

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО СПОСОБА ОЧИСТКИ БЕНЗОЛА ОТ ТИОФЕНА. СООБЩЕНИЕ ВТОРОЕ

**Влияние температуры на эффективность процесса формальдегидной
очистки фракции БТ от тиофена и на свойства высокомолекулярных
продуктов конденсации**

Н. М. СМОЛЬЯНИНОВА, М. И. АЛЕХИН

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

При исследовании формальдегидного способа обестиофенивания бензола нами [1, 2] в лабораторных и полупромышленных условиях была показана возможность и высокая эффективность данного способа при использовании в качестве исходного сырья не товарных сортов бензола, а сырой (немытой) бензольно-толуольной фракции (БТФ). Однако получение вязких, малоподвижных продуктов поликонденсации формальдегида с тиофеном, непредельными и, возможно, бензольными углеводородами в смеси с кислыми полимерами («кислой смолкой») сернокислотной стадии очистки вызвало значительные трудности при удалении их из моечного аппарата.

Предположив, что наличие «кислой смолки» отрицательно влияет на подвижность продуктов конденсации, мы изменили методику процесса очистки. После обработки фракции БТ серной кислотой образовавшиеся кислые полимеры после отстаивания удалялись из реактора. В очищенную таким образом фракцию подавалась новая порция 93%-ной серной кислоты в количестве 4% и 1% формалина, т. е. очистке подвергалась уже не сырая, а мытая фракция БТ. В результате указанного приема подвижность продуктов поликонденсации заметно улучшилась, но все же осталась недостаточной для беспрепятственного спуска их из меланжера. Кроме того, при такой методике вдвое увеличивается расход серной кислоты.

Одним из путей улучшения технологичности данного способа может явиться, по нашему мнению, изыскание условий проведения процесса, обеспечивающих получение продуктов поликонденсации с более низким молекулярным весом, которые могли либо нацело растворяться в очищенном продукте, либо легко отстаиваться от него, обладая при этом достаточно высокой текучестью. К сожалению, процесс поликонденсации тиофена с формальдегидом, тем более в присутствии большого избытка бензольных углеводородов и других химических активных веществ, теоретически совсем не изучен.

При очистке фракции БТ формальдегидом в присутствии серной кислоты возможно взаимодействие формальдегида не только с тиофеном, но и с непредельными, а также бензольными углеводородами фракции, особенно с высококипящими гомологами бензола, имеющими по сравнению с ним большую реакционную способность.

Процесс поликонденсации ароматики с формальдегидом имеет характер электрофильного замещения атомов водорода ароматического

ядра карбоний-ионами [3, 4]. Тиофен, по данным А. Катрицкого и Д. Лаговской [5], вступает в реакцию электрофильного замещения почти также легко, как мезитилен — примерно в 10^3 раз быстрее бензола. Отсюда следует еще одно требование к процессу обестиофенивания фракции БТ — максимальная избирательность процесса, обеспечивающая минимальные потери ароматики, исключения их поликонденсации с формальдегидом.

Нами сделана попытка на основании изучения литературы из области химии и физико-химии высокомолекулярных соединений выявить факторы, позволяющие регулировать физические свойства полимеров. Такими факторами являются температура [3, 6—10], количество и концентрации катализатора [7, 11—15 и др.], соотношение реагентов [8, 14, 15—20 и др.].

В данной работе изучалось влияние температуры процесса на свойства высокомолекулярных продуктов формальдегидной очистки и степень обестиофенивания фракции БТ.

Исследование проводилось с сырой фракцией БТ коксохимического производства КМК (характеристика ее приведена в табл. 1) по двум

Таблица 1

Характеристика фракции БТ

Бромное число г/100 мл	Характеристика кипения			Содержание чистых продуктов, %						
	п. к.°С	100°С	95%	л-бен- зол	ч-бен- зол	ч-то- луол	кси- лол	соль- венты	кубовые остатки	поте- ри мойки
3,4	82	91%	118°С	0,28	82,18	10,85	1,07	0,25	1,41	3,96

вариантам: в присутствии кислой смолки и с предварительным ее удалением перед формальдегидной стадией очистки.

