

Предлагаемое изобретение относится к способам очистки нафталина и может найти применение в коксохимической промышленности для выделения чистого нафталина, пригодного, например, для производства фталевого ангидрида, нафтолов и других химических продуктов.

Известен способ очистки нафталина, включающий отделение фенолов и оснований последовательной промывкой щелочью и кислотой, обработку окислителем - водным раствором серной кислоты, содержащим перекись водорода, и выделение целевого продукта перегонкой.

К недостаткам способа относится необходимость использования специального оборудования на стадии предварительной отмывки нафталинсодержащего сырья растворами щелочи и кислоты, что усложняет способ, делает его более энергоемким и приводит к образованию отходов в виде сточных вод, требующих дополнительной очистки перед сбросом в водоемы, что снижает эффективность процесса и ухудшает экологию.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствовать способ очистки нафталина путем выбора нового окислителя, условий осуществления процесса окисления нафталинсодержащего сырья этим окислителем, обеспечивающих получение нафталина при высоких выходе и качестве более простым, менее энергоемким и экологически чистым путем с одновременным переводом примесей в сырьевые компоненты, пригодные без дополнительной переработки использоваться для получения других целевых продуктов.

Поставленная задача решается тем, что в способе очистки нафталина, предусматривающем обработку сырья окислителем и выделение конечного продукта дистилляцией, в качестве окислителя используют элементарную серу в количестве 1 - 6 молей на моль примесей, причем процесс окисления осуществляют при температуре 120 - 380°C в течение 0,3 - 20ч при давлении 1 - 21атм.

Использование в качестве простого вещества для обработки исходного нафталинсодержащего сырья сыры позволяет перевести примеси (непредельные соединения, фенолы, индол, основания и прочие) в нелетучие смолистые продукты за счет образования S-х мостиков с получением сырья, пригодного для приготовления целевых продуктов, например, пленкообразующих, что повышает эффективность процесса.

Введение серы в определенном соотношении к примесям, и ведение процесса при заданной температуре, давлении и времени обеспечивают высокую эффективность процесса за счет осуществления его в гомогенной среде (так как сера при повышенной температуре плавится и растворяется в нафталине), позволяет отказаться от специального оборудования, обеспечивающего в том числе и контакт сырья с реагентом, что упрощает способ очистки при получении целевого продукта высокой степени чистоты и большом выходе его от ресурса в исходном сырье, делает его менее энергоемким, а также не требует предварительной отмывки сырья, не приводит к образованию сточных вод и повышает его экологическую ценность.

Предлагаемый способ осуществляется следующим образом: нафталинсодержащее сырье (состав представлен в табл.1) помещают в реактор, снабженный холодильником, термометром, рубашкой для обогрева и мешалкой, расплавляют, подогревают до 120°C и вводят необходимое количество серы (использована сера коллоидная, коксохимическая по ГОСТу 5581-56, содержание основного вещества в пересчете на безводную массу - 97%, содержание воды - не более 30%).

Смесь перемешивают до полного расплавления серы и получения гомогенной массы, подогревают до заданной температуры и выдерживают при определенном давлении при перемешивании заданное время. По окончании выдержки нафталин выделяют ректификацией по известному способу, оставляя в кубовом остатке примеси в виде смолистых нелетучих соединений.

Пример 1. В реактор, снабженный термометром, обратным холодильником, рубашкой для обогрева и мешалкой помещали 100г нафталинового сырья, подогревали до полного его расплавления при перемешивании и добавляли элементарную серу в количествах 0,5 - 7г-молей/г-моль примесей. Реакционную массу при постоянном перемешивании подогревали до 210°C и выдерживали при этой температуре в течение часа при давлении 1атм. Полученную массу ректифицировали на колонне, имеющей 15 теоретических тарелок, при остаточном давлении 500мм рт.ст. Отбирали около 5% головного погона, 84 - 93% очищенного нафталина, остальное составило кубовый остаток.

Содержание примесей в исходных нафталлинах (г-моль)/100 г:

В нафталиновой фракции	0,093
В нафталине прессованном	0,016

Результаты по очистке нафталиновой фракции и нафталина прессованного представлены в табл.2 и 3 соответственно.

Очевидно, что оптимальным соотношением сера: примеси (г-моль : г-моль) является (1 - 6) : 1. Уменьшение расхода серы приводит к снижению эффективности очистки, увеличение расхода приводит к снижению выхода целевого продукта при незначительном увеличении степени очистки.

Пример 2. Очистку нафталинового сырья осуществляли в условиях примера 1 при соотношении г-моль серы : г-моль примесей = 3 : 1 при времени очистки 1ч. Температура процесса варьировалась в интервале 110 - 400°C.

Результаты по очистке представлены в табл.4.

Как следует из приведенных данных, оптимальным температурным интервалом является 120 - 380°C. Уменьшение температуры снижает эффективность очистки, увеличение температуры приводит к снижению выхода, очевидно, из-за обугливания продукта.

Пример 3. Очистку нафталинового сырья проводили в условиях примера 1 при мольном соотношении сера: примеси = 3 : 1, температура 210°C при различной продолжительности процесса, давление 1атм.

Результаты по очистке представлены в табл.5.

Как следует из приведенных данных, оптимальным диапазоном изменения продолжительности процесса является 0,3 - 20,0ч.

