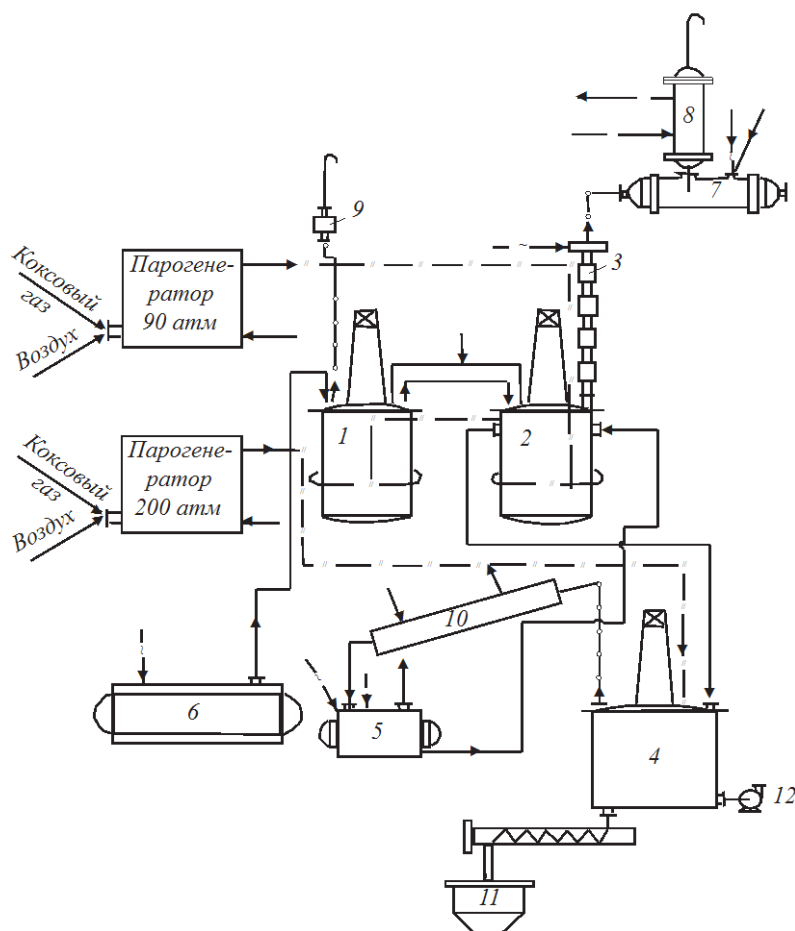


Сибирский государственный индустриальный университет

Фталевый ангидрид (ФА), полученный непосредственно из конденсаторов намораживания (сырой), содержит от 3 до 8 % примесей, представляющих собой побочные продукты реакции окисления нафталина во ФА и смолистые вещества, образующиеся в процессе конденсации этих продуктов. Основными примесями сырого ФА являются 1,4-нафтахинон, малеиновый ангидрид, фталевая и бензойная кислоты, смолистые вещества. При нарушении технологического режима контактирования в сыром фталевом ангидриде может присутствовать в небольшом количестве нафталин. Далее

сырой ФА подвергается очистке термической обработкой с добавками окисляющих или конденсирующих агентов и последующей дистилляции расплавленного продукта. Термическая обработка и добавление окисляющих и конденсирующих агентов способствует разрушению или полимеризации окрашенных примесей, присутствующих во фталевом ангидриде, и переходу их в высокоуглеродистые смолообразные продукты, остающиеся при дистилляции в кубовом остатке [1].

Получение чистого фталевого ангидрида (рис. 1) производится путем термической об-



1 – обработчик; 2 – дистиллятор; 3 – дистилляционная колонна; 4 – куб исчерпывающей дистилляции; 5 – сборник очищенного фталевого ангидрида; 6 – сборник сырого фталевого ангидрида; 7 – холодильник; 8 – обратный холодильник; 9 – ловушка; 10 – холодильник Либиха; 11 – сборник для сброса кубовых остатков; 12 – вентилятор; ———— жидкая фаза; —□— паровая фаза; —~— пар; ———— вода; ———— азот; —//— пароводяная эмульсия

работки сырья в обработчике 1 при температуре 200 – 230 °С в течение 2 ч и дальнейшим нагревом до 240 – 270 °С со скоростью 10 °С/ч с последующим добавлением едкого калия. В процессе термической обработки при температуре 210 – 230 °С происходит дегидратация фталевой кислоты, содержащейся в сыром фталевом ангидриде, с выделением паров воды. При температуре 250 – 270 °С происходит конденсация 1,4-нафтохинонов с малеиновым ангидридом с образованием смолистых продуктов.

