ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА им. С. М. КИРОВА

Том 148 1967

ОЧИСТКА БЕНЗОЛА ОТ ТИОФЕНА МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Н. М. СМОЛЬЯНИНОВА, В. А. ПЫХТИН

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Получение особо чистых малосернистых сортов бензола на коксохимических предприятиях представляет большой интерес в связи со все возрастающей потребностью в нем, как сырья для органического синтеза.

Нами проведено исследование по разработке способа очистки бензола от тиофена методом селективного окисления.

В качестве окислителя была выбрана хлорноватистая кислота (хлорная вода), так как указанные в литературе [1, 2, 3, 4] реагенты — перманганат и бихромат калия, хромовокислый калий, калиевая соль надсерной кислоты и хлорная известь не дали в наших опытах положительных результатов.

С целью определения оптимальных условий очистки бензола от тиофена было исследовано влияние следующих факторов: а) соотношения реагентов — бензол: хлорная вода; б) концентрации активного хлора в хлорной воде; в) скорости и продолжительности перемешивания реагентов; г) температуры процесса.

Очистке подвергался товарный «бензол для нитрации» Кузнецкого металлургического комбината с характеристикой, согласно ГОСТ 8448—61, а также в некоторых случаях искусственные смеси бензола и тиофена, содержащие от 0,023 до 0,033% последнего.

Окисление проводилось свежеприготовленной хлорноватистой кислотой, полученной путем полного насыщения воды газообразным хлором при комнатной температуре (20°С). Окислитель смешивался с очищенным продуктом в круглодонной колбе емкостью 250 см^3 при интенсивном перемешивании в течение определенного времени. Затем бензол отделялся от хлорной воды в делительной воронке, нейтрализовался щелочью, промывался водой, высушивался над прокаленным хлористым кальцием в течение суток и анализировался на содержание тиофена по ГОСТ 8448—61.

Результаты экспериментов приведены в таблицах 1—5 и на рис. 1.

Из данных табл. 1 видно, что полное удаление тиофена достигается в течение 1 минуты при соотношении бензол — хлорная вода 1:2, а при соотношении 5 : 1 полного обестиофенивания не происходит даже при максимальном времени контакта (60 мин.).

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что концентрация активного хлора в реагенте оказывает существенное влияние на

процесс. При постоянном соотношении компонентов степень очистки падает с уменьшением концентрации хлорноватистой кислоты. Однако увеличение количества хлорной воды до соотношения 1 : 5 (опыт 4) да-

Таблица 1

Влияние соотношения реагентов на степень обестиофенивания бензола (температура 20°С; содержание тиофена в бензоле — 0,033%)

№ опытов	Соотношение бензол: хлорная вода	Время контакта, мин.	Степень обестиофенивания, %	№ опытов	Соотношение бензол: хлорная вода	Время контакта, мин.	Степень обестиофенивания, %
1	1:2	1	100,0	10	2:1	5	71,0
2	„	3	„	11	„	10	73,0
3	„	5	„	12	„	15	91,5
4	„	10	„	13	„	30	95,3
5	1:1	1	„	14	5:1	10	47,0
6	„	3	„	15	„	15	55,0
7	„	5	„	16	„	30	64,0
8	„	10	„	17	„	60	82,0
9	2:1	3	67,0				

же при пятикратном ее разбавлении обеспечивает полное удаление тиофена за счет лучшего контакта реагентов.

Опыты, проведенные при числе оборотов мешалки 420 и 600 об/мин, показали, что увеличение скорости перемешивания позволяет сократить время контактирования и достичь лучшей степени обестиофенивания при минимальном соотношении реагентов.

