

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 24030

(13) С1

(46) 2023.06.30

(51) МПК

C 07C 7/14 (2006.01)

C 07C 15/24 (2006.01)

(54)

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАФТАЛИНА

(21) Номер заявки: а 20220065

(22) 2022.03.22

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Юсевич Андрей Иосифович; Трусов Кирилл Игоревич; Осипенок Екатерина Михайловна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) RU 2557000 С1, 2015.

RU 2282609 С1, 2006.

SU 1171450 А, 1985.

JP 6-184009 А, 1994.

ВУ а 20170429, 2019.

ЕРМАКОВ В.Е. и др. Получение нафталинового концентрата из тяжелой смолы пиролиза. Башкирский химический журнал, 2021, т. 28, № 3, с. 70-73.

(57)

Способ получения очищенного нафталина, включающий термическую обработку нафталинсодержащих фракций жидких продуктов пиролиза при температуре 200-300 °С, давлении 0,1-1,0 МПа в течение 2-10 ч, простую атмосферно-вакуумную разгонку термически обработанной фракции с образованием дистиллята и кубового остатка и выделение из образовавшегося дистиллята нафталина кристаллизацией с отделением его от маточного раствора, **отличающийся** тем, что маточный раствор подвергают перегонке с отбором нафталиновой фракции 200-230 °С, из которой выделяют нафталин кристаллизацией.

Изобретение относится к области нефтехимии, а именно к способам получения очищенного нафталина из жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья.

Известно, что сырой нафталин получают методом кристаллизации и прессования из нафталинсодержащих фракций каменноугольной смолы коксохимического производства либо тяжелой смолы пиролиза нефтяного сырья [1, 2]. Нефтехимический нафталин по сравнению с коксохимическим содержит меньше соединений серы и практически не содержит фенолов и пиридиновых оснований, однако характеризуется повышенным содержанием непредельных углеводородов, которые являются причиной осмоления нафталина при хранении и резкого запаха. Кроме того, примеси ненасыщенных соединений отрицательно влияют на химические процессы получения фталевого ангидрида и других продуктов из нафталина.

Известен способ очистки нафталина промывкой его крепкой серной кислотой и щелочью [3]. Серная кислота взаимодействует с ненасыщенными соединениями, в результате чего они вступают в реакции конденсации и полимеризации. Образующиеся продукты - смолы и полимеры - растворяются в отработанной кислоте. Щелочью нафталин промыва-

ют для нейтрализации и удаления побочно образующихся сульфокислот. Однако серно-кислотная очистка нафталина связана с большими потерями сырья, загрязнением окружающей среды отработанной кислотой и не обеспечивает получение очищенного нафталина требуемого качества.

Известен способ получения очищенного нафталина путем гидрирования нафталинсодержащей фракции на алюмопалладийсульфидном катализаторе [4]. Гидрирование ведут в проточном режиме при давлении 5 МПа и объемной скорости $0,5-1 \text{ ч}^{-1}$ в две ступени. На первой ступени при $125 \text{ }^\circ\text{C}$ насыщаются водородом нестабильные непредельные углеводороды, на второй ступени при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ достигается глубокое удаление всех непредельных углеводородов. Нафталин выделяют кристаллизацией и прессованием из гидроочищенной фракции. Недостатками способа являются использование дорогостоящего катализатора, проведение процесса под высоким давлением, существенный расход водорода, а также частичное гидрирование нафталина до тетралина.

В способе, защищенном патентом [5], проводят очистку нафталинсодержащих фракций от непредельных соединений путем каталитической полимеризации, выделяют из продуктов реакции узкую нафталиновую фракцию $216-218,5 \text{ }^\circ\text{C}$ методом ректификации, после чего отделяют нафталин от близкикопящих жидких углеводородов кристаллизацией и прессованием. Процесс полимеризации осуществляется в присутствии алюмокобальт-молибденового катализатора при давлении до 0,6 МПа, температуре $180-280 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1-10 ч. Недостатками способа являются неизбежная потеря активности катализатора в процессе полимеризации и необходимость его периодической регенерации или замены, а также использование ректификации при выделении нафталина из продуктов реакции. Все это усложняет и удорожает технологический процесс.

