

МІНІСТЕРСТВО ПРОМИСЛОВОЇ ПОЛІТИКИ УКРАЇНИ
Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут
УХІН

На правах рукопису

БОРИСЕНКО
Олександр Людвикович

УДК 66.074.383: 62-503.56

**РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ЗНЕСІРЧЕННЯ НАФТАЛІНОВОЇ ФРАКЦІЇ
КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА**

Спеціальність 05.17.07 – Хімічна технологія палива
і пально-мастильних матеріалів

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2003

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут" МОН України та Українському державному науково-дослідному вуглехімічному інституті (УХІН) Міністерства промислової політики України

- Наукові керівники - -доктор технічних наук, професор
Скляр Михайл Григорович ,
Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут" МОН України,
завідувач кафедри технології палива та вуглецевих матеріалів
- -доктор технічних наук
Ковальов Євген Тихонович,
УХІН Мінпромполітики України, директор
- Офіційні опоненти - -доктор технічних наук, професор
Зубілін Іван Георгійович,
ведучий науковий співробітник інституту хімії, професор
кафедри технічної хімії,
Харківський національний університет МОН України
- - канд. техн. наук, доцент
Гребенюк А.Ф.
Донецький національний технічний університет МОН
України
- Провідна установа - Національний університет "Львівська політехніка" МОН
України, м. Львів

Захист відбудеться " 16 " 07 2003 р. в 13⁰⁰ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.822.01 в Українському державному науково-дослідному вуглехімічному інституті (УХІН)

Адреса: 61023, м.Харків, вул. Весніна, 7, УХІН.

З дисертацією можна ознайомитися у науково-технічній бібліотеці Українського державного науково-дослідного вуглехімічного інституту (УХІН): 61023, м.Харків, вул. Весніна, 12, УХІН.

Автореферат розіслано " 10 " 06 2003 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,
кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник

М.І. Рудкевич

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Серед різних видів ароматичної сировини для промисловості органічного синтезу нафталін відіграє важливу роль, являючись вихідним продуктом для одержання таких сполук, як фталевий ангідрид, бета-нафтол, нафталінсульфокислоти, амінонафталіни та ін., котрі використовуються для виробництва різного роду барвників, лакофарбових матеріалів, лікарських препаратів, пластифікаторів, поверхнево-активних речовин. Одним із основних споживачів нафталіну є виробництва β -нафтолу та фталевого ангідриду, які потребують сировину високого ступеня чистоти.

В Україні постачальником нафталіну являється коксохімічна промисловість, яка виробляє кам'яновугільну смолу, для котрої характерний високий вміст сірчистих сполук, в першу чергу бензотіофену. Це створює значні труднощі в одержанні очищених сортів нафталіну, зокрема в питанні поділу бінарної суміші нафталін-бензотіофен.

Крім цього, останнім часом майже постійно спостерігається нестабільна потреба в чистому нафталіні, а це в свою чергу призводить до неравномірної роботи технологічних схем очистки нафталінових фракцій різної якості. Тому створення оперативної та гнучкої технології коксохімічного нафталіну високої якості задача вельми актуальна.

В дисертації на основі проведених автором теоретичних та експериментальних досліджень, отриманих нових науково обґрунтованих результатів розв'язана конкретна прикладна задача по створенню безвідходної технології одержання чистих сортів коксохімічного нафталіну – сировини для хімічної промисловості.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. В основу дисертації закладені результати науково-дослідних робіт по тематиці УХІНу, Фенольного заводу та НТУ "ХПІ" протягом 1997-2001 рр., серед них: "Участие во внедрении процесса ректификации нафталиновой фракции в опытно-промышленных условиях ОАО "Запорожжкокс", - в яких за участю та під керівництвом автора в період 1998-2000 рр. проводилось впровадження процесу для ВАТ "Запоріжжкокс" в дослідно-промислових умовах Фенольного заводу.

Мета і задачі досліджень - розробка гнучкої технології знесірчення нафталінвмісної сировини коксохімічного походження, що має техніко-економічні переваги в порівнянні з існуючими та дозволяє досягти високого ступеня виведення бензотіофену з нафталінової фракції різного складу при вилученні з процесу токсичних реагентів. Технологія повинна забезпечити одержання нафталіну потрібної якості.

Така мета роботи викликала необхідність розв'язання наступних задач:

- оцінка існуючих способів знесірчення нафталінвмісної сировини;
- розробка робочої гіпотези виведення бензотіофену із нафталінової фракції з використанням β -нафталінсульфокислоти як каталізатора;
- розробка технологічної схеми одержання нафталіну високого ступеня очищення та апробація її в дослідно-промислових умовах;

- проведення техніко-економічних розрахунків для визначення ефективності розробленого способу.

Об'єкти дослідження. Об'єктами досліджень були обрані нафталінові фракції різних коксохімічних заводів України, нафталінсульфофосфати різної якості як каталізатор; нафталін різного ступеня очистки; розчини органічних основ, фенолятів; продукти від знесірчення нафталінової фракції.

Предмет досліджень. Взаємодія бензотіофену з ненасиченими сполуками нафталінової фракції в присутності β -нафталінсульфофосфати як каталізатора. Розробка технологічної схеми процесу.

Методи досліджень. Рішення перерахованих задач вимагало проведення комплексу досліджень методико-аналітичного та технологічного характеру. Широко використовувалися загальні методи виділення та очистки речовин (кристалізація, перегонка, фільтрування, екстракція, перемішування), хроматографічні методи розділення та аналізу, а також аналітичні методи (контроль чистоти речовин, визначення молекулярної маси та ін.). При проведенні досліджень технологічного характеру в умовах Фенольного заводу застосовувались стандартизовані методи.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

- розроблено новий спосіб одержання нафталіну високої якості безпосередньо з нафталінової фракції знесірченням останньої шляхом взаємодії сіркувмісних і ненасичених домішок;
- вперше запропоновано механізм хімічних перетворень супутніх нафталіну домішок у нафталіновій фракції з утворенням смолистих речовин;
- розроблена нова технологічна схема безреагентної хімічної очистки нафталінової фракції в присутності каталізатора – β -нафталінсульфофосфати.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій. Наукові положення, висновки і рекомендації дисертаційної роботи розроблені на підставі результатів широкомасштабних експериментів, проведених в лабораторних умовах та підтверджених на дослідно-промисловій установці.

Встановлені в роботі наукові факти аргументовані, їх пояснення доводиться на базі сучасних уявлень органічної і фізичної хімії, хімії високомолекулярних сполук, а також нових положень у вуглехімії.

При розв'язанні конкретних задач досліджень використовувались сучасні стандартизовані фізико-хімічні методи.

