

ОБЕСТИОФЕНИВАНИЕ БЕНЗОЛА С ПОМОЩЬЮ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Н. М. СМОЛЬЯНИНОВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Одним из перспективных способов очистки бензола от тиофеновой серы является формальдегидный. Данный способ очистки основан на известной способности тиофена вступать в реакцию конденсации с формальдегидом в присутствии катализатора с образованием высокомолекулярных продуктов (смол).

Учитывая исключительную простоту процесса, доступность реагента и обнадеживающие результаты по формальдегидной очистке бензола [1, 2], нами проведены эксперименты с целью выявления возможности данного способа.

Первая серия опытов была поставлена с целью замены дефицитной серной кислоты, являющейся прекрасным катализатором в процессе поликонденсации тиофена с формальдегидом, другими катализаторами.

Опыты проводились при комнатной температуре в круглодонной колбе, снабженной мешалкой и капельной воронкой для подачи реагентов. Для работы использовались искусственные смеси бензола для криоскопии и тиофена, 36%-ный формалин и катализаторы, обычно применяемые в процессах конденсации формальдегида с различными реагентами.

По окончании реакции бензол отгонялся, отмывался, в случае необходимости, от непрореагировавшего формальдегида, высушивался над прокаленным хлористым кальцием и анализировался на содержание в нем тиофена по ГОСТ 8448-61.

Результаты опытов, приведенные в табл. 1, показали, что ни одно из испытанных веществ не является эффективным катализатором в указанном процессе.

Следующая серия опытов, представленная в табл. 2, проводилась с 92% серной кислотой в качестве катализатора с целью нахождения оптимальных соотношений между реагентами, обеспечивающими практически полное обестиофенивание бензола.

Из табл. 2 следует, что при высоком содержании тиофена в бензоле (около 0,1%) формальдегидная очистка неэффективна: лишь при очень большом расходе серной кислоты (10% по объему) удается довести степень очистки до 97—98% (опыты 4-й серии). Присутствие формалина здесь, по-видимому, не оказывает существенного влияния на удаление тиофена, так как при таком высоком расходе кислоты обестиофенивание происходило и без добавки формальдегида.

При меньшей же концентрации тиофена в бензоле (порядка 0,40—0,46%) положение совсем иное. Здесь при объемном соотношении формалина и серной кислоты 1:2 обеспечивается высокая степень очистки — порядка 99% (опыт 7), тогда как без формалина, но при том же расходе серной кислоты (2% по объему), степень обестиофенивания составила всего 58,33% (опыт 17).

Таблица 1

Влияние типа катализатора на обестиофенивание бензола формальдегидом

№№ опы- тов	Содержание в смеси, см ³		Катализатор	Колич. катали- затора см ³	Время переме- шивания, час	Содержание тио- фена, %		Степень очистки, %
	бен- зола	СН ₂ О				до опыта	после опыта	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	99	1	Едкий натр, 40%- ный	1,6	2	0,1074	1024	4,65
2	99	1	Ледяная уксу- сная кислота	1,6	2	0,1074	0,1000	6,89
3	99	1	25%-ный водный раствор ам- миака	1,6	2	"	0,1010	5,95
4	99	1	Соляная кислота	1,6	2	"	0,0994	7,44
5	49	0,5	Азотная кислота (конц.)	0,8	2	"	0,0880	18,63
6	49	0,5	"	1,6	1	0,1040	0,0910	12,50
7	49	1	"	1,6	1	0,1040	0,0920	11,50
8	49	0,5	Азотная кислота (конц.)	0,8	1	0,1040	0,0840	19,20
9	50	1	Хлористый алю- миний	2 г	1	0,0462	0,0397	14,07
10	50	1	Хлорат калия	2 г	1	0,0910	0,0910	0,00
11	50	1	Фосфорная кис- лота	2 г	1	0,0420	0,0352	16,19
12	50	1	"	2 г	1	0,0462	0,0357	22,70
13	50	1	Хлорат аммония	2 г	1	0,0408	0,0398	2,45

В опыте 14 при объемном соотношении формалина и серной кислоты 1:4 и начальном содержании тиофена 0,0408% достигнуто практически полное обессеривание бензола.

