

В. Г. КАШИРСКИЙ, Г. В. ВАРНАКОВА

ПОЛУЧЕНИЕ ТИОФЕНО-АРОМАТИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРАТА ПУТЕМ ПИРОЛИЗА СЕРНИСТЫХ СЛАНЦЕВ ПОВОЛЖЬЯ

В последние годы разработаны методы синтеза многих важных для народного хозяйства химикатов, исходным сырьем которых являются тиофен и его ближайшие гомологи [1]. В частности, тиофен необходим для выработки биологически активных и лекарственных препаратов, термостойких пластмасс, антиокислителей, кремнийорганических жидкостей, красителей и других соединений. Тиофен может быть получен при взаимодействии бутана и серы, бутана и сероводорода, при нагревании олефинов с серой, а также некоторыми другими методами, имеющими чисто препаративное значение. Известные методы синтеза тиофена характеризуются побочными реакциями и сравнительно невысокими выходами целевого продукта [2].

В то же время при термической переработке горючих сланцев и углей в результате термохимических превращений органической серы исходного топлива, а также при взаимодействии сероводорода с непредельными и предельными углеводородами тиофен и его производные образуются как побочные продукты. Содержание тиофена в продуктах переработки топлива зависит от содержания реакционноспособных сернистых соединений в исходном топливе и от условий его термической переработки. Так, в бензольной фракции, получаемой на коксохимических заводах Донбасса, содержится 1,0—1,5% тиофена [3]. В СССР тиофено-ароматический концентрат получают путем ректификации сырого бензола на Макеевском коксохимическом заводе [4]. Установлено, что для выделения тиофена из жидких продуктов термической переработки углей наиболее целесообразна экстрактивная ректификация [5].

Для развития перспективных направлений промышленности органического синтеза, использующей тиофеновые соединения, необходимо увеличивать ресурсы этого сырья. Выполненная нами экспериментальная работа показывает, что весьма значительное количество тиофена может быть получено при высокотемпературной термической переработке некоторых видов горючих сланцев, отличающихся повышенной сернистостью (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика высокосернистых горючих сланцев, %

Сланец	A'	S _r	Сернистые соединения		
			S _s	S _{so4}	S _o
Кашпирский	59,6	3,2	1,14	0,48	1,70
Перелюб-Благодатовский	47,0	6,4	2,19	0,24	3,97

Образцы исследуемых сланцев подсушивали, размалывали и просеивали через сито. Наибольший размер частиц в полидисперсной смеси не превышал 0,25 мм, что обеспечивало возможность их скоростного нагрева при движении во взвешенном состоянии в канале труб-

чатого реактора или реакторе циклонного типа. Методика проведения опытов описана в [6]. Пылевидное топливо подается в реактор в виде газозвеси в воздухе. Расход воздуха 170—200 л/кг пыли. В реакторе частицы пыли нагреваются до 800—850°C со скоростью, превышающей 1000 град./с. В результате сложных термохимических превращений органической массы топлива образуются низкомолекулярные соединения — водород, окислы углерода, углеводороды и некоторые гетероатомные соединения, в частности тиофен и его гомологи. В системе холодильников конденсируются легкая смола и вода. Бензолные углеводороды и тиофеновые соединения адсорбируются из парогазовой смеси в колонке с активированным углем, а затем отгоняются с водяным паром и накапливаются для исследования.

Выход пиролизного бензола при пиролизе различных видов твердого топлива и его состав представлены в табл. 2. Общее содержание серы определяли ламповым методом (ГОСТ 19121-73), углеводородный состав и содержание тиофена — методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Анализ пиробензолов выполнен на хроматографах марок УХ-2 и ЛХМ-8МД (5-я модель) с детекторами по теплопроводности на различных жидких фазах и при разной длине колонок.

Таблица 2

Выход и состав пиролизного бензола

Сланец	Тем- пера- ход тура на пиро- лиза, °С	Вы- ход сухое топ- ливо, г/кг	Сера, %		Состав пиробензола, %							
			Об- щая	Тио- фено- вая	«Го- лов- ка»	Бен- зол	Тио- фено	То- луол	Этил- бен- зол	<i>m-</i> и <i>p-</i> Кси- лолы	Орто- кси- лол	Неиден- тифи- циро- ванные соеди- нения
Кашпир- ский	800	28	8,2	4,4	1,5	56,5	11,5	19,5	6,4	1,8	0,7	2,1
	850	27	8,64	3,0	0,4	91,8	7,8	—	—	—	—	—
Перелюб- Благодат- овский	850	23	9,12	7,9	2,1	63,1	20,6	13,8	—	—	—	2,5

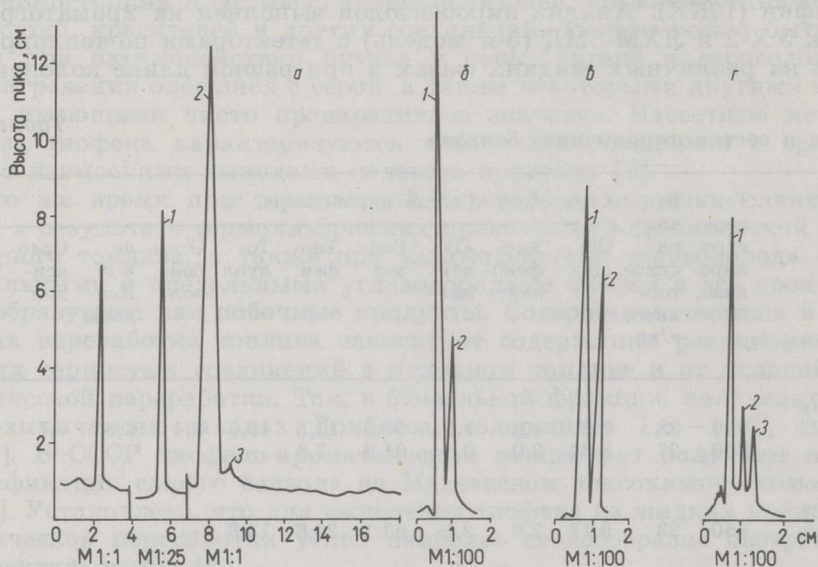
ГЖХ-анализ на хроматографе УХ-2: колонка длиной 3 м и диаметром 4 мм, неподвижная фаза — полиэтиленгликоль-2000 в количестве 11% на твердом носителе ИНЗ-600 (фракция 0,25—0,5 мм), активированном прокаливанием при 850°C в течение 3 ч, скорость газа-носителя гелия 90 мл/мин, температура колонки 93°C, ток моста 250 мА.

