

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО СПОСОБА ОЧИСТКИ
БЕНЗОЛА ОТ ТИОФЕНА. СООБЩЕНИЕ ПЕРВОЕ**

Н. М. СМОЛЬЯНИНОВА, М. И. АЛЕХИН, И. А. МЫКОЛЬНИКОВ,
В. Н. СИГАРКИНА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Одним из многочисленных видов сырья для химической промышленности является бензол, потребление которого в ближайшие годы резко возрастет главным образом в связи с производством капролактама на базе циклогексана.

Несмотря на большие перспективы в использовании для производства ароматических углеводородов нефтяного сырья, основным поставщиком бензола является в настоящее время коксохимическая промышленность. Однако товарные продукты, выпускавшиеся до последнего времени коксохимическими предприятиями, не могут удовлетворять возросшим требованиям к качеству этих продуктов как сырью для производства современных синтетических материалов. Эти требования в особенности касаются содержания сероуглерода и тиофена в бензоле. Так, новый стандарт на бензол каменноугольный (ГОСТ 8448-61) ограничивает содержание сероуглерода и тиофена в бензолах высших категорий «особо чистом» — величиной не более 0,0001% каждого, «чистом для синтеза» 1 сорта — величинами не более 0,0001 и 0,0005% сероуглерода и тиофена соответственно.

Получение такого продукта в имеющейся на коксохимических заводах технологической обстановке крайне затруднительно и связано с большими расходами сырья и реагентов.

Нужная степень очистки бензола от сероуглерода может быть достигнута увеличением эффективности сероуглеродной колонны, поэтому проблема получения глубокоочищенных сортов бензола сводится в основном к удалению тиофена.

Так как каталитическая гидроочистка сырого бензола, обеспечивающая высокую степень обессеривания чистых продуктов, оказывается экономически оправданной лишь для сырья определенного качества и для крупных масштабов производства [1, 2], усилия исследователей были направлены на изыскание химических методов обестиофенивания бензола.

Анализ литературных данных и поисковые исследования, проведенные нами [3], показали, что необходимая степень очистки бензола от тиофена достигается при использовании формальдегидного способа. Сущность его заключается в более ярко выраженной способности тиофена, по сравнению с бензольными углеводородами, конденсироваться в присутствии кислотного катализатора с формальдегидом с образованием полимеров с метиленовыми мостичными связями [4, 5].

В работах советских [6, 7, 8] и зарубежных авторов [4, 5, 9] в качестве исходного сырья использовались, главным образом, товарные сорта каменноугольного бензола.

Большой интерес с экономической точки зрения представляет процесс удаления тиофена с помощью формальдегида на стадии химической очистки бензольно-толуольной (БТ) или бензольно-толуольно-ксилольной (БТК) фракций сырого бензола. Это позволило бы значительно снизить себестоимость бессернистого бензола за счет исключения вторичной ректификации продукта и уменьшения расхода серной кислоты, а также за счет возможного осуществления процесса на обычном оборудовании моечного отделения.

В литературе почти отсутствуют сведения о формальдегидном способе обестиофенивания фракций БТ или БТК.

Настоящая работа посвящена исследованию процесса обестиофенивания бензола путем формальдегидной очистки невытой фракции БТ.

Работа проводилась с фракцией БТ коксохимического производства Кузнецкого металлургического комбината, характеристика которой приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика фракции БТ КМК

Содержание чистых продуктов, %						
легкий бензол	чистый бензол	чистый толуол	чистый ксилол	растворители	кубовые остатки	потери мойки
0,97	79,00	10,61	1,89	—	4,00	3,50
Групповой состав сернистых соединений, %						
Общая сера	Сероводород	Меркаптаны + элем. сера	Сероуглерод	Дисульфиды	Тиофеновая сера	
0,098	отс.	0,001	0,018	0,006	0,072	

В качестве реагентов применяли 93%-ную серную кислоту (ГОСТ 4204-48) и технический формалин, содержащий 35,6% формальдегида и 9,3% метанола. Содержание тиофена в бензоле определяли фотоколориметрическим способом по ГОСТ 8448-61.