Следующие серии опытов проводились с заводскими бензолами марок «чистый» и «для нитрации», коксохимпроизводства КМК. Во всех случаях для обестиофенивания брали 50 мл бензола, продолжительность перемешивания составляла 1 час, температура — комнатная.

Данные опытов приведены в табл. 3.

Из табл. 3 следует, что формальдегидная очистка от тиофена является эффективной для обоих исследованных сортов бензола при объемном соотношении формалина и серной кислоты 1:2 и расходе их 1 и 2% (по объему) соответственно. При соотношении 0,8:2 также получено 100% — обестиофенивание бензола для нитрации.

Опыты также показали, что при данном расходе серной кислоты существует оптимальный расход формалина, при котором обеспечивается полное обестиофенивание. То же было замечено и в опытах с искусственными смесями бензола с тиофеном.

Таблица 2

Влияние соотношения реагентов на степень обестиофенивания
бензола формальдегидом

№ опы- тов	Состав смеси, мл			Продол- житель- ность реакции, час	Содержание тио- фена в бензоле, %		Степень очистки, %
	бензол	форма- лин	серная кислота		до опыта	после опыта	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	50	0,5	1,0	1	0,0964	0,0720	25,30
2	50	0,5	2,0	1	0,0964	0,0530	45,2
3	50	0,5	3,0	1	0,0924	0,0320	65,3
4	"	"	"	"	0,090	0,0019	97,4
5	"	1,0	3,0	"	0,0910	0,0214	76,5
6	50	0,25	0,5	1	0,0924	0,0380	58,8
7	50	0,5	1,0	1	0,0420	0,0003	98,3
8	50	1,0	1,0	1	0,0462	0,0152	67,1
9	50	1,5	"	"	0,0420	0,0255	39,3
10	"	"	2,0	"	0,0420	0,0003	98,3
11	"	"	"	0,5	0,0462	0,0020	95,4
12	"	0,5	5,0	1,0	0,0462	0,0000	100,0
13	50	—	2	0,5	0,0462	0,0012	97,4
14	50	0,25	1	1,0	0,0408	0,0000	100,0
15	50	0,25	0,5	1,0	0,0408	0,0005	79,1
16	"	0,10	0,5	"	"	0,0078	73,5
17	"	—	1,0	"	0,0420	0,0175	53,3
18	"	—	5,0	"	"	0,0013	97,1

Таблица 3

Влияние количества серной кислоты и формалина на степень обестиофенивания
товарных бензолов КМК

Опыты с бензолом „чистым“, содержащим 0,062% тиофена				Опыты с бензолом „для нитрации“, содержащим 0,046% тиофена			
№ опы- тов	количество реагентов, см ³		степень обесесе- ривания, %	№ опы- тов	количество реагентов, см ³		степень обесесе- ривания, %
	формалин	серная кислота			формалин	серная кислота	
1а	0,5	1,0	100,0	1а	0,5	1,0	100,0
2а	1,5	2	100,0	2а	0,4	1,0	100,0
3а	0,25	1,0	93,9	3а	0,25	1,0	93,05
4а	0,25	0,5	86,3	4а	1,0	1,0	63,04
5а	0,1	0,5	31,6	5а	0,25	0,5	100,00
6а	—	0,5	12,6	6а	0,1	0,5	79,30
				7а	0,5	0,5	50,00
				8а	0,25	2,0	95,70
				9	—	2,0	91,90

Следует заметить, что формальдегидная очистка производственных бензолов протекает более эффективно по сравнению с очисткой искусственных смесей.

Для проверки формальдегидного способа обестиофенивания необходимо провести более детальное исследование, так как способ этот заслуживает серьезного внимания.

Особый интерес представляет изучение возможности очистки от тиофеновой серы немытой фракции БТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Уокер. Формальдегид. М. ГХИ, 1957.
 2. Л. М. Черкасова и Л. К. Горин. Кокс и химия, № 1, 44—45, 1963.
 3. Н. К. Мощинская, В. Н. Носач, Б. С. Боуден. Труды Днепропетровского химико-технологического института им. Ф. Э. Дзержинского, 57—61, вып. 7, 1960.
-