

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

А. Л. Банніков, Д. В. Мірошніченко, П. В. Карножицький, Л. П. Банніков

**ПІДВИЩЕННЯ ЯКОСТІ ПОГЛИНАЛЬНОГО МАСЛА БЕНЗОЛОВОГО  
ВІДДІЛЕННЯ КОКСОХІМВИРОБНИЦТВА**

Монографія

*Рекомендовано Вченою радою  
Національного технічного університету  
«Харківський політехнічний інститут»*

Харків –2025

УДК 665.761.6; 662.73  
П 32

Рецензенти:

**Гринишин О. Б.**, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів.

**Бойченко С. В.**, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри автоматизації електротехнічних та мехатронних комплексів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ.

**Старовойт А. Г.**, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри металургійного палива та вогнетривів, Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро.

*Публікується за рішенням Вченої ради НТУ «ХПІ»  
(протокол № 13 від 25 грудня 2025 року)*

**П 32 Підвищення якості поглинального масла бензолowego відділення коксохімвиробництва : монографія / А. Л. Банніков, Д. В. Мірошніченко, П. В. Карножицький, Л. П. Банніков. – Харків : НТУ «ХПІ», 2025. – 155 с.**

**ISBN 978-617-05-0582-8**

У монографії викладено наукові основи підвищення якості вбирної оливи шляхом гальмування процесів смолоутворення, осадоутворення, кристалізації, окиснення, обводнення та зростання в'язкості на основі теоретично обґрунтованих механізмів деградації.

**УДК 665.761.6; 662.73**

© Банніков А. Л., Мірошніченко Д. В.,  
Карножицький П. В., Банніков Л.П., 2025  
© НТУ «ХПІ», 2025

ISBN 978-617-05-0582-8

## ЗМІСТ

|                                                                                                                                | Стор. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Передмова                                                                                                                      | 6     |
| РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ УЯВЛЕНЬ ЩОДО ЯКОСТІ ВБИРНОЇ ОЛИВИ ТА ПРИЧИН ЇЇ ПОГІРШЕННЯ В ПРОЦЕСАХ ВИЛУЧЕННЯ БЕНЗОЛОВИХ ВУГЛЕВОДНІВ | 8     |
| 1.1 Характеристика бензольних вуглеводнів                                                                                      | 8     |
| 1.2 Загальна характеристика абсорбентів для вилучення бензолових вуглеводнів з коксового газу                                  | 9     |
| 1.3 Солярове масло                                                                                                             | 11    |
| 1.4 Нетрадиційні поглиначі бензолових вуглеводнів                                                                              | 12    |
| 1.5 Вбирна олива – фракція кам'яновугільної смоли                                                                              | 15    |
| 1.6 Аналіз існуючих поглядів на причини деградації вбирної оливи у процесі її експлуатації                                     | 19    |
| 1.7 Заходи щодо зниження витрати вбирної оливи шляхом модернізації обладнання                                                  | 23    |
| 1.8 Можливість деполімеризації утворених високомолекулярних сполук                                                             | 31    |
| 1.9 Запобігання полімеризації вбирної оливи                                                                                    | 34    |
| ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 1                                                                                                         | 36    |
| РОЗДІЛ 2 ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРВИННИХ МАТЕРІАЛІВ                                                            | 40    |
| 2.1 Характеристика матеріалів для досліджень                                                                                   | 40    |
| 2.2 Методи визначення характеристик вбирної оливи та продуктів її деградації                                                   | 44    |
| ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 2                                                                                                         | 49    |
| РОЗДІЛ 3 МЕТОДИ ТА ЗАСОБИ ЗНИЖЕННЯ ЗАГУЩЕННЯ ВБИРНОЇ ОЛИВИ ЧЕРЕЗ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕСІВ СМОЛОУТВОРЕННЯ                              | 51    |
| 3.1 Встановлення причин полімеризації та утворення осадів у оливному тракті бензольної установки                               | 51    |
| 3.2 Аналіз впливу смолоутворюючих компонентів на якість робочої оливи                                                          | 61    |
| 3.3. Термодинамічний аналіз потенційного смолоутворення                                                                        | 66    |
| ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 3                                                                                                         | 76    |
| РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК НА ЯКІСТЬ ТА                                                                                   | 78    |

