



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 32146

(51) C10B 57/00 (2006.01)

C08G 8/10 (2006.01)

C10G 1/06 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2015/1398.1

(22) 04.12.2015

(45) 15.06.2017, бюл. №11

(72) Меркулов Владимир Витальевич; Есжанов Сакен Амиргалиевич; Айтбаев Рафик Абдыганиевич; Меркулова Елена Владимировна

(73) Товарищество с ограниченной ответственностью "ЭкоПромТехнолоджи"

(74) Тусупова Меруерт Кырыкбаевна; Дюсенов Еркебулан Рамазанович

(56) RU 2255956 C1, 10.07.2005

RU 2448123 C1, 20.04.2012

RU 2519775 C2, 20.06.2014

KZ 9126 A, 15.06.2000

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СМОЛЫ КОКСОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИЦИРОВАННОЙ

(57) Изобретение относится к технологии переработки каменноугольной смолы и может быть применено для переработки каменноугольной смолы, в частности отходов коксохимического производства и других химических продуктов, с использованием технологии термоокисления и химического связывания фенола с целью получения малотоксичных продуктов, которые в дальнейшем применяются для производства гидроизоляционных, антикоррозионных и других товаров.

Технический результат является снижение температуры процесса, стабилизация образуемых

высокореакционных соединений, повышение эффективности переработки коксохимической смолы в высококачественную малотоксичную (4 класс опасности) модифицированную коксохимическую смолу, исключение образования органических малореакционных продуктов и разрушение комплексов с нехимическими связями, что расширяет область применения полученной смолы.

Это достигается тем, что способ переработки каменноугольной смолы, включающий подготовку каменноугольной смолы с водой, катализатором и дополнительными компонентами к гидрогенизации/термоокислению, гидрогенизацию/термоокислению, сепарацию с отделением жидкой фракции и осадка, коксование, согласно изобретению, в смесь каменноугольной смолы с водой и катализатором вводят формальдегид для связывания фенола и донор водорода, проводят гидрогенизацию/термоокисление подготовленной смеси с получением смолы коксохимической модифицированной и отделением жидкой фракции, а в качестве катализатора использовано водорастворимое соединение металлов VI и VIII группы Периодической системы из расчета 0,0002-0,001 мас.% на металл.

(19) KZ (13) B (11) 32146

Изобретение относится к технологии переработки каменноугольной смолы и может быть применено для переработки каменноугольной смолы, в частности отходов коксохимического производства и других химических продуктов, с использованием технологии термоокисления и химического связывания фенола с целью получения малотоксичных продуктов, которые в дальнейшем применяются для производства гидроизоляционных, антикоррозионных и других товаров.

Как известно, при переработке каменноугольной смолы и подобных ей материалов каменноугольную смолу до гидрогенизации/термоокисления подвергают термической обработке, дистилляции и тому подобным воздействиям. Однако в этом случае различные соединения, входящие в состав каменноугольной смолы, преобразуются в соединения, трудно поддающиеся дальнейшей переработке путем гидрогенизации/термоокисления.

Известен способ гидрогенизации, в котором в сырье, предназначенное для гидрогенизации/термоокисления, вводят катализатор и другие вещества, способствующие процессу /US 20020052532 A1, 02.05.2002 г./.

Недостатком данного аналога является отсутствие возможности переработки материалов типа каменноугольной смолы.

Известен способ переработки тяжелых нефтяных остатков, включающий получение сырья для коксования и газообразного топлива из газообразного продукта /US 20020179493 A1, 05.12.2002 г./.

Недостатком данного аналога является образование значительных количеств веществ, непригодных для коксования и из которых затруднительно получить другие полезные продукты.

Известен способ переработки каменноугольной смолы, включающий подготовку каменноугольной смолы к гидрогенизации, гидрогенизацию, сепарацию, дистилляцию и коксование /US 4909923 B1, 20.03.1990 г.).

Недостатком данного аналога является образование значительного количества веществ, которые малоприспособны для коксования.

Известен способ переработки каменноугольной смолы, включающий подготовку каменноугольной смолы к гидрогенизации/термоокислению, гидрогенизацию/термоокислению, сепарацию, дистилляцию и коксование, при подготовке каменноугольной смолы к гидрогенизации готовят смесь каменноугольной смолы с водой, катализатором и дополнительными компонентами, проводят гидрогенизацию вышеуказанной смеси с получением гидрогенизата, сепарацию гидрогенизата с отделением жидкой фракции и осадка, дистилляцию жидкой фракции гидрогенизата совместно с рециркулятом с получением легких дистиллятных фракций и сырья коксования с последующим коксованием сырья коксования и дополнительной гидрогенизацией легких дистиллятных фракций с получением донора водорода, при этом в качестве дополнительных

компонентов используют осадок сепарации гидрогенизата и донор водорода, а в качестве рециркулята используют дистилляты коксования /RU 2255956 C1, 10.07.2005 г./.

