

Изобретение относится к области переработки нафталиновой, предпочтительно высокосернистой фракции, и может быть использовано в коксохимической и нефтеперерабатывающей промышленности.

Известен способ переработки высокосернистой нафталиновой фракции, по которому расплавленную фракцию с содержанием нафталина 79-85 мас. % охлаждают в барабанных или трубчатых кристаллизаторах до 30-35°C, полученную закристаллизованную массу затем нагревают от 30-35 до 50-60°C, после чего отжимают под давлением 170-200 ат жидкую фазу - прессовые оттеки, от твердой фазы - продукта с содержанием нафталина 96-97 мас. % и непредельных соединений 0,4-0,6 мас. %. Полученные прессовые оттеки с содержанием нафталина 65-73 мас. % охлаждают до 35-40°C в течение 45-50 час и разделяют центрифугированием на жидкую фазу - масло, и твердую фазу - фугат, который после расплавления возвращают в нафталиновую фракцию [1, 2].

Недостатком этого способа является низкий выход нафталина от фракции 63,8-67,0 мас. % и неудовлетворительное его качество из-за высокого содержания в нем непредельных соединений 0,4-0,6 мас. % и тионафтена до 2,6 мас. %. Это приводит к осложнениям при использовании такого нафталина в производстве фталевого ангидрида и очищенного нафталина. Кроме того, к недостаткам этого способа следует отнести большую производительность процесса 45-50 час вследствие малой скорости охлаждения прессовых оттеков 0,7-1,0 град/час, а также наличие значительных выбросов вредных паров нафталина в окружающую среду (при переработке 54 тыс. т/год нафталиновой фракции количество выбросов составляет 322 т/ч согласно проекту ПДВ Авдеевского КХЗ), что обуславливает тяжелые экологические условия в производстве. Многостадийность данного процесса приводит к усложнению схемы и его удорожанию.

Известен способ переработки высокосернистой нафталинсодержащей фракции, по которому фракцию с содержанием нафталина 68-70 мас. % охлаждают от 75-80 до 30°C со скоростью 20-30 град/час, полученную закристаллизованную массу затем нагревают от 30 до 60°C при давлении 15-30 мм рт.ст. и одновременно отделяют образующуюся в интервале температур 30-60°C жидкую фазу (расплав) от твердой фазы; последнюю расплавляют при нормальном давлении с получением продукта, содержащего нафталина 81-86 мас. %, тионафтена 4 мас. %. Полученный расплав с содержанием нафталина 45-50 мас. % передают на вторую ступень процесса, где осуществляют те же технологические приемы и в той же последовательности, что и на первой ступени процесса со следующими изменениями: конечная температура охлаждения расплава 25°C, конечная температура нагревания закристаллизованного расплава 50°C, отделение от твердой фазы образующихся масла в интервале температур 25-40°C и жидкого промпродукта в пределах 40-50°C. Последний возвращают для повторной переработки на II ступень процесса, полученное масло выводят из цикла переработки фракции, а твердый остаток с содержанием нафталина 70 мас. % после расплавления при нормальном давлении передают в нафталиновую фракцию [3].

Недостатками этого способа являются: низкое качество продукта из-за малого содержания в нем нафталина 81-86 % и высокого содержания тионафтена до 4 %; большая производительность процесса вследствие невысоких скоростей охлаждения 20-30 град/час и нагревания 5 град/ч на обеих ступенях процесса, что приводит к увеличению количества оборудования и удорожанию процесса.

Известен способ переработки высокосернистой нафталиновой фракции, по которому фракцию с содержанием нафталина 78-85 % обрабатывают 8 %-ным раствором щелочи и отделяют образовавшиеся феноляты натрия от фракции, после чего обесфеноленную фракцию обрабатывают 15 %-ным раствором серной кислоты и отделяют образовавшийся сульфат пиридина от фракции, затем полученную обесфеноленную и обеспиридиненную фракцию подвергают ректификации в две ступени с получением нафталина с содержанием основного вещества 95,3-96,1 мас. %, тионафтена 3,2-3,3 мас. %, непредельных соединений 0,30-0,45 мас. %, а также головной фракции и остатка в виде масла [2].