|          |                                                                                                                          |     |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|          | ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ВБИРНОЇ ФРАКЦІЇ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ                                                        |     |
|          | 4.1 Проблеми знефенолювання та підвищення якості вбирної фракції кам'яновугільної смоли                                  | 78  |
|          | 4.2 Розподіл фенолів у вбирній оливі                                                                                     | 82  |
|          | 4.3 Вплив фенольних сполук на в'язкість вбирної кам'яновугільної оливи                                                   | 85  |
|          | 4.4 Вплив фенольних сполук на коксоутворення вбирної кам'яновугільної оливи                                              | 88  |
|          | 4.5 Вплив фенольних сполук на гальмування оксидаційних процесів у вбирній оливі                                          | 93  |
|          | ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 4                                                                                                   | 96  |
| РОЗДІЛ 5 | РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВБИРНОЇ ОЛИВИ ЯК БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ СИСТЕМИ                                                     | 100 |
|          | 5.1 Вплив компонентного складу на в'язкість вбирної оливи                                                                | 100 |
|          | 5.2 Дослідження впливу компонентного складу на процеси деградації вбирної оливи                                          | 106 |
|          | ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 5                                                                                                   | 118 |
| РОЗДІЛ 6 | РОЗРОБКА ПРАКТИЧНИХ РІШЕНЬ ДЛЯ ПОКРАЩЕННЯ ЯКОСТІ ВБИРНОЇ ОЛИВИ                                                           | 122 |
|          | 6.1 Модифікація компонентного складу вбирної оливи за окремими маркерами якості                                          | 122 |
|          | 6.2 Покращення якості вбирної оливи шляхом ефективного видалення дисперсних механічних домішок за допомогою фільтрування | 125 |
|          | 6.3 Промивання робочої вбирної оливи конденсатом пари                                                                    | 127 |
|          | 6.4 Удосконалення схеми регенерації оливи                                                                                | 131 |
|          | ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 6                                                                                                   | 135 |
|          | ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ                                                                                                        | 137 |
|          | СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ                                                                                               | 140 |

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

ВО – важка вбирна олива;

ЛО – легка вбирна олива;

$Y_6$  – вихід бензолових вуглеводнів, % від коксівної шихти;

$V^{daf}$  – вихід летких речовин на сухий беззольний стан, %;

$R^2$  – коефіцієнт детермінації, %;

$S$  – ентропія;

$H$  – тепло утворення;

$\Delta G$  – енергія Гіббса;

MW – молекулярна маса;

$\tau$  – напруження зсуву;

$\gamma$  – швидкість зсуву;

$K$  – індекс консистенції;

$n$  – показник плинності (індекс поведінки потоку);

ТУ – технічні умови;

ПРАТ – приватне акціонерне товариство;

ДСТУ – державний стандарт України;

ІЧ – інфрачервоний;

ПАР – поверхнево–активна речовина;

ppmv – об’ємна частка, мільйонна доля;

БТК – бензол, толуол, ксилол;

КГХ – кінцевий газовий холодильник;

ГХ – газова хроматографія;

ARD – середнє відносне відхилення;

$\mu$  – кінематична в’язкість.

## ПЕРЕДМОВА

Сучасний розвиток коксохімічного виробництва вимагає підвищення ефективності технологічних процесів та забезпечення стабільної роботи обладнання. Одним із ключових елементів цього виробництва є вбирна олива бензольного відділення, яка виконує важливу функцію вилучення бензолових вуглеводнів із коксового газу. Якість цієї оливи безпосередньо впливає на економічні показники, безпеку та надійність роботи технологічних систем.

Монографія присвячена науковому обґрунтуванню технологічних рішень, спрямованих на підвищення якості вбирної оливи шляхом гальмування процесів її деградації, таких як смолоутворення, осадоутворення, кристалізація, окиснення, обводнення та зростання в'язкості. У роботі розглянуто закономірності впливу полімеризації, коксоутворення, введення добавок, компаундування та окиснення на експлуатаційні властивості оливи, а також запропоновано практичні підходи до оптимізації її складу та умов використання.

Дослідження базується на комплексному аналізі фізико-хімічних процесів, що відбуваються у вбирній оливі під час експлуатації, із застосуванням сучасних інструментальних методів, термодинамічних розрахунків та реологічних досліджень. Особливу увагу приділено ролі ненасичених вуглеводнів у формуванні високомолекулярних сполук, впливу фенольних компонентів на стабільність системи та можливостям регулювання реологічних характеристик оливи.

Результати роботи мають наукову новизну та практичне значення для коксохімічної галузі, оскільки дозволяють розробити ефективні технологічні рішення, спрямовані на зниження витрат вбирної оливи, підвищення її стабільності та продовження терміну служби обладнання.

Отримані результати створюють підґрунтя для цілеспрямованого регулювання експлуатаційних властивостей вбирної оливи шляхом контролю вмісту ключових компонентів у її складі. Науково обґрунтовано вплив фенолів, нафталіну та основних хроматографованих компонентів вбирної оливи на його

в'язкість, схильність до коксоутворення та корозійну активність. Запропоновані підходи можуть бути використані як основа для модернізації існуючих технологій та впровадження нових методів управління якістю абсорбентів.

## РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ УЯВЛЕНЬ ЩОДО ЯКОСТІ ВБИРНОЇ ОЛИВИ ТА ПРИЧИН ЇЇ ПОГІРШЕННЯ В ПРОЦЕСАХ ВИЛУЧЕННЯ БЕНЗОЛОВИХ ВУГЛЕВОДНІВ

### 1.1 Характеристика бензольних вуглеводнів

Бензольні вуглеводні коксового газу є цінною товарною продукцією, після вилучення з коксового газу їх очищають і переробляють з отриманням синтетичних волокон, пластмас, фенолу, каучуку, барвників, поверхнево-активних речовин та інших продуктів з високою додатковою вартістю. Своєю чергою, коксовий газ після вилучення бензолових вуглеводнів очищається від сажеутворювального компонента (бензолу), у газі знижується вміст небажаних компонентів (нафталіну, сірковуглецю, сірководню, ціаністого водню, смолистих речовин).

