ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА

Том 136 1965

ОЧИСТКА БЕНЗОЛА ОТ ТИОФЕНА МЕТОДОМ ВЫМОРАЖИВАНИЯ

Н. М. СМОЛЬЯНИНОВА, С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, В. К. ПОТАРСКИЙ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Кроме химических методов очистки бензола от сернистых и других соединений делаются попытки использовать для тех же целей различие физических свойств бензола и, в частности, тиофена, например их большую разницу в температурах плавления, а также различие в растворимости при действии различных растворителей.

Так, Киллинг [1] предложил метод получения бензола высокой степени чистоты из бензолсодержащих смесей, компоненты которых кипят при температуре, близкой к температуре кипения бензола, путем охлаждения смеси ниже температуры замерзания бензола и выделения кристаллического бензола.

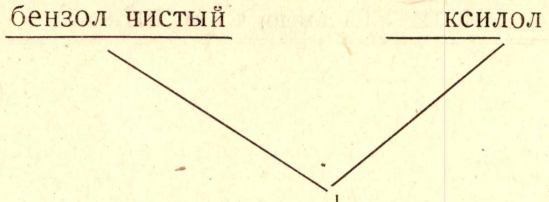
Сначала к смеси добавляют растворитель, температура замерзания которого ниже температуры замерзания бензола (например, высококипящие нефтяные продукты); растворитель не должен образовывать азеотропные смеси с бензолом. Полученную смесь охлаждают при перемешивании так, чтобы большая часть (50—60%) бензола, содержащегося в исходной смеси, перешла в кристаллическую массу; после отделения от маточного раствора из нее перекристаллизацией получают чистый бензол. Затем к маточному раствору добавляют второй растворитель, образующий с бензолом азеотропную смесь (алифатические спирты). Эту смесь подвергают азеотропной дистилляции, и из отогнанной бензолсодержащей фракции выделяют остальную часть чистого бензола.

Э. К. Сийрде и М. М. Раускас [2] также использовали охлаждение для очистки бензола от различных примесей методом ступенчатой кристаллизации. Бензольные фракции газобензина камерных печей, содержащие от 83 до 98 мол.% бензола, подвергались кристаллизации, и в выделенных кристаллах бензола определялось содержание примесей.

Нами было испытано это направление для очистки бензола от тиофена. Для этой цели применялись два растворителя, температура замерзания которых ниже, чем температура замерзания бензола: ксилол коксохимический (смесь трех изомеров) и метанол.

Выбор первого растворителя обусловлен его доступностью в условиях коксохимического производства, второго — большей простотой последующих операций очистки.

Технологическая схема с использованием ксилола могла выглядеть следующим образом:



↓

смесь (80—90% бензола и 10—20% ксилола)

↓

охлаждение до — 24÷30° С

↓

отделение и промывка кристаллов (центрифигурирование, фильтрование).

Очищенный в первой ступени бензол направляется на вторую ступень кристаллизации и т. д.; ксилол отделяется от тиофена и части бензола перегонкой.

Технологическая схема с использованием в качестве растворителя метанола принципиально подобна, но отделение тиофена и оставшегося затем бензола от метанола возможно путем добавления к смеси определенного количества воды, расслоения и последующей регенерации метанола из водного слоя ректификацией.

Для исследования взят был товарный бензол марки «чистый» коксохимпроизводства Кузнецкого металлургического комбината, содержащий 0,067% тиофена. Данный продукт смешивался с известным количеством низкозамерзающего компонента и охлаждался до заданной температуры. Выпавшие кристаллы отделялись на стеклянном фильтре и промывались небольшой порцией растворителя с применением вакуума. Прямо на фильтре кристаллы бензола отжимались тампоном из фильтровальной бумаги.

Проведенные опыты показали, что процесс очистки от тиофена в присутствии метанола идет несравненно лучше, чем с ксилолом. Так, выход очищенного бензола за одну ступень кристаллизации при равных степенях очистки в случае метанола на 40—50% выше, чем с ксилолом, причем очистка в присутствии метанола требует значительно меньших температур кристаллизации. Так, при —15°С выход кристаллов бензола за одну кристаллизацию составлял для смеси с ксилолом около 15%, а для смеси с метанолом почти 60%.

Были проведены опыты по последовательской ступенчатой кристаллизации смеси чистого бензола с 20% метанола. Результаты этих опытов представлены на рис. 1 и 2.

Как видно из рис. 1, на пятой ступени кристаллизации может быть получен бензол с содержанием тиофена 0,004%, т. е. отвечающий второму сорту бензола для синтеза по ГОСТ 8448-61. Выход его без учета возврата составляет 10%. Следовательно, необходима рециркуцяция бензола с соотношением в смеси, идущей на кристаллизацию, свежей загрузки к рециркуляту примерно 1 : 9. Получение более чистого бензола будет связано с увеличением числа ступеней кристаллизации и увеличением коэффициента рециркуляции.

