

*В. М. Беднов, П. Д. Пистрова, Г. Д. Харламович,
Л. Г. Андрейков*

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ 2,2-ДИОКСИДИФЕНИЛА

Дифениленоксид в настоящее время не выделяется из каменноугольной смолы, несмотря на то что ресурсы его довольно значительны. Возможность получения из него двухатомного фенола — 2,2-диоксидифенила путем щелочного плавления была показана давно [1]. Однако возможность использования самого 2,2-диоксидифенила была неясной.

В последние годы интерес к дифениленоксиду повысился по двум причинам: во-первых, для получения качественного антраценовой фракции при ректификации смолы необходимо отделить отбирать промежуточную фракцию, выкипающую в пределах 260—300°, в которой концентрируются основные ресурсы аценафтена, дифениленоксида и флуорена [2]. Отсюда возникает необходимость решения вопроса о переработке этой фракции; во-вторых, стала вырисовываться перспектива использования 2,2-диоксидифенила для получения синтетических смол (поликарбонатов и др.).

Вместе с тем получение чистого дифениленоксида из каменноугольной смолы в промышленном масштабе весьма затруднительно из-за присутствия в соответствующих фракциях большого числа близких по физико-химическим свойствам примесей.

В связи с изложенным возникла необходимость изучить возможность получения 2,2-диоксидифенила не из чистого дифениленоксида, а из технических фракций, и выбрать оптимальное сырье.

Для исследований была взята широкая поглотительная фракция с концом кипения 305—310°C, чтобы сконцентрировать в ней основные ресурсы дифениленоксида. Кроме того, отбор широкой поглотительной фракции диктовался и рядом других соображений: во-первых, такую фракцию необходимо отбирать для получения качественной антраценовой фракции; во-вторых, сейчас не вызывает сомнений необходимость редистиллировать поглотительную фракцию для получения высококачественного поглотительного масла. Широкая поглотительная фракция в этом случае является лучшим сырьем для редистилляции.

Широкая поглотительная фракция была отобрана на промышленном смолоперегонном агрегате КХП НТМК.

Выход ее от смолы составил 8—9%. Ниже приводится ее качество.

Характеристика кипения:

процент

отгона	← 10	← 20	← 30	← 40	← 50	← 60	← 70	← 80	← 90
°С	256,3	261,4	269,4	272,5	280,5	284,6	291,6	296,7	311,8

Содержание основных компонентов (процент по массе): нафталин—11,1; аценафтен — 16,2; дифениленоксид — 12,9; флуорен — 14,3; фенаптрен — 8,2; хинолиновые основания — 5,8; фенолы — 1,8; индол — 2,2; сера — 0,26.

Все нейтральные компоненты определялись хроматографически, а фенолы, основания и индол — потенциометрическим титрованием, причем содержание фенолов рассчитывалось на молекулярную массу 140, а оснований — 135. Содержание серы определялось сжиганием в бомбе.

Как видно из этих данных, в широкой поглотительной фракции сосредоточены почти все ресурсы аценафта и дифениленоксида. Флуорен частично остается в антраценовой фракции.

Широкая поглотительная фракция ректифицировалась на укрупненно-лабораторной установке из куба емкостью 25 л на двух колонках

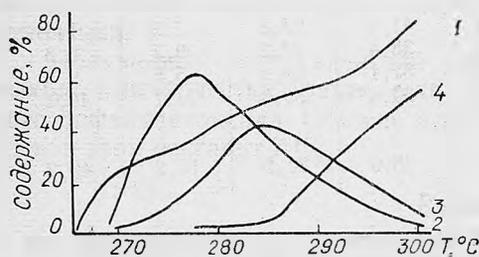


Рис. 1. Распределение аценафта, дифениленоксида и флуорена по узким фракциям, полученным из широкой поглотительной фракции: 1 — выход фракций; 2 — аценафтен; 3 — дифениленоксид; 4 — флуорен.

