

ОЧИСТКА БЕНЗОЛА ОТ ТИОФЕНА МЕТОДОМ ВЫМОРАЖИВАНИЯ

Н. М. СМОЛЬЯНИНОВА, С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, В. К. ПОТАРСКИЙ

(Представлена научно-методическим семинаром
химико-технологического факультета)

Кроме химических методов очистки бензола от сернистых и других соединений делаются попытки использовать для тех же целей различие физических свойств бензола и, в частности, тиофена, например их большую разницу в температурах плавления, а также различие в растворимости при действии различных растворителей.

Так, Киллинг [1] предложил метод получения бензола высокой степени чистоты из бензолсодержащих смесей, компоненты которых кипят при температуре, близкой к температуре кипения бензола, путем охлаждения смеси ниже температуры замерзания бензола и выделения кристаллического бензола.

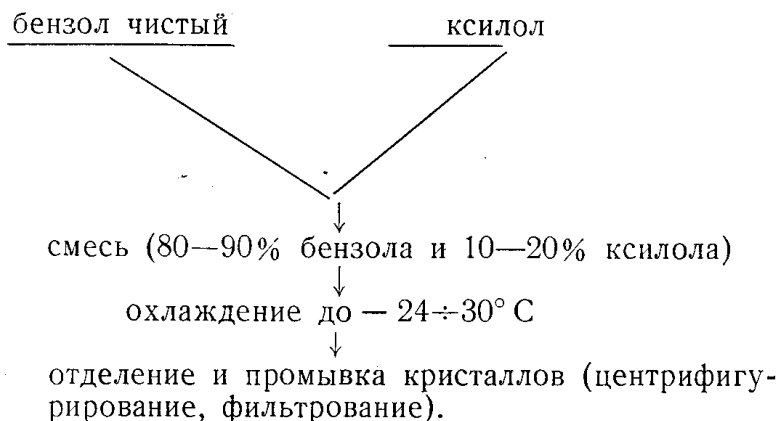
Сначала к смеси добавляют растворитель, температура замерзания которого ниже температуры замерзания бензола (например, высококипящие нефтяные продукты); растворитель не должен образовывать азеотропные смеси с бензолом. Полученную смесь охлаждают, при перемешивании так, чтобы большая часть (50—60%) бензола, содержащегося в исходной смеси, перешла в кристаллическую массу; после отделения от маточного раствора из нее перекристаллизацией получают чистый бензол. Затем к маточному раствору добавляют второй растворитель, образующий с бензолом азеотропную смесь (алифатические спирты). Эту смесь подвергают азеотропной дистилляции, и из отогнанной бензолсодержащей фракции выделяют остальную часть чистого бензола.

Э. К. Сийрде и М. М. Раускас [2] также использовали охлаждение для очистки бензола от различных примесей методом ступенчатой кристаллизации. Бензолные фракции газобензина камерных печей, содержащие от 83 до 98 мол.% бензола, подвергались кристаллизации, и в выделенных кристаллах бензола определялось содержание примесей.

Нами было испытано это направление для очистки бензола от тиофена. Для этой цели применялись два растворителя, температура замерзания которых ниже, чем температура замерзания бензола: ксилол коксохимический (смесь трех изомеров) и метанол.

Выбор первого растворителя обусловлен его доступностью в условиях коксохимического производства, второго — большей простотой последующих операций очистки.

Технологическая схема с использованием ксилола могла выглядеть следующим образом:



Очищенный в первой ступени бензол направляется на вторую ступень кристаллизации и т. д.; ксилол отделяется от тиофена и части бензола перегонкой.

Технологическая схема с использованием в качестве растворителя метанола принципиально подобна, но отделение тиофена и оставшегося затем бензола от метанола возможно путем добавления к смеси определенного количества воды, расслоения и последующей регенерации метанола из водного слоя ректификацией.

Для исследования взят был товарный бензол марки «чистый» коксохимпроизводства Кузнецкого металлургического комбината, содержащий 0,067% тиофена. Данный продукт смешивался с известным количеством низкотемпературного компонента и охлаждался до заданной температуры. Выпавшие кристаллы отделялись на стеклянном фильтре и промывались небольшой порцией растворителя с применением вакуума. Прямо на фильтре кристаллы бензола отжимались тампоном из фильтровальной бумаги.

Проведенные опыты показали, что процесс очистки от тиофена в присутствии метанола идет несравненно лучше, чем с ксилолом. Так, выход очищенного бензола за одну ступень кристаллизации при равных степенях очистки в случае метанола на 40—50% выше, чем с ксилолом, причем очистка в присутствии метанола требует значительно меньших температур кристаллизации. Так, при —15°С выход кристаллов бензола за одну кристаллизацию составлял для смеси с ксилолом около 15%, а для смеси с метанолом почти 60%.

Были проведены опыты по последовательной ступенчатой кристаллизации смеси чистого бензола с 20% метанола. Результаты этих опытов представлены на рис. 1 и 2.

