

В.М. Беднов, А.Б. Воль-Эпштейн, А.А. Кричко,
М.С. Кечко, С.Ф. Якубовский

ПОЛУЧЕНИЕ СТАНДАРТНОГО НАФТАЛИНА ИЗ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Несмотря на то, что сернокислотная очистка нафталина в настоящее время превалирует в промышленной технологии, она обладает рядом существенных недостатков, основными из которых являются образование побочных кислых отходов и потери нафталина из-за сульфирования.

В открытой и патентной литературе описано много методов очистки нафталина без использования концентрированной серной кислоты. Однако большинство из них ориентируется на очистку коксохимического нафталина и главным образом на удаление основной примеси - тионафтена.

В нефтехимическом нафталине, выделенном из смол пиролиза бензиновых фракций, основными примесями являются непредельные соединения, которые удаляются относительно легче.

Из множества предложенных методов авторы остановились на четырех, которые представлялись наиболее перспективными: гидроочистке [1 - 2], очистке хлорной известью [3], адсорбционной очистке на синтетических целлитах и обработке поверхностно-активными веществами ПАВ [4 - 5].

Из пироконденсата нафталин выделяли ректификацией, кристаллизацией и центрифугированием. Полученный при этом фугованный нафталин подвергался дальнейшей очистке. В одном случае из фугованного получили прессованный нафталин на специальной установке под давлением 150 атм.

Качество исходных фугованного и прессованного нафталинов отражено в табл. 1. Как сырье, так и продукт анализировались по показателям ГОСТ 16106 - 70 по стандартным методикам; дополнительно определялось иодное число по Маргошесу [6].

Гидроочистку проводили следующим образом. Раствор нафталина в толуоле обрабатывали водородом над алюмокобальтмолибденовым катализатором при температуре 125°C, давлении 50 атм и объемной скорости 600 л/ч. Из гидрогенизата отгонялся толуол, после чего оставшуюся часть ректифицировали на колонке эффективностью 15 т.т. с отбором очищенного нафталина. Анализ очищенного нафталина приведен в табл. 1.

Таблица 1. Качество нафталинов до и после гидроочистки

Исходное сырье	Температура кристаллизации, °C	Иодное число, г/100 г	Выход нелетучего остатка, %	Окраска ед. иодометрической шкалы
Фугованный нафталин	78,2	5,40	0,144	100
Прессованный нафталин	79,6	1,25	0,239	100
Фугованный нафталин после гидроочистки	79,2	0,43	0,015	Сл.
Прессованный нафталин после гидроочистки	79,2	0,45	0,006	Сл.

Как видно из табл. 1, качественные показатели нафталина по иодному числу, выходу нелетучих веществ и окраске значительно ниже нормы.

Очевидно, эффективность лабораторной колонки, использованной в данной работе, оказалась недостаточной для более глубокого отделения нафталина от тетралина. Однако даже такой эффективности достаточно для получения нафталина 3-го сорта, наиболее многотоннажного, используемого для производства фталевого ангидрида.

При достаточно больших масштабах производства нафталина гидрогенизационная очистка является вполне рентабельным процессом. Более того, она придает технологии известную гибкость: в одном комплексе можно получить нафталин (с максимальным выходом за счет гидродиалкилирования метильных гомологов), тетралин и технические растворители тетралинового типа.

Впервые обработка хлорной известью была предложена для очистки коксохимического нафталина [3]. Очищающее действие хлорной извести основано на разложении ее с выделением атомарного кислорода. Атомарный кислород окисляет органические соединения и в первую очередь ненасыщенные углеводороды как наиболее реакционно способные.

Очистку проводили следующим образом. Расплавленный фугованный нафталин загружали в обогреваемый металлический аппарат периодического действия с мешалкой и добавляли туда расчетное количество порошкообразной хлорной извести. Перемешивание продолжали в течение 10 мин. Затем мешалку останавливали и после отстоя декантировали нафталин. Очищенный нафталин ректифицировали на колонке 15 т.т., после чего анализировали. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты опытов по очистке фугованного нафталина хлорной известью

Расход хлорной извести на очистку, %	Температура кристаллизации, °С	Иодное число, г/100г	Выход нелетучего остатка, %	Окраска, ед. иодометрической шкалы
1	77,4	—	0,2	9
3	78,6	2,56	0,18	10
5	79,4	Сл.	0,03	9
10	79,6	0,025	0,025	9

Из табл. 2 видно, что при расходах хлорной извести 5% и выше получается очищенный нафталин 3-го сорта, пригодный для получения фталевого ангидрида.