Обработанный ФА подвергается дистилляции. Процесс осуществляется в дистилляторе 2 при вакууме 0,85 атм и температуре 210 – 230 °С. После окончания процесса в дистилляторе остаются кубовые остатки (около 700 – 800 м³/г) с содержанием фталевого ангидрида согласно технологическому регламенту от 35 до 80 %, который извлекается в процессе исчерпывающей дистилляции. В системе исчерпывающей дистилляции основным элементом является перегонный куб 4, снабженный наружным змеевиком и мешалкой, который представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с коническим днищем объемом 6 м³; объем загрузки кубовых остатков 1000 – 3000 т, мешалка трехлопастная с числом оборотов 6 об/мин. Наружные приваренные к аппарату змеевики работают под давлением пароводяной эмульсии 90 – 200 атм. Каждый аппарат обслуживается самостоятельным парогенератором; прием кубовых остатков осуществляется при вакууме 670 – 700 мм рт. ст., температуре в кубе 230 – 250 °С при заполнении его азотом. Отгон фталевого ангидрида осуществляется при температуре 250 – 270 °С, работающей мешалке и вакууме 650 – 660 мм рт. ст.; пары ФА охлаждаются, конденсируются и по мере накопления пересасываются в дистиллятор. По окончании исчерпывающей дистилляции при работающей мешалке куб охлаждают до 90 °С воздухом от специального вентилятора.

Кубовые остатки исчерпывающей дистилляции представляют собой сыпучий порошок темно-коричневого цвета, содержащий до 15 % ФА. Эти остатки шнеком направляются в бункер и по мере накопления выводятся в отвал. Ежегодно в отвал вывозится 500 – 600 т кубовых остатков исчерпывающей дистилляции. В действующем производстве при охлаж-

дении куба дистилляции происходит полимеризация кубовых остатков, приводящая к закиванию оборудования системы исчерпывающей дистилляции. После охлаждения кубов окончательная выгрузка кубовых остатков (30 – 40 % от его выхода) производится вручную со специальной обдувкой воздухом.

В основном заложенная проектом система исчерпывающей дистилляции не эксплуатируется, и в отвал вывозятся кубовые остатки ФА с содержанием последнего 50 – 65 %. Трудоемкость процесса исчерпывающей дистилляции и вывоз в отвал ежегодно значительного количества ФА делают целесообразным исключение этого процесса из действующего производства и использование кубовых остатков ФА в качестве товарной продукции. Высокое содержание в них ФА, широко применяемого в производстве полиэпоксидных пластмасс, алкидных и полиэфирных смол, являющихся дефицитным сырьем в лакокрасочной промышленности, позволяет предположить возможность использования этих остатков в качестве сырья для получения алкидных лаков и грунтовок [2], форпродукта в производстве полиэпоксидных и полиэфирных порошковых красок [3].

С целью использования кубовых остатков ФА в качестве товарного продукта проведены исследования их состава и свойств. Содержание ФА в кубовых остатках, отобранных в течение года из различных дистилляторов, колебалось от 30,9 до 81,2 % и в среднем составило 49,9 %. Ниже приведена динамика изменения состава кубовых остатков дистилляции фталевого ангидрида:

Проба...	1	2	3	4	5	6
ФА, %...	44,3	54,5	52,6	51,0	50,2	45,5
Проба...	7	8	9	10	11	12
ФА, %...	34,5	55,7	65,2	42,6	41,9	33,0
Проба...	13	14	15	16	17	18
ФА, %...	72,2	31,8	30,9	42,0	66,3	81,2

Для исследования возможности получения порошковых красок рекомендованы пробы с содержанием фталевого ангидрида 38,0 и 53,0 %. Состав кубовых остатков дистилляции фталевого ангидрида представлен в таблице.