Недостатком данного аналога является применение высокой температуры процесса, образование значительных количеств веществ, непригодных для коксования и из которых затруднительно получить другие полезные продукты.

Задачей изобретения является разработка способа получения смолы коксохимической модифицированной путем переработки каменноугольной смолы.

Технический результат является снижение температуры процесса, стабилизация образуемых высокорекционных соединений, повышение эффективности переработки коксохимической смолы в высококачественную малотоксичную (4 класс опасности) модифицированную коксохимическую смолу, исключение образования органических малореакционных продуктов и разрушение комплексов с нехимическими связями, что расширяет область применения полученной смолы.

Это достигается тем, что способ переработки каменноугольной смолы, включающий подготовку каменноугольной смолы с водой, катализатором и дополнительными компонентами к гидрогенизации/термоокислению, гидрогенизацию/термоокислению, сепарацию с отделением жидкой фракции и осадка, коксование, согласно изобретению, в смесь каменноугольной смолы с водой и катализатором вводят формальдегид для связывания фенола и донор водорода, проводят гидрогенизацию/термоокисление подготовленной смеси с получением смолы коксохимической модифицированной и отделением жидкой фракции.

В качестве катализатора использовано водорастворимое соединение металлов VI и VIII группы Периодической системы из расчета 0,0002-0,001 мас.% на металл. Формальдегид для связывания фенола вводят в смесь в количестве 10-25% мас. от общего количества фенола при температуре 80-100°C. Донор водорода вводят в смесь в количестве 1-4 мас.% от количества каменноугольной смолы.

Гидрогенизацию/термоокисление подготовленной смеси проводят при температуре 100-150°C и давлении воздуха 2,5-7 МПа, а также в заявленном способе дополнительно проводят дистилляцию отделенной жидкой фракции при необходимости.

На фиг.1 изображена технологическая схема переработки каменноугольной смолы.

Технологическая схема включает следующие обозначения:

- 1 - Плавитель (аппарат снабжен змеевиком для подачи пароводяной смеси);
- 2 - Битумная станция ДС-134;
- 3 - Колонна ректификационная 2 м. диам. 400 мм. (для отбора легкой фракции);

- 4 - Реактор модификации КХС, емкость с подогревом теплоизолированная 20 куб.м.;
 - 5 - Насос центробежный СМ100-65-250-4;
 - 6 - Емкость для охлаждения МКС - 8 куб.м.;
 - 7 - Битумная станция ДС-134;
 - 8 - Теплообменник F - 4 м.кв.;
 - 9 - Емкость-сборник головной фракции, 3 куб.м.;
 - 10 - Мерная емкость подачи сокатализатора - 1 куб.м.;
 - 11 - Расходная емкость для подачи реагента, 3 куб.м.;
- С - Склад;
 X - Хранилище;
 У - Блок утилизации;
 К - Блок подачи катализатора.

Стадии процесса:

- смесь каменноугольной смолы, воды, катализаторов и дополнительными компонентами готовят с содержанием воды до 10 мас. %;

- катализатор гидрогенизации смеси выбирается в виде водорастворимых соединений металлов VI и VIII групп элементов периодической системы из расчета 0,0002-0,001 мас. % на металл;

- донор водорода вводят в смесь каменноугольной смолы с водой, катализатором и дополнительными компонентами в количестве 1-4 мас. % от количества каменноугольной смолы;

- гидрогенизацию/термоокисление смеси каменноугольной смолы с водой, катализатором и дополнительными компонентами проводят при температуре 100-150°C и давлении воздуха 2,5-7 МПа;

- связывание фенола проводят путём введения в реактор формальдегида 10-25% мас., от количества фенола в исходной смоле, при температуре 80-100°C. Введение формальдегида приводит к образованию фенол-формальдегидных смол, что повышает качественные показатели модифицированной смолы и расширяет область её применения.

Все вышеперечисленные стадии процесса происходят в реакторе при интенсивном перемешивании. Дистиллят жидкой фракции отбирается на протяжении всего процесса, через колонну окисления и теплообменник, что снижает количество стадий и операций по сравнению с прототипом, весь процесс идет при более низких температурах.