Вміст бензолових вуглеводнів (бензолу, толуолу, гомологів ксилолу тощо) у коксовому газі доволі невеликий, тому для вилучення найчастіше використовують вбирні оливи різного походження. Різноманітність апаратурного оформлення процесу вилучення бензолових вуглеводнів зумовлена прагненням зменшити недоліки наявного процесу, насамперед, скоротити витрати на виробництво сирого бензолу, у тому числі шляхом економії вбирної оливи [1–3].

Вихід сирого бензолу від коксівної вугільної шихти залежить, головним чином, від виходу летких шихти. У довідковій літературі є табличні дані, згідно з якими вихід сирого бензолу зростає з 0,8 до 1,1 % у разі зростання летких з 21 до 27 % [4]. Однак, опубліковано й математичні залежності:

$$Y_{\text{б}} = -1,61 + 0,144V^{\text{daf}} - 0,0016 (V^{\text{daf}})^2, \quad (1.1)$$

де  $Y_{\text{б}}$  – вихід бензолових вуглеводнів, % від коксівної шихти;  $V^{\text{daf}}$  – вихід летких речовин на суху знезолену масу вугілля. Розрахунок виходу бензольних



вуглеводнів за формулою (1.1) призводить до приблизно таких самих результатів [5].

У процесі коксування з ростом температури вище 700 °С, вихід бензолових вуглеводнів зростає [6], така ж сама тенденція спостерігається з підвищенням швидкості нагріву вугільної шихти [7].

## 1.2 Загальна характеристика абсорбентів для вилучення бензолових вуглеводнів з коксового газу

Для уловлювання бензольних вуглеводнів і нафталіну на коксохімічних підприємствах широко використовується фракція кам'яновугільної смоли (вбирна олива), яка є багатокомпонентною азеотропною сумішшю ароматичних вуглеводнів [8, 9], що не піддається розділенню звичайною перегонкою.

Структура витрат процесу вилучення бензолових вуглеводнів з коксового газу, що вирахована з даних [10] наведена на рисунку 1.1.

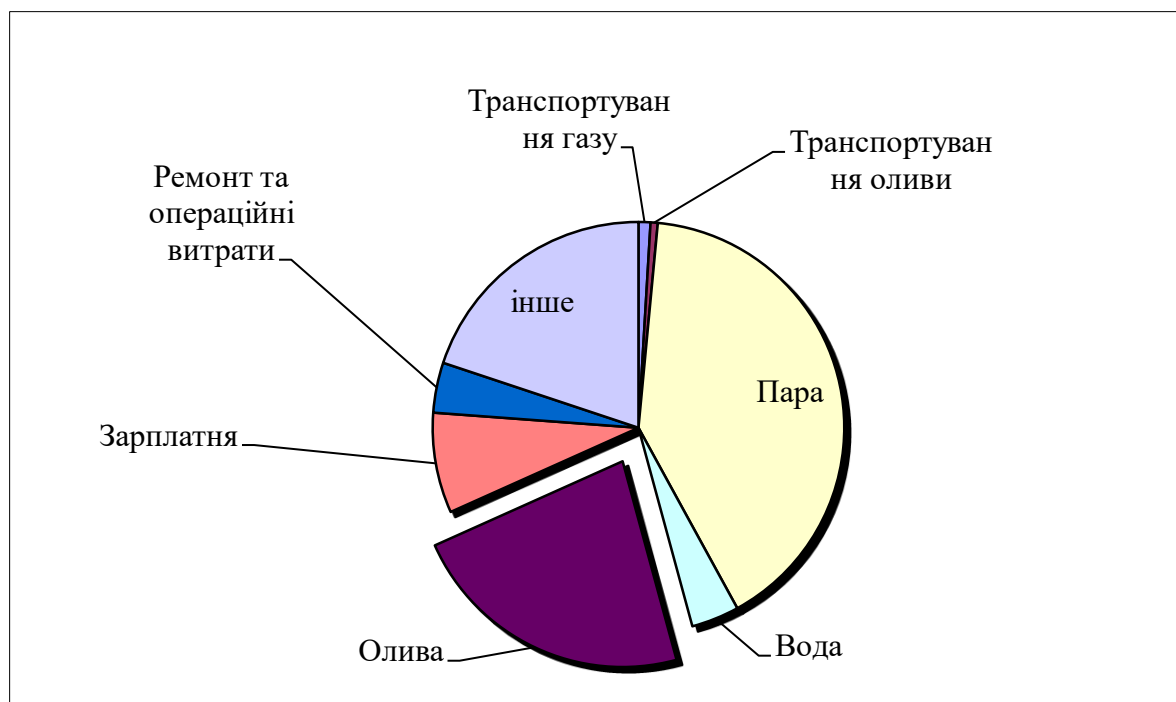


Рисунок 1.1 – Витрати на процес вилучення бензолових вуглеводнів по традиційній технології

Як бажаний орієнтир можна навести питомі витрати вбирної оливи 38,1 кг/т сирого бензолу, досягнуті на деяких підприємствах Китаю [11]. Таким чином, стабілізація якості оливи дозволяє вирішити цілий комплекс проблем при експлуатації бензольної установки.

