

*В. М. Беднов, С. Ф. Якубовский, М. С. Кечко
А. М. Станоткин*

ПОЛУЧЕНИЕ НАФТАЛИНА ИЗ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Нафталин — один из важнейших видов сырья для промышленности органического синтеза. Основными потребителями его выступают производства фталевого ангидрида, красителей и поверхностно-активных веществ, из которых наиболее емким и важным является производство фталевого ангидрида, куда идет более 60% от общего количества нафталина [1].

Основным поставщиком нафталина в настоящее время служит коксохимическая промышленность. Однако ресурсы коксохимического нафталина ограничены: они определяются первичными причинами — уровнем производства кокса, т. е. потребностями в коксе черной металлургии, и вторичными — степенью извлечения нафталина из каменноугольной смолы, из которой его получают. В результате уже сейчас имеется определенный дефицит нафталина, причем из-за опережения роста потребности во фталевом ангидриде потенциальный дефицит нафталина значительно выше фактического.

Вместе с тем развивающееся производство этилена путем пиролиза нефтяных фракций может явиться весьма основательным источником нафталина. Это производство будет развиваться в текущем пятилетии ускоренными темпами.

При пиролизе нефтяных фракций наряду с этиленом, пропиленом, фракцией C_4 и топливным газом образуются жидкие продукты, количество и состав которых существенно зависят от пиролизуемого сырья и от температурного режима пиролиза.

О том, что из жидких продуктов пиролиза можно получить нафталин, в печати уже сообщалось [2, 3], однако качество и возможная технология выделения его из этого сырья не обсуждались.

Авторы изучали возможность промышленного выделения нафталина из жидких продуктов пиролиза и его качество. Результаты этих исследований являются предметом настоящей статьи.

Технологическая схема разделения парогазовой смеси, выходящей из печи пиролиза на Полоцком химкомбинате, является типовой. Она вполне аналогична описанной в литературе [4]. По этой схеме жидкие продукты пиролиза выводятся из системы в трех точках агрегата: тяжелые (температура кипения выше $270^{\circ}C$) из куба первичной фракционирующей колонны (ПФК), средние (пределы кипения 190 — $270^{\circ}C$) из куба вторичной бензиновой колонны (ВБК) и легкие (температура кипения до $180^{\circ}C$) с верха ВБК.

Легкие продукты передаются на нефтеперегонный завод, где они используются как высокооктановый компонент моторных топлив или для извлечения ароматических углеводородов. Средние и тяжелые смешиваются и передаются на сжигание вместе с топочными мазутами.

На первом этапе исследований была изучена зависимость выхода жидких продуктов пиролиза, в частности нафталина, от режима пиролиза и распределение их по всем материальным потокам.

Исследование проводилось на промышленных печах ПХК при температурах 720—800°C, нагрузке по бензину 7 и 8 т/ч и постоянном соотношении сырья: водяной пар 1:0,5. Результаты этих исследований приведены на рис. 1 и 2.

На рис. 1 показан выход продуктов пиролиза прямогонного бензина в зависимости от температуры парогазовой смеси на выходе из печи при нагрузке на печь 7 т/ч и при соотношении бензин: водяной пар 1:0,5. Кривая 1 характеризует выход газообразных продуктов пиролиза, кривая 2 — легких жидких, выкипающих до температуры 180°C, кривая 3 — тяжелых жидких, выкипающих до температуры 180°C.

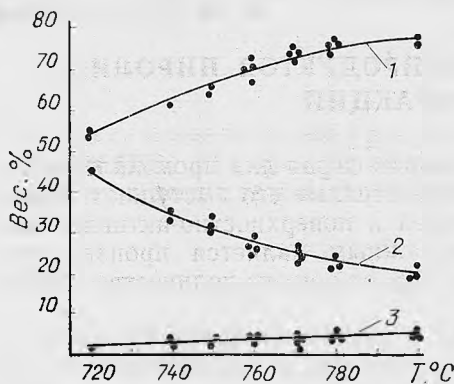


Рис. 1. Распределение продуктов пиролиза прямогонного бензина в зависимости от температуры на выходе из печи:

1 — газообразные продукты пиролиза; 2 — жидкие продукты пиролиза, фракция нк-180°C; 3 — тяжелые жидкие продукты пиролиза, фракция выше 180°C.

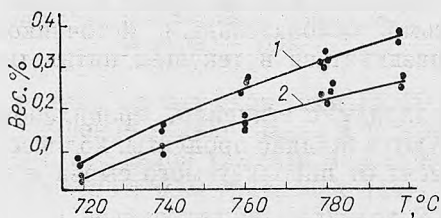


Рис. 2. Влияние температуры на выходе из печи на образование нафталина при пиролизе прямогонного бензина:

1—2 — нагрузка на печь по сырью 7 и 8 т/ч соответственно.