Способность некоторых природных и синтетических веществ с сильно развитой поверхностью адсорбировать те или иные соединения широко используется в нефтеперерабатывающей промышленности для очистки масел [7]. Непредельные углеводо-

роды, особенно диолефины, интенсивней адсорбируются на алюмосиликатах, чем другие углеводороды, и при этом полимеризуются [8].

В данной работе фугованный нафталин в расплавленном виде при температуре 90°С пропускаться через колонку, наполненную таблетками цеолита NaX. Анализировалось качество продукта непосредственно по выходе его из адсорбционной колонки и после ректификации. Результаты анализов представлены в табл.3.

Для сравнения приводится анализ нафталина, ректифицированного, но не очищенного на цеолитах. Сопоставление этих данных подтверждает наличие эффекта адсорбционной очистки.

Из табл.3 видно, что адсорбционная очистка наиболее эффективна с последующей ректификацией. После такой обработки получается очищенный нафталин 3-го сорта.

Известно, что качество нафталина можно повысить на стадии фугования, обрабатывая его поверхностно-активными веществами [4 - 5] и даже просто водой [9]. Авторы проверили возможность очистки нафталина водными растворами ПАВ.

Таблица 3. Результаты адсорбционной очистки фугованного нафталина

Номер опыта	Вариант очистки	Иодное число, г/100 г	Выход нелетучего остатка, %	Окраска ед. иодометрич. шкалы	Температура кристаллизации, °С
1	Ректификация без адсорбционной очистки фугованного нафталина	5,44	0,096	65	79,1
2	Очистка без ректификации	2,94	Не опр.	9	79,0
3	Очистка с последующей ректификацией	1,43	0,027	Сл.	79,2

Раствор ПАВ добавлялся в горячем виде к нафталиновой фракции, и кристаллизация проводилась в присутствии этого раствора. Основная идея этого способа - не дать окклюдироваться на поверхности кристаллов маточнику, в котором, как правило, растворено больше примесей.

Удаление окклюдированных масел проявляется в увеличении

температуры кристаллизации даже без ректификации (ср. опыты 1 и 2). Однако иодное число, выход нелетучего остатка и окраска при этом существенно не изменяются.

Таблица 4. Результаты опытов по очистке нафталина поверхностно-активными веществами

Наименование продукта	Расход ПАВ, % вес. от нафталина	Температура кристаллизации, °С	Иодное число, г/100 г	Выход нелетучего остатка, %	Окраска, ед. Иодометрич. шкалы
Нафталин фугованный	—	78,2	5,40	0,101	100
"	1	79,2	5,00	0,100	83
Нафталин фугованный и ректифицированный	—	79,2	4,48	0,091	65
"	1	79,2	2,43	0,056	31
"	1,5	79,2	1,80	0,058	23
"	2,0	79,2	0,92	0,071	21

Температура кристаллизации при последующей ректификации практически не увеличивается, но зато резко снижаются: иодное