Скорочення витрат на використання вбирної оливи для вилучення бензолових вуглеводнів з коксового газу є важливим завданням для економічної та екологічної ефективності процесу. Одним з перспективних напрямків є вибір дешевого поглинача. Традиційно вбирні оливи є продуктами ректифікації кам'яновугільної смоли, тому пошук інших дешевих матеріалів може значно знизити витрати.

Одним з таких альтернативних поглиначів може бути солярове масло. Воно досить доступне та має достатні абсорбційні властивості, що робить його придатним для вилучення бензолових вуглеводнів. Ще одним потенційним поглиначом є біодизель. Використання біодизелю, який виробляється з відновлюваних ресурсів, сприяє не тільки зниженню витрат, але й підвищенню екологічності процесу.

Різноманітність поглиначів є результатом постійного пошуку ефективного абсорбенту. Порівняння різних матеріалів за їхніми поглинальними властивостями, ціною та доступністю може допомогти знайти оптимальне рішення. Крім солярового масла та біодизелю, до уваги можуть братися й інші місцеві дешеві матеріали, такі як відходи хімічної промисловості, нафтопереробки або рослинні олії та водні розчини поверхнево-активних речовин.

Загалом, використання різноманітних дешевих поглиначів для вилучення бензолових вуглеводнів з коксового газу, у тому числі модифікація існуючих абсорбентів, є перспективним напрямком, що дозволяє знизити витрати та підвищити ефективність процесу.

### 1.3 Солярове масло

Солярове масло є продуктом дистиляції малопарафіністих нафт, відрізняється від кам'яновугільного поглинача більш низькими значеннями питомої ваги ( $850\text{--}900\text{ кг/м}^3$ ) та початком кипіння (не менш ніж  $260\text{ }^\circ\text{C}$ ). Деякі характеристики свіжого солярового масла наведено у таблиці 1.1 [10].

Таблиця 1.1 – Характеристика солярового масла для вловлювання бензолових вуглеводнів

| Показники                                                                      | Значення    |
|--------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| густина ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ), $\text{кг/м}^3$                        | $< 890$     |
| в'язкість кінематична ( $50\text{ }^\circ\text{C}$ ), $\text{мм}^2/\text{сек}$ | 5,1         |
| температура застигання, $^\circ\text{C}$ ;                                     | мінус 48    |
| температура спалаху, $^\circ\text{C}$ ;                                        | 140         |
| температура початку перегонки, $^\circ\text{C}$ ;                              | 268         |
| температура відгону до 98%, $^\circ\text{C}$                                   | 348         |
| вміст води, %                                                                  | $< 0.2$     |
| вміст олефинів, %                                                              | $< 15$      |
| розшарування у суміші оливи з водою (1:1)                                      | повне       |
| вміст водорозчинних кислот та луг                                              | відсутність |

Особливості експлуатації бензолової установки на соляровому маслі наводяться у таблиці 1.2 [10, 12].

Вища витрата пари для солярової оливи в бензольній колоні компенсується меншою витратою пари на підігрів, і загалом витрата пари в сумі становить  $65\text{--}95\text{ кг/м}^3$  для кам'яновугільної і  $65\text{--}90\text{ кг/м}^3$  для нафтової оливи. Фактичні витрати з відшкодування втрат абсорбенту на кам'яновугільному поглиначі вищі в 1,73 рази, щільність зрошення відповідно становила  $2,1\text{ дм}^3/\text{м}^3$  і  $1,5\text{--}1,7\text{ дм}^3/\text{м}^3$ .

Продукти деградації солярового масла не розчиняються у поглиначі, але утворюють шлам, який осідає на поверхні обладнання та емульгує абсорбент. Тому у схему вводять апарати для промивки оливи у ламінарному режимі водою. Таким чином, кам'яновугільна поглинальна олива, незважаючи на вищу абсорбційну ємність, потребує частішого освіження. Вибір поглинача, на нашу

думку, визначається конкретним співвідношенням цін та особливостями конкретної бензолової установки.

Таблиця 1.2 – Відмінності в експлуатації солярового і кам'яновугільного поглиначів

| Параметри                                                                  | Кам'яновугільна<br>вбирна олива | Солярове<br>масло |
|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| температура після парових підігрівачів, °C                                 | 130–165                         | 125–135           |
| поверхня нагріву парових підігрівачів на 1 м <sup>3</sup> /год. абсорбенту | 1,7–2,0                         | 1,2–1,5           |
| витрата пари в парових підігрівачах, кг/м <sup>3</sup> абсорбенту          | 25–40                           | 20–30             |
| витрата гострої пари в бензольній колоні, кг/м <sup>3</sup> абсорбенту     | 40–55                           | 45–60             |
| насичення бензольними вуглеводнями, % мас.                                 | 2,5                             | 2,0               |
| вміст бензольних вуглеводнів у знебензоленому абсорбенті, % мас.           | <0,4                            | <0,2              |
| абсорбційна ємність г/100 г                                                | 3,95                            | 2,9               |
| молекулярна вага абсорбенту                                                | 180                             | 240               |
| летючість (втрати з газом), г/м <sup>3</sup>                               | 1,9                             | 1,75              |

#### 1.4 Нетрадиційні поглиначі бензолових вуглеводнів

Пошук нетрадиційних поглиначів бензольних вуглеводнів з коксового газу є раціональним через необхідність підвищення ефективності та економічності процесу очищення газу. Використання нових матеріалів може знизити витрати на регенерацію поглиначів і збільшити селективність видалення цільових компонентів.