На рис. 2 показан выход нафталина (в пересчете на пиролизуемое сырье) в зависимости от температурного режима пиролиза и нагрузки по сырью. Кривая 1 характеризует выход нафталина при нагрузке 7 т/ч, а кривая 2 — при нагрузке 8 т/ч. Соотношение бензин: водяной пар поддерживалось постоянным: 1:0,5.

Как видно из этих данных, выход тяжелой части (температура кипения 180°C) жидких продуктов пиролиза составляет 10—15% от общего их количества, но более интересной представляется ярко выраженная тенденция к увеличению выхода тяжелой части и нафталина с ужесточением режима пиролиза, поскольку в перспективе намечается переход на более жесткие режимы.

Так, с повышением температуры на выходе из печи от 720 до 800°C при нагрузке 7 т/ч выход легких жидких продуктов пиролиза уменьшается с 42,4 до 19,7%, а тяжелых — увеличивается с 0,9 до 4,2%, т. е. доля тяжелой части увеличивается примерно с 2 до 18%.

Анализ проб жидких продуктов пиролиза, отобранных по всей системе их выделения, показал, что основные ресурсы нафталина концентрируются в кубовом остатке ВБК. Однако в зависимости от технологического режима на стадии газоразделения состав тяжелых и средних жидких продуктов пиролиза может существенно колебаться, как это видно из табл. 1.

Поэтому при организации производства нафталина из жидких продуктов пиролиза необходимо стабилизировать технологический режим на стадии газоразделения, поддерживая на постоянном уровне температуры в кубе ПФК (165—170°C) и в кубе ВБК (195—200°C).

Таблица 1

Характеристика кубового остатка вторичной бензиновой колонны в зависимости от режима первичной фракционирующей колонны (ПФК)

Показатели	Номера проб			
	1	2	3	4
Температура в кубе ПФК, °С	156	160	164	168
Плотность, г/см ³	0,886	0,894	0,872	0,890
Содержание нафталина, %	21,3	28,4	32,5	38,6
Содержание серы, %	0,063	0,057	0,046	0,038
Йодное число, г/100 г	49,0	45,3	47,5	26,6
Диеновое число, %	0,8	1,2	1,7	0,5
Разгонка, %				
нк	184	196	202	191
10%	204	205	219	199
50%	223	224	221	219
90%	237	255	237	236
К. К.	251	261	243	247

При аналогичном режиме была отобрана проба кубового остатка ВБК, с которой проводились дальнейшие опыты.

Эта проба характеризовалась следующими показателями: плотность — 0,955 г/см³, содержание нафталина — 40—43%, йодное число — 26,6 г/100 г, диеновое число — 0,5%, сульфлирующиеся — 97—98%, содержание серы — 0,04—0,06%. Характеристика кипения: нк — 200°C, при отгоне 10% — 212°C, 30 — 217, 50 — 224, 70 — 251, 90% — 275°C.

Из этих анализов видно, что в сырье практически отсутствуют примеси, затрудняющие технологию выделения нафталина из каменноугольной смолы: тионафтен, индол и фенолы.

В связи с этим была изучена возможность выделения нафталина методами, широко используемыми в коксохимической промышленной практике: ректификацией, центрифугированием и прессованием.

Ректификация проводилась на лабораторной колонне эффективностью 30 тыс. т, а центрифугирование и прессование на специально сконструированных лабораторных установках, моделирующих промышленные аппараты.

При ректификации отбирались узкие фракции через каждые 5°C. Результаты показаны в табл. 2.

Таблица 2

Выход фракций при ректификации среднего пироконденсата и содержание в них нафталина

Интервал выкипания фракции, °С	Выход фракции, % от среднего пироконденсата	Содержание нафталина во фракции
До 200	19,6	—
200—205	9,0	7,1
205—210	20,3	34,0
210—215	13,7	76,6
215—220	10,0	47,6
220—225	3,2	15,0
Выше 225	6,6	2,3
Остаток	12,9	—
Потери	4,7	—

Как видно из этих данных, ни одна из фракций не достигла качества товарного нафталина: максимально достигнутая концентрация составила 76,6% вместо 98—99%. Следовательно, прямой ректификацией из данного сырья получить товарный нафталин невозможно.

Непосредственное выделение нафталина из исходного сырья кристаллизацией также оказалось затруднительным, так как при этом потребовалось применение низких температур, а полученный нафталин содержал много примесей. Так, при кристаллизации до температуры около $+10^{\circ}$ фугованный нафталин имел температуру кристаллизации $64,6^{\circ}\text{C}$, а полученный из него прессованный — $78,7\text{--}78,8^{\circ}\text{C}$. При кристаллизации до температур, близких к производственным ($23\text{--}28^{\circ}\text{C}$), нафталин вообще не выкристаллизовывается или выкристаллизовывается в незначительном количестве.

