

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОДУКТАХ РЕКТИФИКАЦИИ СЫРОГО БЕНЗОЛА

Н. М. СМОЛЪЯНИНОВА, А. П. АНОХИН

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Очистка бензольных углеводородов от серы сводится в основном к удалению сероуглерода и тиофена, так как другие сернистые соединения (меркаптаны, сульфиды, элементарная сера и др.) легко удаляются в процессах предварительной ректификации сырого бензола и обычной серноокислотной очистки его фракций.

Нами проведено исследование возможности четкой ректификации, как способа очистки бензола от сероуглерода и тиофена. Ректификации были подвергнуты мытая (т. е. после серноокислотной очистки) фракция БТ (бензол-толуол), чистый бензол и бензол для нитрации Кузнецкого металлургического комбината, характеристика которых по содержанию сернистых соединений приведена в табл. 1.

Для точной ректификации использована лабораторная колонка эффективностью в 28 теоретических тарелок. Отбор дистиллята проводился через каждые 30 мл, разгонка каждого продукта велась непрерывно

Таблица 1

Продукты ректификации сырого бензола	Количественное содержание в %	
	сероуглерода	тиофена
Мытая фракция БТ	0,024	0,072
Чистый бензол	0,040	0,069
Бензол для нитрации	0,014	0,046

но в течение 28—30 часов. Полученные фракции исследовались на содержание сероуглерода и тиофена. Содержание сероуглерода определялось действием спиртового раствора едкого кали с последующим титрованием йодом, согласно ГОСТ 8448-61; тиофена — фотоколориметрическим методом с помощью изатинсерной кислоты (тот же ГОСТ). Кривые разгонок указанных продуктов и результаты анализов приведены на рис. 1—3.

Опыты показали, что при данной четкости (28 т. т.) наблюдается характерное распределение сероуглерода и тиофена во фракциях. Так,

в случае мытой фракции БТ (рис. 1) видно, что сероуглерод в основном концентрируется в головной фракции и полностью сосредоточивается в первых 20% дистиллята.

Колонна предварительной ректификации коксохимпроизводства КМК не обеспечивает данной четкости. Это объясняется недостаточной

