ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЕВЫХ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ ПУТЕМ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФРАКЦИЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

В.И. Лозбин, С.В. Мочальников, Г.А. Солодов, А.В. Неведров, А.В. Папин

Кузбасский государственный технический университет
E-mail: sna.httt@kuzstu.ru

Показана возможность получения целевых товарных компонентов из отходов коксохимического производства. Большое количество ценных продуктов можно получить из различных фракций каменноугольной смолы путем их глубокой переработки. Получаемые таким образом продукты находят применение в производстве лекарств, в химической отрасли и др. Вместе с тем, переработка отходов коксохимии в товарные продукты решает проблему их утилизации.

Технологическая схема переработки химических продуктов коксования в 60–70 гг. прошлого века начала претерпевать значительные изменения. От классической схемы с получением целого ряда химических продуктов (пиридин, бензолные углеводороды, нафталины, фенолы и т. д.), химическая переработка продуктов коксования по существу трансформировалась в очистку коксового газа от вредных примесей с целью дальнейшего использования его в энергетике. Переработку сырого бензола, фракций смолы, пиридиновых оснований с выделением индивидуальных веществ или их смесей планировалось осуществлять на специализированных предприятиях, на установках большой единичной мощности.

В рамках этой тенденции с пуском мощного коксохимпроизводства на Западно-Сибирском металлургическом комбинате появилась реальная возможность вывести из технологической схемы цехи переработки сырого бензола и смолы, близко расположенных коксохимических предприятий (Кемеровский КХЗ и коксохимпроизводство КМК) ввиду крайней изношенности оборудования. Переработка смолы на коксохимпроизводстве ЗСМК носит узконаправленный характер: извлечение нафталина, получение поглотительного масла (для нужд собственного производства и близлежащих коксохимпредприятий) и пека [1, 2].

Такая же схема переработки смолы осуществляется на построенном на 20 лет позднее ОАО «Алтай-кокс». Отличие лишь в том, что товарными продуктами переработки смолы являются пек и шпало-пропиточное масло. Нафталиновая, фенольная и значительная часть антраценовой фракции направляются на родственные предприятия, где есть установки для переработки на товарные продукты или утилизируются сжиганием с получением тепла.

При существующих тарифах на железнодорожные перевозки эти «отходы» производства вряд ли приносят прибыль предприятию, реализация их носит больше экологическую направленность, нежели экономическую целесообразность.

Концепция централизованной переработки смолы, реализованная в середине XX в. в Германии, США и других странах всерьез рассматривалась и в отечественной коксохимии. Глубокая пере-

работка смолы в товарные продукты частично была осуществлена на Украине и на фенольных заводах. Производилось около 25 индивидуальных веществ и порядка 10 реактивов (в то время как в Рурской области Германии более 100 наименований товарных продуктов и реактивов) [3].

В России такой подход к переработке смолы вряд ли целесообразен из экономических соображений. Тем не менее, многие химические соединения, которые получаются как продукты в коксохимическом производстве, являются дефицитным сырьем для многих отраслей химической промышленности (лекарственные вещества, полимеры, полупродукты, красители и т. д.). Выявляется потребность в аценафтене, флуорене, карбазоле, пирене и многих других соединениях, производство которых в России в силу ряда причин практически отсутствует.

В высококипящих фракциях смолы присутствуют следующие основные компоненты с содержанием от 1 % и выше [4]: аценафтен, дифениленоксид, флуорен, фенантрен, антрацен, карбазол, флуорантен, пирен, хризен. Первые три компонента концентрируются в поглотительной фракции и оказывают значительное влияние на температуру его кристаллизации при традиционной технологии отбора поглотительной фракции в одноколонном аппарате ректификационной смолы. При изменении места отбора в сторону уменьшения температуры качество поглотительного масла улучшится за счет относительного увеличения содержания метилнафталинов. Промежуточная фракция 270...310 °С, в которой концентрируется аценафтен, дифенилен-оксид и флуорен (около 60 %) может служить сырьем для дальнейшей переработки до индивидуальных продуктов [5, 6].

Количество смолы, вырабатываемой ОАО «Алтай-кокс» в настоящее время около 170 тыс. т в год. С пуском пятой батареи эта цифра возрастает примерно до 200 тыс. т и ресурсы этих ценных химических соединений в смоле составят 8...10 тыс. т/год. По нашему мнению, это может быть стимулом для включения в технологическую цепь установки для получения товарных продуктов.