В дальнейших опытах исходное сырье перегоняли и отбирали широкую нафталиновую фракцию ($209\text{--}230^{\circ}\text{C}$), выход которой составлял $60\text{--}65\%$ от общего количества сырья. В ней содержится $60\text{--}70\%$ нафталина, и в ней сосредоточивается $85\text{--}90\%$ от ресурсов его в сырье.

Широкая нафталиновая фракция кристаллизовалась с различной скоростью, после чего на центрифуге отделялись масла от нафталина. Полученный фугованный нафталин подвергался прессованию при температуре 50°C под давлением около 150 атм.

Исследования показали, что центрифугированием также невозможно в одну ступень получить нафталин товарного качества: в зависимости от условий кристаллизации был получен фугованный нафталин с температурой кристаллизации $76,0\text{--}78,5^{\circ}\text{C}$.

Наиболее эффективным оказался метод прессования: при температуре кристаллизации получается нафталин, соответствующий высшим маркам ГОСТ 10204—62.

Существенное влияние на выход и качество нафталина оказывает скорость кристаллизации широкой нафталиновой фракции (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость температуры кристаллизации и выхода нафталина от температуры прессования и скорости кристаллизации

Показатели	Быстрая кристаллизация			Медленная кристаллизация		
	40	50	60	40	50	60
Температура прессования, $^{\circ}\text{C}$	40	50	60	40	50	60
Температура кристаллизации нафталина, $^{\circ}\text{C}$	79,45	79,55	79,65	79,75	79,85	79,85
Выход нафталина	90,0	86,0	81,5	90,0	80,0	70,0

Качество прессованного нафталина изучено более подробно. Для анализа был взят нафталин, полученный прессованием при температуре 50°C : образец 1 получен из фракции, медленно откристиллизованной, а образец 2 — из быстро откристиллизованной. Эти образцы были проанализированы по методикам, принятым в коксохимической промышленности и на хроматографе*. Результаты анализа приведены в табл. 4.

Из этих данных видно, что с помощью прессования можно получить нафталин с температурой кристаллизации $79,8^{\circ}\text{C}$. Из коксохимического сырья нафталин с такой высокой температурой кристаллизации получается только после дополнительной и весьма трудоемкой химической очистки (обработкой серной кислотой или формальдегидом с последующей ректификацией) прессованного нафталина. Вместе с тем нафталин, полученный из продуктов пиролиза бензиновых фракций, наряду с высокой температурой кристаллизации характеризуется чрезвычайно высоки-

* Анализы выполнены в лаборатории переработки смолы ВУХИНа.

Анализ образцов нафталина, полученных из медленно и быстро откristаллизованных фракций

Показатели	Образец 1	Образец 2
Температура кристаллизации, °С	79,85	79,60
Йодное число, г/100 г	1,36	1,25
Окраска по йодометрической шкале, ед. шкалы	100	100
Содержание: фенолов, %	0,0005	0,0005
индола, %	отс.	отс.
серы, %	0,010	0,015
Выход нелетучего остатка, %	0,239	0,298
Количество пиков на хроматограмме, кроме нафталина, шт.	1	2

ми окраской и выходом нелетучего остатка. Это свидетельствует о наличии в ней нестабильных примесей и о необходимости дополнительной его очистки. Этот нафталин легко может быть очищен любым из освоенных промышленностью методов.

Исследования показали, что при однократной обработке нафталина концентрированной серной кислотой йодное число снижается до 0,4—0,5 г/100 г, выход нелетучего остатка до 0,010—0,015%, а окраска составляет менее 9 ед. по йодометрической шкале. Такой нафталин удовлетворяет всем требованиям на нафталин для фталевого ангидрида и высшим сортам ГОСТ.

Выводы

1. Изучено распределение нафталина по всем материальным потокам при пиролизе бензиновых фракций; показано, что наилучшим сырьем для извлечения нафталина является кубовый остаток ВБК.

2. Изучено влияние технологического режима пиролиза и газоразделения на выход и содержание нафталина в кубовом остатке ВБК.

3. Показано, что освоенными промышленностью методами из кубового остатка ВБК можно получить нафталин с температурой кристаллизации 79,8°C, который после небольшой дополнительной очистки соответствует высшим сортам нафталина, получаемым из коксохимического сырья.

Литература

- [1] В. Е. Привалов, В. Н. Новиков, В. М. Беднов. Современные схемы и технические решения при проектировании коксохимических предприятий. Сб. тр. ГИПРОКОКСа, 29 М., 1963. [2] I. Mostecký, M. Popl, M. Kuras. Erdöl und Kohle, 22, 7, 388 (1969). [3] I. John, Koks—Smola—Gas, 15, 9 (1970). [4] В. А. Соколов. Новые методы разделения легких углеводородов. М., 1964.