Экспериментальная часть

В стеклянный лабораторный меланжер, снабженный водяной рубашкой, обратным холодильником, пробоотборником, термометром и мешалкой (600 об/мин), помещается 500 мл фракции. По достижении заданной температуры (с помощью термостата) в меланжер подается серная кислота и затем, после десятиминутного перемешивания — формалин. Для определения кинетики обестиофенивания фракции периодически через 5, 10 и 20 мин. после подачи формалина отбирались пробы продукта на анализ. По истечении 30 мин. перемешивания формалина с фракцией бензольные углеводороды отделялись (после отстаивания) от смеси кислоты и полимеров, нейтрализовались 20%-ной щелочью и поступали на анализ. Для определения содержания тиофена в бензоле от фракции БТ после ее очистки отгонялся бензольный погон (79—90°С).

Выход кубовых остатков характеризовался содержанием в нейтрализованном продукте фракции, кипящей выше 180°С; подвижность сырых полимеров оценивалась временем истечения из делительной воронки с диаметром спускного крана 2,5 мм и визуально.

Выход твердых продуктов поликонденсации определялся после нейтрализации щелочью, кипячения с водой и промывки до нейтральной реакции кислого высокомолекулярного остатка. Полученное поро-

шкообразное вещество сушилось в вакуум-сушильном шкафу при 50—60°C и взвешивалось.

Выход твердых продуктов и кубовых остатков определялся лишь для конечных опытов каждой серии.

При проведении экспериментов с удалением кислой смолки (по второму варианту) последняя спускалась из меланжера после десятиминутного перемешивания фракции с серной кислотой и отстаивания, затем в реактор подавалась смесь серной кислоты и формалина.

На рис. 1 приведены графики, характеризующие зависимость содержания тиофена в бензоле от температуры процесса очистки при различной продолжительности перемешивания фракции с формалином для двух вариантов: в присутствии кислой смолки (кривые 1, 4, 6, 8)