Более детально предлагаемое изобретение поясняется описанием свойств каменноугольной смолы, приемов ее подготовки и примерами практической реализации.

Для переработки каменноугольной смолы в соответствии с заявленным способе использовались образцы смолы с содержанием воды 8-13 мас.% и плотностью 1,18-1,160 г/см³. При этом содержание (мас.%): легкого масла 2%, фенольной фракции 20-30%, нафталиновой фракции 1,2%, поглотительной фракции 9%, антраценовой фракции 1,8%. Содержание нафталина в фенольной фракции достигает 1,2-4%. По данным четкой ректификации (30 теоретических тарелок) содержание (мас.%)

фракций с температурой кипения до 180°C составило 2,9%, 180-230°C - 13,3%, 230- 280°C - 11,1%.

Вышеуказанная каменноугольная смола, несмотря на высокую температуру ее получения (900°C и выше), содержит в своем составе значительное количество реакционноспособных соединений, которые при нагревании до температуры 350-400°C при которой обычно производится ее дистилляция на действующих производствах, подвергаются конденсации с образованием высокомолекулярных соединений, препятствующих получению игольчатого кокса на стадии коксования пековых фракций.

Для уменьшения доли фракций нерастворимых в хинолине исходная каменноугольная смола, содержащая до 15% воды, смешивалась с катализатором (0,0002-0,001% V, Ni, Fe и др. элементов в виде водорастворимых солей) и с дополнительными компонентами.

Термоокисление каменноугольной смолы позволяет стабилизировать эти высокорекреакционные соединения путем окисления их кислородом воздуха и химическим взаимодействием с формальдегидом.

Катализаторы термоокисления смолы готовили растворением в воде процесса сернокислых или азотнокислых соединений V, Ni, Fe и др. элементов с получением 10%-ных истинных растворов, которые добавляли в смолу перед диспергированием, и (или) добавлением непосредственно в водосодержащую смолу в зависимости от содержания в ней воды, а также с учетом возвратного катализатора, содержащегося в твердом осадке, для достижения заданного содержания в смеси его количества (0,0002-0,001% в расчете на металл). Под действием выделяющегося в процессе сероводорода подвергаются превращениям в соответствующие сульфиды металлов, являющиеся собственно катализаторами процесса; основное количество катализатора в виде соответствующих сульфидов V, Ni, Fe и др. металлов вводится в смесь постоянно с перерабатываемой смолой.

В качестве примеров представлены результаты термоокисления каменноугольной смолы в присутствии диспергированных ванадий-никелевых катализаторов.

Способ осуществляется следующим образом.

Пример. В качестве сырья для модификации использовали коксохимические отходы смолы и технического формалин. В смесь добавляли водорастворимую соль ванадия в количестве 0,0005% V в расчете на сырье. Процесс осуществляли в непрерывно действующей системе с пустотелым реактором емкостью 300 мл под давлением воздуха 3 МПа, при температуре 150°C, объемной скорости подачи сырья 1 час⁻¹, воздуха 700 л/л сырья. Выход жидких продуктов (без учета воды) составил 10,4%, газа 0,4%, расход воздуха 0,7%. Состав газа (мас.%): CO₂ - 56%, C₂H₆ - 24%, C₂H₄ - 16%, C₃H₈ - следы, CO - 4% (без учета водорода). Жидкий продукт имел плотность при

20°C-0,980-1,01.Выход смолы коксохимической модифицированной - 89,2%.

Ниже в таблицах приведены характеристики (табл.1) и физические показатели свойств (табл.2) каменноугольной смолы модифицированной.

Таблица 1

| Наименование показателя | Значения показателя |
|--------------------------------------|--|
| Плотность при 20°C кг/м ³ | 975 (1,140 t/m ³) |
| Полимеры и коксовое масло | 68,52% |
| Коксовое число | 16,2% |
| Нерастворимые в толуоле | 12,90% |
| Нафталин | 0,58% |
| Влажность | 1% |
| Зольность | 0,8% |
| Сера | 0,6 |
| Энергетическая ценность | 31507-31580 кДж/кг |
| Температура плавления | 67°C |
| Физические свойства при +24С | твердое вещество плавленный продукт |
| Внешний вид | черный, без запаха маслянистый продукт |