Практична цінність отриманих результатів полягає:

- у розробці технології знесірчення нафталінових фракцій із різним вмістом бензотіофену у присутності β -нафталінсульфофосфати як каталізатора, котра дозволяє одержати чистий нафталін із вмістом основної речовини не нижче 99 % мас. і виходом 88,8 % від ресурсів;
- у дослідно-промисловій апробації розробленої технології в умовах Фенольного заводу;

- у розробці практичних рекомендацій щодо впровадження створеної технології знесірчення нафталінової фракції для умов ВАТ “Запоріжжкокс” та Фенольного заводу;
- у використанні матеріалів в учбовому процесі спеціалізованих кафедр Національної металургійної академії та Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут".

Одержанні за розробленою технологією зразки нафталіну були випробувані для виробництва β -нафтолу та фталового ангідриду з позитивними результатами в ІХТПЕ ВАТ "Краситель", м. Рубіжне.

Виконаний техніко-економічний аналіз створеної технології в порівнянні із існуючою кислотно-формальдегідною технологією показав ефект 1,5 млн грн. при переробці ~12,5 тис. тонн нафталінової фракції на рік або 145 грн при виробництві 1 т очищеного нафталіну.

Конкретна особиста участь автора в одержанні наукових результатів. Автором особисто:

- розроблено методику проведення експериментів по каталітичному знесірченню нафталінової фракції у присутності β -нафталінсульфо кислоти;
- обґрунтовано технологічні параметри процесу одержання очищеного нафталіну з нафталінової фракції;
- розроблено технологічну схему і апаратурне оформлення;
- прийнята участь по здійсненню процесу в дослідно-промислових умовах Фенольного заводу;
- проведено теоретичний аналіз кінетичних закономірностей і запропоновано гіпотетичний механізм термохімічних перетворень окремих компонентів нафталінової фракції.

Апробація результатів роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на Вченій раді УХІНа (м.Харків, 2000-2002 рр.), на науково-технічних семінарах кафедри "Технології твердого палива і вуглецевих матеріалів" НТУ “ХП” (м.Харків, 1998, 1999, 2000, 2002, 2003 рр.); технічній раді Фенольного заводу (м.Дзержинськ, 1998 р.), на Першій Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (м.Київ, 2000 р.).

Публікації. Основний зміст дисертації викладено в 8 наукових публікаціях в фахових журналах, у тому числі один патент на винахід та тези доповіді на конференції.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку літератури і додатків. Всього 151 сторінок, серед них 31 таблиць, 14 рисунків, 8 додатків; бібліографія вміщує 114 джерел вітчизняної та зарубіжної літератури.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

Вступ. Обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дисертаційного дослідження, наукову новизу, практичну цінність, відзначено особистий внесок автора роботи, наведено відомості про апробацію результатів досліджень та публікацій.

Розділ 1. У розділі викладено аналіз існуючих способів одержання чистих сортів нафталіну з нафталінвмісної сировини коксохімічного виробництва. Відмічається наступне:

- серед розроблених методів одержання нафталіну використовуються такі, як кристалізація, ректифікація, хімічні способи очистки (сірчаноокислотний, сірчаноокисотно-формальдегідний, каталітичний);

- відомі способи одержання очищених сортів нафталіну багато-стадійні. Вони складаються із наступних основних стадій: а) вилучення технічного нафталіну з нафталінової фракції методом кристалізації або ректифікації; б) хімічне перетворення домішок технічного нафталіну і усунення їх у виді смолистих речовин хімічними методами; в) заключна ректифікація з метою одержання вищих сортів нафталіну;

- методи кристалізації зв'язані з високими втратами нафталіну з відтоками. Крім того, метод кристалізації-пресування супроводжується шкідливими умовами праці і зв'язаний із значними викидами шкідливих компонентів в атмосферу. Сірчаноокисотно-формальдегідний метод очистки технічного нафталіну призводить: по-перше, до утворення великих кількостей рідких відходів; по-друге, до сульфування нафталіну, що обумовлює зменшення виходу цільового продукту; по-третє, до використання токсичного реагенту – формаліну;

- переробка високосірчистих нафталінових фракцій методом ректифікації призводить до одержання нафталіну з підвищеним вмістом сірки внаслідок того, що ректифікацією важко розділити суміш нафталін-бензотіофен, так як інтервали температур кипіння цих сполук близькі;

- гідроочистка є найбільш екологічним й ефективним методом одержання чистого нафталіну з високим виходом. Але необхідність використання високих тиску та температур потребує великих енергетичних та капітальних затрат. Впровадження гідроочистки економічно виправдано лише в умовах централізованої переробки нафталінвмісної сировини, що в даний час в Україні є проблематичним.

На основі аналізу літературних даних визначена і сформульована мета та задачі досліджень – розробка способу знесірчення нафталінової фракції коксохімічного виробництва, який дозволив би з найменшими витратами та максимальним використанням наявного устаткування коксохімічних підприємств одержувати високоякісний нафталін з високим виходом, а також зменшити обсяги відходів і виключити використання токсичних реагентів.

Розділ 2. Представлено вибір об'єктів і методів щодо проведення досліджень, дана характеристика нафталінвмісної сировини коксохімічних заводів України, обгрунтовано спосіб її знесірчення.

Для одержання нафталіну як цільового продукту використовуються нафталінові фракції кам'яновугільної смоли коксохімічних підприємств України. Ця сировина характеризується підвищеним вмістом бензотіофену. Його масова доля в нафталінових фракціях знаходиться в межах 3-5 %, а в деяких випадках ще й вища.

Технічний нафталін, отриманий з цих нафталінових фракцій різними методами (кристалізація-плавлення, пресування, ректифікація), містить 2-3 % бензотіофену в залежності від методу його одержання. Для зниження вмісту бензотіофену до 0,4-1,0 % з метою одержання очищених сортів нафталіну згідно нормативній документації потрібна хімічна доочистка.

Як об'єкт дослідження було обрано нафталінову фракцію для безпосереднього одержання із неї високоякісного нафталіну хімічним методом з використанням β -нафталінсульфокислоти (каталізатор).

Розроблена методика та рецептура проведення процесу очистки нафталіну від бензотіофену і вилученню очищеного продукту в лабораторних умовах. Нафталінвмісна сировина змішувалась з β -нафталінсульфокислотою і витримувалась при температурі 100-150 °С протягом заданого часу (5-15 годин). Далі після додання води шляхом відстою відділялися "органічний шар" і водний розчин β -нафталінсульфокислоти. "Органічний шар" після нейтралізації лужним розчином дистілювався і аналізувався для оцінки ступеня очистки сировини.

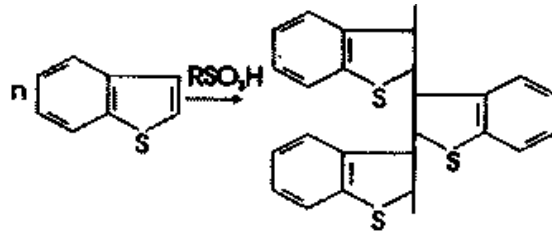
Контроль за процесом здійснювався шляхом визначення зміни складу реакційної маси на протязі експерименту та кінцевого продукту в порівнянні з похідної сировиною методом газорідинної хроматографії. Якість очищеного нафталіну оцінювався за ГОСТ 16106-82 методом визначення температури кристалізації.

