的损失率应 $< 0.5\%$ 。反应产物经一系列换热后，再进行分离，液相组分经稳定塔，将 H_2S 、 NH_3 等气体除去，塔底得到含噻吩 $< 0.5\text{mg/kg}$ 的加氢油。由于预反应温度低，且为液相加氢，预反应器产物靠热氢汽化，需要高温循环氢量大，循环氢压缩机相对较大，且需要一台高温循环氢加热炉。经预反应器与主反应器加氢后，得到的加氢油在高压分离器中分离出循环气循环使用。分离出的加氢油在稳定塔排出尾气硫化氢后，进入液液萃取系统，由于液液萃取适合芳烃含量低的产品，而加氢油中芳烃含量一般在 90% 左右，因此液液萃取溶剂消耗量大，流程复杂。

1.2.2.2 德国 Uhde 低温气相加氢技术 (KK 法)

该粗苯加氢精制工艺由德国 BASF 公司开发，Uhde 公司改进，其工艺流程见图 1-2。

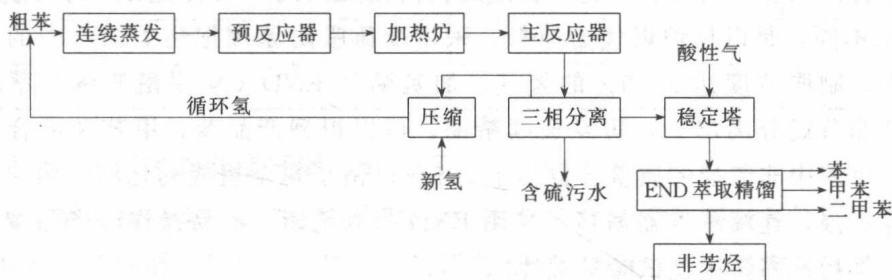


图 1-2 KK 法工艺流程示意图

粗苯经高速泵加压后，与循环氢混合，然后在预蒸发器中被预热，部分粗苯蒸发，加热介质为主反应器出来的加氢油，气液混合物进入多级蒸发器，在此绝大部分粗苯蒸发，只有少量的高沸点组分从多级蒸发器底部排出，高沸点组分进入闪蒸器，分离出的轻组分重新回到粗苯原料中，重组分作为重苯残油外卖，多级蒸发器由高压蒸汽加热，被汽化的粗苯和循环氢气的混合物经过热器过热后，进入预反应器，预反应器的作用与 Litol 法的预反应器相同，主要除去二烯烃和苯乙烯，催化剂为 Ni-Mo，预反应器产物经管式炉加热后，进入主反应器，在此发生脱硫、脱氮、脱氧、烯烃饱和等反应，催化剂为 Co-Mo，预反应器和主反应器内物料的状态均为气相。从主反应器出来的产物经一系列换热器、冷却器被冷却，在进入分离器之前，被注入软水，软水的作用是溶解产物中沉积的盐类。