Таблица 2

| Наименование показателя | Норма |
|--|-----------------|
| Глубина проникания иглы, х 0,1 мм, при температуре 25°C при температуре 0°C | не определяется |
| Температура размягчения по кольцу и шару, °С | 54 |
| Растяжимость, см | 1,5 |

Преимуществами заявленного способа получения смолы коксохимической модифицированной являются:

- утилизация отходов производства коксохимического производства на месте и на квалифицированном уровне;
- уменьшение капитальных и эксплуатационных расходов на их утилизацию;
- увеличение выхода и качества продуктов переработки;
- возможность использование заявленного способа на каждом коксохимическом заводе на производственном уровне.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения смолы коксохимической модифицированной, включающий подготовку каменноугольной смолы с водой, катализатором и дополнительными компонентами к гидрогенизации/термоокислению, гидрогенизацию/термоокислению, сепарацию с отделением жидкой фракции и осадка, коксование, **отличающийся** тем, что в смесь каменноугольной

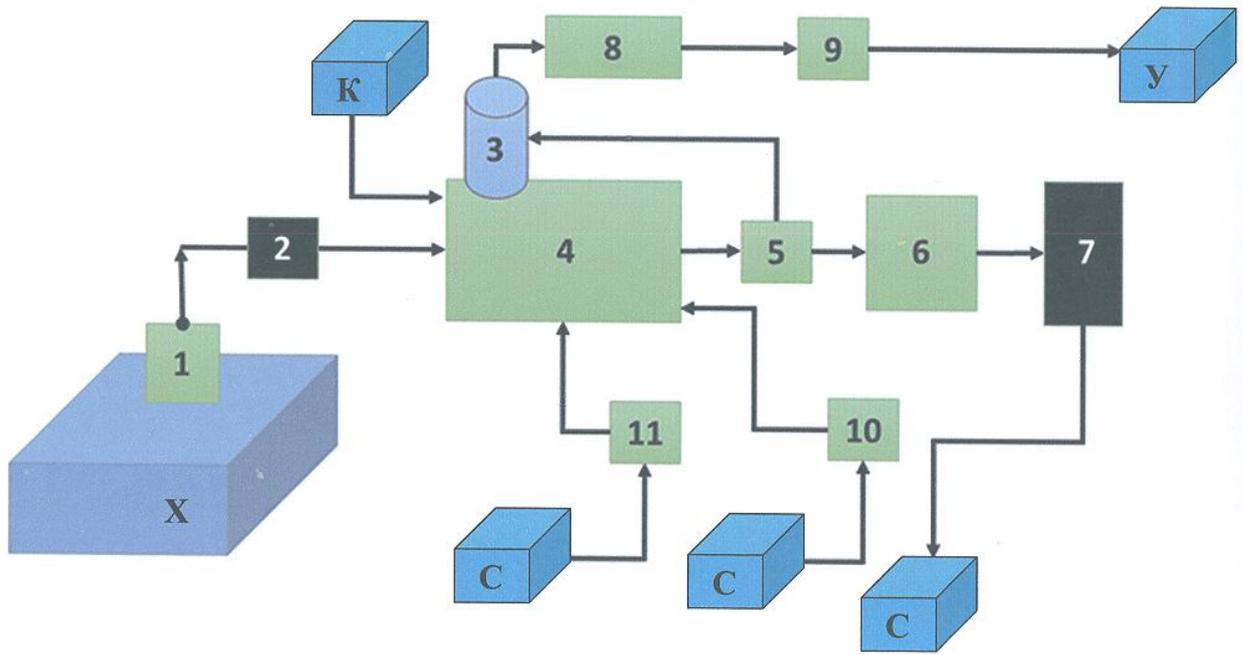
смолы с водой и катализатором вводят формальдегид для связывания фенола и донор водорода, проводят гидрогенизацию/термоокисление подготовленной смеси с получением смолы коксохимической модифицированной и отделением жидкой фракции, а в качестве катализатора использовано водорастворимое соединение металлов VI и VIII группы Периодической системы из расчета 0,0002-0,001 мас.% на металл.

2. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что формальдегид для связывания фенола вводят в смесь в количестве 10-25% мас. от общего количества фенола при температуре 80-100°C.

3. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что донор водорода вводят в смесь в количестве 1-4 мас.% от количества каменноугольной смолы.

4. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что гидрогенизацию/термоокисление подготовленной смеси проводят при температуре 100-150°C и давлении воздуха 2,5-7 МПа.

5. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что дополнительно проводят дистилляцию отделенной жидкой фракции.



Фиг.1