Розділ 3. Подано аналіз теоретичних основ хімічної взаємодії компонентів нафталінової фракції; запропоновано механізм протікання реакцій у процесі очистки нафталіну від домішок.

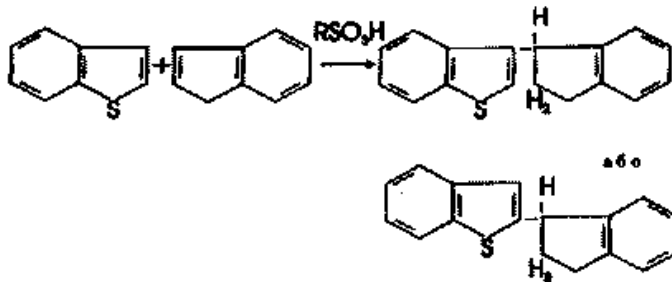
Вивчення впливу компонентів нафталінової фракції на процес вилучення бензотіофену і механізму термохімічних перетворень, що протікають при цьому, здійснювали на штучних сумішах чистих речовин.

Спочатку випробувалися бінарні суміші нафталіну з бензотіофеном. Потім склад сумішей ускладнювали, вводючи компоненти, характерні для нафталінової фракції і які зазнають перетворення при очищенні.

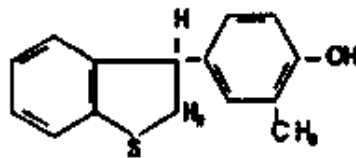
Було встановлено, що в умовах проведення досліду бензотіофен в бінарній суміші з нафталіном (з вмістом бензотіофену до 4 % мас.) зазнає перетворення на 55,0 % мас. У даному випадку найбільш можливе проявлення бензотіофеном властивостей як ненасиченої сполуки з утворенням полімерів по схемі:



При додаванні до бінарної суміші фенолу (7,0 %) досягнутий ступінь вилучення бензотіофену складає 63,9 %. Додання індену (до 1 %) збільшує ступінь очистки нафталіну від бензотіофену до 70,4 %. Це підтверджує той факт, що бензотіофен частково вступає в реакції з інденом, створюючи сополімери. Поряд з реакціями полімеризації можливі реакції за схемою:



При очищенні суміші, що містить як домішки нафталіну бензотіофен (3,6 %), крезолі (6,8 %) і інден (1,7 %), ступінь виведення бензотіофену складає 73,0 %. При цьому можливо утворення сполук слідуєчої будови:



Була підібрана суміш, що наближається за складом до обезпіридиненої нафталінової фракції (нафталін – 82,6; бензотіофен – 4,8; феноли – 7,0; інден – 0,9; метилнафталіни – 4,7 % мас.). Ступінь очистки нафталіну від бензотіофену при обробці даної системи β -нафталінсульфою склала 77,1 %.

Отримані дані дозволяють зробити висновок, що всі домішки, що використовувалися в дослідах, зазнають перетворення та відіграють позитивну роль в очищенні нафталіну від бензотіофену.

Досліджувалось утворення смолистих речовин в процесі очистки нафталінових фракцій з різним кількісним складом компонентів в присутності β -нафталінсульфою. При здійсненні процесу очистки відбувається перерозподіл смолистих речовин між органічним, водним і лужним шарами (табл. 1).

Таблиця 1

Вихід продуктів реакції (смолистих речовин) після очистки нафталінової фракції в присутності β -нафталінсульфою

Фази розподілу смолистих речовин	Масова доля смолистих речовин, %
----------------------------------	----------------------------------

Очищена нафталінова фракція	62,8
Розчин β -нафталінсульфоокислоти:	
продукти, розчинні в толуолі	15,2
продукти, нерозчинні в толуолі	8,7
Розчин лугу	13,3
Всього:	100,0

Основна частка смолистих речовин (78 % мас.) має нейтральний характер, розчиняється в толуолі і не розчиняється ні у водному розчині сульфоокислот, ні в лужному. Біля 13,3 % мас. продуктів перетворення екстрагується при обробці фракції розчином лугу. Решта продуктів хімічних перетворень (8,7 % мас.) являє собою вуглецевоподібну порошоківу масу і є, скоріше за все, продуктом глибоких термохімічних перетворень. Елементний склад виділених зразків продуктів очистки нафталінової фракції (табл.2) показав, що всі її вміщуючі компоненти приблизно в рівній мірі приймають участь в утворенні різних за властивостями продуктів реакцій.

Таблиця 2

Елементний склад продуктів реакцій знесірчення нафталінової фракції

Продукти реакції	Вміст, % мас.				
	С	Н	О	S	N
З очищеної нафталінової фракції	82,0	5,5	4,1	8,3	0,1
З розчину β -нафталінсульфоокислоти:					
продукти розчинні в толуолі	80,4	5,5	4,5	9,1	0,5
продукти нерозчинні в толуолі	75,4	4,9	9,2	9,2	1,3
З розчину лугу	75,7	5,7	9,3	8,4	0,9

Розділ 4. Подаються результати лабораторних досліджень щодо одержання очищених сортів нафталіну з різної нафталінвмісної сировини, а також технологічна схема процесу очистки нафталіну з нафталінової фракції.

Дослідження проводилися в напрямку добору умов проведення очистки нафталіну від домішок (кількість каталізатора, температура реакційної маси, тривалість витримки), визначення можливості багато-кратності використання β -нафталінсульфоокислоти, очистка нафталінової фракції з широким діапазоном вмісту супутніх нафталіну домішок. Ефективність очистки визначалася по вмісту бензотіофену в отриманому продукті.

Для експерименту були використані зразки технічного нафталіну і нафталінової фракції з різним вмістом бензотіофену, %, мас.: у ректифікованому на установці централізованої переробки нафталінової фракції (ЦПНФ) нафталіні - 3,9; у нафталіні від кристалізації-плавлення - 1,6; у пресованому нафталіні - 2,1; в нафталіновій фракції – 3,4-5,2. Вміст нафталіну знаходився в межах 94-98 % мас. у технічному продукті і 79,7-86,5 % мас. у нафталіновій фракції.

Була проведена серія дослідів, у яких вивчалася вплив на ступінь очистки сировини від бензотіофену температури, тривалості і кількості β -нафталінсульфоокислоти в реакційній масі.

Дослідження показали, що підвищення температури реакційної маси, збільшення тривалості витримки позитивно впливають на очистку нафталінвмісної сировини від бензотіофену. Кількість β -нафталінсульфоокислоти, що перевищує 15 % мас. від суміші, істотно не впливає на ефективність очистки.

Максимальний ступінь очистки технічного нафталіну від бензотіофену (75-95 %) досягається при температурі 150 °С. Подальше підвищення температури не призводить до істотного збільшення ступеня очистки. Підвищення ефективності очистки можна здійснити шляхом збільшення тривалості витримки реакційної маси при заданій температурі до 10-15 годин.