Таблица 2

Влияние концентрации окислителя на степень обестиофенивания

№ опытов	Степень разбавления	Соотношение реагентов бензол: хлорная вода	Степень обестиофенивания, %
1	2	1:1	77
2	2	1:2	97
3	5	1:1	70
4	5	1:5	100

Данные по влиянию продолжительности перемешивания реагентов (рис. 1) показывают, что оптимальное время контакта составляет 5 минут при соотношении бензол : окислитель 1 : 2, 15 мин., при соотношении 1 : 1 и 50 мин. при соотношении 2 : 1. При расходе хлорной воды 1 объем на 5 объемов бензола обестиофенивания не происходит вообще из-за недостатка окислителя.

Для выяснения влияния температуры на процесс очистки бензола были проведены опыты в интервале температур 10—40°С при различных соотношениях бензола и окислителя и разном времени контакта.

Эксперименты, представленные в табл. 3, показывают, что увеличение температуры оказывает положительное влияние на процесс окисления тиофена, однако в гораздо большей степени сказывается соотношение бензола и окислителя, а также время контакта фаз. Оптимальной температурой при соотношении бензола и окислителя 1 : 1 и времени контакта 5 мин. является 20—40°С. Такие температуры можно легко создать и поддерживать в производственных условиях. Правда, с точки зрения насыщения воды хлором более целесообразно работать на низшем пределе.

Таблица 3

Влияние температуры процесса на степень обестиофенивания бензола

№ опытов	Температура, °С	Время контакта, мин.	Степень обестиофенивания, %
	Соотношение компонентов 1:2		
1	10	1	78
2	20	1	100
3	30	1	100
4	40	1	100
5	10	3	94
6	20	3	100
7	30	3	100
8	40	3	100
9	10	5	100
10	20	5	100
11	30	5	100
12	40	5	100
	Соотношение компонентов 1:1		
13	10	1	46
14	20	1	100
15	30	1	35
16	40	1	94
17	10	3	81
18	20	3	100
19	30	3	74
42	20	30	95
43	30	30	100
44	40	30	100
	Соотношение компонентов 5:1		
45	10	10	31
46	20	10	47
47	30	10	29
48	40	10	68
49	10	15	50
50	20	15	55
51	30	15	37
20	40	3	100
21	10	5	84
22	20	5	100
23	30	5	89
24	40	5	100
25	10	15	100
26	20	15	100
27	30	15	100
28	40	15	100
	Соотношение компонентов 2:1		
29	10	5	78
30	20	5	71
31	30	5	77
32	40	5	84
33	10	10	77
34	20	10	73
35	30	10	78
36	40	10	92
37	10	15	87
38	20	15	92
40	40	15	95
41	10	30	98
52	40	15	93
53	10	30	65
54	20	30	55
55	30	30	82
56	40	30	81
57	10	60	76
58	20	60	82
59	30	60	84
60	40	60	96

С целью определения оптимального расхода щелочи было исследовано распределение хлора в продуктах реакции (опыты проводились при температуре 20°С). Результаты, приведенные в табл. 4, показывают,

Таблица 4

Распределение хлора в продуктах реакции

№ опыта	Содержание „активного" хлора, *г/л*			
	в исходной хлорной воде	в бензоле после реакции	в хлорной воде после реакции	в бензоле после нейтрализации
1	3,55	2,75	0,0092	0
2	3,55	2,60	0,096	0
3	3,76	2,48	0,286	0,002
4	3,76	2,70	0,098	0,004
5	3,76	2,76	0,092	0,001

что большая часть хлора переходит из исходной хлорной воды, содержащей 3,75 г/л хлора, в бензол (до содержания хлора 2,75 г/л). Бензол в процессе перемешивания окрашивается в характерный для хлора зеленоватый цвет. После промывки щелочью бензол обесцвечивается. Незначительная часть (0,1%) хлора остается в воде в связанном виде.