Состав кубовых остатков дистилляции ФА

Зольность, %	Общая кислотность, %	Содержание, %		
		веществ, нераствор. в толуоле	малеинового ангидрида	1,4-наф- тохинона
Кубовый остаток с 38 % ФА				
3,25	41,00	53,0	0,294	0,020
Кубовый остаток с 53 % ФА				
3,20	31,57	47,0	0,186	0,023

Характеристики кубовых остатков I-ой (первая строка цифр), II-ой (вторая) и III-ей (третья) дистилляции представлены следующими данными:

Содержание, %		Элементный состав, %				
ФА	зола	C ^a	H ^a	N ^a	S ^a	O ^a
41,2	0,74	72,86	2,90	0,30	0,04	–
44,6	3,96	71,25	2,79	0,20	0,23	–
41,2	2,34	73,81	2,87	отс.	отс.	–

Анализ показал, что кубовые остатки ФА с различных дистилляционных колонн (I, II, III) при соблюдении технологического режима имеют практически идентичные характеристики, кроме содержания зола, которое изменялось от 0,7 до 3,0 %, что зависело от частоты пропарок оборудования. Зольный остаток представлен 22 элементами, в том числе Si (3 – 5 %), Ca, Al (0,2 – 0,5 % каждого), Mg, Ba, Li, Mn, Ti, Pb, Cu (0,01 – 0,05 % каждого), Cr, V, Mo, Zn, Ni, Co, Sn, Bi (0,001 – 0,005 % каждого) и другими, содержание которых менее 0,0001 – 0,0005 %. Элементный состав органической части характеризовался следующими данными: 72,64 % C^a; 2,85 % H^a; 0,17 % N^a; 0,75 % S^a; 24,58 % O^a. Кубовые остатки ФА содержали 47 – 53 % веществ, нерастворимых в толуоле (аcetоне), которые представляют собой смесь многокольчатых ароматических соединений с плотностью 1,35 – 1,49 г/см³ при 20 °С.

Исследования инфракрасных спектров (ИК) кубовых остатков, нерастворимых в аcetоне веществ, выделенных из кубовых остатков, чистого ФА представлены на рис. 2. Так как кубовый остаток содержит значительное количество ФА, для упрощения интерпретации и его ИК-спектра был исследован чистый ФА.

На ИК-спектре ФА (рис. 2, а) наблюдались следующие полосы поглощения (п.п.). П.п. 3090 и 3060 см⁻¹ характерны для валентного колебания связи С – Н ароматического кольца,

п.п. с максимумом 1960 см⁻¹ относятся к асимметричным колебаниям связи С = О, п.п. 1780 и 1760 см⁻¹ – к симметричным колебаниям. Набор п.п. 1595, 1520, 1460 и 1360 характерен для валентных колебаний связи С = С в ароматическом кольце. Валентные колебания ангидридной группировки С – СО – О – СО – С вызывают появление полос с максимумами 1260 и 1255 см⁻¹. П.п. 1210 см⁻¹ характерна для валентных колебаний связи С = О. Полосы 1160,