Опыты проводились при комнатной температуре в двухгорлой круглодонной колбе, снабженной мешалкой и капельной воронкой для подачи реактивов.

В первых экспериментах использовалась методика, предусматривающая одновременную подачу формалина и кислоты в очищаемый продукт. Оказалось, что таким образом очистить невытую фракцию БТ от тиофена невозможно даже при очень большом избытке реагентов. Причина отрицательного эффекта заключалась в особенностях химического состава фракции БТ по сравнению с чистым бензолом, очистка которого по этой же методике проходила легко и быстро. Как известно, невытая БТФ содержит значительное количество непредельных углеводородов. Одновременное введение формалина и серной кислоты приводит к преимущественному протеканию реакций формальдегида с непредельными, вследствие их большей реакционной способности, с образованием 1,3-гликолей, непредельных спиртов и функциональных производных этих соединений [4].

Таким образом, формальдегид выводится из сферы реакции с тиофеном, и очистка не идет.

Учитывая сказанное выше, следующую серию экспериментов проводили по измененной методике — при ступенчатой подаче реактивов: вначале (при перемешивании фракции) подавалась серная кислота, чем обеспечивалось удаление непредельных из сферы реакции с формальдегидом путем их полимеризации, а затем, через некоторое время, формалин. Полученные результаты показали, что при ступенчатой подаче реактивов очистка фракции БТ от тиофена протекает нормально при расходе серной кислоты 2% и формалина — 1% по отношению к объему очищаемого продукта.

С целью нахождения оптимальных условий процесса было исследовано влияние различных факторов (концентрации серной кислоты, расхода формалина, продолжительности перемешивания с формалином и кислотой) на степень обестиофенивания фракции БТ.

Влияние температуры не изучалось, так как реакция шла хорошо при комнатных условиях.

Расходы реагентов принимались на основании предыдущих опытов, продолжительность перемешивания фракции БТ с кислотой составляла 20 мин., с формалином — то же самое.

После окончания процесса смесь отстаивается 2—3 мин. Очищенная фракция отделяется от кислоты и высокомолекулярных продуктов поликонденсации, после чего от нее отгоняется бензольный погон (79—85°C), который после высушивания над хлористым кальцием поступает на анализ. Содержание тиофена определялось фотокolorиметрически, непредельность характеризовалась степенью окраски с серной кислотой по ГОСТ 2706—54.

Результаты опытов представлены на рис. 1—4 и в табл. 2.

Как видно на рис. 1, с повышением концентрации кислоты степень очистки бензола увеличивается. Обестиофенивание практически не идет при концентрации кислоты ниже 70%. Наиболее эффективно идет очистка в присутствии концентрированной серной кислоты, обеспечивающей уменьшение непредельности очищаемого продукта до нужного предела, при котором формальдегид вступает во взаимодействие преимущественно с тиофеном. При низких концентрациях серной кислоты реакции полимеризации практически не идут, так же как не происходит и взаимодействия формальдегида с тиофеном, для которого, по данным Н. К. Мощинской [6], необходима кислота концентрацией не менее 85% (табл. 2).

Как показали результаты опытов, представленные в табл. 2, оптимальный расход формалина, обеспечивающий в данных условиях высокую степень обестиофенивания фракции БТ, составляет 1% от исходно-