Наиболее близким к заявляемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения нафталина высокой чистоты, включающий термическую обработку нафталинсодержащей фракции жидких продуктов пиролиза при температуре $200-300 \text{ }^\circ\text{C}$, давлении $0,1-1,0 \text{ МПа}$ в течение 2-10 ч с целью полимеризации непредельных углеводородов, отделение незаполимеризовавшейся части фракции простой атмосферно-вакуумной разгонкой и выделение нафталина из отгона кристаллизацией [6]. В способе не используются катализатор и ректификация, что снижает ресурсо- и энергозатраты. Однако существенным недостатком способа являются большие потери нафталина, обусловленные его значительной растворимостью в маточном растворе, остающемся после отделения кристаллического нафталина.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является увеличение выхода кристаллического нафталина при выделении его из жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья за счет уменьшения потерь нафталина, уходящего с маточным раствором.

Решение поставленной задачи состоит в способе получения очищенного нафталина, включающем термическую обработку нафталинсодержащих фракций жидких продуктов пиролиза при температуре $200-300 \text{ }^\circ\text{C}$, давлении $0,1-1,0 \text{ МПа}$ в течение 2-10 ч, простую атмосферно-вакуумную разгонку термически обработанной фракции с образованием дистиллята и кубового остатка и выделение из образовавшегося дистиллята нафталина кристаллизацией с отделением его от маточного раствора, отличающемся тем, что маточный раствор подвергают перегонке с отбором нафталиновой фракции $200-230 \text{ }^\circ\text{C}$, из которой выделяют нафталин кристаллизацией.

Объяснение предлагаемого решения заключается в следующем. При кристаллизации нафталина из дистиллята, отогнанного от высокомолекулярной части жидких продуктов пиролиза, образуется маточный раствор, который представляет собой насыщенный раствор нафталина в жидких углеводородах, имеющих температуры кипения ниже и выше температуры кипения нафталина. При повторной перегонке маточного раствора нафталин может быть сконцентрирован в узкой фракции до величин, превышающих предел его рас-

ВУ 24030 С1 2023.06.30

творимости в жидких углеводородах с близкими температурами кипения, и, следовательно, отделен от них кристаллизацией.

Из источников информации не известно получение очищенного нафталина в две ступени, на первой из которых нафталин концентрируют и кристаллизуют из термообработанных жидких продуктов пиролиза, а на второй ступени дополнительное количество нафталина концентрируют и кристаллизуют из маточного раствора, полученного на первой ступени, что является отличительным признаком предлагаемого изобретения.

Изобретение поясняется примерами.

Пример 1 (прототип).

Термообработку тяжелой смолы пиролиза завода "Полимир" ОАО "Нафтан" (табл. 1) проводили в реакторе с мешалкой объемом 1000 мл при температуре 260 °С и давлении 3 атм (изб.) в течение 7 ч. После термообработки тяжелую смолу пиролиза разделяли на низкомолекулярную часть (дистиллят, содержащий нафталин) и высокомолекулярную часть (кубовый остаток, представляющий собой нефтеполимерную смолу) перегонкой под вакуумом с насадкой Кляйзена при 10 мм рт. ст. и конечной температуре отбора дистиллята 190 °С.

Таблица 1

Характеристика тяжелой смолы пиролиза

Показатель	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1042
Температура перегонки 3 % объема, °С	184
Доля отгона при температуре 340 °С, мас. %	54,0
Йодное число, г I ₂ /100 г	57,0
Массовая доля механических примесей, %	0,41
Массовая доля воды, %	0,10
Содержание серы, мас. %	0,13
Содержание нафталина, мас. %	10,6

Нафталин выделяли из дистиллята кристаллизацией. Для этого дистиллят предварительно подогревали до полного растворения осадка нафталина, затем охлаждали при температуре 5 °С в течение 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера под вакуумом, отжимая стеклянной пробкой. Фильтрат (маточный раствор) собирали для анализа. Собранный с фильтра осадок перекристаллизовывали из этилового спирта с получением кристаллического нафталина.

