

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА СЕРНИСТЫХ
СОЕДИНЕНИЙ СЫРОГО БЕНЗОЛА КОКСОХИМПРОИЗВОДСТВА
КУЗНЕЦКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМБИНАТА**

Н. М. СМОЛЬЯНИНОВА, В. А. ЧЕМЕРКО

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Новый стандарт на бензол каменноугольный (ГОСТ-61) ограничивает содержание сероуглерода и тиофена в бензоле высших категорий «особо чистом» и «чистом для синтеза 1 сорта» величиной не более 0,0001% каждого из этих компонентов. Бензол такой чистоты необходим для промышленности органического синтеза, в частности, для производства циклогексана и фенола, и потребности в таком сырье резко возросли.

Однако товарная продукция, выпускаемая до последнего времени коксохимическими предприятиями, не удовлетворяет указанным требованиям. Получение бессернистого бензола при существующей технологии крайне затруднительно и связано с большими расходами сырья и реагентов. Поэтому вопрос получения малосернистых сортов бензола на коксохимических предприятиях является очень актуальным и требует быстрого разрешения.

Правильный выбор направления исследования и разработка способов получения бессернистого бензола, прежде всего, должны основываться на точном знании качественного и количественного состава сернистых соединений, входящих в состав сырого бензола и продуктов его переработки. Это позволит также правильно оценить возможности существующей технологии.

Нами проведено исследование вещественного состава и количественного содержания сернистых соединений в сыром бензоле КМК и продуктах его переработки. Исследованию подвергались сырой бензол, немытая и мытая фракции бензол + толуол (БТ). Характеристика указанных продуктов приведена в табл. 1 и 2.

Определение отдельных разновидностей сернистых соединений производилось по методике Фарагера в модификации института нефти АН СССР [1]. Нами сделаны следующие отступления от данной методики: 1) определение общей серы проводилось методом сжигания в вертикальной трубке в токе воздуха; 2) элементарная сера отдельно не определялась, а извлекалась вместе с меркаптанами, так как металлическая ртуть, применяемая обычно для удаления элементарной серы, извлекает и сероуглерод.

В процессе работы было отмечено, что методика определения общей серы в изложении Л. Д. Глузман и И. И. Эдельман [2] не обеспечивает полноты сжигания вследствие неравномерной подачи бензола. Для

устранения этого недостатка нами под капельницу помещалась асбестовая или никелевая сетка. Капли бензола падали на эту сетку и равномерно испарялись в токе воздуха. В случае, если в исследуемом продукте имелся неиспаряющийся остаток, сетка опускалась в горячую зону, где происходило его выгорание. Кроме того, более точные результаты получены при повышении температуры печи для сожжения до 900°C.

Таблица 1

Фракционный состав сырого бензола	Показатель
Температура падения первой капли, °С	80,0
Отгон до 100°C (по объему)	77,9
Отгон до 125°C	86,4
Отгон до 150°C	89,5
Отгон до 180°C	92,4
Удельный вес сырого бензола	0,887
отгона до 180°C	0,878

Таблица 2

Содержание чистых продуктов, % по весу	П р о б ы		
	сырой бензол	немытая фракция БТ	мытая фракция БТ
Легкий бензол	0,69	0,97	0,62
Чистый бензол	79,30	79,00	8,10
Чистый толуол	10,85	10,61	12,50
Чистый ксилол	1,08	1,89	1,64
Сольвенты	1,31	—	0,23
Кубовые остатки	3,66	4,00	3,98
Потери мойки	3,10	3,50	—

Количественное содержание сернистых соединений в подвергшихся исследованию фракциях приведено в табл. 3.

Таблица 3

Пробы	Общая сера, %	Сероводород, %	Меркаптаны и элементарная сера, %	Сероуглерод, %	Дисульфиды, %	Тиофеновая сера, %
Сырой бензол	0,183	0,011	0,017	0,049	0,008	0,098
Немытая фракция	0,098	нет	0,001	0,018	0,006	0,072
Мытая фракция	0,098	—	нет	0,024	нет	0,072

Полученные данные показывают, что сырой бензол КМК содержит небольшое количество сернистых соединений, в основном представлен-

ных сероуглеродной — 0,049% и тиофеновой серой — 0,098%, что связано с малой сернистостью углей Кузнецкого бассейна. Содержание тиофеновой серы в сыром бензоле, полученном из донецких углей, в 10—11 раз выше, чем в бензоле из кузнецких углей. Несомненно, что для очистки продуктов переработки сырого бензола восточных заводов от серы потребуются меньшие затраты, что, в свою очередь, снизит стоимость малосернистого бензола.

Анализ мытой и невытой фракций показал, что после серноокислотной очистки продукты не содержат активной серы. Однако содержание сероуглерода значительно и колеблется в пределах от 0,01% до 0,02%, что вызвано, по-видимому, ненормальной работой сероуглеродной колонны цеха ректификации. Это подтверждается данными анализа сырого бензола, из которых видно, что головная фракция удалена из него очень плохо: от $\frac{1}{3}$ до $\frac{1}{2}$ сероуглерода остается во фракции БТ после предварительной ректификации.

Одинаковое содержание общей серы в мытой и невытой фракциях объясняется удалением при серноокислотной очистке (мойке) меркаптанов и дисульфидов, хорошо растворимых в концентрированной серной кислоте. Их убыль компенсируется возросшим содержанием сероуглерода в мытой фракции.

Содержание тиофеновой серы в сыром бензоле значительно выше, чем во фракциях БТ при одинаковом содержании ее в последних. Первое можно, по-видимому, объяснить нестабильностью температурного режима коксования (содержание серы в угольной шихте КМК практически постоянно), второе — наличием, хотя и в незначительной степени, процесса сульфирования тиофена, продукты которого растворяются в серной кислоте. В противном случае содержание тиофеновой серы должно было после очистки несколько возрасти, если учесть, что выход мытой фракции составляет 96,5%. Основная масса тиофена удаляется путем сополимеризации с высококипящими непредельными углеводородами в присутствии концентрированной серной кислоты.

Количество дисульфидов в невытой фракции меньше, чем в сыром бензоле, что, возможно, связано с присутствием в последних высококипящих представителей, таких как этилдисульфид и пропилдисульфид, которые остаются при предварительной ректификации в тяжелом бензоле. Нестабильность температурного режима коксования также сказывается на содержании дисульфидов.

Элементарная сера, образующаяся при окислении сероводорода и присутствующая в сыром бензоле, переходит в тяжелокипящие фракции (сольвент-нафту). Поэтому в невытой фракции содержатся только меркаптаны.

Выводы

1. Определен вещественный состав сернистых соединений сырого бензола КМК и продуктов его переработки. Установлено, что этот продукт является низкосернистым и содержит преимущественно сероуглеродную и тиофеновую серу.
2. Относительно высокое содержание сероуглерода в мытой и невытой фракциях БТ является следствием неполного удаления его при ректификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. Изд. АН СССР, 1960.
2. Л. Д. Глузман, И. И. Эдельман. Лабораторный контроль коксохимического производства. Metallurgizdat, 1957.
3. Л. Я. Коляндра. Переработка сырого бензола. Metallurgizdat, Харьков, 1960.
4. С. С. Наметкин и др. Анализ сернистых соединений легких погонов нефти. Изв. АН СССР, ОТН, № 1—2, стр. 10, 1943.