Дослідження нафталінової фракції здійснювалося після вилучення органічних основ, в противному разі нафталінсульфоокислота буде витрачатися на взаємодію з цими сполуками.

На рис.1 показана зміна ступеня вилучення бензотіофену з нафталінвмісної сировини в залежності від температури при різній тривалості витримки реакційної маси для нафталінової фракції в порівнянні з технічним (пресованим) нафталіном. Як видно з графіка, ефективність вилучення бензотіофену з фракції (криві 3 і 4) значно перевищує ефективність очистки пресованого нафталіну (криві 1 і 2) в аналогічних умовах..

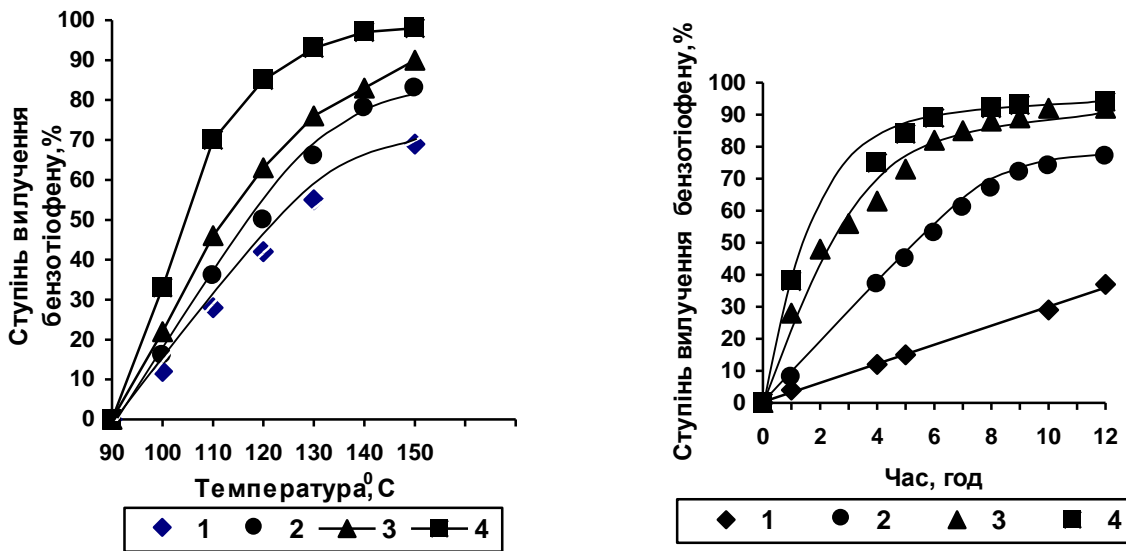


Рис.1. Зміна ступеня вилучення бензотіофену з нафталінвмісної сировини в залежності від температури і тривалості витримки, відповідно, для: 1-пресованого нафталіну (5 годин); 2-пресованого нафталіну (10 годин); 3-нафталінової фракції (5 годин); 4-нафталінової фракції (10 годин).

Рис.2. Зміна ступеня вилучення бензотіофену з нафталінової фракції в залежності від часу витримки при температурах, відповідно: 1-100⁰С; 2-110⁰С; 3 - 130⁰С; 4 - 150⁰С.

Результати досліджень щодо впливу тривалості витримки реакційної маси в залежності від температури на ступінь знесірчення нафталінової фракції подані у вигляді графіків на рис.2. Як видно з наведених залежностей, підвищення температури від 100 до 130⁰С значно збільшує ступінь вилучення бензотіофену. Температура в проміжку від 130 до 150⁰С на ступінь вилучення бензотіофену суттєво не впливає. З іншого боку, чим нижче температура протікання процесу, тим істотніша роль тривалості витримки для збільшення ефективності вилучення бензотіофену з нафталінової фракції. При досягненні

температури 130⁰С достатньою умовою ефективного проведення процесу є тривалість витримки 5 годин. Тому температуру 130⁰С і тривалість витримки 5 годин можна вважати оптимальними для протікання процесу з досить високим ступенем вилучення бензотіофену з нафталінової фракції. При цьому ступінь вилучення бензотіофену досягає 72%.

Таким чином, очистки нафталінової фракції потребує більш м'яких умов, ніж технічний нафталін. Це пояснюється впливом супутніх нафталіну сполук, які присутні в нафталінової фракції і відсутні в технічному нафталіні. Причому, ступінь вилучення бензотіофену з нафталінових фракцій з різним співвідношенням компонентів може суттєво відрізнятись при проведенні процесу в ідентичних умовах.

Процес одержання очищеного нафталіну з нафталінової фракції містить у собі стадію вилучення β-нафталінсульфоокислоти у вигляді водного розчину. Для визначення оптимальної кількості води, необхідної на цій стадії, були знайдені коефіцієнти розподілу нафталінсульфоокислоти між водяним і органічним шарами. При витратах води, % мас. від кількості нафталінсульфоокислоти в реакційній масі: 30; 50; 100, - коефіцієнти розподілу склали, відповідно, 0,0293; 0,0085; 0,0099. Звідси випливає, що максимальна екстракція нафталінсульфоокислоти водою відбувається при масовому співвідношенні нафталінсульфоокислоти і води, рівному 2:1, тобто при кількості води 50% мас. від кількості нафталінсульфоокислоти.

У процесі одержання очищеного нафталіну з нафталінвмісної сировини в присутності нафталінсульфоокислоти утворюються продукти реакції - смолисті речовини. На рис. 3 показана залежність кількості смолистих речовин від ступеня очистки

пресованого нафталіну і нафталінової фракції від бензотіофену при 150 і 130⁰С, відповідно.

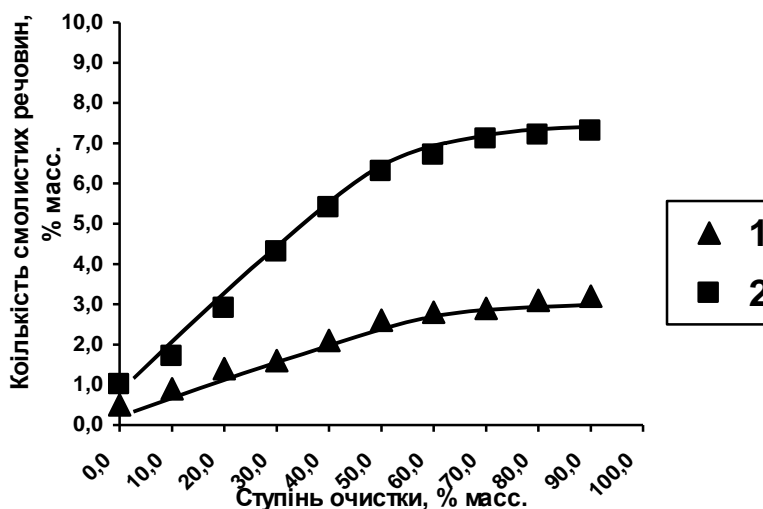


Рис.3. Зміна кількості смолистих речовин в залежності від ступеня очистки нафталінвмісної сировини від бензотіофену, відповідно, для:
1-нафталінової фракції, 130⁰С;
2-пресованого нафталіну, 150⁰С.