Содержание нафталина в дистилляте и маточном растворе измеряли газохроматографическим методом. О чистоте нафталина судили по температуре его плавления и показателю окраски по йодной шкале. Температуру плавления измеряли капиллярным методом по ГОСТ 18995.4-73. Окраску по йодной шкале определяли по п. 5.9 ГОСТ 16106 82.

Материальный баланс процесса выделения нафталина из тяжелой смолы пиролиза после ее термообработки и показатели качества нафталина приведены в табл. 2.

Пример 2.

Термообработку тяжелой смолы пиролиза и выделение из нее нафталина осуществляли так же, как и в примере 1. Затем маточный раствор, оставшийся после кристаллизации нафталина из дистиллята, перегоняли при атмосферном давлении с насадкой Вюрца, отбирая нафталиновую фракцию 200-230 °С. Нафталин выделяли из нафталиновой фракции кристаллизацией. Для этого фракцию предварительно подогревали до полного растворения осадка нафталина, затем охлаждали при температуре 5 °С в течение 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера под вакуумом, отжимая стеклянной пробкой. Собранный с фильтра осадок перекристаллизовывали из этилового спирта с получением кристаллического нафталина.

ВУ 24030 С1 2023.06.30

Материальный баланс процесса выделения нафталина из маточного раствора и показатели качества нафталина приведены в табл. 2.

Таблица 2

Материальный баланс выделения нафталина и показатели его качества

Показатель	Значение
Выделение нафталина из термообработанной тяжелой смолы пиролиза по примерам 1 и 2	
1. Выход дистиллята*, мас. %	32,3
2. Содержание нафталина в дистилляте, мас. %	32,8
3. Выход кристаллического нафталина* при выделении из дистиллята, мас. %	3,7
4. Выход нафталина от его потенциального содержания, %	34,9
5. Температура плавления нафталина, °С	79,6
6. Окраска нафталина по йодной шкале, мг I ₂ /100 мл	12,5
Выделение нафталина из маточного раствора по примеру 2	
7. Содержание нафталина в маточном растворе, мас. %	20,1
8. Выход нафталиновой фракции**, мас. %	35,8
9. Содержание нафталина в нафталиновой фракции, мас. %	40,8
10. Выход кристаллического нафталина* при выделении из нафталиновой фракции, мас. %	1,9
11. Температура плавления нафталина, °С	79,8
12. Окраска нафталина по йодной шкале, мг I ₂ /100 мл	8,4
13. Суммарный выход кристаллического нафталина* при двухступенчатом выделении, мас. %	5,6
14. Суммарный выход нафталина от его потенциального содержания при двухступенчатом выделении, %	52,8

* Выход в расчете на термообработанную тяжелую смолу пиролиза.

** Выход в расчете на маточный раствор.

Как следует из представленных в табл. 2 данных, выделение нафталина из тяжелой смолы пиролиза предлагаемым способом позволило увеличить на 51,3 % выход кристаллического нафталина без ухудшения его качества.

Источники информации:

1. ГАЙЛЕ А.А. и др. Ароматические углеводороды. Выделение, применение, рынок. Справочник. Санкт-Петербург: Химиздат, 2000, с. 43-50.

2. БЕРЕНЦ А.Д. и др. Переработка жидких продуктов пиролиза. Москва: Химия, 1985, с. 128-138.

3. БРОН Я.А. Переработка каменноугольной смолы. Москва: Металлургия, 1963, с. 181-184.

4. ГАМБУРГ Е.Я. Получение нафталина из жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья. Химическая промышленность, 1981, № 9, с. 12-14.

5. RU 2282609, 2005.

6. RU 2557000, 2014 (прототип).