分离器把主反应器产物最终分离成循环氢气、液态的加氢油和水，循环氢气经预热器，补充部分氢气后，由压缩机送到预蒸发器前与原料粗苯混合。加氢油经预热器预热后进入稳定塔，稳定塔由中压蒸汽进行加热，稳定塔实质就是精馏塔，把溶解于加氢油中的氨、硫化氢以尾气形式除去，含 H_2S 的尾气可送入焦炉煤气脱硫脱氰系统，稳定塔出来的苯、甲苯、二甲苯混合馏分进入预蒸馏塔，在此分离成苯、甲苯馏分（BT 馏分）和二甲苯馏分（XS 馏分），二甲苯馏分进入二甲苯塔，塔顶采出少量 C_8 非芳烃和乙苯，侧线采出二甲苯，塔底采出二甲残油即 C_9 馏分，由于塔顶采出量很小，所以通常塔顶产品与塔底产品混合后作为二甲残油产品外卖。苯、甲苯馏分与部分补充的甲酰吗啉溶剂混合后进入萃取蒸馏塔，萃取蒸馏塔的作用是利用萃取蒸馏方式，除去烷烃、环烷烃等非芳烃，塔顶采出的非芳烃作为产品外卖，塔底采出苯、甲苯、甲酰吗啉的混合馏分，此混合馏分进入汽提塔。汽提塔在真空下操作，把苯、甲苯馏分与溶剂甲酰吗啉分离开，汽提塔顶部采出苯、甲苯馏分，苯、甲苯馏分进入苯、甲苯塔精馏分离成苯、甲苯产品。汽提塔底部采出的贫甲酰吗啉溶剂经冷却后循环回到萃取精馏塔上部，一部分贫溶剂被间歇送到溶剂再生器，在真空状态下排出高沸点的聚合产物，再生后的溶剂又回到萃取蒸馏塔。制氢系统与 Litol 法不同，是以焦炉煤气为原料，采用变压吸附原理把焦炉煤气中的氢分离出来，制取纯度达 99.9% 的氢气。加氢油经 END（N-甲酰吗啉）萃取蒸馏，把非芳烃分离出去，再经连续精馏，可以得到产品苯、甲苯及混合二甲苯。二甲苯中非芳烃的质量分数小于 2.5%。由于粗苯组成变化的原因，原料适应性不强，连续蒸发器易堵，采用 END 萃取精馏，不易操作，产品苯、甲苯中含氮指标高，中性试验呈碱性。

1.2.2.3 日本高温高压气相加氢 Litol 技术

日本高温高压气相加氢 Litol 技术是由美国胡德公司开发、日本旭化成公司改进的轻苯催化加氢精制工艺技术。上海宝钢于 20 世纪 80 年代由国外引进了第一套高温粗苯加氢工艺装置，其工艺流程示于图 1-3。

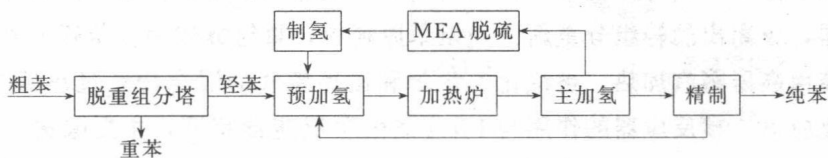


图 1-3 Litol 法工艺流程示意图

粗苯经脱重组分塔分离为轻苯和重苯，轻苯经高压泵进入蒸发器，与循环氢气混合后，芳烃蒸气和氢气混合物从塔顶出来，经过预反应器，在约

6.0MPa、250℃、Co-Mo 催化剂作用下，除去高温时易聚合的不饱和组分。预反应产物经加热后，进入主反应器中，在约 6.0MPa、620℃、Cr₂O₃ 催化剂作用下，进行脱硫、脱氮、脱氧和加氢脱烷基等反应，苯收率约为 114%，这是由于原料中的甲苯、二甲苯在加氢脱烷基作用下转化成苯造成的。反应产物经分离后，液相组分经稳定塔脱除 H₂S、低碳烃等组分，塔底产品加氢油经白土塔，脱除其中微量不饱和物后，进入苯塔，塔顶得到含噻吩 <1mg/kg、结晶点高于 5.45℃ 的纯苯。循环氢经 MEA（单乙醇胺）脱硫后，大部分返回加氢系统循环使用，少部分送至制氢单元，制得的氢气作为加氢系统的补充氢。该工艺由于加氢脱烷基，因此只生产高纯苯。Litol 法生产的纯苯质量指标见表 1-1。

表 1-1 Litol 法生产的纯苯质量指标

项 目	指 标	项 目	指 标
颜色(铂-钴)	≤20 [#]	非芳烃/%	≤0.10
密度(20℃)/(g/cm ³)	0.878~0.881	总硫/(mg/kg)	≤1
结晶点/℃	≥5.45	噻吩/(mg/kg)	≤1
酸洗比色 K ₂ Cr ₂ O ₇ /(g/L)	≤0.05	中性试验	中性
苯/%	≥99.9	水分(20℃)(目测)	无
甲苯/%	≤0.05		

