

УДК 662.749.33

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА НАФТАЛИНА ТЕХНИЧЕСКОГО КОКСОХИМИЧЕСКОГО ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Билло Е. В., студент гр. ХОм-181, II курс

Руководитель: Боркина Г.Г., к.х.н., доцент

Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева

Нафталин – это ароматический углеводород, являющийся ценным сырьем для химической отрасли. В настоящее время процесс получения чистого нафталина имеет большое значение для химической промышленности. Ряд предприятий заинтересован в производстве технического нафталина, содержащего не менее 97% основного вещества, так как он является исходным продуктом в получении таких реагентов как фталевый ангидрид, декалин, тетралин, нафтол и других. Нафталин выступает в качестве промежуточного продукта в производстве различных азотокрасителей, поверхностно-активных веществ (ПАВ), а также в получении пластификаторов [1].

Нафталин может быть получен различными способами, например, пропусканием паров бензола и ацетилена над древесным углём (процесс проводят при 400 °C) [2]. Наиболее универсальным синтезом не только нафталина, а в основном нафталиновых соединений считают метод Хеуорса, представляющий собой сочетание реакций ацилирования, восстановления кето-групп по Клеменсу и ароматизацию продукта циклизации [3]. Однако в промышленности такие способы не используют.

В промышленности нафталин получают в основном из каменноугольной смолы (в которой его содержится 8-10%) [4]. Каменноугольная смола представляет собой сложную смесь органических соединений, состоящую из нескольких тысяч компонентов, из которых идентифицировано более 500 различных веществ, как нейтральных полициклических ароматических углеводородов, так и гетероароматических соединений, фенолов, оснований [5].

Помимо выделения из каменноугольной смолы существуют синтетические способы получения нафталина из углеводородного сырья.

Так, в промышленности проводят процесс дегидрогенизации гомологов бензола, содержащих в боковой цепи не менее 4-х атомов углерода. Данный процесс осуществляют при температуре 300 °C и в присутствии платинового катализатора [2].

Наиболее распространённым в настоящее время промышленным способом получения нафталина является процесс гидродеалкилирования алкилнафталинов, которые содержатся в смоле пиролиза, образующейся при производстве этилена и в тяжелых фракциях бензина реформинга.

Данный процесс проводят добавлением в метилнафталиновые фракции тетралина, после чего смесь проходит трубчатую печь, где и происходит деалкилирование метилнафталина на катализаторе. Полученный продукт разделяют в ректификационной колонне на нафталин-сырец, газы и непревращённые метилнафталины. Последние, после процесса, возвращают в исходное сырьё.

Процесс гидродеалкилирования имеет существенный недостаток – это дорогостоящий оксидный катализатор с добавлением молибдена, кобальта, хрома на окиси алюминия, щелочных металлов, а также необходимость проведения его регенерации [6].

Несмотря на всё разнообразие процессов получения нафталина из синтетического сырья и нефти выделение нафталина из каменноугольной смолы, на данный момент, является приоритетным способом производства этого вещества. Это обусловлено большим количеством угледобывающих и коксохимических производств в нашей стране.

На изучаемом мною предприятии получают нафталин технический коксохимический марки «ТБ» с содержанием основного вещества 98% по периодической схеме производства.

Производство происходит по следующей технологии [7]:

- 1) в механические кристаллизаторы загружают нафталиновую фракцию, охлаждают до 25°C, в результате чего происходит образование большого количества мелких кристаллов и фугато раствора (масла);
- 2) масло и кристаллы нафталина по шнеку-конвейеру поступают в центрифуги, где за счёт центробежной силы разделяются жидкая (масло) и твёрдая (кристаллы нафталина) фазы. Масло отводится из центрифуги через отверстия в кольцевом желобе корпуса, а откристаллизовавшаяся фаза при помощи шнека поступает в плавильники;
- 3) в плавильниках фугованный нафталин плавится при 85-95°C и загружается в ректификационные кубы;
- 4) в ректификационных кубах при постоянном повышении температуры сначала происходит отгон воды и части лёгкого масла, кипящего до 140°C, а затем при дальнейшем повышении температуры отгон, кипящий выше 140°C, направляют в ректификационную колонну;
- 5) поступающий из куба на ректификацию отгон прогревает колонну и при достижении температуры в верхней части ректификационной колонны 190°C начинают отбор первой фракции. Продукт с температурой кристаллизации 78,5-78,8 °C направляют в сборник очищенного нафталина. Как только происходит снижение температуры кристаллизации продукта снова до 78,5 °C, отбор технического нафталина прекращают. Затем новую порцию фугованного нафталина загружают в ректификационные кубы и цикл повторяют.

