

Изобретение относится к способам очистки нафталина и может найти применение в коксохимической промышленности.

Известны химические методы очистки нафталина от серосодержащей примеси - тионафтена путем обработки серной кислотой в чистом виде, в присутствии добавок [1].

Недостатком данного метода является применение токсичных и дорогостоящих реагентов, образование не утилизируемых экологически вредных отходов и «снижение выхода очищенного продукта за счет протекания побочных процессов».

Известен способ очистки нафталина путем обработки его параформальдегидом в кислой среде, последующей нейтрализации и дистилляции [2].

Недостаток этого способа также состоит в образовании побочных продуктов и экологически вредных отходов производства.

Ближайшим аналогом предложенного является способ очистки нафталина путем его нагревания с безводной сульфокислотой с добавлением параформальдегида и последующей перегонкой [3].

Недостаток этого способа заключается в наличии дополнительных потерь нафталина за счет конденсации его с параформальдегидом, а также в образовании кислых отходов производства.

Кроме того, необходимость в применении для очистки нафталина параформальдегида создает неудовлетворительные условия эксплуатации.

Целью изобретения является снижение потерь нафталина.

Поставленная цель достигается тем, что нафталинсульфокислоту используют в количестве 10-20 мас.% и отделение нафталинсульфокислоты осуществляют путем промывки водой.

При этом нафталинсульфокислота становится реагентом для удаления тионафтена в виде растворимых в нафталине нелетучих смолистых соединений, отделяемых в процессе ректификации очищаемого продукта.

Это позволяет существенно снизить потери нафталина, а также осуществить практически безотходную технологию очистки нафталинсодержащего сырья.

Сущность способа заключается в следующем.

В расплавленный тионафтенсодержащий нафталин добавляют при перемешивании 10-20 мас.% нафталинсульфокислоты. Смесь нагревают до температуры 130—170°C и выдерживают в этом режиме в течение 5-19 ч в зависимости от требуемой степени очистки исходного нафталина. Далее реакционную массу охлаждают до 95°C и добавляют 4-5 мас.% воды. После перемешивания в течение 15-20 мин ее подвергают часовому отстою с последующим разделением на очищенный нафталин и раствор нафталинсульфокислоты. Последний подвергают обезвоживанию, например отгонкой, и возвращают на обработку новой партии исходного нафталинсодержащего сырья.

Пример. В аппарат, снабженный перемешивающим устройством, обогревом загружают 10000 кг (10 т) расплавленного нафталина прессованного, в котором содержится гидриндена и индена 7 кг (0,07%), нафталина 9627 кг (96,27%), тионафтена 311 кг [3,11 %], метилнафталинов( $\alpha+\beta$ )-55 кг (0,55% - 0,53% -/3-метилнафталина и 0,02 % - $\alpha$ -метилнафталина), Вводят 1500 кг (15%) расплавленной нафталинсульфокислоты, представляющей собой сульфомассу, полученную при сульфировании нафталина 94%-ной серной кислотой при температуре 160°C. При этом сульфомасса содержала серной кислоты 5 мас.%,  $\beta$ -нафталинсульфокислоты 87%, нафталина 7 мас.%, воды и пр. до 100% по массе. При перемешивании поднимали температуру до 150°C и выдерживали 5 часов. Затем реакционную массу охладили до 95°C и добавили 500 кг воды (5%). После 20 мин перемешивания реакционную массу подвергли отстою с последующим отделением нижнего слоя - нафталинсульфокислоты в количестве 1967 кг и верхнего - мытого (очищенного) нафталина в количестве 10033 кг.

Мытый нафталин содержал собственно нафталина - 9625 кг, тионафтена - 100 кг, гидриндена + индена - 2 кг,  $\alpha + \beta$  -метилнафталина - 50 кг, нафталинсульфокислоты - 15 кг, смолистых нелетучих веществ -239 кг, потери - 2 кг. При этом степень удаления тионафтена составила 68%, потери нафталина - 0,02%. Мытый нафталин, содержащий 75 кг свободной серной кислоты подвергли нейтрализации раствором щелочи и далее дистилляции с получением готовой продукции. Водный раствор нафталинсульфокислоты подвергся обезвоживанию, после чего был использован для следующей операции очистки.