Недостатком этого способа является низкое качество нафталина вследствие высокого, содержания в нем тионафтена 3,2-3,3 мас. % и непредельных соединений 0,30-0,45 мас. %, что требует повышения расхода реактивов (концентрированной серной кислоты, формальдегида) при последующей очистке нафталина и приведет к увеличению его потерь. Кроме того, недостатком данного способа является образование отходов производства (отработанных растворов щелочи и серной кислоты), что требует их утилизации и приведет к усложнению и удорожанию процесса.

Более близким к изобретению является способ получения нафталина из нафталиновой фракции, содержащей 95 мас. % нафталина, 4,7 мас. % тетралина и полученной гидрированием каменноугольной смолы, по которому нафталиновую фракцию охлаждают, кристаллизуют и затем отжимают твердый нафталин при температуре 20-31°C и давлении 112 ат от маточного раствора, который вновь охлаждают, кристаллизуют при 18-20°C и центрифугируют, после чего полученный твердый промпродукт отжимают при давлении 50-150 ат и возвращают в нафталиновую фракцию. Полученный продукт с выходом 82,2 % содержит 99,4 мас. % нафталина [4].

Недостатками этого способа являются:

- низкий выход нафталина от фракции 82,2 % и невысокое качество очищенного нафталина, содержащего не более 99,4 % основного вещества и имеющего температуру кристаллизации 79,8°C что не отвечает требованиям ГОСТ 16106-82 на нафталин марки ОА с температурой кристаллизации не ниже 80°C;

- необходимость обеспечения низких температур 18-20°C при охлаждении и кристаллизации нафталиновой фракции и полученного из нее маточного раствора, а также применения высокого давления 50-150 ат для последующего отжатия твердой фазы. Это требует применения специальных холодильных машин для обеспечения низких температур, дорогостоящего специального прессового оборудования для создания высокого давления при отжатии, что усложняет и вызывает удорожание процесса;

- необходимость применения центрифугирования для отжатия твердого промпродукта из скристаллизованного маточного раствора при низкой температуре 18-20°C, что требует применения специальных центрифуг, обеспечивающих низкотемпературные условия (18-20°C) при разделении жидкой и твердой фаз, что также приводит к увеличению затрат на оборудование;

- многостадийность процесса и громоздкость схемы с применением разнотипного оборудования, что приводит к усложнению схемы и также к удорожанию процесса.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствовать способ переработки нафталиновой фракции путем изменения технологических параметров - температуры и давления, чем обеспечивается увеличение

степени извлечения нафталина от ресурсов его во фракции и за счет этого предотвращается загрязнение окружающей среды, упрощается обслуживание при эксплуатации и исключается ручной труд.

Поставленная задача решается тем, что в способе переработки нафталиновой фракции путем охлаждения расплавленной исходной фракции, отделения от твердого остатка незакристаллизовавшейся жидкой фазы, которую снова охлаждают с последующим отделением масла от вновь образовавшегося твердого остатка, который возвращают в исходную нафталиновую фракцию, согласно изобретению охлаждение исходной фракции проводят до температуры на 3-6°С ниже температуры ее кристаллизации, с последующим отделением твердого остатка при конечной температуре охлаждения и пониженном давлении, а затем, твердый остаток расплавляют при нормальном давлении и подвергают ректификации.

Охлаждение нафталиновой фракции до температуры на 3-6° ниже температуры ее кристаллизации со скоростью 120±2 град/час приводит к такому непредвиденному перераспределению ее компонентов между жидкой и твердой фазами, что образовавшаяся твердая фаза - твердый остаток, по сравнению с исходной фракцией характеризуется измененным составом эвтектик и содержит меньше тионафтена, непредельных соединений, фенолов и оснований. При последующей ректификации полученной из фракции расплавленной твердой фазы (твердого остатка) происходит дальнейшее такое перераспределение ее компонентов в получаемых продуктах процесса ректификации, которое приводит к повышению выхода и существенному улучшению качества получаемого нафталина в сравнении с качественными показателями нафталина от ректификации непосредственно исходной нафталиновой фракции.

Сущность предложенного способа состоит в следующем.