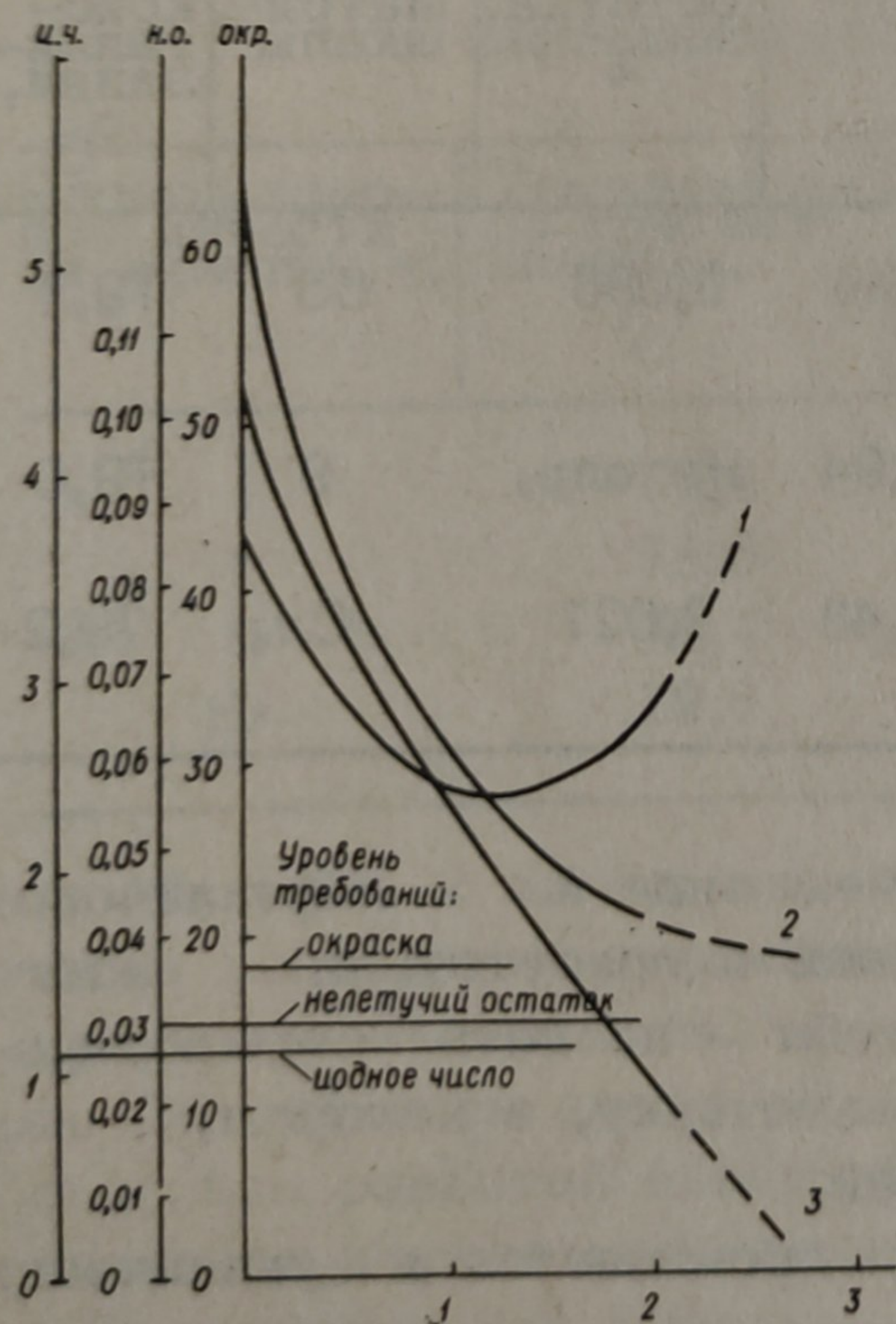


Рис. 1. Зависимость выхода нелетучего остатка (1) окраски (2) и иодного числа (3) в ректифицированном нафталине от расхода поверхностно-активного вещества.

число, выход нелетучего остатка и окраска. Однако в требуемые пределы укладывается лишь иодное число. Как видно из рис. 1, ближняя экстраполяция не дает оснований надеяться, что с дальнейшим увеличением расхода ПАВ можно добиться снижения окраски и выхода нелетучего остатка до уровня требований ГОСТ.

Очевидно, обработка ПАВ как самостоятельный метод очистки не может быть использована. Как одна из предварительных стадий при получении фугованного нафталина она может оказаться вполне пригодной.

В ы в о д ы

1. Показана возможность очистки нафталина до уровня требований ГОСТ 16106 - 70, предъявляемых 3-му сорту (для фталевого ангидрида), путем гидрогенизационной обработки, обработки хлорной известью и адсорбцией на цеолитах.

2. Показано, что из фугованного нафталина без дополнительной очистки путем ректификации получить кондиционный продукт нельзя.

3. Обработка фугованного нафталина поверхностно-активными веществами также не дает возможности получить кондиционный продукт. Однако в сочетании с дополнительной очисткой она может оказаться эффективной.

Л и т е р а т у р а

1. Привалов В.Е., Кричко А.А. и др. О перспективном направлении в развитии производства нафталина на коксохимических предприятиях юга СССР. Мат-лы хим.секции науч. Совета по проблеме "Новые процессы в коксохимической промышленности", 1971. 2. Пат. США № 3277199, 2990364. 3. Евзельман И.Б., Беднов В.М. и др. Авт.свид., № 285913. 4. Пат. США № 2678955 и 2890254. 5. Пат. Великобр. № 694327 и 843111. 6. Исагулянц В.И., Егорова Г.М. Химия нефти. Руков. к лабор.занят. М., 1965. 7. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. М., 1967. 8. Гурвич Л.Г. Научные основы переработки нефти. М., 1940. 9. Новиков В.Н., Беднов В.М. Химические продукты коксования углей. Сб. тр. ВУХИНа, т. 16, в. 1, 1963, 194.