1.2.2.4 国产化的低温气相加氢工艺

基于酸洗精制法的诸多缺点，我国自 20 世纪 70 年代初期就开始了焦化粗苯加氢精制工艺的研究与开发工作，研制开发出中温加氢法和低温加氢法。中温加氢法的优点在于不用萃取精馏就能获得高纯苯，1976 年北京焦化厂采用中国科学院山西煤炭化学研究所的中温粗苯加氢技术，建成我国第 1 套年处理粗苯 2.5 万吨的工业试验装置。20 世纪 80 年代又进行了低温法（300~370℃）粗苯加氢精制工艺过程的研制与开发。20 世纪 90 年代我国相继在宝钢化工一期工程及河南神马先后引进日本 Litol 法高温热裂解生产高纯苯工艺技术；石家庄焦化厂及宝钢化工三期工程先后引进德国 KK 法工艺技术。2004 年由浙江美阳国际石化医药工程设计有限公司在消化吸收国外同类装置的基础上，开发了国产化气相加氢技术，先后用于山西太化股份公司一期 8 万吨/年粗苯加氢精制装置、山东枣矿集团柴里煤矿 15 万吨/年粗苯加氢精制工程、山东海力化工有限公司 8 万吨/年粗苯加氢精制工程等近 10 套装置。其针对不饱和烃结焦问题进行工艺优化，增加了脱重组分塔，塔釜重沸器采用强制循环重沸器，粗苯原料先脱除 C₉ 以上重组分，轻苯加氢反应减少了粗苯中不饱和烃对加氢系统结焦堵塞的问题，提高

了对原料的适应性，降低了加氢负荷，同时优化了加氢流程。国产化低温气相加氢工艺流程如图 1-4 所示。

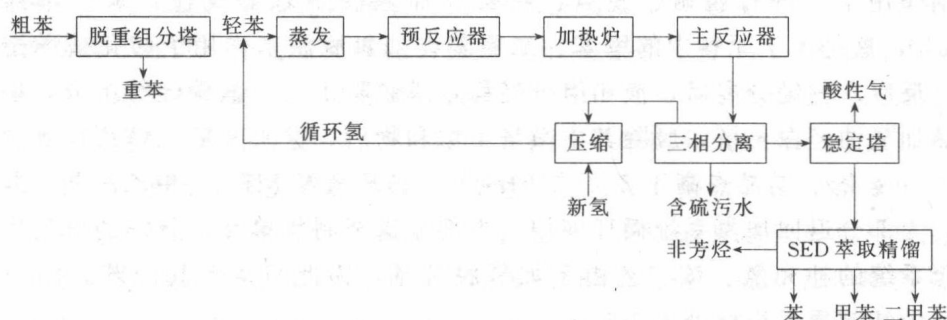


图 1-4 国产化低温气相加氢工艺流程示意图

此种低温加氢法在国内外得到了广泛应用，大量被应用于以石油高温裂解汽油为原料的加氢过程，目前在焦化粗苯加氢过程中也得到了应用。在苯加氢反应工艺上，与萃取蒸馏低温加氢法相近，而在加氢油的处理上则不同，是以环丁砜为萃取剂采用液液萃取工艺，把芳烃与非芳烃分离开来。工艺流程见图 1-4。粗苯经脱重组分塔分离成轻苯和重苯，然后对轻苯进行加氢，除去重苯的目的是防止 C_9 以上重组分使催化剂老化。轻苯与补充氢气及循环氢气混合，经加热器加热后，以气液两相混合状态进入一级反应器，一级反应器的作用与 Litol 法和 KK 法的预反应器相同，使苯乙烯和二烯烃加氢饱和，一级反应器中保持部分液相的目的是防止反应器内因聚合而发生堵塞。一级反应器出来的气液混合物在蒸发器中与管式炉加热后的循环氢气混合被全部汽化，混合气体经管式炉进一步加热后进入二级反应器，在二级反应器中发生脱硫、脱氮、烯烃饱和反应。一级反应器催化剂为 Ni-Mo 型，二级反应器催化剂为 Co-Mo 型，二级反应器结构是双催化剂床层，使用内床层循环氢气冷却来控制反应器温度。二级反应器产物经冷却后被注入软水，然后进入分离器，注水的目的与 KK 法相同，溶解生成的 NH_4HS 、 NH_4Cl 等盐类，防止其沉积。分离器把物料分离成循环氢气、水和加氢油，加氢油经稳定塔排出 NH_3 、 H_2S 后进入萃取塔。萃取塔的作用是以环丁砜为萃取剂把非芳烃脱除掉，汽提塔进一步脱除非芳烃，回收塔把芳烃与萃取剂分离开，回收塔出来的芳烃经白土塔，除去微量的不饱和物后，依次进入苯塔、甲苯塔，最终得到苯、甲苯、二甲苯。

