

ФЛУОРЕНОВАЯ ФРАКЦИЯ ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

С.П. Субботин, А.В. Неведров, А.В. Папин

Исследован фракционный состав поглотительного масла и полимеров, получаемых при его регенерации, определен компонентный состав этих фракций. Выбрано наиболее рациональное сырье для производства флуореновой фракции на коксохимических предприятиях.

Ключевые слова: поглотительное масло, флуорен, флуореновая фракция, полимеры, каменноугольная смола.

На отечественных коксохимических предприятиях переработка каменноугольной смолы заключается в основном в разделении ее на следующие фракции: легкую, фенольную, нафталиновую, поглотительную, I и II антраценовую, пек. Поглотительное масло используется на коксохимических предприятиях для улавливания бензольных углеводородов из коксового газа. Остальные фракции каменноугольной смолы направляются, в основном, на химические предприятия, где есть установки для их переработки на товарные продукты, или утилизируются путем сжигания с получением тепла.

Глубокая переработка каменноугольной смолы на самих коксохимических предприятиях позволила бы расширить ассортимент их товарной продукции, улучшить ее качество и тем самым повысить рентабельность производства, сделать его более конкурентоспособным.

Многие химические соединения, которые можно получать из фракций каменноугольной смолы, являются дефицитным и дорогостоящим сырьем для химической и других промышленности. Одним из таких химических соединений является флуорен. Флуорен используется как исходное сырье для получения красителей, стабилизаторов полимеров, лекарственных веществ.

Флуорен (о,о'-дифениленметан) представляет собой бесцветные кристаллы, флуоресцирующие в УФ свете. Молекулярный вес флуорена составляет 166,2; температура плавления – 116-117 °С; температура кипения – 293-295 °С. Содержание флуорена в каменноугольной смоле (в поглотительной и антраценовой фракциях) составляет 1,3-2 %.

В поглотительной фракции находится более 60 % от всего количества флуорена в смоле.

Как уже было сказано выше, поглотительное масло используется на коксохимических предприятиях для улавливания бензольных углеводородов из коксового газа. Качество поглотительного масла определяется его поглотительной способностью, спо-

собностью к кристаллизации при охлаждении и склонностью к полимеризации при повышенных температурах. На эти показатели качества поглотительного масла оказывает значительное влияние содержание в нем аценафтена, дифениленоксида и флуорена. Увеличение содержания этих высококипящих химических соединений в поглотительном масле отрицательно сказывается на работе всего бензольного отделения. Увеличивается удельный расход масла, возрастают энергетические затраты.

В процессе улавливания бензольных углеводородов в оборотном поглотительном масле снижается содержание нафталина и метилнафталинов, увеличивается концентрация аценафтена, дифениленоксида и флуорена.

Увеличение содержания высококипящих компонентов приводит также к росту молекулярной массы поглотительного масла, увеличению его вязкости, что ухудшает его поглотительную способность.

Для контроля качества поглотительного масла в основном используют следующие показатели: плотность и фракционный состав. Плотность – наиболее простая и оперативная характеристика, позволяющая вести контроль за состоянием поглотительного масла. Для характеристики фракционного состава масла в основном определяют содержание следующих фракций: до 230 °С, 230-270 °С и 270-300 °С. Фракция до 230 °С характеризует содержание остатков нафталиновой фракции; 230-270 °С – содержание компонентов, ответственных за поглотительную способность масла; 270-300 °С – содержание высококипящих компонентов (аценафтена, дифениленоксида и флуорена).

Для удаления из оборотного поглотительного масла высококипящих компонентов его подвергают регенерации, которая осуществляется периодически по мере накопления полимеров в масле.

Были проведены исследования по изучению фракционного состава поглотительного масла и полимеров, получаемых в процес-

се регенерации поглотительного масла. Фракционный состав определялся путем разгонки поглотительного масла в колбе Вюрца. При разгонке контролировалась температура паровой фазы кипящей смеси на выходе из колбы. Исследования проводились на свежем поглотительном масле, оборотном масле, регенерированном масле и полимерах. Результаты разгонки представлены в таблице 1.

Таблица 1

Фракционный состав поглотительного масла и полимеров

№ п/п	Фракционный состав, %			
	до 230 °С	до 270 °С	до 300 °С	270-300 °С
Свежее поглотительное масло				
1	1,6	79,0	85,0	6,0
2	2,4	88,0	92,0	4,0
3	1,4	84,0	88,0	4,0
4	0,9	87,0	93,0	6,0
Оборотное масло				
5	0	76,0	92,0	16,0
6	1,0	82,0	93,0	11,0
7	0,4	79,0	91,0	12,0
8	2,5	81,0	89,0	8,0
9	1,7	82,0	90,0	8,0
Регенерированное масло				
10	0,8	80,0	93,0	13,0
11	1,8	80,0	90,0	10,0
12	0,6	86,0	95,0	9,0
13	7,9	85,0	91,0	6,0
Полимеры				
14	0,5	21,0	75,0	54,0
15	1,0	21,0	72,0	51,0
16	1,2	52,0	82,0	30,0
17	1,4	45,0	74,0	29,0
18	0,2	56,0	78,0	22,0

Из данных, представленных в таблице 1, видно, что основное количество высококипящих компонентов поглотительного масла удаляется из него в интервале температур 270-300 °С. В оборотном и регенерированном поглотительном масле выход высококипящей фракции почти вдвое превышает выход этой фракции из свежего поглотительного масла. В полимере выход этой фракции достигает 50 %.

Снижение выхода фракции 270-300 °С (поз. 16-18) объясняется циклическим проведением регенерации масла: опыты 14-15 относятся к началу цикла регенерации, а опыты 16-18 – к концу этого цикла.

Одновременно с проведением исследований по фракционному составу поглотительного масла проводился хроматографический анализ на содержание высококипящих компонентов в различных фракциях. Результаты анализа показали, что в полимерах общая сумма компонентов, выкипающих после 270 °С, достигает 80 % (масс.) и более. Наибольшее количество флуорена наблюдается в продуктах, выделенных в начале цикла регенерации поглотительного масла. В конце цикла наблюдалось уменьшение общего выхода высококипящих компонентов, преимущественно за счет уменьшения выхода флуорена.

Таким образом, на основании проведенных исследований, можно сделать следующие выводы:

- наиболее рационально в качестве сырья для получения флуореновой фракции использовать полимеры, получаемые при регенерации поглотительного масла;
- наибольшее количество флуорена содержится в продуктах, выделенных в начале цикла регенерации поглотительного масла.

Обобщая выше изложенный материал, необходимо отметить, что для производства флуореновой фракции на коксохимических предприятиях имеется достаточное количество сырья. Для создания производства флуореновой фракции не требуется больших площадей и больших капитальных вложений. Высокая стоимость товарной продукции и большой спрос на нее позволят обеспечить быструю окупаемость затрат на строительство. Наличие в составе коксохимических предприятий мощных очистных сооружений позволит решить проблему утилизации отходов производства флуорена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мариич Л.И., Амброзевич Ф.Н. // Кокс и химия. – 1981. – № 9. – С. 32–35.
2. Лозбин В.И., Мочальников С.В., Солодов Г.А., Папин А.В., Неведров А.В. // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310. № 1 – С. 148-151.
3. Лозбин В.И., Мочальников С.В., Солодов Г.А., Неведров А.В., Папин А.В. // Известия ТПУ. – 2007. – Т. 310. № 2 – С. 149-151.
4. Андрейков Е.И., Сидоров О.Ф. // Кокс и химия. – 2001. – № 3. – С. 60-63.