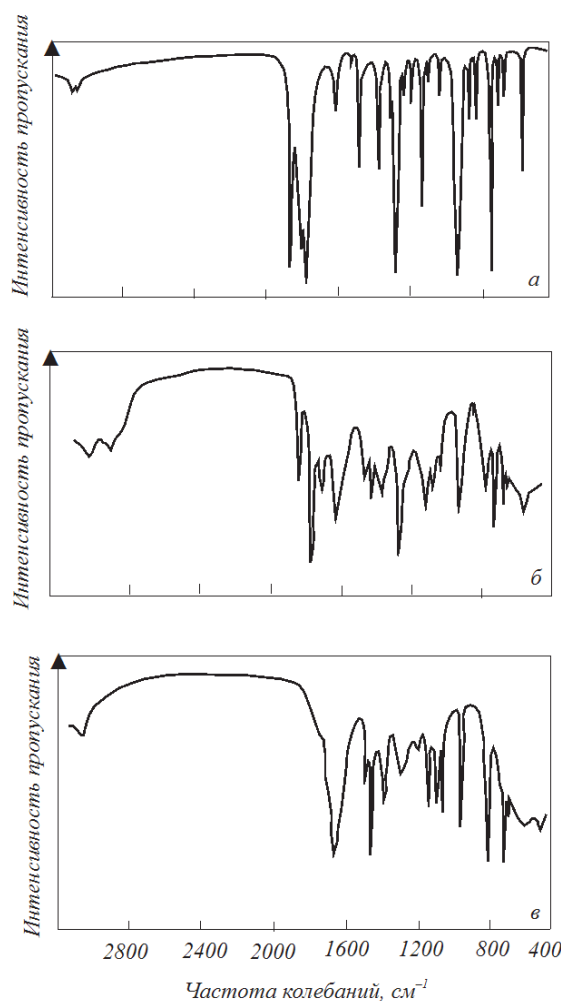


Рис. 2. Инфракрасный спектр фталевого ангидрида (а), кубовых остатков фталевого ангидрида (б), смолистых веществ из остатков (нерастворимых в аcetоне) (в)

1100 и 1070 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям связи С – Н в ароматическом кольце. П.п. 1005 см^{-1} можно отнести к колебаниям связи С – Н, 905 см^{-1} – к валентным колебаниям связи С – О. П.п. с максимумом 840 см^{-1} характерна для внеплоскостных деформационных колебаний связи С – Н в ароматических соединениях. Серия п.п. 800, 715, 680 и 640 см^{-1} относится к внеплоскостным деформационным колебаниям связи С = С в ароматических структурах. П.п. 540 см^{-1} можно интерпретировать как колебания ароматической связи С = С.

На ИК-спектре кубовых остатков ФА (рис. 2, б) наряду с полосами поглощения, характерными для ФА, наблюдаются следующие: п.п. 2960 и 2915 см^{-1} с плечом 2860 см^{-1} характерны для валентных колебаний связи С – Н алифатических соединений, полоса 1625 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям связи С = С. П. п. с максимумом 1440 см^{-1} относится к деформационным колебаниям связи С – Н. Полоса 1410 см^{-1} , видимо, вызвана колебаниями связи С = С. П.п. 760 см^{-1} относится к неплоским деформационным колебаниям связи С – Н в ароматических соединениях. Такие же колебания связи С = С отвечают за появление п.п. 450 см^{-1} . Так как химическим методом было показано наличие в кубовом остатке ФА эпоксидных групп, очевидно, что п.п. 1240 и 910 см^{-1} наряду со связями С – О, обусловлены колебаниями кольца эпоксигрупп СН – СН₂.

ИК-спектр остатка от растворения в ацетоне (рис. 2, в) характеризуется следующими отличиями от спектра исходного кубового остатка. В этом спектре практически нет п.п. 2960 и 2915 см^{-1} , характерных для связи С – Н в алифатических структурах, и п.п. 1660, 1780, и 1760 см^{-1} , характерных для групп С = О. Резко снижается относительная интенсивность п.п. 1280 и 1250 см^{-1} ангидридной группировки С – СО – О – СО – С. В то же время интенсив-

ность п.п. 905 см^{-1} характерной для валентных колебаний связи С – О, практически сохраняется без изменений. Также резко возрастает интенсивность п.п. 1410 см^{-1} связи С = С.

Выводы. Проведенные исследования показали, что кубовые остатки дистилляции фталевого ангидрида имеют выход 1000 – 1200 т/г, что достаточно для их промышленной переработки; у них относительно стабильный химический состав и свойства как в течение года, так и от различных дистилляционных агрегатов, что при соблюдении заданного технологического режима позволит получить достаточно стабильного качества сырье для производства материалов коррозионной защиты. Наличие в кубовом остатке фталевого ангидрида хинонных групп, гидроксильных и групп С – Н алифатических и ароматических соединений говорит о его высокой реакционной способности и возможности вступать в реакции полимеризации и конденсации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Г у р е в и ч Д.А. Фталевый ангидрид. – М.: Химия, 1968. – 232 с.
2. С о л о в ь е в а Н.Ю., П а в л о в и ч Л.Б. Лакокрасочные материалы на базе техногенных отходов. Сб. докладов четвертой Международной научно-практической конференции «Управление отходами – основа восстановления экономического равновесия промышленных регионов России». – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2012. С. 227 – 232.
3. С а л т а н о в А.В., П а в л о в и ч Л.Б., А л е к с е е в а Н.М. Трубная порошковая полимерная композиция // Практика противокоррозионной защиты. 2000. № 3. С. 32 – 38.

© 2013 г. Л.Б. Павлович, Н.Ю. Соловьева
Поступила 25 апреля 2013 г.