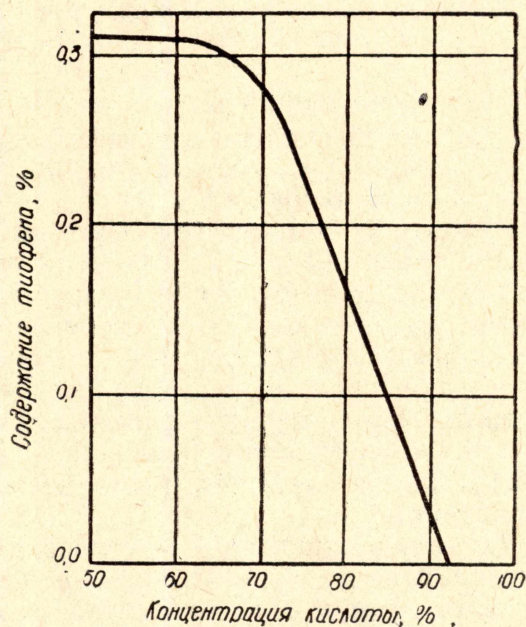


Рис. 1. Зависимость содержания тиофена в бензоле от концентрации серной кислоты. Соотношение БТК: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_2\text{O} = 100:2:1$. Время перемешивания с H_2SO_4 — 20 мин. Время перемешивания с CH_2O — 20 мин.

го сырья, что соответствует расходу 0,36% 100%-ного формальдегида или 20-кратному его избытку против теоретического [4].

Таблица 2

Влияние количества формальдегида на степень обестиофенивания бензола

№ опытов	Состав реакционной смеси, мл			Время перемешивания, мин		Окраска с серной кислотой, ед. ст. шк.	Содержание тиофена в бензоле, %
	БТФ	серная кислота	формалин	с кислотой	с формалином		
1	25	0,5	0,12	20	20	0,1	0,0027
2	25	0,5	0,25	20	20	0,1	отсутствует
3	25	0,5	0,50	20	20	0,1	отсутствует
4	25	0,5	1,00	20	20	0,05	отсутствует

На рис. 2 и 3 представлены кривые, характеризующие кинетику обестиофенивания в зависимости от продолжительности перемешивания фракции БТ с кислотой (рис. 2) и с формалином (рис. 3). Эти данные показывают, что с увеличением времени контакта реагентов и на первой, и на второй стадиях процесса очистки эффективность очистки повышается.

Интересно отметить: чем меньше продолжительность перемешивания с кислотой, тем более длительным должен быть контакт с формалином. По-видимому, для быстрого протекания реакции поликонденсации тиофена с формальдегидом необходимо снизить содержание «активных» ненасыщаемых компонентов фракции БТ до какого-то определенного предела. Как показали наши опыты (рис. 4), этим пределом для данной фракции БТ можно считать удаление непредельных на первой стадии очистки до окраски бензола с серной кислотой меньше 1 ст. шк, что обеспечивается определенным временем контакта с серной кислотой.

Из анализа кривых на рис. 2 и 3 можно принять оптимальную продолжительность перемешивания фракции с серной кислотой, равную 10 мин, и с формалином тоже 10 мин, при общей длительности процесса очистки 20 мин (все это, разумеется, при данной интенсивности перемешивания).

Опыты, поставленные в условиях более интенсивного перемешивания (примерно, при 1000 оборотов мешалки в минуту), показали, что таким образом можно значительно снизить общую продолжительность процесса очистки, вплоть до 4 минут.

На основании приведенных результатов можно рекомендовать следующие условия процесса формальдегидной очистки фракции БТ от тиофена как оптимальные:

- 1) концентрация серной кислоты — 93% при расходе 2% (объемн.) или около 4-х % весовых;
- 2) расход 36%-ного формалина — 1% по объему или около 0,4% в пересчете на 100%-ный формальдегид;
- 3) общая продолжительность перемешивания — 20 мин., в том числе: а) с кислотой — 10 мин, б) с формалином — 10 мин;
- 4) температура — комнатная.

Для оценки возможности проведения данного процесса в моечном аппарате (меланжере), подобном по конструкции обычно применяемому на производстве для сернокислотной очистки фракции БТ, были прове-

дены укрупненные опыты в лабораторном стеклянном меланжере емкостью 1 л при оптимальных условиях.

Опыты показали, что при осуществлении формальдегидного способа обестиофенивания фракции БТ имеет место затруднение со спуском из аппарата образующихся в процессе очистки высокомолекулярных продуктов поликонденсации в смеси с отработанной серной кислотой, обладающих малой текучестью.