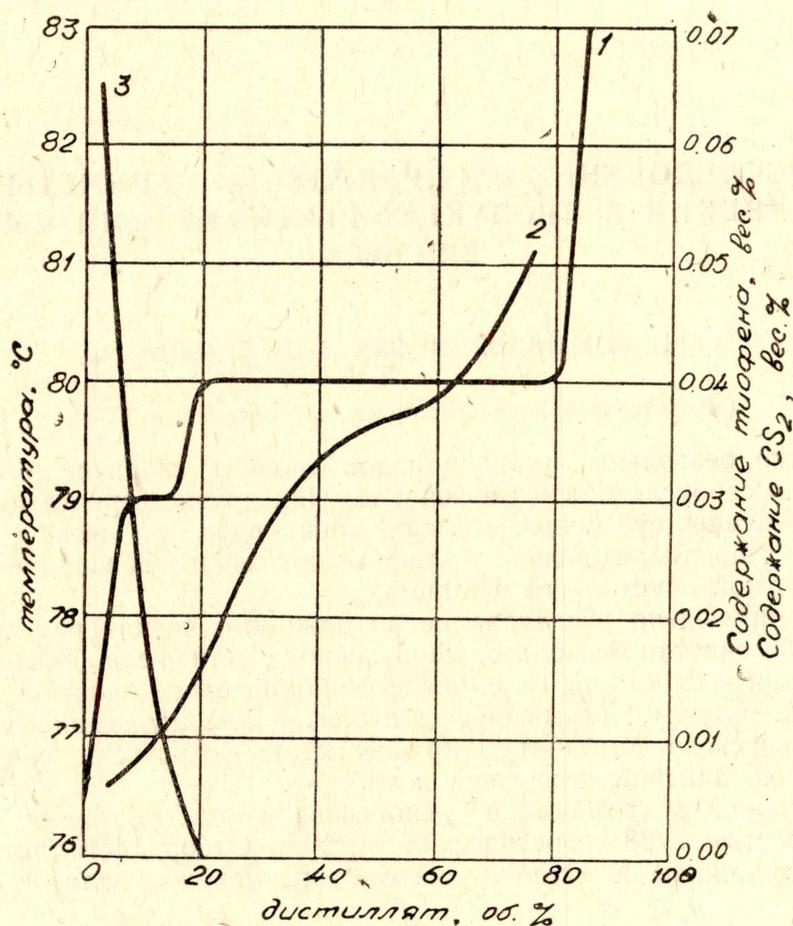


Рис. 1. Распределение сероуглерода (кривая 3) и тиофена (кривая 2) в мытой фракции БТ и кривая ее разгонки (1).

эффективностью сероуглеродной колонны, имеющей 28 колпачковых тарелок (около 14 теоретических).

Как видно из рис. 2 и 3, сероуглерод, содержащийся в чистом бензоле, может быть отобран (при четкости ректификации 28 т. т.) в первых 15% дистиллята, а в бензоле для интрации — в первых 12%.

Интересно отметить, что, судя по кривым разгонки, эти 15—12% не являются чистым бензолом, а, по-видимому, представляют собой смесь бензола с другими соединениями, из которых, кроме сероуглерода и тиофена, наиболее вероятными являются насыщенные углеводороды, которые обычно содержатся в количестве 0,2—0,8%. Представлены они преимущественно циклогексаном, образующим с бензолом азеотропную смесь, кипящую при 78,5°C и, нормальным гептаном, также образующим с бензолом азеотропную смесь. Следовательно, отбор головной фракции будет связан с незначительными потерями бензола и одновременной очисткой от других примесей.

Что касается отделения тиофена от бензола, то это соединение обладает незначительной разностью температур кипения по сравнению

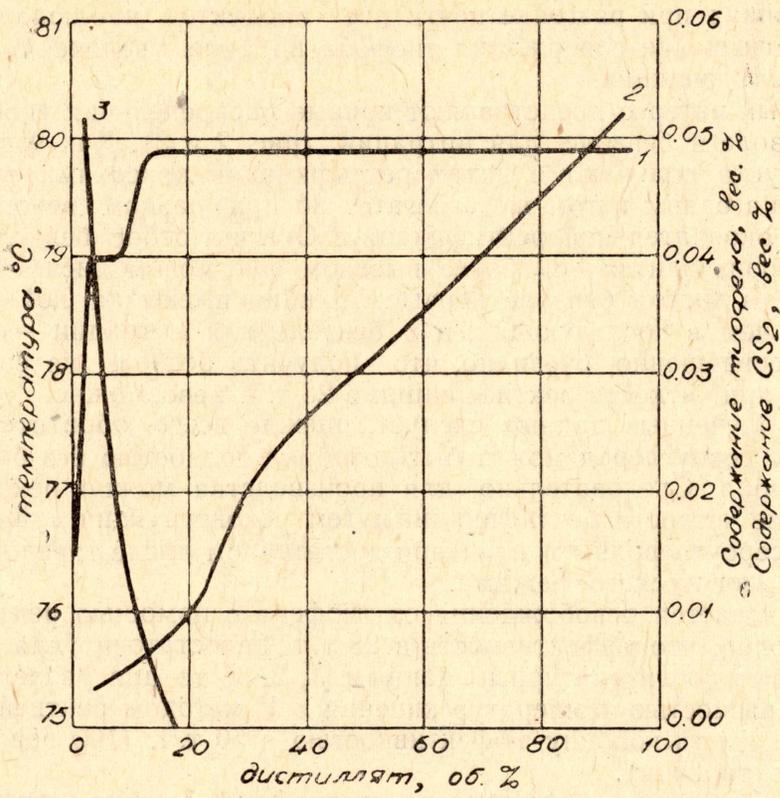


Рис. 2. Распределение сероуглерода (кривая 3) и тиофена (кривая 2) в чистом бензоле и кривая его разгонки (1).