Як видно з графіків, у міру витягу бензотіофену зростає вміст смолистих речовин у реакційній масі. Крім того, встановлено, що із збільшенням тривалості витримки реакційної маси і підвищенням температури збільшується ступінь виведення бензотіофену з нафталінової фракції, а також, одночасно, зростає кількість смолистих речовин і збільшується швидкість їх утворення. Розподіл смолистих речовин між фазами реакційної маси має значення для вивчення питання повторного використання β -нафталінсульфо кислоти. Наявність їх в регенованій β -нафталінсульфо кислоті повинно бути мінімальним. З “органічного шару” смолисті речовини відділяються ректифікацією при одержанні очищеного нафталіну

У табл.3 подано розподіл смолистих речовин і сульфокислот у органічній та водній фазах при виведенні β -нафталінсульфо кислоти з реакційної маси.

Таблиця 3

Розподіл смолистих речовин і сульфокислот у водній і органічній фазах, отриманих при виведенні β -нафталінсульфо кислоти з реакційної маси

Назва компонентів	Утримання, % мас., в	
	органічній фазі (очищена нафталінова фракція)	водній фазі (водний розчин нафталін-сульфо кислоти)
Смолисті речовини	9,35	4,64
Сульфокислоти	0,42	49,52

Нафталін та супутні йому домішки	90,03	5,64
Вода	0,20	40,20

Розрахунки по балансу кількостей β -нафталінсульфо кислоти до і після проведення процесу виведення бензотіофену з нафталінової фракції, показують, що кількість β -нафталінсульфо кислоти практично не змінюється. Це свідчить про каталітичну дію β -нафталінсульфо кислоти.

На основі одержаних даних розраховано порядок та енергію активації реакцій, що проходять при знесірченні нафталінової фракції в присутності β -нафталінсульфо кислоти. Встановлено дробний порядок реакції 1,81. Значення енергії активації в інтервалах температур 373-383 і 383-403 К складає 91,3 і 22,7 кДж/моль, відповідно. Зменшення значення енергії активації з підвищенням температури говорить про зниження енергетичного бар'єру системи, що призводить до підвищення реакційної здатності її компонентів і швидкості протікання реакцій.

На підставі одержаних експериментальних даних була отримана математична модель, що описується логістичними кривими (1):

$$Y(t, X, T) = \alpha W / (1 + \beta e^{-Kt}) \quad (1)$$

де Y - ступінь очистки, %; t - час, год.; T - температура, $^{\circ}\text{C}$;

X - концентрація каталізатора, % мас.; α - коефіцієнт, що нормує;

W - параметр, що залежить від X ; β , K - параметри, що залежать від T .

Математична модель процесу підтверджує статистичні результати експериментів, а також необхідна для прогнозування процесу в умовах трудомісткого і не завжди здійсненого експериментування в екстремальних областях параметрів.

Виконані лабораторні дослідження по знесірченню в присутності β -нафталінсульфо кислоти нафталінової фракції дозволили обґрунтувати технологічні параметри процесу і розробити технологічну схему одержання очищеного нафталіну.

Розроблений метод здійснюється за періодичною схемою і може бути застосований для переробки невеликих партій нафталінвмісної сировини. Він має наступні переваги перед існуючими способами: не вимагає дефіцитних і токсичних реагентів, складного технологічного устаткування, високих температур, підвищених тисків і застосування вакууму, а також дозволяє використовувати різну нафталінвмісну сировину - технічні сорти нафталіну, нафталінову фракцію.

Процес одержання очищеного нафталіну складається з наступних стадій: вилучення органічних основ із нафталінової фракції, каталітична очистка від бензотіофену; виведення β -нафталінсульфо кислоти з реакційної суміші; нейтралізація і виділення фенолів; ректифікація очищеної від бензотіофену нафталінвмісної сировини. β -Нафталінсульфо кислота може бути використана як у вигляді готового реактиву, що поставляється підприємствами-виготовлювачами, так і у вигляді "сульфомаси", отриманої при сульфуванні нафталіну концентрованою сірчаною кислотою на тому ж підприємстві, де здійснюється очистка нафталіну.

Оптимальні параметри протікання процесу: температура 130 °С; тривалість витримки реакційної маси - 5-12 годин (в залежності від необхідного ступеня очистки); кількість β-нафталінсульфоїкислоти 15 % мас. від маси завантаження. Ці параметри були заложені в основу для розробки технологічного регламенту при дослідно-промислових випробуваннях в умовах Фенольного заводу з використанням існуючого устаткування.

На рис.4 приведена принципова технологічна схема очистки нафталінової фракції від бензотіофену в присутності β-нафталінсульфоїкислоти.

Розділ 5. Розроблений процес очистки нафталінової фракції від бензотіофену в присутності β-нафталінсульфоїкислоти і технологічна схема його проведення були опробувані в дослідно-промислових умовах Фенольного заводу.

Для промислового випробування була використана нафталінова фракція ВАТ “Запоріжжкокс” наступного складу, % мас.: речовини, що википають до нафталіну - 2,5; нафталін - 80,8; бензотіофен - 4,8; метилнафталіни - 3,6; феноли - 5,8; органічні основи (у перерахуванні на хінолін) - 2,4; неідентифіковані - до 100.

Як каталізатор процесу використовувалась сульфомаса, яка одержувалась сульфуванням нафталіну концентрованою сірчаною кислотою при 150-160 °С, складу, % мас. (в перерахунку на зневоднений продукт): β-нафталінсульфоїкислота 94,4; сірчана кислота 0,6; нафталін 5,0.