Еще один источник сырья для получения аценафтена, дифениленоксида и флуорена – полиме-

ры регенерации поглотительного масла. Суммарное содержание указанных компонентов в полимерах составляет не менее 80...85 %. Технологический модуль переработки полимеров должен включать аппаратуру для обеспечения следующих стадий:

- перегонка до 305...310 °С для концентрирования целевых продуктов и отделения полимеров (в кубовом остатке);
- растворение отогнанной фракции в сыром бензоле при повышенной температуре (до 60 °С);
- мойка 15 % серной кислотой и щелочью для удаления хинолиновых оснований и фенолов для исключения возможности образования азеотропных соединений при ректификации;
- охлаждение и выделение кристаллов;
- плавление и ректификация смеси с отбором фракций 270...280 °С (аценафтен), 280...290 °С (дифениленоксид), 290...300 °С (флуорен);
- очистка технических продуктов перекристаллизацией в индивидуально подобранных для каждого компонента сложных растворителях.

Ресурсы аценафтена (А), дифениленоксида (Д) и флуорена (Ф) в полимерах по разным данным колеблются от 30 % каждого компонента до 33 (А), 27 (Д), 24 (Ф) на ОАО «Алтай-кокс». Это зависит от качества масла и температуры регенерации. При переработке 10000 т/год полимера с учетом 50 % извлечения этих продуктов можно получить:

• аценафтен	1700 т
• дифениленоксид	1300 т
• флуорен	1000 т

По данным академика Г.В. Саковича [7] стоимость флуорена, поставляемого из Китая, составляет 25 US\$. Это без учета остальных продуктов, которые получают попутно и имеют меньшую стоимость на мировом рынке.

Следующая группа соединений – фенантрен, антрацен и карбазол концентрируются в антраценовой фракции. Переработка заключается выделением из этой фракции сырого антрацена и дальнейшей его переработке тем или иным методом. Ректификацией удается достаточно хорошо отделить карбазол от антрацен-фенантеновой фракции. В литературе описаны способы разделения антрацена и фенантрена смесью толуола с пиридином и малеиновым ангидридом. За исключением некоторых особенностей принципиально технологическая цепочка разделения этих соединений примерно такая же, как и при переработке полимеров [8].

Еще одна группа соединений – флуорантен, пирен и хризен концентрируются в тяжелых пековых дистиллятах при переработке пековой фракции. При получении высокопроцентных индивидуальных соединений может применяться такая же технологическая схема: ректификация-кристаллизация-центрифугирование. Технологический модуль для переработки тяжелых пековых дистиллятов реализован на Горловском коксохимическом заводе

на Украине. Чистота продуктов после ректификации и 2...3 кратной перекристаллизации в селективных растворителях составляет: флуорантен – 96,5 %, пирен – 97,5 %, хризен – 96,3 % [9].

Использование предлагаемого технологического модуля не исчерпывается приведенными выше 9–10 соединениями. Ректификационная колонна может использоваться для отработки технологии получения широкой хинолиновой фракции и выделения товарных продуктов: хинольдина, изохинолина и высококипящих пиридиновых оснований.

Выше было отмечено, что качество поглотительного масла зависит от интервала от температур отбора и регенерации. Однако, есть ещё один фактор: в мировой и отечественной практике улавливания бензольных углеводородов лучшими марками поглотительных масел считается обеспиридиненные и обесфеноленные поглотительные фракции. Удаление тяжелых пиридиновых (хинолиновых) оснований производится мойкой 15...20 % раствором серной кислоты. Сульфаты оснований (тяжелых пиридиновых и хинолиновых) переходят в водный раствор. Экстракция сульфатов осуществляется бензолом (или бензольной фракцией). После нейтрализации щелочью пиридины и хинолины переходят в свободное состояние и из смеси отгоняются бензол и вода. Основания подвергаются ректификации с получением узких фракций или смесей [10]. Следует отметить, что накопление хинолиновых оснований происходит и в оборотной бензольной фракции, идущей на растворение в технологии мойки широкой фракции из полимеров. Кубовые остатки после отгона бензольной фракции накапливаются и также идут на ректификацию. Из хинолиновых оснований могут быть получены следующие продукты: хинолин, изохинолин, хинальдин.

Близкие температуры кипения не позволяют выделить ректификацией компоненты достаточной чистоты. Тем не менее, чешские исследователи полагают, что на колонне можно получить хинолин и изохинолин с концентрацией более 96 % основного вещества и бинарную смесь 2- и 8-метилхинолинов. Из 200 тыс. т смолы при переработке можно получить 650 т сырых хинолиновых оснований, а из них при переработке 235...300 т хинолина, 90 т изохинолина, около 50 т 2 метилхинолина и около 15 т 4-метилхинолина. Учитывая, что силезские угли по содержанию азота значительно уступают Кузбасским, можно полагать, что эти цифры для хинолина могут быть в 2...3 раза выше, так же как и для производственного хинолина и высоко кипящих хинолиновых оснований (латудина, ксиллидина) [10].

