

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ ОЧИСТКИ БЕНЗОЛЬНО-ТОЛУОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ ОТ ТИОФЕНА

СООБЩЕНИЕ ТРЕТЬЕ

Баланс процесса очистки

Н. М. СМОЛЬЯНИНОВА, М. И. АЛЕХИН

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В предыдущих сообщениях [1] было показано, что формальдегидный способ очистки сырой бензольно-толуольной фракции обеспечивает получение товарных бензолов высших сортов: марок «особо чистый» и «чистый для синтеза» 1-го сорта, определены оптимальные условия ведения процесса.

В настоящем сообщении излагаются результаты балансовых опытов по формальдегидной очистке фракции БТ. Опыты проводились на Кузнецком металлургическом комбинате в пятилитровом моечном аппарате ВУХИН'а по двум вариантам: в присутствии кислой смолки и с ее предварительным удалением.

Очистке подвергались три фракции БТ, отобранные во время работы дициклопентадиеновой установки, характеристика которых приведена в табл. 1. Работа указанной установки, вследствие особенностей тех-

Таблица 1
Характеристика фракций БТ КМК

№ пробы	Бромное число, г/100 мл	Фракционный состав			Содержание чистых компонентов, %				
		т.п.к., °С	100°С	95%	бензол	толуол	ксилолы + соль-венты	кубовые остатки	потери мойки
I	3,0	80	94%	105°С	87,37	8,48	1,39	0,57	2,19
II	3,7	81	89%	122°С	79,63	13,81	2,80	1,72	2,04
III	3,7	81	89%	122°С	79,24	13,79	2,60	1,72	2,65
IV	0,12	79,6	—	80,6°С	100,00	—	—	—	—

логии, оказывает, как показали исследования лаборатории коксохим-производства КМК, неблагоприятное влияние на состав фракции БТ, что значительно затрудняет ее обестиофенивание как при обычной сернокислотной очистке, так и при формальдегидной. На этом основании при проведении балансовых опытов был увеличен расход серной кислоты на 1,5—1,7% по сравнению с ранее установленным и несколько изменена методика работы.

Методика работы

В опытах, проводимых в присутствии кислой смолки, моечный аппарат загружался 3 л фракции и при включенной мешалке подавалась концентрированная серная кислота в количестве около 4 процентов (вес). По истечении 30 мин. перемешивания в реакционную смесь вводился формалин (1,0%) и через 10 мин. добавлялось 1,5—1,7% кислоты, после чего перемешивание продолжалось еще 20 мин. Затем реакционная смесь при выключенной мешалке спускалась в предварительно взвешенную емкость, где бензольные углеводороды отстаивались от кислоты и «сырых» продуктов поликонденсации в течение часа. После взвешивания емкости с продуктами реакции фракция, отделенная от кислоты и высокомолекулярных продуктов, снова помещалась в меланжер для нейтрализации 20%-ной щелочью, а «сырые полимеры» подвергались дальнейшей обработке. После отстоя отработанная щелочь спускалась из аппарата, после чего от нее отпаривались бензольные углеводороды, которые присоединялись к щелочной фракции БТ (рафинату).

В опытах с предварительным удалением кислой смолки после 30 мин. перемешивания фракции с серной кислотой реакционная смесь отстаивалась в течение 20 мин. от кислоты и кислой смолки, которые спускались из аппарата, после чего от смолки отпаривались бензольные углеводороды. Затем в «мытую» фракцию БТ при перемешивании подавалось 4% (вес) серной кислоты и 1% формалина. По истечении 20 мин. в реакционную смесь вводили еще 4% кислоты и содержимое меланжера перемешивалось еще 10 мин. В остальном методика аналогична предыдущей.

Сырые продукты поликонденсации после отстаивания от серной кислоты и ее отделения поступали на отпарку бензольных углеводородов, затем отделялись фильтрованием от кислого раствора, промывались дистиллированной водой, высушивались и взвешивались.

Концентрация отработанной серной кислоты определялась титрованием. Отпаренные бензольные углеводороды с рафинатом не смешивались, так как имели повышенную сернистость и анализировались отдельно на содержание тиофена и степень окраски (ГОСТЫ 8448-61 и 2706-54). При составлении баланса очистки условно принималось, что отпаренная фракция БТ соответствует по составу основной массе очищенного продукта (рафината).

Содержание чистых компонентов в рафинате и во фракции, предварительно подвергнутой сернокислотной очистке, определялось ректификацией на т. н. «американской колонке» [2]. Поскольку не всегда удавалось четко отделить ксилолы от сольвентов, то учитывался лишь их суммарный выход.

Результаты работы

В табл. 2 приведены данные о выходах и качестве рафината, бессернистого бензола, сырых продуктов поликонденсации, отработанной кислоты и отпаренной фракции для различных режимов очистки.

Баланс процесса очистки представлен в табл. 3.