Біодизель, як продукт переетерифікації рослинної олії, не містить бензолу та нафталіну, що робить його дуже привабливим абсорбентом. Вбирна олива з кам'яновугільної смоли є багатокомпонентною системою і кипить в широкому діапазоні температур (230–300 °C). Біодизель, на відміну від вбирної оливи, має зовсім іншу дистиляційну характеристику, він є складним ефіром, має певну полярність, містить молекули з довжиною ланцюга від 16 до 18 атомів,

температури кипіння яких близькі (температура кипіння різних видів біодизеля становить 330–357 °С). Тому сирий бензол, отриманий з біодизелю не містить легких погонів вбирної оливи. Цікаво, що біодизель сумісний не тільки з сирим бензолом, кам'яновугільними маслами а навіть з кам'яновугільним пеком.

Рациональність використання біодизелю визначається певним співвідношенням вартості абсорбентів. Слід відмітити, що у літературі поки що не наводяться результати повномасштабної експлуатації біодизелю для вилучення бензолових вуглеводнів. Співвідношення цін кам'яновугільної вбирної оливи та біодизелю в Україні поки не дозволяє провести повномасштабні випробування на бензольній установці діючого коксохімічного підприємства [14–17].

Таблиця 1.3 – Порівняння окремих показників європейських стандартів на дизельне та біодизельне паливо

| Показники                                     | Дизельне паливо, EN 590 | Біодизель DIN 51606 | Біодизель EN 14214 |
|-----------------------------------------------|-------------------------|---------------------|--------------------|
| густина при 15 °С, г/см <sup>3</sup>          | 0,82–0,86               | 0,875–0,900         | 0,86–0,90          |
| в'язкість при 15 °С, мм <sup>2</sup> /с       | 2,0–4,5                 | 3,5–5,0             | 3,5–5,0            |
| температура спалаху, °С                       | > 55                    | > 110               | > 101              |
| вміст сірки, % мас.                           | 0,20                    | < 0,01              | < 0,01             |
| сульфатна зола, % мас.                        | 0,01                    | < 0,03              | 0,02               |
| вміст води, мг/кг                             | 200                     | < 300               | < 500              |
| вуглецевий залишок, % мас.                    | 0,30                    | < 0,03              | < 0,03             |
| вміст загальних домішок, мг/кг                | не визнач.              | < 20                | < 24               |
| корозія по мідній пластинці, 3 години, 500 °С | клас 1                  | клас 1              | клас 1             |
| цетанове число                                | > 45                    | > 49                | > 51               |
| вміст метанолу, % мас.                        | не визнач.              | <0,3                | <0,2               |
| вміст естерів, % мас.                         | не визнач.              | >96,5               | >96,5              |

У останній час розглядаються методи очищення газів з використанням водних розчинів поверхнево-активних речовин. Бензольні вуглеводні є леткими органічними речовинами гідрофобного характеру, розчинність яких у воді дуже низька, для підвищення розчинності можна застосувати поверхнево-активну

речовину (ПАР). Молекула поверхнево–активної речовини складається з гідрофільної та гідрофобної частини, і вище критичної концентрації існує у водній фазі у формі міцели. Гідрофобні частини молекули агрегуються в центрі міцели, тоді як гідрофільна частина спрямована до води. Коли молекула легкої органічної речовини взаємодіє з гідрофобною частиною, розчинність речовини значно підвищується. Тому ефективність абсорбції бензольних вуглеводнів водними розчинами ПАР суттєво підвищується.

Вибір поверхнево–активної речовини для абсорбції бензольних вуглеводнів водним розчином пов'язаний з найбільшою розчинністю бензольних вуглеводнів у міцелярному розчині та зниженою піноутворювальною здатністю. Відомо, що для створення емульсій оливи у воді використовують поверхнево–активні речовини з числом гідрофільно–ліпофільного балансу (ГЛБ), що знаходиться в інтервалі між 8 і 18. Тому неіоногенне поверхнево–активне речовина з таким значенням ГЛБ може бути прийнята для абсорбції бензольних вуглеводнів водним розчином ПАР [18].

