



УКРАЇНА

(19) UA (11) 12668 (13) U
(51) МПК
C07C 15/58 (2006.01)
C07C 15/24 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО КОКСОХІМІЧНОГО ТЕПЛОНОСІЯ ІЗ КАМ'ЯНО-ВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ

1

(21) u200508374

(22) 29.08.2005

(24) 15.02.2006

(46) 30.01.2006, Бюл. № 2, 2006 р.

(72) Пактер Михайло Константинович, Єремів Юрій Володимирович, Казимирчик Олександр Олександрович, Подворотний Віталій Валентинович, Єнакієв Олександр Леонідович, Сенькін Віталій Олексійович, Вінер Віктор Адамович

(73) ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "АВ-ДІЇВСЬКИЙ КХЗ"

(57) 1. Процес отримання високотемпературного коксохімічного теплоносія із кам'яновугільної смоли, коли в процесі її ректифікації відбирають поглинальну фракцію, яка містить в своєму складі дифеніл і дифеніленоксид, очищають їх, який **відрізняється** тим, що в процесі розгоняння кам'яновугільної смоли відбирається розширена фракція з температурою кипіння 230-320°C, куди входять поглинальна фракція з температурою кипіння 230-270°C, аценафтенієва фракція з температурою

2

кипіння 270-280°C та висококиплячий залишок з температурою кипіння, більшою за 280°C, яку обезфенолюють, піддають термічній обробці при температурі 120-200°C протягом 1-10 діб, відстоюють, охолоджують, відділяють смолистий осад, котрий повертають у кам'яновугільну смолу.

2. Процес за п. 1, який **відрізняється** тим, що в процесі ректифікації кам'яновугільної смоли можуть окремо відбирати поглинальну фракцію без контролю її вмісту.

3. Процес за п. 1, який **відрізняється** тим, що в процесі ректифікації кам'яновугільної смоли можуть окремо відбирати за температурою кипіння поглинальну фракцію без контролю її вмісту, антраценову фракцію і змішувати їх у співвідношенні (9-1):1.

4. Процес за п. 1, який **відрізняється** тим, що отриманий коксохімічний теплоносій інгібують шляхом добавки амінофенолу або алкілфенолу в кількості 0,005-0,5 % вагових з подальшим змішуванням.

Корисна модель відноситься до процесів отримання високотемпературного коксохімічного теплоносія із кам'яновугільної смоли. Винахід може використовуватись в системах обігріву та охолодження продуктів в технологічних процесах, елементах установок і т.п. в нафтовій, газовій, нафтохімічній і, особливо, в коксохімічній промисловостях.

Відомі процеси отримання високотемпературних органічних теплоносіїв з нафти шляхом виділення її висококиплячих продуктів, які нагрівають в трубчатій печі, транспортують до міста використання, після охолодження повертають знову в трубчаті піч. Температура теплоносія при використанні не перевищує 200°C [А.И.Скобко, И.А.Трегубова, Н.Н.Егоров «Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности», Гостоптехиздат, 1962, с.548]. До недоліків даного процесу відноситься отримання теплоносія, який має досить низьку робочу те-

мпературу із-за відсутності якісної очистки від домішок, що призводить до розкладання висококиплячих продуктів на газу та твердий залишок, котрий закоксує устаткування, що потребує значних затрат на їх відновлення.

Відомий процес отримання високотемпературного теплоносія [патент Росії №2010787 «Процесс получения высокотемпературного теплоносителя», С07С15/58, опубл. 15.04.94, бюл.№7], суть якого полягає в алкілуванні нафталінів олефінами або жирними спиртами в присутності цеолітвмісного каталізатора, котрий містить в своєму складі окис алюмінію, двоокис кремнію. Перед алкілуванням каталізатор протягом не менше 40 хвилин обезгажують при температурі не нижче за 120°C при тискові не вище за 10 торр. Після цього каталізатор заправляють в нафталін з жирними кислотами та олефінами, витримують протягом 5-10 хвилин, ректифікують в колоні з випаровуванням непрореагованого нафталіну, розділяють важкі і

U
(13)

12668
(11)

UA
(19)

легкі фракції алкілнафталіну. Важку фракцію використовують в якості теплоносія, але перед самим її використанням проводять обробку каталізатором. Для цього в цеолітвмісний каталізатор додають окис кремнію при пониженому тиску і підвищеній температурі, обезгажують, нагрівають до 200-230°C і витримують деякий час. Проведений процес алкілування з каталізатором знижує процеси смолоутворення в теплоносії, що, в свою чергу, подовжує час експлуатації теплоносія. Але описаний процес отримання високотемпературного теплоносія досить трудомісткий, так як спочатку треба отримати нафталінову фракцію, очистити її, отримати нафталін, провести його алкілування в присутності спеціально підготовленого каталізатора, провести ректифікацію, виділити важку фракцію, знову обробити з каталізатором, а температура використання буде не вищою за 250°C.