В заключение необходимо отметить, что в современных условиях для повышения экономической эффективности коксохимического предприятия целесообразна организация его в составе производства товарных продуктов для различных отраслей химии, в том числе – сырья для синтеза лекарственных веществ. Реальные предпосылки к организации такого направления в коксохимии следующие:

- наличие в достаточных количествах активного сырья, в ряде случаев уникального;
- производство не требует дефицитного и металлоемкого оборудования и больших капитальных вложений, высокая стоимость товарной

продукции обеспечивает быструю окупаемость;

- наличие мощных очистных сооружений решает проблему обезвреживания и утилизации отходов этих производств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лозбин В.И., Мочальников С.В., Солодов Г.А. Получение товарных продуктов из отходов коксохимического производства // Современные проблемы производства кокса и переработки продуктов коксования. – Заринск: Алтай-кокс, 2005. – С. 162–170.
2. Лозбин В.И., Солодов Г.А., Трясунов Б.Г. Углекислотная химия в Кузбассе. Анализ и перспективы // Химия – XXI век. Новые технологии, новые продукты. – Кемерово, 2002. – С. 56–59.
3. Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол. – Челябинск: Металлургия, 1990. – 234 с.
4. Коляндра Л.Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. – М.: Металлургия, 1962. – 389 с.
5. Гоголева Т.Я., Ковалев Е.Т., Красуля М.А. Фракционирование каменноугольной смолы с расширением ассортимента фракций // Кокс и химия. – 1992. – № 7. – С. 26–28.
6. Павлович О.Н., Лехова Г.Б., Харлампович Г.Д. Особенности ректификации антраценовой фракции каменноугольной смолы // Кокс и химия. – 1980. – № 12. – С. 24–27.
7. Сысолятин С.В., Сакович Г.В., Кадулин В.В., Крюков В.А., Малыхин В.В., Сурмачев В.Н. Разработка технологии получения субстанций лекарственных веществ // Современные проблемы производства кокса и переработки продуктов коксования. – Заринск: Алтай-кокс, 2005. – С. 115–126.
8. Максимов Л.С., Ефименко В.М., Силка А.Н., Ковалев Е.Т., Шустяков В.И. Комплексная технологическая схема переработки тяжелых пековых дистиллятов с выделением высокопроцентных флуорантена, пирена и хризена // Кокс и химия. – 1997. – № 10. – С. 23–28.
9. Андрейков Е.М., Сидоров О.Ф. Об углубленной переработке химических продуктов коксования // Кокс и химия. – 2001. – № 3. – С. 60–63.
10. Выметал Я. Разделение хинолиновых оснований ректификацией // Кокс и химия. – 1987. – № 6. – С. 31–36.

Поступила 15.06.2006 г.

УДК 66.011

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ ПАРАФИНОВ НА ОСНОВЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Е.Н. Ивашкина, Е.М. Юрьев, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина

Томский политехнический университет
E-mail: MikhaylovaEN@yandex.ru

Разработана технологическая моделирующая система процесса дегидрирования n-парафинов C₁₀–C₁₃, в основе которой лежит формализованный механизм превращения углеводородов на поверхности Pt-катализатора. Согласно прогнозным расчетам, использование разработанной системы позволяет продлевать срок службы катализатора за счет оптимизации режимов его использования, а также моделировать различные варианты реконструкции установки, в частности, при переходе на работу реакторов, включенных параллельно.

Потенциальная потребность отечественного рынка синтетических моющих средств в сырьевой базе, которой являются линейные алкилбензолы (ЛАБ) и линейные алкилбензолсульфонаты (ЛАБС) – около 100 тыс. т в год. Между тем, в России сегодня есть только один производитель ЛАБ – ООО «КИНЕФ». Мощности производства составляют 50 тыс. т ЛАБ в год, из которых 70 % ориентировано на экспорт. Оставшегося количества ЛАБ хватает лишь на 3–4 отечественных предприятия из более чем трех десятков существующих. В связи с востребованностью ЛАБ на российском рынке актуальной является задача увеличения мощности этого производства.

Основными стадиями производства ЛАБ по технологии UOP (Universal Oil Products Company) являются: 1) дегидрирование высших парафинов на Pt-катализаторе (процесс Пакол); 2) гидрирование побочных продуктов (процесс Дифайн); 3) алкилирование бензола полученными моноолефинами с применением HF-катализатора.

Сегодня единственная в России комбинированная установка по производству ЛАБ Пакол-Дифайн ООО «КИНЕФ» работает с превышением проектной мощности на 20 %. Возможно, что резервы повышения производительности (без замены оборудования) еще не исчерпаны. Одним из возможных путей увеличения производительности