Як поглинач толуолу високу абсорбційну ємність показав розчин ПАР «Tween 81» (поліоксиетилен сорбітан моноолеат) [19]. Дещо меншу абсорбційну ємність по відношенню до толуолу показав сорбітан монолаурат (Span 20). При розчинності толуолу у воді  $0,62 \text{ г/дм}^3$  розчинність його у розчині «Tween 81» ( $20 \text{ г/дм}^3$ ) збільшувалася до  $200 \text{ г/дм}^3$ . Однак, цей технологічний прийом може бути використаний для очищення вихідних газів з невеликою концентрацією бензольних вуглеводнів (приблизно  $1500 \text{ ppmv}$ ). Для промислового вилучення бензольних вуглеводнів цим методом необхідно розробити більш ефективні технічні рішення щодо регенерації водного розчину ПАР.

У останні часи популярність набувають іонні рідини для очищення технологічних газів. Опубліковані розрахунки щодо використання іонних рідин для вилучення бензолових вуглеводнів. Головна відмінність технологічного процесу полягає у вузлу десорбції БТК, де замість десорбційної колони іонних рідин використовують випаровувач (flash tank). Це спрощує процес та підвищує його експлуатаційну привабливість [20]. Однак, висока вартість іонних рідин і

недостатність інформації про фізико–хімічні властивості для широкого впровадження у виробництво поки що перешкоджають уведення цих технологій у коксохімічне виробництво.

### **1.5 Вбирна олива – фракція кам’яновугільної смоли**

Олива вбирна, одна з цільових продуктів ректифікації кам’яновугільної смоли, в умовах України є безальтернативним поглиначом для виділення з коксового газу суміші бензольних вуглеводнів (бензол, толуол, ксилоли), тобто сирого бензолу коксохімічного.

Кам’яновугільна вбирна олива є складною сумішшю, яка не містить основного компоненту та до складу якої входить: ароматичні вуглеводні (нафталін, 1–метил нафталін, 2–метил нафталін, біфеніл, аценафтен, метилбіфенили, флуорен, фенантрен, тощо); азотовмісні гетероциклічні сполуки (ізохінолін, хінолін, метилхіноліни, індол, піридин тощо); кисневмісні гетероциклічні сполуки (дибензофуран, метилдибензофуран); сірковмісні сполуки (похідні бензтіофену). Сумарний вміст азотовмісних та кисневмісних сполук може коливатись в діапазоні 10–20 % мас. Вміст сірковмісних сполук менший 1 %, вміст фенолів становить до 3,6 % [21–23].

Вбирна олива, що використовується для вилучення бензолових вуглеводнів, повинна відповідати базовим вимогам, які визначаються технічними умовами (таблиця 1.4).

Існуючі вимоги технічних умов до свіжої вбирної оливи не можуть відобразити весь комплекс експлуатаційних характеристик, а тому актуальними є додаткові методи дослідження та оцінки поглинаючої здатності. Наприклад, компонентний склад оливи, який визначається хроматографічним методом і може нести інформацію про температуру застигання [24, 25], наявність висококиплячих легкоплавких речовин (антрацен), речовин, що кристалізуються (аценафтен) [26], розчинників (метилнафталіни, хіноліни), легколетких компонентів оливи (інден, нафталін [27]).

Таблиця 1.4 – Масло кам'яновугільне вбирне ТУ У 20.1–00190443–117:2017

| Показники                                                                     | Марка         |        |     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------|-----|-----|
|                                                                               | А             |        | Б   | В   |
|                                                                               | 1 сорт        | 2 сорт |     |     |
| об'ємна частка води, %, не більше                                             | 0,5           | 0,5    | 0,5 | 0,5 |
| фракційний склад, об'ємна частка, %:–<br>відгін до 230 °С, не більше          | відсутність   | 2      | 3   | 2   |
| – відгін до 270 °С                                                            | не нормується |        |     |     |
| – відгін до 285 °С, не менше                                                  | 95            | –      | –   | –   |
| – відгін у межах 230–300 °С, не менше                                         | –             | 90     | 90  | 90  |
| масова частка фенолів, %, не більше                                           | 0,7           | 0,8    | 1,0 | 3,5 |
| масова частка нафталіну (у перерахунку<br>на безводний продукт), %, не більше | 8             | 13     | 15  | 13  |
| відсутність осаду за температури, °С                                          | 5             | 15     | –   | 15  |

Особливе місце займає вміст смолоутворюючих речовин, які можуть викликати загушення та емульгування нафти (феноли [28], ненасичені сполуки). Однак на сьогодні немає єдиної думки щодо необхідного вмісту навіть фенолів та азотовмістних основ у відпрацьованій оливі, тим більше немає розробок щодо бажаного вмісту окремих компонентів оливи, які можуть слугувати маркерами процесів полімеризації та загушення.

На практиці при виборі поглинача користуються даними хроматографічного аналізу та показниками фракційного складу. Як приклад, можна навести дані вхідного контролю поглиначів від різних виробників одного з підприємств України (таблиця 1.5) [29].