одинакового диаметра (24 мм), но разной длины: 600 мм (25 теоретических тарелок) и 120 мм (40 теоретических тарелок). Колонки заполнялись насадкой Левина [3], изготовленной из нихромовой проволоки диаметром 0,3 мм с размерами граней элементов 3 мм.

При ректификации отбирались узкие пятиградусные фракции. Выход фракций и распределение компонентов показаны в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Ректификация поглотительной фракции НТМК

Пределы отбора, °C	На колонне эффективностью 40 тыс. т				На колонне эффективностью 25 тыс. т			
	выход фракции, % от загрузки	содержание, %			выход фракции, % от загрузки	Содержание, %		
		аценафтен	дифениленоксид	флуорен		аценафтен	дифениленоксид	флуорен
До 270	27,3	9,5	0,5	4,1	27,4			
270—275	4,1	53,0	4,3	0,0	5,4	45,4	13,1	3,2
275—280	10,5	55,5	24,0	0,0	12,8	46,5	25,0	0,3
280—285	8,7	34,2	41,2	2,3	10,1	35,0	38,3	8,2
285—290	4,9	18,8	33,2	23,4	3,6	31,6	21,6	38,0
290—295	13,2	11,2	24,4	40,0	9,2	9,2	23,2	38,4
295—300	10,8	3,6	12,5	56,2	8,9	2,0	9,1	55,8

Из этих данных видно, что дифениленоксид невозможно сконцентрировать в одну фракцию: даже на колонне 40 тыс. т удается получить фракцию, содержащую не более 41% дифениленоксида. Выход такой фракции около 9%, при этом в ней сосредоточивается не более 30% дифениленоксида от ресурсов.

Учитывая небольшое различие фракций по содержанию дифениленоксида, мы нашли целесообразным объединить некоторые из них. Анализ объединенных фракций и степень сосредоточения в них основных компонентов показаны в табл. 2. Как видно, с точки зрения максимального использования дифениленоксида при его достаточной концентрации оптимальной является фракция 275—295°C. Выход ее составляет 36—37% от широкой поглотительной фракции и сосредоточивается в ней до 85% от ресурсов дифениленоксида при концентрации последнего около 30%.

Таблица 2

Состав объединенных фракций, полученных при ректификации широкой поглотительной фракции (ШПФ), и сосредоточение в них основных компонентов, %

Пределы кипения, °С	Выход, % от ШПФ	Аценафтен		Дифениленоксид		Флуорен	
		содержание во фракции	сосредоточено от ресурсов	содержание во фракции	сосредоточено от ресурсов	содержание во фракции	сосредоточено от ресурсов
На колонне 40 тыс. т							
280—285	8,7	34,2	18,4	41,2	27,8	2,2	1,4
280—290	13,6	28,8	24,1	38,4	40,2	9,7	9,3
275—290	24,1	30,3	60,2	32,1	59,9	5,5	9,3
275—295	37,3	30,1	69,5	30,5	84,9	17,7	46,1
На колонне 25 тыс. т							
275—295	35,8	27,7	71,0	28,0	77,5	16,2	40,2

Для решения вопроса о том, какое сырье является оптимальным для получения 2,2-диоксидифенила были проведены опыты по щелочному плавлению разных фракций и искусственных смесей.

Щелочное плавление проводилось твердым КОН в реакторе из нержавеющей стали емкостью 0,6 л, снабженном мешалкой, термопарой и отбойной колонкой, которая частично выполняла роль обратного холодильника. Реакция проводилась при температуре 280—300°C. По окончании реакций калийный плав разбавлялся водой и отделялся от непрореагировавших углеводов.

Содержание 2,2-диоксидифенила и непрореагировавшего КОН определялось потенциометрическим титрованием, а состав непрореагировавшей массы — хроматографически*.