ГЖХ-анализ на хроматографе ЛХМ-8МД (5-я модель): две колонки длиной 1 м и диаметром 3 мм, жидкая фаза — полиэтиленгликоль-адипинат, нанесенный в количестве 10% на неподвижный твердый носитель — хроматон N-AW-DMCS (фракция 0,16—0,20 мм), температура испарения 250, детектора 235, колонок 53°C, программированное повышение температуры от 57 до 200°C со скоростью 8 град./мин, расход газа-носителя гелия 36 мл/мин, ток моста 110 мА, объем пробы 100—200 делений микрошприца, скорость диаграммной ленты 200 мм/ч. Перед анализом пиробензолы очищали от сероводорода и меркаптанов выдерживанием над твердым едким кали.

Расчет хроматограмм выполняли методом внутренней нормализации и по абсолютной калибровке. Совпадение расчетных данных, полученных двумя методами, позволило принять величины поправочных коэффициентов выхода всех веществ с колонки равными единице. Ошибка в определении составляла 5—10%. Идентификацию компо-

нентов пиробензолов проводили сравнением с временами удерживания эталонов, а также введением эталонов в исследуемую смесь в качестве внутреннего стандарта. На рисунке показаны хроматограммы образцов пиробензола, полученных путем пиролиза высокосернистого волжского сланца перспективных месторождений.

Ранее было установлено [7], что в газовом бензине и фракциях генераторной смолы, выкипающих до 200°C, полученных при полукоксовании и газификации сернистых волжских сланцев на Сызранском сланцеперерабатывающем заводе, содержатся тиофен, 2-метилтиофен, 2,5-диметилтиофен, 2-метил-5-этилтиофен. В условиях наших опытов, т. е. при скоростном нагреве пылевидного сланца до более высоких температур (800—850°C), по-видимому, имеет место деметилирование моноциклических ароматических углеводородов и производных тиофена. Поэтому пиролизный бензол состоит в основном из бензола и тиофена, содержание которого достигает 10—20%.



Хроматограммы пиробензола волжского сланца (хроматограф УХ-2) (а), пиробензола волжского сланца (б), с идентификацией тиофена введением эталона (в), тиофено-ароматического концентрата Макеевского коксохимического завода (г) (хроматограф ЛХМ-8МД): 1 — бензол, 2 — тиофен, 3 — толуол

Более высокое содержание тиофена наблюдается при пиролизе сланца, содержащего 3,97% органической серы. Согласно ТУ-14-6-УССР-165-79, товарный тиофено-ароматический концентрат должен содержать 30% тиофена. Несложная переработка высокосернистого пиролизного бензола позволит получить продукт, по компонентному составу и содержанию тиофена отвечающий техническим условиям [4]. Проведенные опыты показали, что высокосернистые сланцы Поволжья являются перспективным сырьем, переработка которого путем скоростного пиролиза позволит получить ресурсы тиофена, необходимые для развития новых отраслей промышленности органического синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новые направления химии тиофена / Под ред. Я. Л. Гольдфарба. — М., 1976.
2. Садыхов И. Д. Синтез тиофена из бутана и серы и изучение его некоторых превращений : Дис. ... канд. хим. наук. — Баку, 1962.
3. Коляндра Л. Я. Получение чистого бензола для синтеза. — М., 1966.
4. Иващенко В. А., Сапунов В. А., Мирошниченко А. А., Коробчанский В. И. К вопросу выделения тиофена из сырого бензола. — Кокс и химия, 1971, № 4, с. 38—42.
5. Мирошниченко А. А., Дубровская Д. А., Зарецкий М. И. и др. О выделении тиофена из сернистого бензола методом экстрактивной ректификации. — Кокс и химия, 1979, № 2, с. 27.
6. Каширский В. Г. Экспериментальные основы комплексного энерготехнологического использования топлив. — Саратов, 1981.
7. Гольдфарб Я. Л., Горюшкина Г. И., Федоров Б. П. Индивидуальный состав соединений ряда тиофена в газообразных продуктах термического разложения кашпирских сланцев. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1956, № 3, с. 340.

Саратовский политехнический институт

Поступила в редакцию
16. 01. 1985

V. G. KASHIRSKY, G. V. VARNAKOVA

THE OBTAINING OF THE THIOPHEN-AROMATIC CONCENTRATE BY THE PIROLYSIS OF SULFURIC SHALES FROM THE VOLGA-SIDE

The article deals with the possibility to obtain the considerable amounts of the product of the industrial cost — thiophen-aromatic concentrate — by the high-velocity pyrolysis of sulfuric shales from the Volga-side. The pirobenzol obtained at the temperature of 800—850°C contains 10—20% of thiophen.

Utilization of the resources of thiophen obtained by the pirolysis of sulfuric shales from the Volga-side for commercial purposes will be of greate importance for national economy.

Polytechnic Institute
Saratov