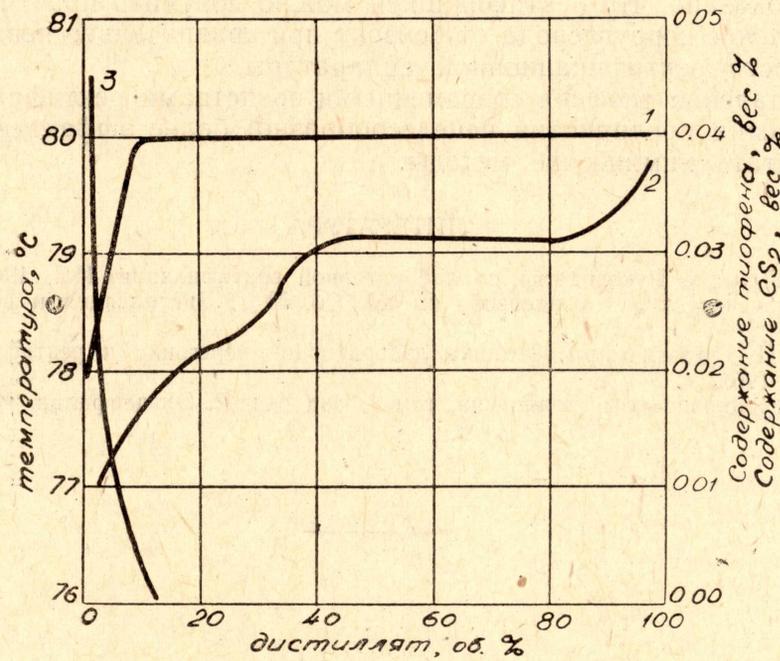


Рис. 3. Распределение сероуглерода (кривая 3) и тиофена (кривая 2) в бензоле для нитрации, и кривая его разгонки (1).

с бензолом и гораздо труднее отделимо. Как видно из графиков, в наших условиях при разгонке почти всех продуктов наблюдалось постепенное повышение содержания тиофена по мере увеличения процента отбираемой фракции.

Особый интерес представляют кривые распределения тиофена в чистом бензоле и бензоле для нитрации (рис. 2 и 3). Как известно, оба эти продукта получают в цехах ректификации коксохимических предприятий на одном и том же агрегате, но при разном режиме работы колонны окончательной ректификации. Обычно отбор бензола для нитрации производится при более высоком флегмовом числе. Как видно из рис. 2, в чистом бензоле первые фракции имеют на 0,011% меньше тиофена, чем в последующих, а в бензоле для нитрации — на 0,022%. Однако совершенно очевидно, что получить бензол, не содержащий тиофена, при четкости ректификации в 28 т. т. невозможно.

Из полученных данных следует, прежде всего, обратить внимание на то, что сероуглерод может быть отобран полностью без больших потерь бензола. Следовательно, для производства можно рекомендовать повышение четкости ректификации путем реконструкции существующих колонн (сероуглеродных) или (при достаточном числе тарелок) изменения технологического режима.

Что касается освобождения от тиофена с помощью ректификации, то ясно одно, что эффективность в 28 т. т. недостаточна для этой цели. Если судить по литературным данным [1, 2, 3], то для разделения жидкостей с разностью температур кипения в 4° методом ректификации необходимо иметь колонну эффективностью в 50 т. т. (100 реальных колпачковых тарелок).

Таким образом, по-видимому, от тиофена следует освобождаться другими способами, в частности, химическими. Этот путь очистки может оказаться перспективным, хотя бы потому, что тиофен относится к числу достаточно реакционноспособных соединений [4].

Выводы

1. Показано, что ректификацией можно получить практически полное отделение сероуглерода от бензола при сравнительно невысокой эффективности ректификационной аппаратуры.
2. Удаление тиофена современными средствами ректификации коксохимических предприятий нецелесообразно; более эффективными следует считать химические методы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Крель. Руководство по лабораторной ректификации. ИЛ, 1960.
2. Физическая химия разделения смесей. Сб. № 1. Дистилляция и ректификация. ИЛ, 1949.
3. М. И. Розенгарт. Техника лабораторной перегонки и ректификации. Госхимиздат, 1951.
4. Гетероциклические соединения, том 1, под ред. Р. Эльдерфилда, ИЛ, М., 1953.