Расплавленную нафталиновую фракцию охлаждают до температуры на 3-6°С ниже ее температуры кристаллизации со скоростью 120±2 град/час, затем при конечной температуре охлаждения в системе создают вакуум и при давлении ниже атмосферного (100-600 мм рт.ст.) отделяют в течение не более 1,5 час незакристаллизовавшуюся жидкую фазу (маточный раствор) от твердого остатка. Маточный раствор, в котором сконцентрированы примеси, охлаждают и кристаллизуют при 45±2°С с той же скоростью, после чего при этой же температуре создают в системе вакуум и при давлении ниже атмосферного (100-600 мм рт.ст.) отделяют в течение не более 1,5 час масло от образовавшегося твердого промпродукта, последний расплавляют при нормальном давлении и возвращают в нафталиновую фракцию. Полученный из нафталиновой фракции твердый остаток расплавляют при нормальном давлении и подвергают ректификации. В результате получают масло, головную фракцию и нафталин улучшенного качества. Полученные масло и головную фракцию выводят из цикла переработки фракции..

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

1000 г расплавленной высокосернистой нафталиновой фракции с температурой кристаллизации 71 °С, с содержанием нафталина 83 мас. %, тионафтена 3,5 мас. %, фенолов 1,3 мас. %, оснований 1,2 мас. %, непредельных соединений 0,7 мас. % охлаждают со скоростью 120 град/час до 68°С, т.е. ниже на 3°С ее температуры кристаллизации, затем при конечной температуре охлаждения 68°С в системе создают вакуум и при давлении ниже атмосферного - 400 мм рт.ст., отделяют в течение 1,5 час образовавшуюся твердую фазу - твердый остаток, от незакристаллизовавшейся жидкой фазы (маточного раствора), в которой сконцентрированы тионафтен 5,5 мас. %, и другие примеси - фенолы, основания, непредельные соединения, после чего полученный маточный раствор охлаждают до 45°С с той же скоростью и при этой же температуре и давлении 400 мм рт.ст. отделяют в течение 1,3 час масло от вновь образовавшейся твердой фазы - твердого промпродукта. Последний с содержанием нафталина 83 мас. % расплавляют при нормальном давлении и возвращают в нафталиновую фракцию, а масло с содержанием нафталина 47 мас. %, тионафтена 8 мас. %, фенолов 3,8 мас. %, оснований 3,4 мас. % непредельных соединений 3,3 мас. % выводят из цикла переработки фракции.

Полученный из фракции твердый остаток расплавляют при нормальном давлении, после чего подвергают ректификации с отбором головной фракции (до 210°С), нафталина (210-218°С) и остатка (выше 218°С).

В результате получают следующие конечные продукты в г.:

Масло	83,2
Головная фракция	39,5
Нафталин	757,0
Остаток	84,3
Потери	36,0

Получаемый нафталин в количестве 757 г, что соответствует выходу его от нафталиновой фракции 75,7 мас. %, содержит 97,0 мас. % нафталина, 2,1 мас. % тионафтена, 0,04 мас. % непредельных соединений. Извлечение нафталина от ресурсов его во фракции составит $88,5\% \left(\frac{75,7 \times 0,97}{83,0} \times 100 \right)$.

Полученный нафталин отвечает требованиям ТУ 14-6-151-78 и ТУ 14-6-185-81, Изм. 1, марка СН-1.

Пример 2.

1000 г расплавленной нафталиновой фракции с температурой кристаллизации 77,2°С с содержанием нафталина 94,5 мас. % охлаждают и кристаллизуют со скоростью 120 град/час до 73°С, т.е. ниже на 4,2°С ее температуры кристаллизации, затем при конечной температуре охлаждения 73°С в системе создают вакуум и при давлении ниже атмосферного - 400 мм рт.ст. отделяют в течение 1 часа образовавшуюся твердую фазу - твердый остаток, от незакристаллизовавшейся жидкой фазы (маточного раствора), в которой концентрируются тетралин и др. примеси, после чего полученный маточный раствор охлаждают до 45°С с той же скоростью и при этой же температуре и давлении 400 мм рт.ст. отделяют в течение 1 часа масло от вновь образовавшегося твердого остатка (промпродукта). Последний с содержанием нафталина 97 мас. % расплавляют при нормальном давлении и возвращают в нафталиновую фракцию, а масло с содержанием нафталина 33 мас. %, тетралина 58 мас. % выводят из цикла переработки фракции.