Как видно из рис. 1, на пятой ступени кристаллизации может быть получен бензол с содержанием тиофена 0,004%, т. е. отвечающий второму сорту бензола для синтеза по ГОСТ 8448-61. Выход его без учета возврата составляет 10%. Следовательно, необходима рециркуляция бензола с соотношением в смеси, идущей на кристаллизацию, свежей загрузки к рециркуляту примерно 1:9. Получение более чистого бензола будет связано с увеличением числа ступеней кристаллизации и увеличением коэффициента рециркуляции.

На рис. 2 показана зависимость между выходом очищенного бензола и степенью его очистки от тиофена. Как видно из рисунка, наблюдается практически прямая зависимость степени очистки от выхода очищенного бензола. Здесь же наглядно видно преимущество метанола как растворителя по сравнению с ксилолом.

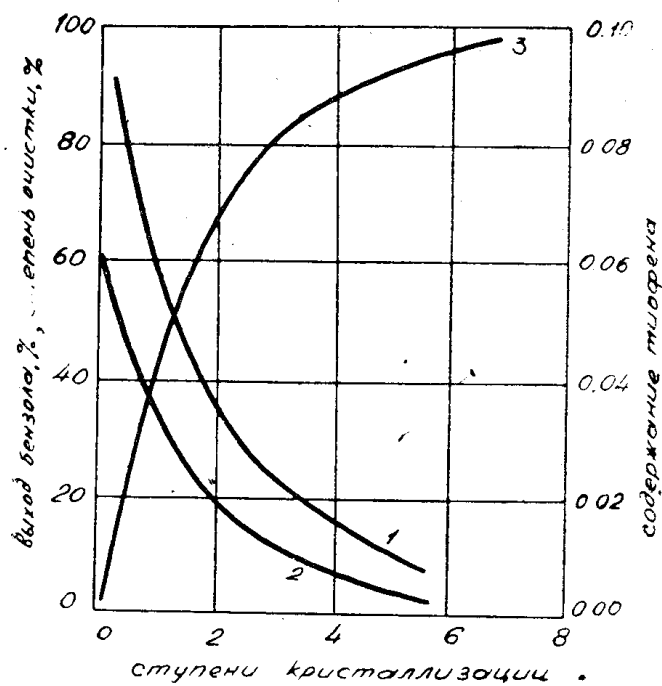


Рис. 1. Зависимость выхода бензола, содержания тиофена в нем и степени очистки от числа ступеней кристаллизации.
1 — выход бензола, 2 — содержание тиофена, 3 — степень очистки.

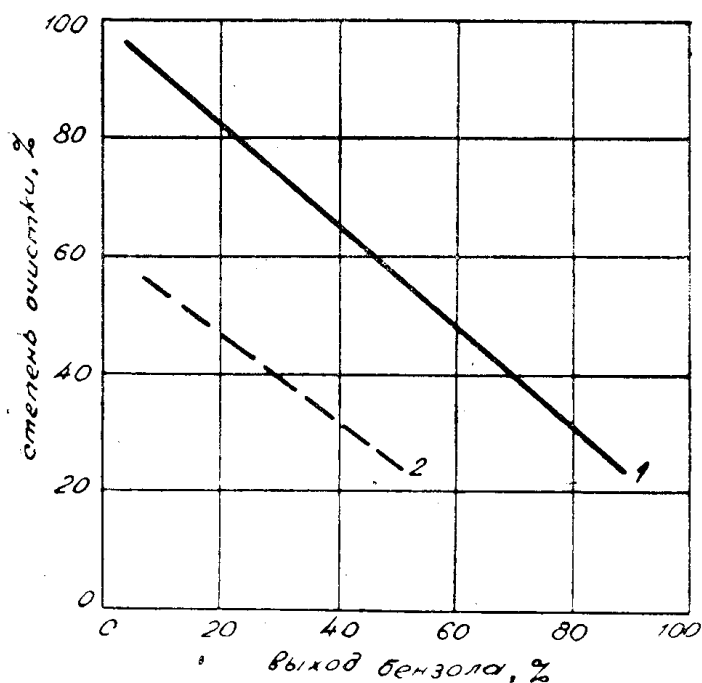


Рис. 2. Степень очистки бензола от тиофена в зависимости от выхода бензола при кристаллизации.
1 — в присутствии метанола, 2 — в присутствии ксилола.

Таким образом, имеется принципиальная возможность очистки бензола от тиофена методом вымораживания с получением одного из сортов бензола для синтеза по ГОСТ 8448-61. В качестве растворителя следует, по-видимому, применять метанол.

Выводы

1. Показана возможность очистки бензола от тиофена методом вымораживания.
2. Выход и степень очистки бензола зависит от типа низкотемпературного компонента.
3. Получение продукта достаточной степени чистоты возможно лишь при многоступенчатой очистке с большим коэффициентом рециркуляции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киллинг. Метод получения бензола высокой чистоты. Р. Ж. Химия, IV. 1958, № 1, р. 2508.
 2. Сийрдек Э. К., Раускас М. М. Получение чистого бензола методом кристаллизации. Труды Таллинского политехнического института, № 165, с. 130—139, 1959.
-