Відомий процес отримання високотемпературного теплоносія, що має назву "Ароматизованого масла-теплоносія АМТ-300, ТУ 38.101537-75", із сірчаної нафти шляхом багатоступеневого розділення в рухомому шарі адсорбента під вакуумом. [Н.П.Долинин «Установки с высокотемпературными теплоносителями», изд-ние 2е, переработанное и дополненное, М., Машиностроение, 1973, с.54-59]. До недоліків цього процесу відносяться його складність та висока ціна, в результаті чого на сьогодні 1т ароматизованого масла, котре виробляється в Росії в АТ "Уфанафтохім", коштує 5870грн./т без податку на додану вартість. До того ж всі процеси отримання, транспортування і використання ароматичного масла ведуться без доступу повітря, що значно ускладнює процеси його отримання, транспортування та експлуатації.

Найбільш відомий в наш час високотемпературний органічний теплоносій у вигляді дифенільної суміші, що являє собою евтектичну суміш дифенілу (26,5% вагових) та дифенілоксиду (73,5% вагових) [Н.П.Долинин «Установки для нагрева химической аппаратуры высокотемпературными органическими теплоносителями», Машгиз, 1963, с.148-154]. Процес отримання цього теплоносія вибраний в якості прототипу для запропонованого процесу. Так компонент цього високотемпературного органічного теплоносія - дифеніл - в Німеччині отримують з поглинальної фракції, яку, в свою чергу, отримують при ректифікації кам'яновугільної смоли [Т.Я.Гоголева, В.И.Шустиков "Химия и технология переработки каменноугольной смолы", М., Металлургия, 1992г., с.228-229].

В Німеччині для отримання дифенілу при ректифікації кам'яновугільної смоли відбирають поглинальну фракцію з температурою кипіння 200-280°C, далі її дворазове ректифікують з виділенням дифенільної фракції з вмістом дифенілу більше 60%, очищають шляхом кристалізації з відділенням дифенілу у вигляді твердої кристалічної речовини. В Німеччині відомий також процес отримання дифенілу шляхом ректифікації поглинальної фракції з виділенням вузької дифеніл-індольної фракції, яка потім екстрактивно дистилюється з використанням диетиленгліколю та перекристалізації.

Як бачимо, процес отримання компонента дифенільної суміші пов'язаний, в першу чергу, з ви-

діленням поглинальної фракції заданого складу в процесі ректифікації кам'яновугільної смоли і послідувочої її переробки.

До недоліків процесу отримання компоненту дифенільної суміші відносяться - багатоетапність процесів ректифікації уже отриманої поглинальної фракції, виділення фракції заданого складу, послідувоча очистка фракції шляхом кристалізації. До того ж необхідно одержати другий компонент дифенілової суміші - дифенілоксид - каталітичною реакцією фенолят з хлорбензолом [Краткая химическая энциклопедия, т. 1, 1961, с.1165], провести його очистку і приготувати суміш.

В основу корисної моделі поставлена задача спрощення і здешевлення технологічного процесу отримання високотемпературного органічного теплоносія з кам'яновугільної смоли шляхом відбору не тільки поглинальної фракції, а й більш широкої фракції, її очистки від домішок шляхом обезфенолення, термічної обробки з видаленням осаду та кристалів.

Поставлена задача вирішується тим, що процес отримання високотемпературного коксохімічного теплоносія із кам'яновугільної смоли, коли в процесі її ректифікації відбирають поглинальну фракцію, яка містить в своєму складі дифеніл і дифенілоксид, очищають ЇХ згідно з винаходом в процесі розгонки кам'яновугільної смоли відбирають розширену фракцію з температурою кипіння 230-320°C, куди входять вся поглинальна фракція з температурою кипіння 230-270°C, аценафтенінова фракція з температурою кипіння 270-280°C та висококиплячий залишок з температурою кипіння 280-320°C, яку очищають від фенолу, піддають термообробці при температурі 120-200°C протягом 1-10 діб, відстоюють, охолоджують, відділяють смолистий осад з кристалами, котрий повертають у кам'яновугільну смолу, інгібують шляхом його змішування з амінофеном або алкілфенолом в кількості 0,005-0,5% вагових. До того ж, в якості сировини для отримання високотемпературного коксохімічного теплоносія може використовуватись і одна поглинальна фракція відібрана по температурі кипіння в 230-270°C, суміш поглинальної фракції з антраценовою у співвідношенні (9-1):1.