Уменьшение времени снижает эффективность очистки, а увеличение приводит к уменьшению выхода и повышению энергозатрат.

Пример 4. В реактор емкостью 250 куб.см загружали 75г нафталинсодержащего сырья и добавляли элементарную серу из расчета мольного соотношения сера : примеси = 3 : 1. Реакционную массу подогревали и выдерживали при заданной температуре 1ч. Температуру варьировали в пределах 218 - 380°C. Давление изменяли от 1 до 21 атм (101,3 - 2127,3кПа). Затем полученную массу дистиллировали при остаточном давлении 500мм рт.ст. (66,6кПа), после чего отбирали очищенный нафталин и кубовый остаток. Свойства очищенного нафталина при этом изменяются следующим образом: по мере увеличения температуры процесса от 220 до 380°C температура кристаллизации нафталина возрастает на (0,9 + 0,01)°C, а содержание тионафтена снижается.

В табл.6 приведены состав и свойства полученного очищенного нафталина и примесей.

Как следует из данных, приведенных в табл.6, предлагаемый способ позволяет получать очищенный нафталин с высокой температурой кристаллизации при высоком выходе и, кроме того, позволяет одновременно с получением очищенного нафталина перевести примеси в сырье, пригодное без сложной специальной обработки для получения других целевых продуктов.

Т а б л и ц а 1

Характеристика нафталинсодержащего сырья, подвергаемого очистке

Компоненты	Молекуляр- ный вес	Нафталиновая фракция		Нафталин прессованный ТУ 14-7-97-89	
		%	г-моль/100 г	%	г-моль/100 г
Гидринден (индан)	118,20	0,33	0,0027	0,05	0,0004
Инден	116,16	0,40	0,0034	0,20	0,0017
Бензонитрил	103,13	0,20	0,0019	—	—
Нафталин	128,17	89,0	0,6940	97,95	0,7640
Тионафтен	134,20	1,80	0,0130	1,00	0,0070
Метилнафталины	142,20	5,06	0,0360	0,32	0,0020
Фенолы	94,12	1,89	0,0200	0,06	0,0006
Основания (пиридин)	79,11	1,02	0,0130	0,07	0,0008
Индол	117,15	0,30	0,0030	0,35	0,0030

Т а б л и ц а 2

Очистка нафталиновой фракции.
Содержание примесей в 100 г исходного продукта – 0,093 г-моль

Соотношение сера : примеси	Количество серы, г		Характеристика очищен. нафталина	
	технической	100%-ной	температура кристаллиз., °C	выход, %
0,5 : 1	2,18	1,48	74,20	94,6
1 : 1	4,37	2,97	77,30	92,0
3 : 1	13,12	8,91	78,30	91,73
6 : 1	26,2	17,82	78,40	90,19
7 : 1	30,5	20,79	78,45	85,04

Т а б л и ц а 3

Очистка нафталина прессованного (ТУ 14-7-97-89).
Содержание примесей в 100 г исходного продукта – 0,016 г-моль

Соотношение сера : примеси	Количество серы, г		Характеристика очищен. нафталина	
г-моль : моль	технической	100%-ной	температура кристаллиз., °С	выход, %
0,5 : 1	0,38	0,256	79,0	94,8
1 : 1	0,75	0,512	79,30	94,5
3 : 1	2,25	1,530	79,71	94,2
6 : 1	4,50	3,060	79,82	92,7
7 : 1	5,27	3,580	79,82	90,3

Т а б л и ц а 4

Температура процесса очистки, °С	Свойства очищенного нафталина из:			
	нафталиновой фракции		нафталина прессованного	
	температура кристал., °С	выход, %	температура кристал., °С	выход, %
110	74,2	94,6	79	94,8
120	74,6	94,0	79,1	94,6
270	78,9	91,7	79,8	94,2
360	79,0	91,6	79,85	94,2
380	79,0	91,0	79,85	90,3
400	78,6	85,1	79,4	87,0

Т а б л и ц а 5

Продолжитель- ность процесса, ч	Свойства очищенного нафталина из:			
	нафталиновой фракции		нафталина прессованного	
	температура кристал., °С	выход, %	температура кристал., °С	выход, %
0,2	74,2	94,6	79,0	94,8
0,3	77,5	92,3	79,3	94,5
1,0	78,3	91,73	79,7	94,2
5,0	78,35	91,7	79,75	94,2
10,0	78,45	91,6	79,8	94,0
15,0	78,50	91,6	79,85	94,0
20,0	78,60	91,4	79,9	93,9
25,0	78,40	89,0	79,75	92,8

Т а б л и ц а 6

Характеристика очищенного нафталина (состав и свойства), получаемого из различного нафталинового сырья

Показатели	Нафталин очищенный, полученный из:	
	нафталиновой фракции	нафталина прессованного
Состав основного продукта		
нафталин	95,13–97,2	98,45–99,45
тионафтен	1,4–1,8	1,0–0,55
метилнафталин		
и гидринден	До 100	До 100
температура кристал. °С	77,5–79,0	79,3–79,9
Состав кубического остатка		
смолистые серосодержа-		
щие продукты	50–70	50–70
нафталин	20–30	20–30
метилнафталин	До 100	До 100