另外，根据各生产企业现状不同，唐山中润煤化工有限公司对国产化加氢精制工艺进行了进一步的优化，利用 $380^\circ C$ 、 $3.8MPa$ 中压蒸汽换热器替代加热炉，

改造工程已经顺利投产使用。此改造工程降低了使用加热炉时带来的安全隐患，便于生产操作。

1.3 几种粗苯精制工艺技术的综合比较

加氢法与酸洗法的工艺技术比较列于表 1-2。

表 1-2 粗苯精制工艺技术比较

项 目		酸洗法	低温加氢法 (KK、Axens、国产工艺)	高温加氢法 (Litol)
反应温度		投产后一直稳定	投产后一直稳定	投产后一直稳定
处理不饱和杂质		硫酸洗涤	加氢	加氢
蒸馏方式		简单蒸馏	萃取蒸馏法	简单蒸馏
催化剂	预反应器	—	Ni-Mo	Co-Mo
	主反应器	—	Co-Mo	Cr 系
洗涤剂		浓硫酸、NaOH		
反应温度/℃	预反应器	—	190~210	260
	主反应器	—	280~350	620
反应压力/MPa	预反应器	—	2.9	5.5
	主反应器	—	2.7	5.4
纯苯质量		GB/T 2283—2008		
结晶点/℃		5.0~5.2	≥5.5	≥5.5
全硫含量/ $\times 10^{-6}$		200~500	<0.5	0.5
纯度/%		≤99.95	99.95	99.95
产品品种		苯、甲苯、二甲苯	苯、甲苯、二甲苯、非芳烃	苯
工艺污染物		酸焦油、再生酸	无	无
材料选择		难	易	难
操作、维修		难	易	难
投资		少	中等	多
经济效益		差	好	一般

加氢法工艺技术比较列于表 1-3。

表 1-3 加氢法工艺技术比较

项目	液相加氢	气相加氢
预反应器加氢方法	液相加氢法	气相加氢法
脱重组分塔	必须有	有或没有均可
催化剂寿命	短,一般 3~5 年	长,一般 5~10 年
加热炉	两台(多一台循环氢加热炉)	一台
循环氢温度	较高(360℃)	较低(73℃)
氢气加入点	预反应器、闪蒸罐、主反应器	连续蒸发器
催化剂的硫化	不同步	同步

从表 1-2 及表 1-3 中可以看出, Litol 法粗苯加氢工艺的加氢反应温度、压力较高, 又存在氢腐蚀, 对设备的制造材质、工艺、结构要求较高, 设备制造难度较大, 只能生产一种产品——苯, 制氢工艺较复杂, 采用转化法, 以循环气为原料制氢, 总精制率较低, 但 Litol 法占地面积小。由于 Litol 法与低温加氢工艺相比较有很多不足, 在国内除宝钢投产 1 套 Litol 法高温加氢装置外, 其他企业粗苯加氢都采用低温加氢工艺。低温加氢工艺包括萃取蒸馏低温加氢方法和溶剂萃取低温加氢方法, 加氢反应温度、压力较低, 设备制造难度小, 很多设备可国内制造, 可生产 3 种产品——苯、甲苯、二甲苯, 生产操作容易。制氢工艺采用变压吸附法, 以焦炉煤气为原料制氢, 制氢工艺简单, 产品质量好。两种低温加氢方法相比较, 前者工艺简单, 可对粗苯直接加氢, 不需先精馏分离成轻苯和重苯, 但粗苯在预蒸发器和多级蒸发器中容易结焦堵塞; 后者工艺较复杂, 粗苯先精馏分成轻苯和重苯, 然后对轻苯加氢, 但产品质量较高。