Відбір розширеної фракції порівнянне з поглинальною фракцією в процесі ректифікації кам'яновугільної смоли, куди входять поглинальна фракція з температурою кипіння 230-270°C, аценафтенінова фракція з температурою кипіння 270-280°C, висококиплячий залишок з температурою кипіння 280-320°C, тобто відбирається фракція кам'яновугільної смоли зі значно вищою температурою кипіння в більшому об'ємі без постійного контролю складу компонентів, що значно спрощує процес відбору фракції для майбутнього теплоносія і збільшує кількість самого теплоносія. Крім того, така фракція збагачена дифенілоксидом - висококиплячим термостійким компонентом (для порівняння його температура кипіння 287°C, а дифенілоксиду - 259°C). До того ж, компоненти фракцій в суміші утворюють евтектики, температура кипіння яких завжди вище за температури кипіння компонентів фракцій, що підвищує робочу температуру отриманого теплоносія. Тобто, відбір при ректифікації кам'яновугільної

смоли розширеної фракції з температурою кипіння 230-320°C без контролю їх складу спрощує сам процес відбору фракції, збільшується об'єм відібраного матеріалу, відповідно, і об'єм отриманого теплоносія, підвищується його робоча температура.

Для поліпшення якості теплоносія відібрану фракцію, яка містить у своєму складі багато домішок, котрі різко знижують якість теплоносія за рахунок відділення летючих речовин та полімеризації, тобто утворення при високих температурах смолистих речовин, обезфенолюють та термічно обробляють. В процесі обезфенолення відібраної фракції лужними розчинами видаляють феноли, в процесі термічної обробки протягом 1-10 діб при температурі 120-200°C видаляють термічно нестійкі речовини у вигляді газів та утворені смолисті речовини, які при охолодженні разом з кристалами осаджуються. Очистка обезфеноленої фракції шляхом термічної обробки та охолодження різко покращує якість коксохімічного теплоносія, розширює його робочий температурний діапазон та збільшує термін його експлуатації. При цьому він є значно простішим та дешевшим, ніж для компоненти дифенільної суміші, так як видаляються тільки ті домішки, котрі впливають на якість теплоносія. В цілому, чим повніше видаляються домішки, тим довший термін працює теплоносій без заміни.

Введення інгібіторів також подовжує термін використання теплоносія, так як уповільнюються процеси полімеризації та розкладення на компоненти самого теплоносія.

Використання сумішей поглинальної і антраценової фракцій розширює сировинну базу для створення коксохімічних теплоносіїв, оскільки це фракції одного походження і взаємно розчинні, а також розширює інтервал температур використання теплоносія в області більш високих температур.

В результаті запропонованого процесу отриманий теплоносій схожий на теплоносій із дифенільної суміші, але об'єм його більше, сам процес

отримання його значно простіший, дешевший за процеси отримання двох компонентів теплоносія - дефенилоксида в рідкому стані та дифенілу в твердому стані у вигляді кристалів, бо відсутній каталітичний процес одержання дифенілоксида і багатоступеневі ректифікації поглинальної фракції для одержання другого компоненту теплоносія - дифенілу, відсутні процеси дистиляції з заданим виходом продуктів, зі значно меншими енергетичними і людськими затратами.

Заявлений процес здійснюється таким чином.

Розігріта в трубчатій печі кам'яновугільна смола подається в колонну на ректифікацію. В процесі ректифікації із кам'яновугільної смоли відбирається розширена, порівняно з поглинальною фракцією, фракція з температурою кипіння 230-320°C. Відібрана фракція обезфенолюється шляхом змішування з лужним розчином (наприклад, з лужним розчином фенолят), відстоюється в ємності з санітарним вакуумом близько 300мм вод. ст. при температурі 70-100°C протягом 2-6 годин до утворення водяного шару і його видалення. Далі проводиться термообробка обезфеноленої фракції, для чого підігріваємо її до 200°C і витримуємо в ємності протягом 1 доби під санітарним вакуумом близько 300мм вод.ст. За цей час з ємності відсмоктуються леткі газові компоненти та проходять процеси полімеризації, далі охолоджуємо фракцію до 60°C, витримуємо протягом доби і відділяємо смолистий залишок з кристалами. Отриманий продукт і є високотемпературним коксохімічним теплоносієм, який отримано в ВАТ "Авдіївський коксохімічний завод", який на цьому ж заводі і використано для нагріву та охолодження конденсаторів на морожування фталевого ангідриду. Інтервал температур використання в вищезгаданому цеху становить 50-210°C.