Продукты поликонденсации после отпарки от увлеченных ими бензольных углеводородов, нейтрализованные щелочью, отмытые до нейтральной реакции горячей водой и высушенные в вакууме до постоянного веса, представляли собой тонкодисперсный аморфный порошок светло-коричневого цвета, не плавящийся при нагревании выше 320°C, обугливающийся с выделением соломенно-желтого дыма. Порошок нерастворим ни в одном из широко распространенных растворителей, в 93%-ной серной кислоте он диспергируется, окрашивая кислоту в черный цвет. Элементный состав продукта конденсации соответствует содержанию: С — 79,49%; Н — 7,26%; S — 5,78%; O + N 7,47%.

Выход его составил около 1% от фракции БТ.

Неплавность и нерастворимость полученного полимера, как указывает ряд авторов [4, 5], свидетельствует о пространственном строении данного высокомолекулярного соединения.

Для проверки экспериментальных данных по формальдегидной очистке фракции БТ, полученных в лабораторных условиях, были проведены ползаводские испытания метода на Кузнецком металлургическом комбинате.

Для постановки опытов был спроектирован и изготовлен моечный аппарат емкостью 100 л.

Очистке подвергалась фракция БТ, которая отбиралась из prom-борника отделения ректификации с температурой 45—50°C.

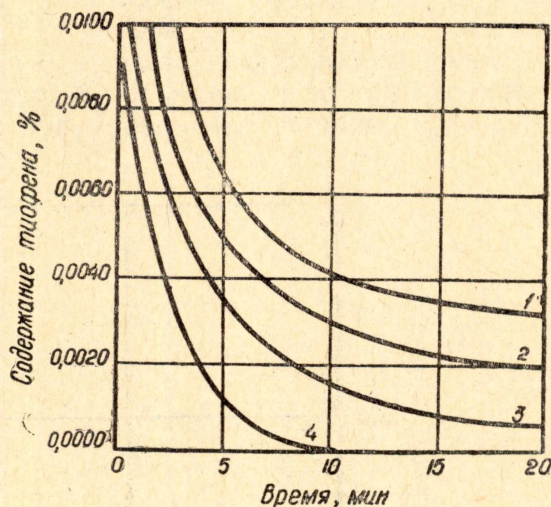


Рис. 2. Зависимость содержания тиофена в бензоле от продолжительности перемешивания фракции БТ с серной кислотой: 1 — время перемешивания с формалином — 0 мин.; 2 — 7 мин.; 3 — 5 мин.; 4 — 10 мин.

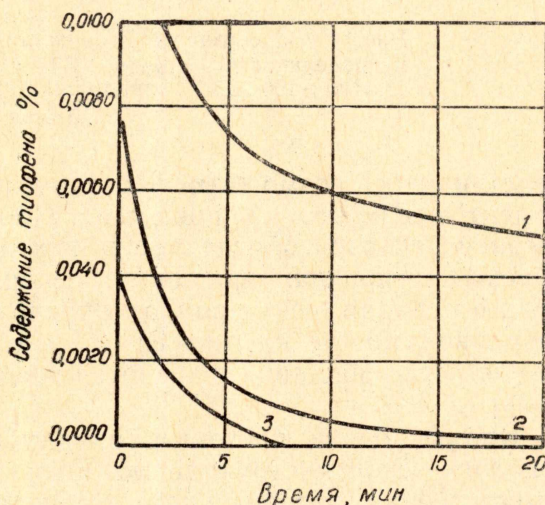


Рис. 3. Зависимость содержания тиофена в бензоле от продолжительности перемешивания фракции БТ с формалином: 1 — время перемешивания с серной кислотой — 1 мин.; 2 — 5 мин.; 3 — 10 мин.

Так как качество сырья не было постоянным, то для каждого опыта определялись пределы кипения и бромное число фракции (ГОСТ 2706-54).

Для очистки использовалась техническая серная кислота с концентрацией 91,7% и 34,2%-ный формалин; нейтрализация фракции производилась 18%-ным едким натрием.