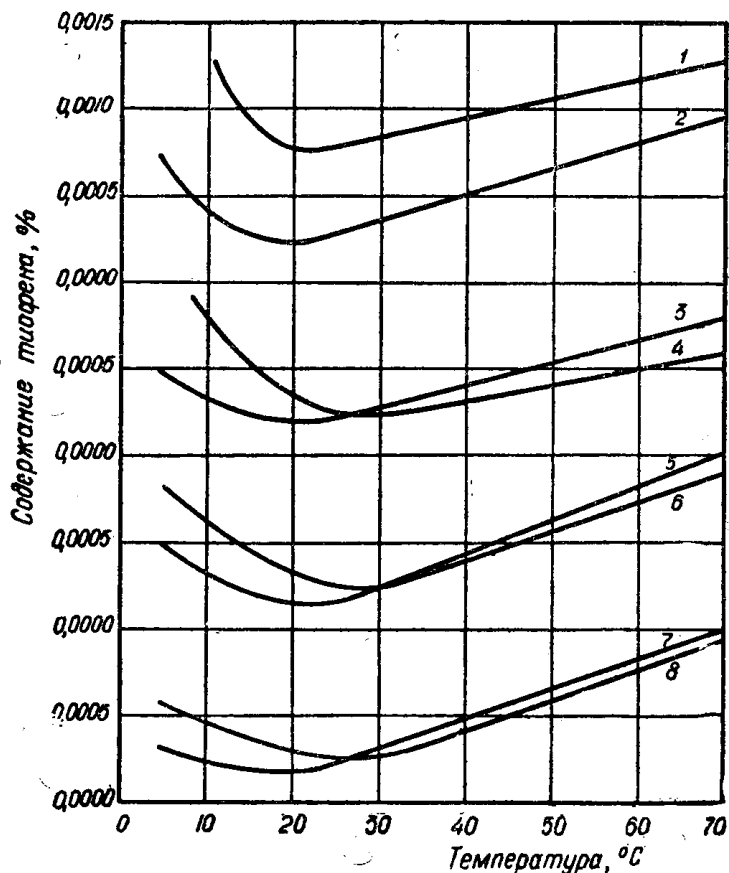


Рис. 1. Зависимость содержания тиофена в бензоле от температуры процесса очистки при различных временах перемешивания БТФ с формалином: 1—в присутствии кислой смолки, $\tau_{\text{пер}}=5$ мин.; 2—без кислой смолки, $\tau_{\text{пер}}=5$ мин.; 3—без кислой смолки, $\tau_{\text{пер}}=10$ мин.; 4—в присутствии кислой смолки, $\tau_{\text{пер}}=10$ мин.; 5—без кислой смолки, $\tau_{\text{пер}}=20$ мин.; 6—в присутствии кислой смолки, $\tau_{\text{пер}}=20$ мин.; 7—без кислой смолки, $\tau_{\text{пер}}=30$ мин.; 8—в присутствии кислой смолки, $\tau_{\text{пер}}=30$ мин.

и без нее (кривые 2, 3, 5, 7). Эти данные показывают, что температура оказывает большое влияние на процесс формальдегидной очистки фракции БТ. Содержание тиофена в бензоле проходит через минимум в интервале температур 20—30°C (в зависимости от времени перемешивания), если очистка идет в присутствии кислой смолки; в ее отсутствии минимум наблюдается при 20°C.

Следует отметить, что начиная примерно с 30°C и времени контакта более 10 мин., процесс обестиофенивания протекает эффективнее в присутствии кислых полимеров сернокислотной стадии очистки. При более низких температурах, а также для малого времени контакта (5 мин.) кислая смолка отрицательно влияет на процесс. Последнее связано, по-видимому, со снижением активности катализатора в результате повышения вязкости полимеров, изолирующих серную кислоту от реакционной смеси.

При повышенных температурах начинают, вероятно, ускоряться обменные реакции за счет вовлечения в процесс сополиконденсации активированных молекул ароматических и других соединений фракции БТ, что приводит к ухудшению очистки.

Благоприятное влияние кислой смолки при температурах выше 20°C, возможно, является результатом каталитического воздействия некоторых сульфопроизводных компонентов кислых полимеров, вероятность образования которых растет с повышением температуры.

Анализируя данные по кинетике обестиофенивания бензола в зависимости от температуры, приведенные на рис. 1, можно заметить, что почти во всем исследованном интервале температур оптимальным временем перемешивания смеси следует считать 10 мин. Увеличение длительности процесса при 15—40°C не вызывает существенного повышения степени обестиофенивания бензола, а при более высоких температурах (50—70°C) происходит даже ухудшение очистки (рис. 1).

В табл. 2 приведены выходы твердых продуктов поликонденсации и кубовых остатков, а также характеристика «сырых полимеров» в зависимости от температуры при продолжительности формальдегидной стадии очистки 30 мин. Эти данные показывают, что с повышением температуры, начиная с 25°C, выход твердых продуктов растет при ведении процесса в присутствии кислой смолки и почти не зависит от температуры при ее отсутствии.

Если принять сумму выходов твердых полимеров (кубовых остатков и потерь сернокислотной стадии очистки за общие потери очистки и выразить эту величину графически в зависимости от температуры, то можно видеть (рис. 2), что в присутствии кислой смолки потери ниже, чем при очистке с ее удалением. При проведении процесса без кислой смолки суммарные потери не зависят от температуры.

Рассмотрим влияние температуры на свойства высокомолекулярных продуктов очистки, находящиеся в смеси с серной кислотой.

Как следует из табл. 2, при очистке фракции БТ в присутствии кислой смолки во всем исследованном интервале температур образуется очень вязкая масса, не вытекающая из спускного отверстия воронки.

При проведении процесса с предварительным удалением кислой смолки температура оказывает существенное влияние на текучесть продуктов поликонденсации: при 5°C образовались весьма подвижные вещества, при 15—20°C — продукты более вязкие, но удовлетворительно проходящие через спускное отверстие (за 40—60 сек). При более высокой температуре подвижность продуктов поликонденсации резко падает, цвет их меняется от темно-фиолетового до коричневого и черного. Образовавшаяся масса хорошо прилипает к стеклу и при спуске увлекает большое количество кислоты.