Таблиця 1.5. – Якість вбирної оливи, що надходить на вилучення бензолових вуглеводнів

| Показники                             | Виробник: |       |       |       |       |      |       |
|---------------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
|                                       | 1         | 2     | 3     | 4     | 5     | 6    | 7     |
| 1                                     | 2         | 3     | 4     | 5     | 6     | 7    | 8     |
| густина, $d_{20}$ , г/см <sup>3</sup> | 1,048     | 1,058 | 1,045 | 1,059 | 1,059 | 1,06 | 1,051 |
| вміст компонентів, мас. частка, %:    |           |       |       |       |       |      |       |
| нафталін                              | 15,2      | 18,5  | 8,5   | 18,8  | 25,6  | 17,1 | 17    |



Продовження таблиці 1.5

| 1                                           | 2     | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    |
|---------------------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| фенол                                       | 1,28  | 0,8  | 0,94 | 0,62 | 1,4  | 1,06 | 0,56 |
| $\beta$ –метилнафталін                      | 4,8   | 5,1  | 19   | 6    | 6,8  | 6,2  | 13,9 |
| $\alpha$ – метилнафталін                    | 3,2   | 3,4  | 8,6  | 3,7  | 3,8  | 3,8  | 8,1  |
| дифеніл                                     | 11    | 14,9 | 14,3 | 11,1 | 9    | 12,3 | 17,3 |
| аценафтен                                   | 19,8  | 23,2 | 17,8 | 17,9 | 17,5 | 18,8 | 18,5 |
| дифеніленоксид                              | 13,1  | 16,1 | 7,2  | 12,1 | 10,5 | 13,1 | 8,1  |
| флуорен+ індол                              | 12,55 | 15,8 | 4,8  | 11,8 | 12,6 | 11,6 | 6,2  |
| неідентифіковані                            | 4,8   | 0,5  | 0,78 | 3,5  | 2,9  | 1,9  | 0,64 |
| фенантрен<br>+антрацен                      | 4,1   | 1,4  | 0,2  | 4,1  | 1,8  | 1    | 0,5  |
| висококиплячі                               | 66,8  | 71,9 | 44,5 | 60,8 | 54,3 | 59,5 | 51,3 |
| температура<br>початку кипіння,<br>°C       | 229   | 241  | 240  | 239  | 234  | 243  | 240  |
| вміст фракції, що википає до температури, % |       |      |      |      |      |      |      |
| 240 °C                                      | 5     | –    | 4    | 7    | 15   | 3    | 3    |
| 250 °C                                      | 22    | 11   | 31   | 15   | 32   | 16   | 28   |
| 260 °C                                      | 42    | 32   | 68   | 35   | 50   | 39   | 56   |
| 270 °C                                      | 58    | 53   | 85   | 52   | 64   | 63   | 75   |
| 280 °C                                      | 73    | 74   | 93   | 68   | 78   | 82   | 86   |
| 285 °C                                      | 78    | 83   | 96   | 75   | 83   | 89   | 90   |
| 290 °C                                      | 83    | 89   | 97   | 82   | 89   | 93   | 93   |
| 300 °C                                      | 93    | 97   | 98   | 94   | 95   | 97   | 95   |

Як бачимо з наведених даних, у довоєнний час на ринку була досить широка пропозиція оливи вітчизняних виробників (зразки 1–2, 4–6) з низьким вмістом метил нафталінів та густиною 1050–1060 кг/м<sup>3</sup>.

У теперішній час ситуація змінюється, та на ринку з'являються зразки вбирних олив зарубіжних виробників [30, 31], (таблиці 1.6.–1.7).

Як виходить з наведених даних, відсутність єдиних показників якості вбирної оливи свідчить про складність мульти–компонентної суміші та наявність специфічних вимог окремих споживачів [32, 33].

Особливо відрізняються вимоги до олива стосовно вмісту фенолів та нафталіну, що вказує зокрема на дискусійність щодо необхідності стадії знефенолювання поглинальної фракції в процесах отримання вбирної оливи.

Також можна відмітити, що до оливи з більшою густиною висуваються менш жорсткі вимоги щодо обмеження вмісту нафталіну.

Таблиця 1.6 – Показники якості вбирної оливи виробників Чехії та Китаю

| Показники                               | Країна походження |                                 |
|-----------------------------------------|-------------------|---------------------------------|
|                                         | Чехія («Деза»)    | Китай, (стандарт GBT24217–2009) |
| густина при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>    | макс. 1070        | 1030 ~ 1060                     |
| температура кристалізації, °С           | макс. 0           | ≤ 15                            |
| температура відгону 5 %, °С             | мін. 235          |                                 |
| температура відгону 95 %, °С            | макс. 290         |                                 |
| вміст відгону до 300 °С                 |                   | ≤ 90                            |
| вміст фенолів, %                        | макс. 2,5         | ≤ 0,5                           |
| вміст речовин, нерозчинних у толуолі, % | макс. 0,050       |                                 |
| вміст нафталіну, %                      | макс. 10,0        | ≤ 15                            |
| вміст води, %                           | макс. 1,0         |                                 |
| в'язкість, мм <sup>2</sup> /с           | макс. 5,1 (20 °С) | ≤ 5,1 (50 °С)                   |
| рН водної витяжки                       |                   | 6–8                             |