В табл. 1 приведены результаты экспериментов по очистке прессованного нафталина, содержащего тионафтена 3,11 мас.% в различных режимных условиях, подтверждающие правомерность выбранных в объекте технологических параметров процесса.

Как видно из приведенных данных, оптимальным расход сульфокислоты следует считать 10-20 мас.%, предпочтительно 15 мас.%. Снижение расхода сульфокислоты ниже указанного предела приводит к резкому снижению эффективности очистки по тионафтену. Увеличение расхода экономически неоправдано.

В табл. 2 приведены эксперименты, иллюстрирующие влияние температуры на процесс удаления тионафтена из исходного тионафтенсодержащего нафталина.

Из данных табл. 2 видно, что оптимальными пределами температуры процесса являются 130-170°C, предпочтительно 150°C. Снижение температуры ниже 130°C приводит к повышению концентрации тионафтена, т.е. ухудшению степени очистки нафталинсодержащего сырья. Повышение температуры процесса экономически нецелесообразно, так как степень извлечения сероорганики остается практически на одном уровне.

Оптимальным временем ведения процесса является 4-8 час, предпочтительно 5,0 час. Снижение времени обработки ухудшает эффективность очистки, так как снижается степень удаления тионафтена. Увеличение времени приводит к значительному улучшению степени очистки >97%. Однако, такая степень чистоты не требуется для нафталина 1-го сорта. Достаточно 68%, что соответствует наличию в нафталине до 1,0% тионафтена.

В тоже время приведенные данные свидетельствуют о возможности достижения самой высокой степени очистки без существенных потерь в нафталине.

В табл. 4 приведены сравнительные данные предложенного решения и объекта прототипа.

Таблица 1

№ п/п	Режим процесса очистки			Содержание тионафтена в очищен- ном продук- те, %	Степень удаления тионафте- на, %	Потери нафталина, %
	Расход нафта- линсульфокисло- ты на очистку, мас. %	Температу- ра процес- са, °С	Продолжи- тельность выдержки, ч			
1	5	150	5	2,02	35,0	0,03
2	10	150	5	1,31	58,0	0,025
3	15	150	5	1,0	68,0	0,02
4	20	150	5	0,44	85,7	0,01
5	25	150	5	0,42	85,0	<0,01

Таблица 2

№ п/п	Режим процесса очистки			Содержание тионафтена в очищен- ном продук- те, %	Степень удаления тионафте- на, %	Потери нафталина, %
	Температу- ра процес- са, °С	Расход нафта- линсульфо- кислоты, мас. %	Продолжи- тельность выдержки, ч			
1	120	15	5	1,80	42	<0,01
2	125	15	5	1,62	48	0,01
3	130	15	5	1,40	55	0,01
4	140	15	5	1,02	67,4	0,02
5	150	15	5	1,0	68,0	0,02
6	170	15	5	0,87	72,0	0,05
7	175	15	5	0,89	74,0	0,06

Таблица 3

№ п/п	Режим процесса очистки			Содержание тионафтена в очищен- ном продук- те, мас. %	Степень удаления тионафте- на, мас. %	Потери нафталина, мас. %
	Темпера- тура про- цесса очистки, °С	Расход нафта- линсульфокис- лоты, мас. %	Продолжи- тельность выдержки, ч			
1	150	15	3,0	1,56	52,0	0,01
2	150	15	4,0	1,28	60,0	0,01
3	150	15	5,0	1,0	68,0	0,02
4	150	15	8,0	0,68	78,0	0,03
5	150	15	12,0	0,31	90,0	0,035
6	150	15	19,0	0,09	97,1	0,05
7	150	15	20,0	0,09	97,2	0,060

Т а б л и ц а 4

№ п/п	Наименование показателей	Прототип	Предложенный способ
1	Содержание тионафтена в исходном сырье, в пересчете на серу, %	0,4–0,64	0,74
2	Остаточное содержание тионафтена в очищенном продукте в пересчете на серу, %	0,06–0,15	До 0,02
3	Степень удаления тионафтена, %	77–85	До 97
4	Выход нафталина, %	Не превышает 95,0	99,9
5	Потери нафталина, %	До 5	0,02–0,06