Полученный из фракции твердый остаток расплавляют при нормальном давлении и подвергают ректификации. В результате получают следующие конечные продукты в г.:

Масло	104
-------	-----

Головная фракция	10
Нафталин	862
Потери	24

Получаемый нафталин в количестве 862 г, что соответствует выходу его из нафталиновой фракции 86,2 мас. %, содержит 99,8 мас. % нафталина и имеет температуру кристаллизации 80,1°С. Извлечение нафталина от ресурсов его во фракции составит 91 %:

$$\left(\frac{86,2 \times 0,998}{94,5} \times 100 \right).$$

Полученный нафталин отвечает требованиям ГОСТ 16106-82 на нафталин марки ОА.

В таблице приведены сопоставительные данные переработки нафталиновой фракции по известным и предложенному способам.

Из сопоставления предложенного способа (пример 1) с известным способом (базовый объект) следует, что по предложенному способу (пример 1) выход нафталина от фракции больше на 10,3 % (75,7-65,4), извлечение нафталина от ресурсов его во фракции выше на 15 % (88,5-73,5), и полученный нафталин лучшего качества, т.к. в нем содержится меньше тионафтена на 0,2-0,5 % и непредельных соединений в 10-15 раз по сравнению с известным способом (базовый объект) при использовании в качестве сырья нафталиновой фракции аналогичного состава.

Из сопоставления предложенного способа (пример 2) с известным способом (прототип) следует, что по предложенному способу (пример 2) выход нафталина от фракции больше на 4 % (86,2-82,2), извлечение нафталина от ресурсов его во фракции выше на 4,5 % (91,0-86,5), и полученный нафталин лучшего качества, т.к. в нем содержится больше нафталина на 0,4 % (99,8-99,4) по сравнению с известным способом (прототип) при использовании в качестве сырья нафталиновой фракции аналогичного состава.

Таким образом, из приведенных данных следует, что предложенный способ в сравнении с известными способами позволяет повысить выход нафталина от фракции, улучшить его качество и увеличить степень извлечения нафталина от ресурсов его в нафталиновой фракции.

№№ пп	Показатели	Предложен- ный способ (пример 1)	Известный способ (базо- вый объект)	Предложен- ный способ (пример 2)	Известный способ (про- тотип)
1.	Исходное сырье – нафтали- новая фракция с содержи- ем, мас. %:				
	-нафталина	83	79-85	94,5	94,5
	-тетралина	-	-	4,7	4,7
	-тионафтена	3,5	3-4	-	-
	-непредельных соединений	0,7	0,7-1,2	-	-
	-фенолов	1,3	1,2-1,5	-	-
	-оснований	1,2	1,2-1,4	-	-
	-прочих	10,3	7,9-13,9	0,8	0,8
2.	Температура кристаллиза- ции нафталиновой фракции, °С	71	68,5-72	77,2	77,2
3.	Температура охлаждения фракции, °С	68 (т.е. на 3° ниже Т кри- сталлизации фракции)	30-35	73 (т.е. на 4,2° ниже Т кристаллиза- ции фракции)	20-31
4.	Температура нагрева закри- сталлизованной фракции, °С	-	50-60	-	-
5.	Температура при разделе- нии жидкой и твердой фаз фракции, °С	68	50-60	73	20-31
6.	Давление при разделении жидкой и твердой фаз фрак- ции с получением твердого остатка и маточного раство- ра	ниже атмос- ферного 0,52 ат (400 мм рт.ст.)	выше атмос- ферного 170-200 ат	ниже атмос- ферного 0,52 ат (400 мм рт. ст.)	выше атмос- ферного 112 ат
7.	Выход нафталина от нафта- линовой фракции, мас. %	75,7	63,8-67,0 (ср. 65,4)	86,2	82,2
	Качество нафталина, содер- жание, мас. %:				
	-нафталина	97,0	96-97	99,8	99,4
	-тионафтена	2,1	2,3-2,6	-	-
	-непредельных соединений	0,04	0,4-0,6	-	-

Продолжение таблицы

№№ пп	Показатели	Предложен- ный способ (пример 1)	Известный способ (базо- вый объект)	Предложен- ный способ (пример 2)	Известный способ (про- тотип)
9.	Извлечение нафталина от ресурсов его в нафталино- вой фракции. %	88,5	72,0-75,0 (ср. 73,5)	91,0	86,5