Таким образом, при очистке фракции в отсутствие кислой смолки с повышением температуры процесса текучесть кислых продуктов поликонденсации уменьшается. Причиной этого, по всей вероятности, является присутствие во фракции ненасыщенных соединений, которые в присутствии серной кислоты энергично полимеризуются с образованием вязких смолообразных продуктов черного цвета, не растворимых

в бензоле [21]. Повышение температуры благоприятствует протеканию этих реакций, приводя к образованию еще более вязких веществ.

С этих позиций понятно, почему в присутствии кислой смолки получают абсолютно нетекучие продукты. Предварительное удаление

Т а б л и ц а

Влияние температуры на выходы твердых полимеров и кубовых остатков и на свойства кислых высокомолекулярных продуктов формальдегидной очистки. (Состав реакционной смеси: БТФ — 500 мл; серной кислоты — 10 мл (4% вес), формалина — 5 мл (1% вес), продолжительность перемешивания с серной кислотой — 70 мин., с формалином — 30 мин.)

№ опы- тов	Темпера- тура, °С	Выход твердых полиме- ров, %	Выход кубовых остат- ков, %	Суммар- ные поте- ри очист- ки, %	Время истече- ния про- дуктов, сек	Характеристика кислых высокомолекулярных продуктов очистки
а. В присутствии кислой смолки						
1	5	1,08	3,51	4,59	невыт.	черная, зернистая, очень вязкая масса, несущая всю кислоту
2	10	0,95	3,14	4,09	"	—“—
3	15	1,00	2,82	3,82	"	—“—
4	25	0,61	2,12	2,73	"	—“—
5	30	0,78	1,63	2,41	"	—“—
6	40	0,80	3,78	4,58	"	—“—
7	50		4,20		"	—“—
8	60	1,53	4,21	5,81	"	—“—
9	70	0,81	3,80	4,61	"	черное, очень вязкое смолоподобное вещество
б. Без кислой смолки						
10	5	0,38	3,83	6,91	7	подвижная, тонкодисперсная зернистая масса, фиолетового цвета.
11	10	0,23	3,57	6,50	40	тонкодисперсная, зернистая масса фиолетового цвета
12	15	0,32	3,58	6,60	50	—“—
13	20	0,25	3,40	6,35	60	—“—
14	25	0,22	4,20	7,12	58	грубодисперсная темно-фиолетовая зернистая масса
15	30	0,23	3,95	6,88	45	довольно подвижная коричневая масса зернистого строения
16	40	0,23	3,95	6,88	130	черная, вязкая зернистая масса
17	50	0,24	3,51	6,45	невыт.	черная, очень вязкая смолообразная масса
18	60	0,46	3,54	6,70	"	—“—
19	70	0,28	5,85	8,83	120	черная, вязкая, смолообразная масса с зернистыми включениями

полимеров на сернокислотной стадии очистки резко снижает содержание непредельных во фракции, но не исключает полностью их присутствия. Поэтому при низких температурах процесса их отрицательное влияние еще не проявляется, но с увеличением нагрева и в присутствии свежей порции катализатора остаточные непредельные, активизируясь, энергично полимеризуются, образуя небольшое количество весьма вязких

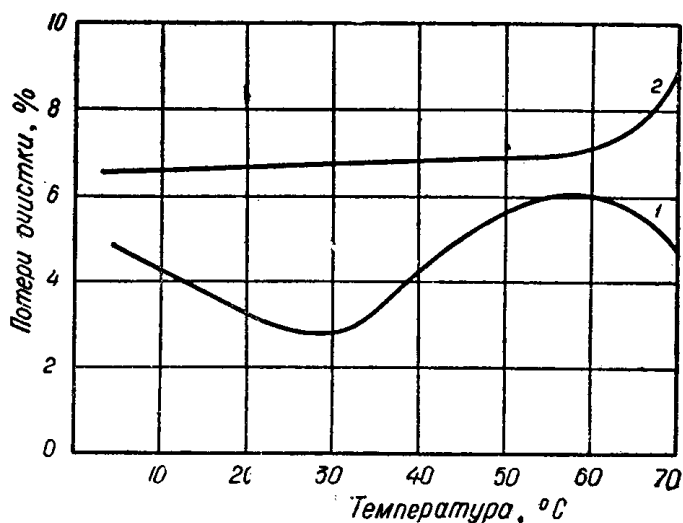


Рис. 2. Зависимость общих потерь формальдегидной очистки фракции БТ от температуры процесса: 1 — в присутствии кислой смолки; 2 — без кислой смолки

смол, которые как бы склеивают частицы твердых продуктов поликонденсации, лишая их способности диспергироваться в серной кислоте, как это происходит при низких температурах.