На рис. 2 показана зависимость между выходом очищенного бензола и степенью его очистки от тиофена. Как видно из рисунка, наблюдается практически прямая зависимость степени очистки от выхода очищенного бензола. Здесь же наглядно видно преимущество метанола как растворителя по сравнению с ксилолом.

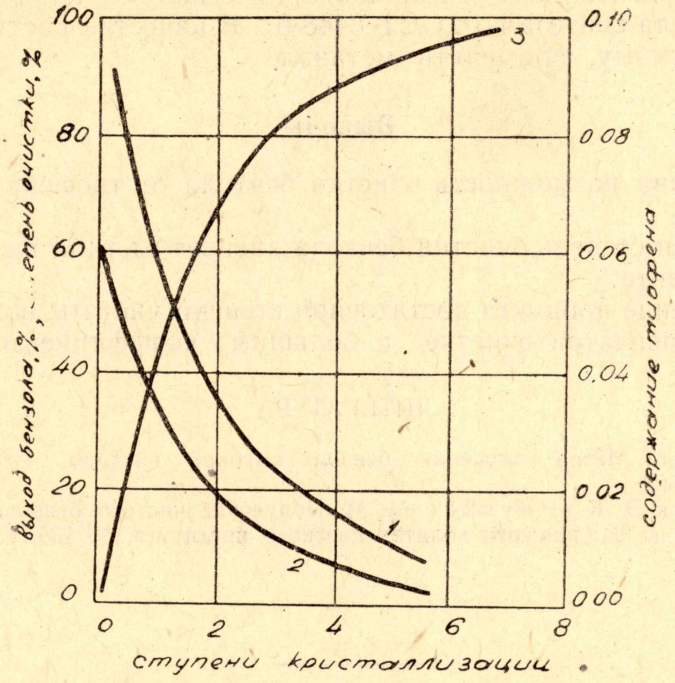


Рис. 1. Зависимость выхода бензола, содержания тиофена в нем и степени очистки от числа ступеней кристаллизации.
1 — выход бензола, *2* — содержание тиофена, *3* — степень очистки.

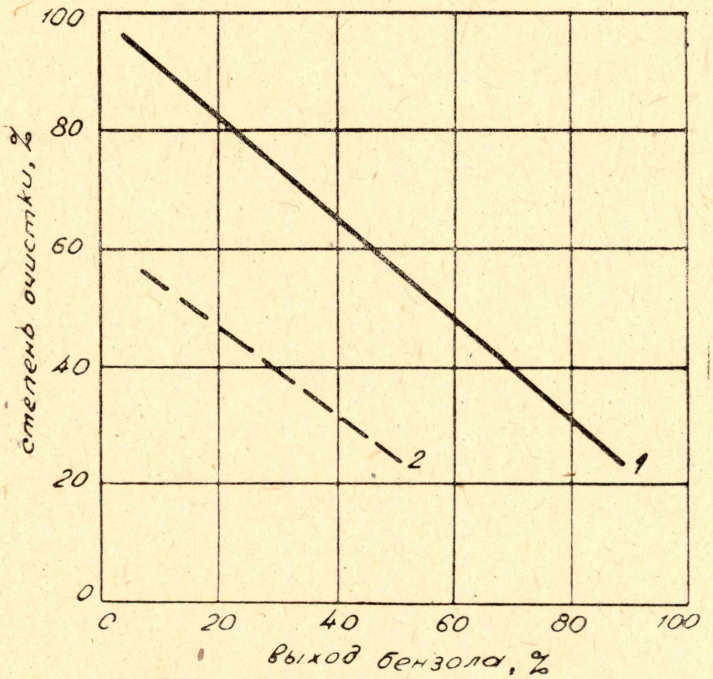


Рис. 2. Степень очистки бензола от тиофена в зависимости от выхода бензола при кристаллизации.
1 — в присутствии метанола, *2* — в присутствии ксилола.

Таким образом, имеется принципиальная возможность очистки бензола от тиофена методом вымораживания с получением одного из сортов бензола для синтеза по ГОСТ 8448-61. В качестве растворителя следует, по-видимому, применять метанол.

Выводы

1. Показана возможность очистки бензола от тиофена методом вымораживания.
2. Выход и степень очистки бензола зависит от типа низкозамерзающего компонента.
3. Получение продукта достаточной степени чистоты возможно лишь при многоступенчатой очистке с большим коэффициентом рециркуляции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киллинг. Метод получения бензола высокой чистоты. Р. Ж. Химия, IV. 1958, № 1, р. 2508.
2. Сийрдек Э. К., Раускас М. М. Получение чистого бензола методом кристаллизации. Труды Таллинского политехнического института, № 165, с. 130—139, 1959.