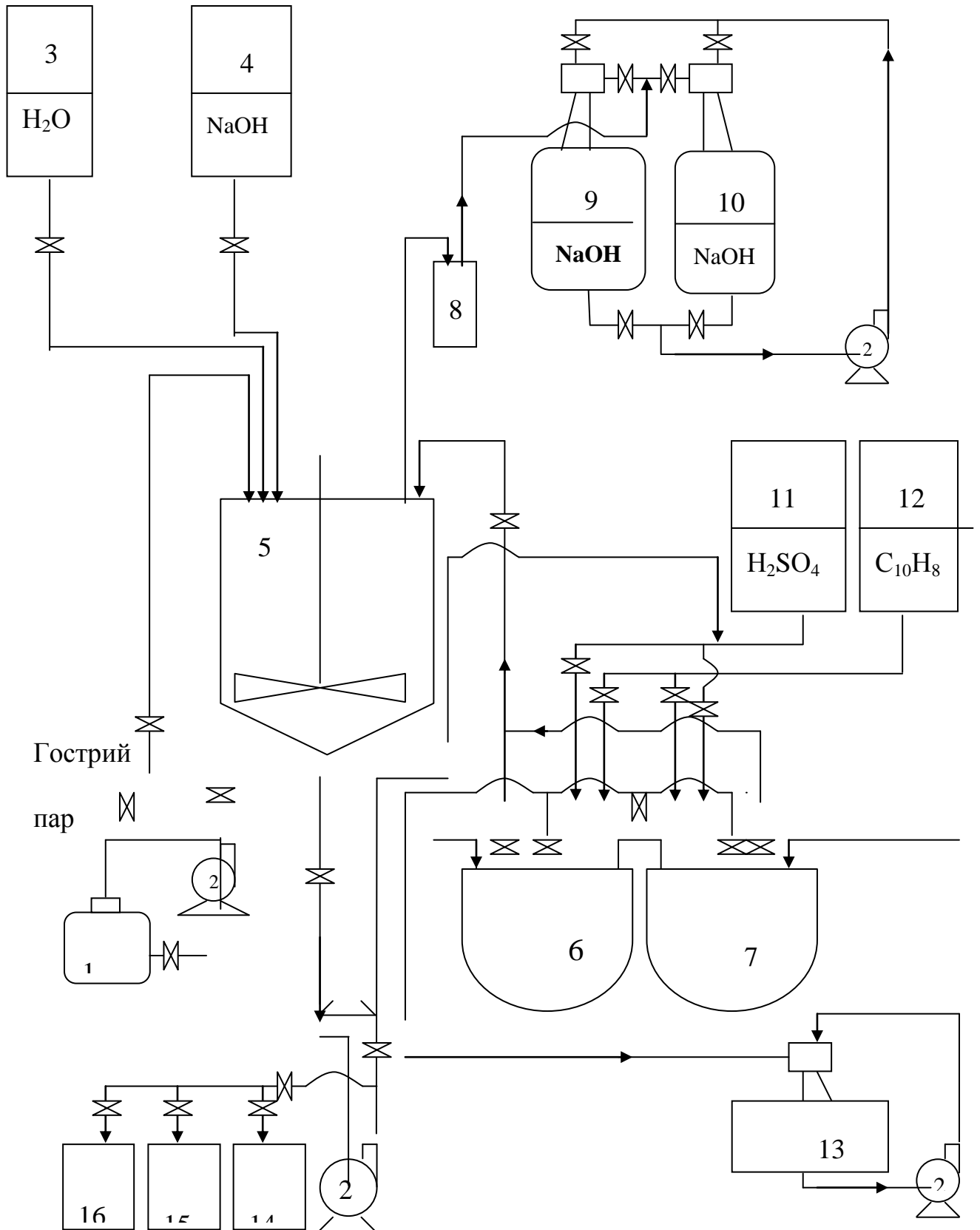


Рис.4. Принципова технологічна схема знесірчення нафталінової фракції в присутності β -нафталінсульфоокислоти: -1-ємність з нафталіновою фракцією; 2-насоси; 3;4-мірники розчину їдкого натру і води; 5-реактор; 6;7-сульфуратори; 8;9;10;13-сепаратори уловлювання викидів; 11;12-збірники сірчаной кислоти і нафталіну;

14,15,16-збірники розчину органічних основ, розчину фенолятів, знесірченої нафталінової фракції.

У промислових умовах було проведено три операції по очищенню нафталінової фракції вищевказаного складу. Каталізатором для кожної наступної операції по очищенню служила β -нафталінсульфо кислота, виділена з попереднього завантаження.

Під час проведення першої операції використовувалася свіжа сульфомаса, вміст β -нафталінсульфо кислоти в реакційній масі складав 15,5 % мас. Після досягнення температури реакційної маси 130 °С ступінь очистки нафталінової фракції від бензотіофену зростає із збільшенням тривалості витримки. Так, при 6-годинній витримці концентрація бензотіофену у фракції знизилася до 0,60 % мас., при 9-годинній - до 0,4 % мас. у порівнянні з вихідною - 4,8 % мас. При цьому ступінь очистки складала, відповідно, 87,5 і 91,7 %.

Було перероблено 60 т нафталінової фракції. В результаті проведених операцій отримано три партії очищеної від бензотіофену нафталінової фракції слідуєчого складу, % мас.:

Легкі речовини, що википають до нафталіну -	до 1,0	Метилнафталіни -	3,8-3,9
Нафталін -	86-87	Феноли -	0,2-0,3
Бензотіофен -	0,4-1,2	Смолисті речовини -	8-10

Виконано матеріальний баланс процесу одержання очищеного нафталіну при переробці 1 т нафталінової фракції в присутності β -нафталінсульфо кислоти.

Після виділення нафталіну методом ректифікації отримано продукт з вмістом основної речовини 99,3 % мас., що відповідає температурі кристалізації продукту 79,6 °С, а це є марка ОБ 2-ого сорту по ГОСТ 16106-82 "Нафталін коксохімічний. Технічні умови". Вихід очищеного нафталіну від його ресурсів у нафталіновій фракції складає 88,8 % (від вихідної нафталінової фракції – 73 %).

У процесі знесірчення нафталінової фракції в присутності β -нафталінсульфо кислоти на різних його стадіях утворюються побічні продукти. До них відносяться: розчин органічних основ; розчин фенолятів; головна фракція; донний залишок. Крім того, у результаті роботи уловлюючої апаратури для знешкодження викидів з апаратів утворюється лужний відпрацьований розчин і нафталін, що накопичується у виді кристалічної маси на поверхні лужного розчину і на стінках апаратів. З метою створення безвідходної технології визначено шляхи використання цих побічних продуктів і відходів, які полягають в одержанні цільових продуктів (органічних основ, фенолів), вуглеводневої смоли.

Економічна ефективність процесу знесірчення нафталінової фракції в присутності β -нафталінсульфо кислоти розрахована в порівнянні з існуючою технологією – кислотно-формальдегідним методом. Показано, що реалізація нового способу одержання очищеного нафталіну на діючому обладнанні Фенольного заводу забезпечить збільшення

річної суми прибутку від реалізації товарної продукції на 1,5 млн. грн. при переробці ~12,5 тис. тонн нафталінової фракції на рік або 145 грн. при виробництві 1 т. очищеного нафталіну.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Одержані наукові та експериментальні результати дозволили розв'язати конкретну прикладну народногосподарську задачу - розробити технологію одержання очищеного нафталіну згідно ГОСТ 16106-82 безпосередньо з високосірчистої нафталінової фракції в присутності β -нафталінсульфо кислоти як каталізатора, яка виключає використання токсичних реагентів і утворення кислих відходів, що не мають поки що способу утилізації. Випробування зразків нафталіну, одержаного згідно розробленого способу, для синтезу β -нафтолу і фталового ангидриду дали позитивні результати і визначили його перспективність.

2. Техніко-економічні розрахунки показали перевагу процесу знесірчення нафталінової фракції в присутності β -нафталінсульфо кислоти в порівнянні з існуючим кислотно-формальдегідною технологією одержання очищеного нафталіну, що виражається очікуваним економічним ефектом 1,5 млн. грн. на рік при переробці 12,5 тис. тонн нафталінової фракції на рік або 145 грн. при виробництві 1 т. очищеного нафталіну.