Таблица 5

Влияние концентрации щелочи на нейтрализацию бензола

№ пп. опытов	Концентрация щелочи, %	Количество бензола для промывки, *мл*	Количество щелочи для промывки, *мл*	Количество промывок	Реакция бензола после промывки
1	1	50	30	1	кислая
2	1	50	60	2	щелочная
3	5	50	15	1	кислая
4	5	50	20	2	щелочная
5	10	50	3	1	щелочная

На эффективность процесса нейтрализации хлора щелочью и на ее оптимальный расход существенное влияние оказывает концентрация щелочи (табл. 5). Данные показывают, что наиболее целесообразно применять для нейтрализации хлора в бензоле 10%-ный едкий натр. Меньшие концентрации щелочи ведут к увеличению объема раствора и числа промывок.

Таким образом, на основании проведенных экспериментов можно рекомендовать следующие оптимальные условия процесса очистки бензола от тиофена окислением хлорноватистой кислотой.

1. Объемные соотношения бензол: хлорная вода — 1 : 1.
2. Температура процесса — 20°С.
3. Время контакта реагентов — 15 мин.
4. Скорость вращения мешалки — 600 об/мин.

Следует отметить, что химизм процесса окисления тиофена до сих пор не выяснен.

По-видимому, направление реакции и характер продуктов окисления тиофена зависят от типа окислителя и условий проведения процесса.

Наши экспериментальные данные говорят о частичном протекании реакции с образованием сероуглерода.

С целью определения выхода бестиофенистого бензола, потерь очистки, расходных показателей бензола, хлорной воды, раствора едкого натра и продолжительности каждой операции были проведены балансовые опыты с большими (400—500 мл) количествами бензола.

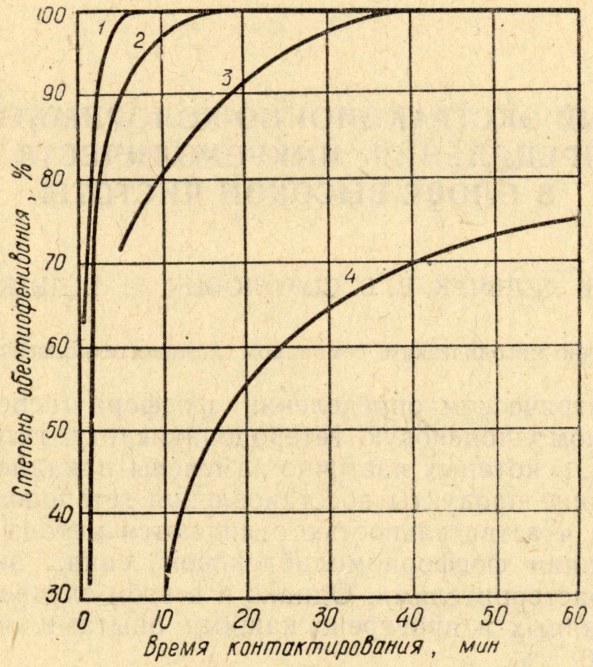

Рис. 1. Зависимость обестиофенивания бензола от времени контактирования реагентов. Температура — 10°С. Соотношения компонентов: кривая 1 — 1 : 2, кривая 2 — 1 : 1, кривая 3 — 2 : 1, кривая 4 — 5 : 1.

На основании этих опытов определены следующие основные расходные показатели процесса очистки, в расчете на тонну бензола:

окислитель (хлорная вода) — 1200 кг/т,

щелочь (10%-ная) — 78,5 кг/т,

щелочь в пересчете на 92%-ную — 8,5 кг/т,

хлор газообразный — 4,0 кг/т.

Следует отметить, что предлагаемый способ очистки отличается малыми потерями бензола, составляющими не более 0,5% (против 6—9% по сернокислому способу) при общих потерях, не превышающих 1,58%, считая на исходный бензол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гетерациклические соединения. Том I. Под редакцией Р. Эльдерфилда. ИЛ, 1953.
2. К. Эллис. Химия углеводородов нефти и их производных. Том I, ОНТИ, 1936.
3. А. С. Броун и А. П. Сиверцев. Химия сернистых соединений жидкого топлива. ОНТИ, 1936.
4. С. С. Наметкин и А. И. Соснина. ЖПХ, № 7, 124—126, вып. 1—2, 1934.