На основании этих данных можно определенно утверждать, что почти со всех точек зрения, за исключением возможности спуска полимеров обычным способом, наиболее эффективным является процесс, идущий в присутствии кислой смолки, т. е. совмещающий стадии сернокислотной и формальдегидной очистки фракции БТ. Потери чистых продуктов здесь в два раза, а кислоты в 1,5 раза ниже, чем при очистке с предварительным удалением кислой смолки; выше качество очи-

Таблица 2

Выход и качество продуктов формальдегидной очистки фракции БТ при различных режимах.
Расход формалина — 1,0% (вес)

№ опытов п. п	№ пробы	Режим очистки		Очищенная БТ			Отпаренная БТ			Бессернистый бензол				Сырые полимеры	
		Расход серной кислоты, (вес) %	Наличие кислой смолки	Выход, %	Качество		Выход, %	Качество		Выход в % к сырью	Качество			Выход в % от БТФ	Содержание БТФ
					Содержание тиофена, %	Окраска		Содержание тиофена, %	Окраска		Окраска	Содержание тиофена, %	T _{крист.} , °C		
1	1	5,63	присут.	85,88	0,00043	0,10	9,14	0,020	0,50	73,83	0,10	0,00043	+5,3	18,32	57,64
2	"	5,60	"	85,30	0,00040	0,10	11,11	0,020	0,50	73,50	0,10	0,00040	+5,3	19,05	58,28
3	"	11,35	отсутст.	89,23	0,00100	0,05	4,78	0,014	0,60	75,11	0,05	0,0010	+	13,60	35,46
4	"	10,60	"	88,74	0,0008	0,05	4,14	—	—	73,43	0,05	0,00080	"	15,22	35,16
5	2	5,68	присут.	93,60	0,0014	0,15	2,45	0,030	—	73,16	0,10	0,0010	"	10,10	24,32
6	"	11,48	отсутст.	94,60	0,0005	0,10	1,22	0,008	—	72,84	0,05	0,00050	"	5,62	22,76
7	3	5,73	присут.	92,35	0,0005	0,10	3,73	0,0200	0,60	72,31	0,10	0,00049	+5,4	11,05	33,78
8 ^x	4	3,98	отсутст.	94,44	0,0046	0,50	2,29	0,0290	0,50	—	0,50	0,00460	+5,1	7,40	31,69
9 ^x	"	8,96	"	94,72	0,0002	0,10	1,62	0,00032	0,25	96,34	0,10	0,00019	+5,2	10,45	15,43

x) В опытах 8 и 9 в качестве сырья использован бензол марки „чистый“ для нитрации.

xx) Потери слагаются из реакционной воды, которая не учитывалась, а также полимеров, неполно удалившихся из моечного аппарата.

Сырые полимеры			Отработанная серная кислота		Кислотность полимеров, %	Характеристика сырых полимеров
Состав, %			Выход в % от исх. (м/г)	Конц. %		
Серная кислота, м/гидр	Тв. полимеры	Потери **				
23,95	8,76	7,62	55,80	22,4	42,0	Зернистая, очень вязкая масса, от кислоты не отстаивается, спуск невозможен
23,70	14,16	3,86	55,6	23,1	38,0	То же.
45,79	9,66	9,09	71,0	42,6	41,0	Зернистая, более текучая, чем в предыдущих опытах, масса, спускается не полностью, кислота частично отстаивается (10%)
—	—	—	—	—	—	
47,60	10,07	18,01	78,5	30,2	25,4	Вязкое, пластичное вещество, частично отстаивается от кислоты, спуск затруднен.
44,82	4,86	27,56	74,2	40,3	34,4	Менее вязкое, весьма подвижное в-во, при отстаивании выделяется до 40% кислоты, спуск хороший.
41,45	7,38	17,49	74,7	27,3	24,5	Пластичное, высоковязкое вещество, спуск невозможен.
39,56	6,72	22,03	71,9	21,9	—	Аморфная зернистая масса, частично отстаивается от кислоты, спускается не полностью.
53,46	15,30	15,91	62,4	41,2	—	Менее вязкое, аморфное вещество, при отстаивании выделяет до 50% кислоты, спускается не полностью.