В Таблиці 1 наведені порівняльні характеристики відомого теплоносія з дифенільної суміші та запропонованого.

Таблиця 1

Найменування показника і розмірність	Дифенільна суміш [1]	Запропонований теплоносій (інтервали в залежності від складу) [2]
Температура, °C		
- плавлення	12	<0...30
- кипіння	258	265...300*
Тиск пару, кг/см ²		
- при 200°C	0,25	0,15...0,26
- при 250°C	0,62	0,40...0,66
- при 300°C	2,58	1,70...2,24
Густина, кг/м ³	825	1040...1110
Теплоємність рідини, ккал/кг-град	0,66	0,47...0,53
Теплота пароутворення, ккал/кг	63	66,7-76,5

* Середня температура

[1] Краткая химическая энциклопедия. - М.: СЭ. 1967. - С. 68-70.

[2] Я.А.Брон, С.Я.Сатановский. Трубчатые агрегаты для перегонки каменноугольной смолы. - Харьков: Металлургиздат. 1961. - С. 24-46; 134;144.

Кожен тиждень контролюється вміст полімерів в теплоносії, котрий знаходиться в роботі. Коли він досяг контрольної величини (пройшло більше мі-

сяця безперервного використання теплоносія), його злили з теплообмінної системи і заповнили свіжим теплоносієм. Злитий теплоносій повернули

в смолопереробний цех, змішали з кам'яновугільною смолою для подачі на ректифікацію.

Далі можливі варіанти.

Варіант 1

По температурі кипіння в 230-270°C відбирається поглинальна фракція, яка обезфенолюється за звичайної схеми. Одержане поглинальне масло витримують у ємності під санітарним вакуумом (300мм вод.ст.) при 200°C одну добу, знижують температуру до 50-60°C і відстоюють ще одну добу, видаляють смолистий осад з кристалами.

Отримують теплоносій, який передають для використання у цеху фталевого ангідриду ОАО „Авдіївський коксохімічний завод” для нагріву і

охолодження конденсаторів на морожування фталевого ангідриду. Інтервал температур використання теплоносія у цеху 50-210°C.

Кожен тиждень контролюють вміст речовин, що полімерізуються. При їх накопиченні більш 10-15% теплоносій зливають із теплообмінної системи і заливають свіжий. Злитий теплоносій повертають в смолопереробний цех того ж підприємства, де його змішують з кам'яновугільною смолою, яка подається на ректифікацію.

У Таблиці 2 наведено порівняльні характеристики свіжого і відпрацьованого теплоносія через 2 місяці перед заміною теплоносія на свіжий.

Таблиця 2

Показники і розмірність	Свіжий теплоносій	Відпрацьований теплоносій
В'язкість при 20°C, сСт (ДСТУ ГОСТ 33-2003)	3,1	12,5
Кислотне число (ГОСТ 5985-79)	0,1	0,4
Густина, кг/м ³ (ГОСТ 3900-85)	1061	1115
Вміст полімерів (речовини, не розчинні в толуолі)*, %	0,4	10,2

Контроль параметрів проводили згідно Л.Д.Глузман, И.И.Эдельман. "Лабораторный контроль коксохимического производства." - М.: Металлургия. 1968. - С. 351-352.

Потім в свіжий теплоносій добавили інгібітор алкілфенол в кількості 0,15% вагових. Як результат, термін використання теплоносія зріс до 4 місяців.

Варіант 2

Відібрані в процесі ректифікації кам'яновугільної смоли поглинальна та антраценова фракції змішували в співвідношенні 5:1, обезфенолювали, піддавали термообробці, але смолистий осад з кристалами видаляли за допомогою відстойної центрифуги. Де проходив розподіл суміші на суміш

кристалів і смоли, які повертались на у кам'яновугільну смолу на переробку, та рідину, яка і була високотемпературним коксохімічним теплоносієм. Після інгибування термін використання теплоносія збільшився до 5 місяців.

Використання свого високотемпературного коксохімічного теплоносія у ВАТ "Авдіївський КХЗ" значно зменшило затрати на отримання цього теплоносія, так як 1 тонна його коштує 500грн., а ароматизоване масло АМТ-300, яке використовували раніше і купували в Росії без затрат на транспортування коштувало 5870 грн./т. До того ж були проблеми з відпрацьованим теплоносієм, який ніхто не приймав на переробку.