从产品质量、收率、节能、环保等方面考虑, 加氢法明显优于酸洗法。随着国家节能减排、加强环保、淘汰落后工艺的政策法规逐步落实到位以及市场竞争压力的加大, 粗苯精制工艺不宜采用酸洗工艺, 而应采用加氢精制工艺将粗苯集中加工。在加氢工艺中, 低温加氢工艺的加氢温度、压力较低, 产品质量好, 因此粗苯精制宜采用低温加氢精制工艺。

1.4 工艺技术路线选择原则

选择粗苯加氢精制工艺路线主要应遵循以下原则:

- ① 工艺技术先进、成熟、可靠;
- ② 选择先进的设备与材料;

- ③ 提高工艺自动化控制水平；
- ④ 确保生产操作的稳定与准确；
- ⑤ 提高劳动生产率；
- ⑥ 提高产品产率，确保产品质量；
- ⑦ 采用先进有效的环保措施，强化环境治理，减少对环境的污染；
- ⑧ 充分利用工艺自身的尾气和余热，降低工艺能耗，节约能源等。

第2章 工艺原理

2.1 工艺原理概述

粗苯加氢根据其催化加氢反应温度不同可分为高温加氢和低温加氢。在低温加氢中，由于加氢油中非芳烃与芳烃分离方法的不同，又分为萃取蒸馏法和溶剂萃取法。高温催化加氢的典型工艺是 Litol 工艺，在温度为 $600\sim 650^{\circ}\text{C}$ ，压力为 6.0MPa 条件下进行催化加氢反应。主要进行加氢脱除不饱和烃，加氢裂解把高分子烷烃和环烷烃转化为低分子烷烃，以气态分离出去；加氢脱烷基，把苯的同系物最终转化为苯和低分子烷烃。故高温加氢的产品只有苯，没有甲苯和二甲苯，另外还要进行脱硫、脱氮、脱氧的反应，脱除原料有机物中的 S、N、O，转化成 H_2S 、 NH_3 、 H_2O 的形式除去，对加氢油的处理可采用一般精馏方法，最终得到苯产品。低温催化加氢的典型工艺是萃取蒸馏加氢（KK 法）和溶剂萃取加氢。在温度为 $300\sim 370^{\circ}\text{C}$ ，压力为 $2.5\sim 3.0\text{MPa}$ 条件下进行催化加氢反应。主要进行加氢脱除不饱和烃，使之转化为饱和烃；另外还要进行脱硫、脱氮、脱氧反应，与高温加氢类似，转化成 H_2S 、 NH_3 、 H_2O 的形式。但由于加氢温度低，故一般不发生加氢裂解和脱烷基的深度加氢反应，因此低温加氢的产品有苯、甲苯、二甲苯。对于加氢油的处理，萃取蒸馏低温加氢工艺采用萃取精馏方法，把非芳烃与芳烃分离开。而溶剂萃取低温加氢工艺是采用溶剂液液萃取方法，把非芳烃与芳烃分离开，芳烃之间的分离可用一般精馏方法实现，最终得到苯、甲苯、二甲苯。

2.2 氢气的性质和用途

氢是自然界分布最广的一种元素。它在地球上主要以化合态存在于化合物中，如：水、石油、煤、天然气以及各种生物的组成中。自然界中，水中含有 11% （质量分数）的氢，泥土中约含 1.5% ， 100km 高空大气的主要成分也是氢。在地球表面大气中氢含量很低，约 1×10^{-6} 。