Поскольку эффективность перемешивающего устройства в опытном меланжере была очень мала, то воспользоваться лабораторными данными по продолжительности перемешивания фракции с реагентами не

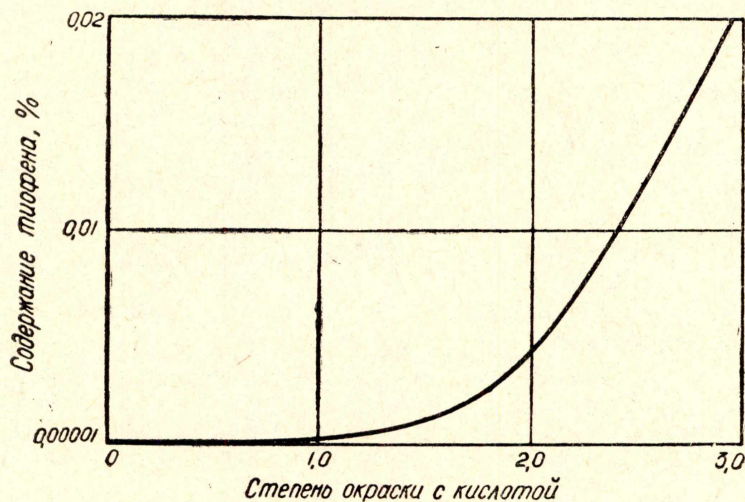


Рис. 4. Зависимость содержания тиофена в бензоле от неопределенности фракции БТ. Соотношения БТК : H_2SO_4 : $CH_2O \div 100 : 2 : 1$; продолжительность перемешивания — 20 мин.

представлялось возможным. Поэтому предварительно был отработан регламент обеих стадий процесса. Продолжительность перемешивания с серной кислотой определялась, исходя из необходимости обеспечения окраски бензольной фракции с серной кислотой не более 1 ст. шк, а время реакции с формалином определялось по отрицательной реакции отобранной пробы на тиофен (с изатинсерной кислотой). Оказалось, что для перемешивания с кислотой необходимо 60 мин, с формалином — 40 мин.).

Время подачи реагентов принималось согласно производственной технологической инструкции по мойке фракции БТ. Расход реактивов соответствовал определенному нами в лабораторных условиях, т. е. серной кислоты (91,7%-ной) — 3,5% (вес); 34,2%-ного формалина — 1,0% (вес); 18%-ной щелочи — 3,4% (вес).

Разовая загрузка меланжера составляла 52,5 кг фракции БТ.

Полученный мытый продукт после дистилляции анализировался на содержание тиофена качественно и на степень окраски с кислотой.

Результаты полузаводских испытаний приведены в табл. 3 и 4.

Как следует из данных таблиц, полузаводские испытания полностью подтвердили возможность глубокого обестиофенивания бензола путем формальдегидной очистки сырой фракции БТ при совмещении этого процесса с обычным процессом сернокислотной мойки этой же фракции.

Характерно, что процесс обестиофенивания бензола оказался нечувствительным к изменению качества фракции БТ: несмотря на значительные колебания бромных чисел и температур отгона 95% объема

фракции (табл. 3), удаление тиофена происходило во всех случаях хорошо.

Выход чистых продуктов не определялся ввиду несовершенства опытной установки (недостаточная герметичность аппарата, загрузка фракции и реактивов — ручная и др.), что привело к значительным потерям фракции. Однако выход бессернистого бензола находился, примерно, в тех же пределах, что и при обычной сернокислотной очистке фракции БТ.

Таблица 3
Характеристика дестиллята после формальдегидной очистки
в зависимости от качества сырья (фракций БТ)

№ опы- тов	Характеристика сырья (БТФ)			Окраска дестиллята с серной кислотой	Содержание тиофена в дестилляте, %
	П. К., °С	Температура отгона 95% объема, °С	Бромное число		
1	79	110	1,9	0,3	отсут.
2	80	142	3,6	0,4	отсут.
3	80	122	3,0	0,4	"
4	80	113	3,1	0,5	"
5	80	107	3,3	0,4	"
6	80	115	3,7	0,6	"

Полученный бензол по всем показателям соответствовал марке «особо» чистый (табл. 4).