Разумеется, данное толкование не исключает и других объяснений этого явления. Большое влияние на процесс формальдегидной очистки оказывает, как было замечено нами, качество (состав) фракций БТ. При работе с некоторыми пробами даже в присутствии кислой смолки получались при комнатной температуре хорошо текучие продукты поликонденсации. Однако существующие методы оценки качества указанных фракций весьма примитивны и не позволяют выявить различие в их поведении и высказать обоснованные суждения по поводу тех или иных полученных результатов.

Выводы

1. Формальдегидный способ очистки фракции БТ от тиофена является весьма эффективным, обеспечивая получение бензола высокой степени чистоты. Оптимальная температура процесса составляет 20—30°C.

2. Для уменьшения расхода серной кислоты целесообразнее вести процесс в присутствии кислой смолки, однако осуществление его в обычной аппаратуре (меланжере) невозможно вследствие затруднений со спуском полимеров. Здесь, по-видимому, следует идти по пути иного технологического оформления процесса.

3. Процесс можно проводить на обычном оборудовании при условии предварительного удаления кислой смолки и при температурах не выше 15°C, что связано с повышенным расходом кислоты и необходимостью применения малого холода, по крайней мере, в летнее время.

4. Необходимо проведение более детальных исследований состава сырых и мытых фракций сырого бензола с применением современных методов анализа.

5. Вопрос о целесообразности способа формальдегидной очистки фракции БТ может быть решен лишь после установления зависимости процесса от состава фракции и проведения соответствующих экономических расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Получение бессернистого бензола. Отчет по теме 21/62, ТПИ, Томск, 1963.
2. Н. М. Смольянинова, М. И. Алехин, И. А. Мыкольников, В. Н. Сигаркина. Исследование формальдегидного способа очистки бензола от тиофена. Изв. ТПИ (Настоящий сборник).
3. Дж. Уокер. Формальдегид. ГХИ, М., 1957.
4. К. Д. Неницеску. Органическая химия, т. 1, ИЛ, М., 334, 1962.
5. А. Катрицкий, Дж. Лаговская. Химия гетероциклических соединений. ИЛ, М., 66 1963.
6. Итоги науки. Химические науки, т. 7. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения. Под ред. В. В. Коршака. Изд. АН СССР, 1961.
7. К. И. Ратникова, В. Г. Душкина. Тр. ХПИ, серия химико-технологическая. Вып. 5, 159, 1958; вып. 2, 181, 1954.
8. Н. К. Мощинская, В. Г. Кислицына. Тр. ДХТИ, вып. 12, ч. 1, 109, 1959.
9. Веглер, Лобер. Патент ФРГ. 917455, 2.IX.54.
10. Гордон, Келли. Патент США. 271571, 17.VII.55.
11. В. В. Коршак. Химия высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, 1950.
12. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. Химия синтетических полимеров. ГХИ, 1960.
13. Итоги науки. Химические науки, т. 3. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Вып. 1, под ред. В. В. Коршака. Изд. АН СССР, 1959.
14. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова. Изв. АН СССР, ОХН, 5, 596, 1951; 1, 172, 1955.
15. Г. С. Колесников, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 6, 1100, 1955.
16. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. А. Соболева. Изв. АН СССР, ОХН, 6, 986, 1955.
17. Н. К. Мощинская, Р. Л. Глобус. ЖПХ, 17, 76, 1944.
18. Н. К. Мощинская, З. Э. Круковская. Украинский химический журнал, 23, № 3, 353, 1957.
19. Н. К. Мощинская и др. Укр. хим. журнал, 25, № 4, 479, 1959.
20. Н. К. Мощинская, В. И. Черненко, Б. С. Боуден. Укр. хим. журнал, 25, № 6, 762, 1959.
21. Л. Я. Коляндра. Переработка сырого бензола. Metallurgizdat, 1962.