Недостатком данной схемы производства является производство по периодической схеме. Все процессы осуществляются так, что каждая стадия их протекает с перерывами: вначале реакционный аппарат загружается определенной порцией сырья, затем проводится ректификация, по окончании кото-

рой из аппарата выгружается тяжелый остаток, после чего эта операция повторяется. При таком прерывном (периодическом) осуществлении процесса условия и технологические параметры непрерывно изменяются, что ведет к снижению скорости процесса. Следует отметить, что имеющаяся на предприятии установка позволяет перерабатывать только часть нафталиновой фракции.

Имеющуюся схему производства можно перевести с периодической на непрерывную с минимальным изменением оборудования, а также ввести дополнительный узел, который позволит получать сырьё более высокого качества (99,2 -99,8 % чистого вещества). Эти усовершенствования позволят снизить трудозатраты, количество потребляемого пара (который используется для прогрева и очистки узла ректификации), снизить себестоимость продукта за счёт увеличения мощности производства, снизить выбросы загрязняющих веществ в воздух рабочей зоны и в атмосферу, увеличить доходы производства за счет получения нового продукта. Установка непрерывного действия позволит обеспечить в системе достаточный массообмен, что снизит потери продукта и улучшит его качество.

Переход на непрерывный процесс позволит перерабатывать всю получаемую нафталиновую фракцию, путём дополнительного оснащения отделения кристаллизации кристаллизаторами. Необходима реорганизация ректификационного узла, перевод кубов-реакторов (ранее используемых для обезвоживания фугованного нафталина) на оснащение ректификационной колонны флегмой, ввод дополнительных теплообменников для сохранения теплоты процесса.

Дополнительный узел, упомянутый ранее, представляет собой химическую очистку нафталина коксохимического технического марки «ТБ», который может содержать такие примеси как фенол, инден и 2-метилнафталин, с последующей ректификацией под вакуумом.

Этот процесс получил широкое применение благодаря глубокой степени очистки нафталина от примесей. Процесс проводят в присутствии серной кислоты (концентрация 90-94%), которая необходима для конденсации непредельных соединений, содержащихся в техническом нафталине, образующиеся смолы хорошо растворяются в крепкой серной кислоте и поэтому легко отделяются с отработанной серной кислотой. В процессе очистки происходит сульфирование незначительной части нафталина. Однако в связи с тем, что расход кислоты небольшой, эта реакция не оказывает существенного влияния на выход нафталина. Образующиеся продукты реакции растворяются: сульфокислоты – в расплавленном нафталине, смолы – в отработанной кислоте.

После промывки кислотой реакционную массу промывают водой для растворения сульфокислот. Затем нафталин промывают щелочью для нейтрализации и удаления примесей, кипящих выше 245 °C, при этом удаляются остатки сульфокислот и фенолов, причём содержание последних составляет менее 0,02% в конечном продукте, т.к. кристаллический нафталин после

очистки даёт удовлетворительную реакцию с азотной кислотой. Химически очищенный нафталин подвергают ректификации под вакуумом [8].

Принимая во внимание всё вышеперечисленное, предлагается внести в схему следующие изменения:

- за счёт увеличения мощности производства необходимо добавить три аналогичных аппарата для обеспечения переработки имеющегося количества нафталиновой фракции;

-кубы-реакторы, ранее используемые для обезвоживания нафталина фугованного и подачи паров нафталина в ректификационную колонну, перестроить под куб ректификационной колонны для сбора флегмы и оснащения ректификационной колонны парами;

- ввести в узел ректификации фугованного нафталина три теплообменных аппарата для уменьшения подвода тепла со стороны;

- перенести подачу нафталина фугованного обезвоженного из куба-реактора на среднюю тарелку ректификационной колонны;

- ввести узел очистки нафталина технического коксохимического марки «ТБ» серной кислотой.

Список литературы:

1. Романова, Н. А. Выделение нафталина из остатков каменноугольной смолы методом сверхчёткой ректификации / Н. А. Романова, А. С. Хрёкин, В. С. Леонтьев // Международный научно-исследовательский журнал. 2017. №3. С.80-85.

2. Ароматичность и ароматические углеводороды [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/aromatic/welcome.html>

3. Нафталин [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://helpiks.org/1-120443.html>.

4. Нафталин [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://tetra-chem.ru/production/naftalin/>.

5. Кауфман, А. А. Технология коксохимического производства: учеб. пособ. / А. А. Кауфман, Г. Д. Харлампович. – Екатеринбург : ВУХИНКА, 2005. -288с.

6. Обзор рынка нафталина [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://docplayer.ru/53257384-Obzor-rynka-naftalina-v-sng.html>.

7. Технологический регламент смолоперегонного отделения цеха по переработке химических продуктов (введён в эксплуатацию 22.07.2014 г.).

8. Брон, Я. А. Переработка каменноугольной смолы. - М.: Металлургиздат, 1963. 272с.