Таблица 4
Характеристика бензола, полученного после
формальдегидной очистки

Показатели	Бензол «особо чистый» (ГОСТ 8448-61)	Бензол формальдегидной очистки
Содержание тиофена в % не более	0,0001	менее 0,0001
Температура кристаллизации в °С не менее	5,40	5,48
Пределы температур выкипания 95% по объему не более °С	0,6	0,4
Окраска с серной кислотой в ед. ст. шкалы не более	0,10	0,05

Предлагаемый способ обестиофенивания бензола обладает рядом преимуществ по сравнению с сернокислотным:

1. Меньший расход кислоты (3,5—4,0% против 10—30% при сернокислотной доочистке чистого бензола [10, 12]).
2. Меньшая длительность процесса (2—4 часа против 8—9 часов [11, 12]).
3. Отсутствие вторичной ректификации.
4. Меньшие потери бензола.

Необходимо отметить, что и в процессе проведения полужаводских опытов также имели место затруднения при спуске из моечного аппарата высокомолекулярных продуктов конденсации, особенно в случае очистки БТФ с бромными числами выше 3.

При меньшей неопределенности очищенного продукта образуются менее вязкие полимеры.

Для решения вопроса о возможности спуска полимеров из обычного меланжера необходимо провести специальные исследования. Несомненно, свойства указанных продуктов будут определяться как качеством фракции БТ, так и условиями ведения процесса.

Ориентировочные технико-экономические расчеты показали, что формальдегидный метод обестиофенивания бензола при условии совмещения процесса с первичной мойкой фракции БТ и проведения очистки в обычном моечном аппарате обладает высокой экономической эффективностью.

Выводы

1. Исследован формальдегидный способ очистки фракции БТ от тиофена.

2. Показано, что бензол высших сортов может быть получен путем обработки сырой фракции БТ формальдегидом в присутствии серной кислоты при совмещении процесса первичной мойки исходного сырья с формальдегидной очисткой.

3. Определены оптимальные условия процесса.

4. Установлено, что продолжительность очистки определяется интенсивностью перемешивания и может составлять от 2 часов до 4 минут. Это говорит о том, что эффективность процесса может быть значительно повышена при переходе на непрерывную схему очистки, которая обеспечит значительно лучший контакт фракции с реагентами.

5. Проведена полупромышленная проверка метода, показавшая его высокую эффективность.

6. Недостаткам предлагаемого способа очистки являются затруднения, связанные со спуском полимеров из моечного аппарата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черная металлургия капиталистических стран. Часть VI. Металлургиздат, 251, 1956.
2. В. Е. Привалов. Особенности переработки химических продуктов коксования в Англии. Изд. Металлургия, М., 1964.
3. Получение бессернистого бензола. Отчет по теме 21/62, ТПИ, Томск, 1963.
4. Д. ж. Уокер. Формальдегид. ГХИ, 1957.
5. P. D. Caesar and A. H. Sachapen. Ind. Eng. Chem., **40**, 922, 1948.
6. Н. К. Мощинская, В. Н. Носач, Б. С. Боуден. Тр. ДХТИ им. Ф. Э. Дзержинского, вып. 7, 57, 1960.
7. Л. М. Черкасова и Л. К. Горин. Кокс и химия, № 1, 44, 1963.
8. Р. И. Попов, И. Я. Рашкевич и др. Кокс и химия, № 4, 37, 1964.
9. Badische Anilin- und Soda-Fabrik. Germann—Patent, 211239, 1909.
10. О. А. Семенова и др. Кокс и химия, № 1, 41, 1963.
11. В. Н. Сигаркина, С. И. Сухенко. Получение бессернистого бензола на КМК. Отчет коксохимпроизводства КМК, Новокузнецк, 1962.
12. А. П. Колесов, В. З. Соколов. Кокс и химия, № 5, 1962.