3. Вперше вивчено та запропоновано механізм хімічних перетворень супутніх нафталіну домішок у нафталіновій фракції. Показана вірогідність протікання реакцій:

- полімеризації і сополімеризації ненасичених сполук;
- взаємодія бензотіофену з ненасиченими сполуками;
- взаємодія бензотіофену з фенолами.

4. Встановлено, що смолисті речовини, які утворюються в процесі знесірчення нафталінової фракції, термічно стійкі при 270-280°C (543-553 K), що позитивно впливає на процес ректифікації при одержанні очищених сортів нафталіну, тому що виключаються процеси деструкції продуктів реакції з виділенням вихідних речовин.

5. На основі залежностей ступеня очистки нафталінової фракції від температури, тривалості витримки реакційної маси та кількості β -нафталінсульфо кислоти встановлено оптимальні параметри процесу: температура 130 °C (403 K), тривалість витримки реакційної маси 5 годин (18000 с), кількість β -нафталінсульфо кислоти 15% мас., - що свідчить про більш м'які умови знесірчення нафталінової фракції, ніж технічного нафталіну. Доказано, що β -нафталінсульфо кислота являється каталізатором процесу знесірчення нафталінової фракції.

6. В результаті кінетичних розрахунків встановлено дробний порядок реакції 1,81. Розраховано енергію активації, яка дорівнює 91,3 і 22,7 кДж/моль в інтервалі температур 100-110 (373-383 K) і 110-130 °C (383-403 K), відповідно.

7. Вперше обгрунтовано технологічні параметри і розроблено принципову технологічну схему знесірчення нафталінової фракції в присутності β -нафталінсульфокислоти. Здійснено знесірчення 60 т нафталінової фракції в дослідно-промислових умовах Фенольного заводу. Одержано нафталін з вмістом основної речовини 99,3 % мас. і з температурою кристалізації 79,6°C. Вихід очищеного нафталіну від його ресурсів в нафталінової фракції складає 88,8 %.

Список опублікованих автором праць за темою дисертації

1. Борисенко А.Л., Должанская Ю.Б. Перспективные способы очистки нафталина от тионафтена // Кокс и химия.-1998.-№10.-С.30-34
2. Борисенко А.Л., Должанская Ю.Б. Способы сернокислотной очистки нафталина от тионафтена// Кокс и химия.- 1998.-№11-12.-С.27-29
3. Борисенко А.Л., Гиржева Г.Д. Получение высокоочищенных сортов нафталина из нафталинсодержащего сырья// Углекимический журнал.-1999.-№1-2.-С.37-43.
4. Борисенко А.Л., Филь С.А., Водяха В.П. Осуществление сульфокислотно-каталитического способа очистки нафталиновой фракции от тионафтена в производственных условиях // Углекимический журнал.-1999.-№3-4.-С.44-48.
5. Борисенко А.Л., Скляр М.Г. Изучение химических процессов, протекающих при сульфокислотнокаталитической очистке нафталиновой фракции // Кокс и химия.- 2001.-№1.- С.23-27.
6. Скляр М.Г., Борисенко А.Л. О кинетике процессов при сульфокислотнокаталитической очистке нафталиновой фракции // Кокс и химия.- 2001.-№6.- С.30-33.
7. Патент 40824А Україна, МКИ⁷ С07С7/17, С07С15/24. Спосіб очистки сировини, що містить нафталін, від тіонафтену / О.Л. Борисенко, М.Г. Скляр, А.В. Миргородська, М.І. Гуржій, І.Ф. Бегов, Г.Д. Гіржева, А.Л. Гіржев. - №2000063604; Заявл. 21.06.00; Опубл. 15.08.01; Бюл. №7.- 2с.
8. Борисенко А.Л. Получение чистого нафталина из нафталинсодержащего сырья коксохимического производства// Збірка тез доповідей Першої всеукраїнської конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії".- К.: Київський національний університет.- 2000.- С.103.

Особистий внесок здобувача у колективній публікації

1. Публікації 1,2. Здобувачем особисто здійснено аналіз літературних, інформаційних і науково-технічних джерел відносно перспективних способів знесірчення нафталіну і дана оцінка існуючого сірчанокислотного та сірчанокисотно-формальдегідного способу.

2. Публікації 3,4. Здобувачу належить ідея знесірчення безпосередньо нафталінової фракції. Здобувач особисто розробив методику знесірчення нафталінової фракції коксохімічного походження в присутності β -нафталінсульфоїкислоти як каталізатора. Ним визначені залежності ступеня очистки від температури, часу витримки та кількості β -нафталінсульфоїкислоти. Також здобувач особисто обгрунтував результати лабораторних та дослідно-промислових випробувань технології знесірчення нафталінової фракції в присутності β -нафталінсульфоїкислоти і визначив оптимальні умови проведення процесу.

3. Публікації 5,6. Здобувачем особисто запропоновано механізм термохімічних перетворень окремих компонентів нафталінової фракції при її знесірченні в присутності β -нафталінсульфоїкислоти. Здобувачем розраховані константи швидкості реакцій, що протікають при знесірченні, та енергії активації утворення смолистих речовин.

4. Публікація 7. Здобувачем особисто запропоновано співвідношення компонентів нафталінової фракції, які беруть участь у процесі знесірчення.

Борисенко О. Л. Розробка технології знесірчення нафталінової фракції коксохімічного виробництва. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і пально-мастильних матеріалів. - Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН), Харків, 2003р.

Розроблено спосіб отримання очищених сортів нафталіну шляхом знесірчення нафталінової фракції коксохімічного походження в присутності β -нафталінсульфоїкислоти як каталізатора. Встановлено, що цей метод очистки від бензотіофену дозволяє: використовувати будь-яку нафталінвмісну сировину; виключити створення багатотоннажних кислих відходів, що погано утилізуються, та використання допоміжних токсичних реагентів. Розроблено методику проведення процесу вилучення бензотіофену з нафталінвмісної сировини. Виявлено залежності ступеня вилучення бензотіофену від температури, тривалості витримки реакційної маси, кількості каталізатора. Показано вплив складу нафталінової фракції на процес очистки в присутності β -нафталінсульфоїкислоти. Вивчено вперше механізм процесів усунення бензотіофену та утворення продуктів реакції – смолистих речовин. Розраховано порядок та енергію активації реакцій, що проходять при знесірченні нафталінової фракції в присутності β -нафталінсульфоїкислоти. Наведено залежності утворення смолистих речовин від температури і часу витримки. Виявлено, що вилучення від бензотіофену з нафталінової фракції потребує більш м'яких умов проведення процесу, ніж з технічного нафталіну. Визначено оптимальні умови процесу, розроблено принципову технологічну схему очистки нафталінової фракції від бензотіофену в присутності β -нафталінсульфоїкислоти.

Дослідження, проведені в дослідно-промислових умовах Фенольного заводу, підтвердили ефективність розробленого способу очистки нафталінової фракції від бензотіофену в присутності β -нафталінсульфоїкислоти.