Таблица 3

Баланс процесса формальдегидной очистки от тиофена фракции БТ

№ опытов	Загружено, в % на БТФ								Получено, в % на БТФ								Примечание
	Легкий чистый бензол	Чистый толуол	Ксилол + сольвенты	Кубовые остатки	Непредельные ^{х)}	Серная кислота (100% -ная)	Формалин (40% -ный)	Щелочь (92% -ная)	Легкий и чистый бензол	Чистый толуол	Ксилолы + сольвенты	Кубовые остатки	Полимеры ^{xx)}	Серная кислота (100% -ная)	Потери кислоты (100% -й)	Потери чистых продуктов	
1	87,37	8,48	1,39	0,57	2,19	5,63	1,04	0,26	85,97	8,14	1,17	0,54	4,18	3,14	2,49	1,96	Очистка идет в присутствии кислой смолки
2	"	"	"	"	"	5,60	1,03	0,24	86,17	8,25	1,02	0,97	3,59	3,11	2,49	1,80	— " —
3	"	"	"	"	"	11,35	0,97	0,48	84,18	7,94	0,71	1,18	5,99	8,06	3,29	4,41	Смолка удалена
4	79,63	13,81	2,90	1,72	2,04	5,68	1,12	0,18	78,16	12,91	2,78	2,20	3,95	4,46	1,22	2,39	" присутствует
5	"	"	"	"	"	11,48	1,14	0,29	77,07	12,92	1,97	3,92	4,12	8,52	2,96	4,18	" удалена
6	79,24	13,79	2,60	1,72	2,65	5,73	1,09	0,22	78,19	13,13	2,35	2,41	3,92	4,28	1,45	1,96	" присутствует
7	100	—	—	—	—	3,98	1,08	0,21	96,51	—	—	0,22	3,27	2,86	1,12	3,49	" удалена
8	"	—	—	—	—	8,96	1,02	0,25	94,25	—	—	2,09	3,66	5,59	3,37	5,75	" "

^{х)} Вещества, удаляемые с кислой смолкой

^{xx)} Под полимерами понимаются примеси непредельных и сернистых соединений БТФ, которые удаляются с кислой смолкой на стадии сернокислотной очистки и с кислыми полимерами на формальдегидной стадии; относятся также к потерям очистки.

щенного бензола как по содержанию тиофена, так и по температуре кристаллизации. Выход полимеров, к сожалению, в данных опытах не показателен, так как вследствие особенностей применяемой аппаратуры трудно было добиться полного спуска полимеров, что привело в некоторых опытах к большой невязке при определении их состава (табл. 2, оп. 5—9).

Такие же преимущества данный вариант имеет и перед очисткой бензола марки «чистый для нитрации» (табл. 2, 3. оп. 8, 9).

Увеличение расхода серной кислоты весьма неблагоприятно сказалось на показателях процесса очистки: качество бензола не улучшилось, но зато значительно уменьшились выходы чистых продуктов — бензола, толуола и особенно ксилолов и сольвентов, увеличилось количество кубовых остатков, сильно возросли потери мойки и особенно чистых продуктов (табл. 3).

Правда, этот прием позволил для фракции, использованной в опыте 6 (в отсутствие кислой смолки), добиться хорошего спуска полимеров. Однако при работе с фракцией другого состава и даже с нитрационным бензолом спуск хотя и был возможен, но полимеры удалялись не полностью.

Следует также обратить внимание на тот факт, что сырые полимеры несут с собой значительное количество (до 11%, считая на БТФ) бензольных углеводородов, особенно при очистке в присутствии кислой смолки фракции с высоким содержанием бензола (оп. 1, 2 табл. 2). Это вызывает необходимость их отпарки.

Оказалось, что отпаренные углеводороды имеют в 10—50 раз большее содержание тиофена по сравнению с рафинатом (по-видимому, за счет протекания при отпарке обменных реакций) и большую степень окраски с серной кислотой. Следовательно, эта часть продукта не может быть смешана с очищенной БТФ и должна либо перерабатываться отдельно для получения бензола более низких марок, например «чистого для нитрации», либо после смешения с сырой БТ снова поступать на очистку. Правда, при очистке фракции, содержащей 79—80% бензола, 12—14% толуола и 2—3% ксилола (опыты 5—7, табл. 2), т. е. состава, типичного для заводов Востока [3], указанное затруднение фактически исключается или, во всяком случае, значительно облегчается, так как количество увлеченной полимерами БТФ снижается до 1,2—3,7%.

В качестве недостатка формальдегидной очистки следует также указать на необходимость использования регенерированной серной кислоты, имеющей низкую концентрацию (23—53%, табл. 2), что затрудняет ее использование.

В заключение обсуждения результатов балансовых экспериментов следует подчеркнуть, что все полученные данные являются отнюдь не оптимальными, так как опыты проводились в моечном аппарате при плохом перемешивании реагентов, с использованием фракции БТ худшего, чем обычно, состава (вследствие работы дициклопентадиеновой установки). При очистке данным способом сырых фракций БТ, типичных для большинства заводов Востока, можно ожидать получения лучших результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Смольянинова, М. И. Алехин, И. А. Мыкольников, В. Н. Сигаркина. Исследование формальдегидного способа очистки бензола от тиофена. Сообщение 1. Настоящий том. Изв. ТПИ.
2. Л. Д. Глузман, И. М. Эдельман. Лабораторный контроль коксохимического производства. Харьков, Metallurgizdat, 1957.
3. Л. Я. Коляндра. Переработка сырого бензола. Metallurgizdat, Харьков, 1962.