Загрузка в реактор в каждом опыте составляла 100 г; расход твердого КОН по отношению к дифениленоксиду брался 4:1 моля КОН на моль дифениленоксида.

Предварительные опыты, проведенные на искусственных смесях дифениленоксида с аценаф-

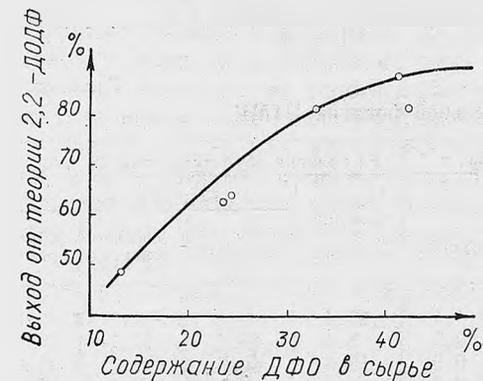


Рис. 2. Зависимость выхода 2,2-диоксидифенила (ДОДФ) от содержания в сырье дифениленоксида (ДФО).

теном и флуореном, показали, что при содержании дифениленоксида в сырье в количестве 30% и выше выход 2,2-диоксидифенида от теории практически не зависит от концентрации дифениленоксида. Эти результаты показаны на рис. 2. Следовательно, можно было ожидать, что узкие фракции, содержащие не менее 30% дифениленоксида, также могут быть использованы в качестве сырья для получения 2,2-диоксидифенила.

Опыты, проведенные с узкими фракциями, вполне подтвердили эти предположения. Так, из фракций № 3 и 6 (см. табл. 1), содержащих менее 30% дифениленоксида, выход от теории целевого продукта составил соответственно 60,2 и 63,9%; а из фракций № 1, 2 и 4 (см. табл. 2) — соответственно 88,5; 81,6 и 86,1%.

* Анализ производился на хроматографе «Хром-3» с катарометром на колонке диаметром 4 мм, длиной 3,6 м; жидкая фаза — полиэтиленгликольдидапнаг; носитель — «Хромосорб-Р»; газ-носитель — гелий; внутренний стандарт — дифениламин; температура в термостате — 200°C.

Таким образом, нет необходимости получать 2,2-диоксидифенил из чистого дифениленоксида. Оптимальной является фракция каменноугольной смолы, выкипающая в пределах 275—295°C.

Эту фракцию можно отбирать на существующих смолоперегонных агрегатах либо боковым погоном на агрегатах, работающих по одноклонной схеме, либо с днища фракционной колонны на агрегатах, работающих по двухклонной схеме, либо отдельной фракцией при редистилляции широкой поглотительной фракции. Последний вариант потребует дополнительных капитальных затрат, но они окупятся улучшением качества поглотительного масла и снижением его расхода в бензольном отделении.

Получаемый из технической узкой фракции 2,2-диоксидифенил по выходу и по качеству практически не отличается от полученного из чистого дифениленоксида. Степень использования ресурсов дифениленоксида при этом составит 70%.

Выводы

1. Изучены условия ректификации широкой поглотительной фракции и распределение по фракциям аценафтена, дифениленоксида и флуорена.

2. Исследована возможность получения 2,2-диоксидифенила из искусственных смесей, составленных из дифениленоксида, аценафтена и флуорена, и из узких фракций, полученных при ректификации широкой поглотительной фракции, отобранной на промышленном агрегате.

3. Показано, что оптимальным сырьем для получения 2,2-диоксидифенила является фракция каменноугольной смолы, выкипающая в пределах 275—295°C.

Л и т е р а т у р а

[1] С. М. Григорьев, Л. Д. Глузман и др. Кокс и химия, 11—12 (1939). [2] И. П. Исаенко, В. Н. Новиков, М. Г. Гайсаров. Химические продукты коксования углей Востока СССР. Сб. ст. 3. Свердловск, 1965. [3] А. И. Левин. Нефтяное хозяйство, 10 (1949).