Ключові слова: очищений нафталін, нафталінвмісна сировина, нафталінова фракція, бензотіофен, β -нафталінсульфо кислота, очистка, знесірчення.

Борисенко А. Л. Разработка технологии обессеривания нафталиновой фракции коксохимического производства. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 – химическая технология топлива и горюче-смазочных материалов. - Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН), Харьков, 2003г.

Анализ известных способов получения очищенных сортов нафталина показал, что они являются многостадийными и включают в себя: выделение технического нафталина из нафталиновой фракции методом кристаллизации или ректификации; химическое превращение примесей технического нафталина (серусодержащих и непредельных соединений) в смолистые вещества (сернокислотным, сернокислотно-формальдегидным методом, адсорбционным методом и др.); четкую ректификацию или другие методы отделения нафталина от примесей. Основными недостатками существующих технологий при переработке высокосернистого нафталинсодержащего сырья, производимого коксохимическими предприятиями Украины, являются: образование не утилизируемых кислых отходов, применение токсичных реагентов (формальдегид), относительно высокие потери нафталина и вредные условия труда. Внедрение гидроочистки нафталинсодержащего как наиболее экологичного и эффективного метода требует централизации производства, что в данный момент в Украине является проблематичным. Поэтому актуальным является разработка способа и технологии получения очищенных сортов нафталина, позволяющих использовать любое нафталинсодержащее сырье, исключить получение многотоннажных не утилизируемых кислых отходов и использование вспомогательных токсичных реагентов.

Разработана технология обессеривания нафталиновой фракции коксохимического происхождения в присутствии β -нафталінсульфо кислоти как катализатора.

По разработанной методике установлены зависимости степени удаления бензотіофена от температуры, времени выдержки реакционной массы, количества катализатора, на основании чего определены оптимальные условия процесса обессеривания нафталиновой фракции - температура 130 °С (403 К), время выдержки 5 ч (18000 сек.) и количество β -нафталінсульфо кислоти 15% масс. Определено, что удаление бензотіофена из нафталиновой фракции требует более мягких условий проведения процесса, чем из технического нафталина.

Показано влияние состава нафталиновой фракции на процесс очистки. Изучение взаимного влияния компонентов на процесс очистки нафталина от примесей проводилось на искусственных смесях чистых веществ в оптимальных условиях ведения процесса. Было установлено, что при обессеривании бинарной смеси "нафталин-бензотіофен" степень удаления последнего достигает 55%. Дальнейшее усложнение смеси путем

введения в нее компонентов, характерных для нафталиновой фракции, приводит к повышению степени удаления бензотиофена до 77,1%. Это доказывает, что примеси нафталиновой фракции вступают в химические взаимодействия с бензотиофеном и играют положительную роль в процессе обессеривания.

Изучен механизм процессов удаления бензотиофена и образования продуктов реакции - смолистых веществ. Основная их часть (78% масс.) имеет нейтральный характер, около 13,3% масс. - растворимо в щелочи, что доказывает наличие продуктов химических превращений фенолов. Остальное количество смолистых веществ представляют собой продукты глубоких термохимических превращений. Приведены зависимости образования смолистых веществ от температуры и времени выдержки.

Рассчитаны порядок и энергия активации реакций, которые протекают при обессеривании нафталиновой фракции в присутствии β -нафталинсульфокислоты. Установлен

дробный порядок реакции 1,81. Значения энергии активации в интервалах температур 373-383 и 383-403 К составляют 91,3 и 22,7 кДж/моль. Уменьшение энергии активации с повышением температуры свидетельствует о снижении энергетического барьера системы, что приводит к увеличению реакционной способности ее компонентов и скорости протекания химических превращений.

На основании лабораторных исследований обоснованы технологические параметры процесса обессеривания и разработана принципиальная технологическая схема очистки нафталиновой фракции от бензотиофена в присутствии β -нафталинсульфокислоты. В результате переработки 60т нафталиновой фракции получен очищенный нафталин с температурой кристаллизации 79,6 °С. Выход составляет 88,8% от ресурсов нафталина в сырье. Разработанный метод осуществляется по периодической схеме и может быть применен для переработки небольших партий нафталиновой фракции.

Исследования, проведенные в опытно-промышленных условиях Фенольного завода, подтверждают эффективность разработанного способа очистки нафталиновой фракции от бензотиофена в присутствии β -нафталинсульфокислоты. Внедрение данной технологии уменьшит на 145 грн. себестоимость 1 тонны очищенного нафталина.

Ключевые слова: очищенный нафталин, нафталинсодержащее сырье, нафталиновая фракция, бензотиофен, β -нафталинсульфокислота, очистка, обессеривание.

Borysenko O. L. The Development of naphthalene fraction desulphurization technology for by-product coke industry. A manuscript.

The thesis for a degree of Candidate of Sciences (Engineering) on specialaty 05.17.07 – chemical technology of fuels and lubricants.- The Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry (UKhIN), Kharkiv, 2003.

The method has been developed to obtain refined of naphthalene by desulphurization of naphthalene fraction of coal origin in the presence of β -naphthalene sulphonic acid as a catalyst.

It was found that this method of removing benzothiophene permitted to use any naphthalene-containing raw materials and to eliminate non-reclaimable acid wastes and to exclude auxiliary toxic reagents. The procedure of removing benzothiophene from naphthalene-containing raw materials has been developed. The relationship has been established between the level of removing benzothiophene and the temperature, residence time of reaction mass and amount of catalyst. The influence is shown of the naphthalene fraction composition on the refining process in the presence of naphthalene sulphonic acid. The mechanism has been studied of removing benzothiophene and formation of reaction products – resinous substances. The order and activation energies were calculated for reaction which take place in desulphurization of the naphthalene fraction in the presence of β -naphthalene sulphoacid. The dependence of resinous substance formation on temperature and residence time has been given. It was found out that removing benzothiophene from naphthalene fraction required milder conditions than from technical-grade naphthalene. The optimum conditions of the process has been defined and schematic flowsheet developed for removing benzothiophene from naphthalene fraction in the presence of β -naphthalene sulphonic acid.

The research carried out at the Phenol Plant under pilot conditions has confirmed a high efficiency of the proposed method for removing benzothiophene from naphthalene fraction in the presence of β -naphthalene sulphonic acid.

Key words: refined naphthalene, naphthalene-containing raw material, naphthalene fraction, benzothiophene, β -naphthalene sulphonic acid, refining, desulphurization.

Издательсько-полиграфический центр “Контраст”
61166, г. Харьков, пр. Ленина, 40, к.231
тел./факс (0572) 19-14-13, тел. 17-76-51

Сдано в набор 20.05.03. Подписано в печать 26.05.03.
Формат 60x90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Тайме.
Усл. Печ. Л. 2. Уч.-изд. л. 2,5. Тираж 100 экз. заказ № 0522-01
Свидетельство ИПЦ “Контраст”: ДК № 178 от 15.09.2000 г.