Таблиця 1.7 – Показники якості вбирної оливи виробників Іспанії

| Показники                            | Bilbaína   | Nalon                                                          |
|--------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------------|
| густина при 25 °С, кг/м <sup>3</sup> | 1030–1060  | 1036                                                           |
| температура кристалізації, °С        | до 23      | нижче 5 °С                                                     |
| вміст води, %                        | до 1       | відсутня                                                       |
| вміст нафталіну, %                   | 5–15       | 3,6                                                            |
| вміст відгону до 5 %                 | від 220 °С |                                                                |
| вміст відгону до 95 %                | до 295 °С  |                                                                |
| температура спалаху                  | до 85 °С   |                                                                |
| вміст фенолу, %                      |            | 0,6                                                            |
| вміст відгону до 230 °С, %           |            | відсутн.                                                       |
| вміст відгону до 270 °С, %           |            | 92                                                             |
| кінець википання, °С                 |            | 280                                                            |
| рН водної витяжки                    |            | 7,2                                                            |
| емульгуємость                        |            | розшарування з водою до 20 хв.<br>(30 ч. оливи на 100 ч. води) |

## 1.6 Аналіз існуючих поглядів на причини деградації вбирної оливи у процесі її експлуатації

Використання вбирної оливи для поглинання бензольних вуглеводнів передбачає її відносно низьку насиченість ( $\approx 1,5\text{--}2,5\%$ ), перекачування та циклічні операції нагрівання і охолодження. При почерговому нагріванні та охолодженні нафти поглинальні експлуатаційні властивості погіршуються, тому підвищена увага приділяється як якості свіжої нафти, так і умовам її експлуатації. Особливо часто якість оливи пов'язують з її корозійною активністю, утворенням відкладень на поверхнях тепло- і масообміну, забрудненням коксовим газом, підвищеною витратою на регенерацію бензолу [34–36].

В багатьох роботах зафіксовано зміни якості оливи у процесі експлуатації установки по вилученню бензолових вуглеводнів з коксового газу [10, 35]. Насамперед, можна навести зміни фракційного складу поглиначів [10], (таблиця 1.8).

Таблиця 1.8 – Зміни якості оливи у процесі експлуатації

| Показники                            | Свіжа олива | Робоча олива |
|--------------------------------------|-------------|--------------|
| густина при 25 °С, кг/м <sup>3</sup> | 1057        | 1077         |
| температура початку кипіння, °С      | 236         | 215          |
| вміст відгону до 240 °С, %           | 8           | 1            |
| вміст відгону до 250 °С, %           | 20          | 5            |
| вміст відгону до 260 °С, %           | 50          | 13           |
| вміст відгону до 270 °С, %           | 65          | 40           |
| вміст відгону до 280 °С, %           | 80          | 65           |
| вміст відгону до 300 °С, %           | 95          | 91           |
| вміст нафталіну, %                   | 14          | 4            |
| температура кристалізації, °С        | 4           | 7            |
| молекулярна маса, Да                 | 150         | 163          |

Як бачимо з наведених даних, загушення оливи пов'язано з втратою відгонів до 270–280 °С, найбільша втрата приходить на фракцію відгін до

260 °С. Вважається, що саме фракція вбирної оливи (270–300 °С) найбільш схильна до полімеризації [24].

Під час роботи вбирної оливи відбуваються також істотні зміни у компонентному складі (таблиця 1.9).

Зміни в складі вбирної оливи під час експлуатації можуть бути результатом як втрат компонентів з коксовим газом та сирим бензолом, так і утворення нових речовин через хімічні реакції або забруднення. Це вказує на комплексний характер процесів, що відбуваються в вбирній оливі під час експлуатації, включаючи випаровування, хімічні перетворення, окислення та утворення нових сполук.

Таблиця 1.9 – Зміна компонентного складу оливи (мас. частка, %) за різних умов експлуатації

| Компоненти        | Свіжа олива | На бензольну установку надходить коксовий газ: |                   |
|-------------------|-------------|------------------------------------------------|-------------------|
|                   |             | після сіркоочищення                            | без сіркоочищення |
| інден             | 0,40        | 0,20                                           | 0,30              |
| нафталін          | 12,00       | 9,80                                           | 8,50              |
| тіонафтен         | 0,60        | 0,80                                           | 1,00              |
| індол             | 1,30        | 1,40                                           | 1,50              |
| 1–метил нафталін  | 8,80        | 5,80                                           | 3,40              |
| 2–метил нафталін  | 12,40       | 6,70                                           | 4,30              |
| дифеніл           | 6,80        | 4,80                                           | 4,10              |
| диметил нафталіни | 20,50       | 20,00                                          | 19,40             |
| аценафтен         | 11,80       | 15,40                                          | 17,90             |
| дифеніленоксид    | 11,70       | 13,50                                          | 18,80             |
| феноли            | 0,30        | 0,70                                           | 1,60              |
| флуорен           | 8,70        | 11,60                                          | 16,30             |
| метил флуорен     | 4,70        | 9,30                                           | 2,90              |

В результаті смолоутворення відбувається накопичення сірко–та кислородовмісних продуктів, про що свідчить елементний склад оливи та полімерів бензолового відділення [36], (таблиця 1.10).

Таблиця 1.10 – Елементний склад кам'яновугільної смоли та продуктів її переробки

| Речовина:                       | Елементний склад, % |     |         |          |         |
|---------------------------------|---------------------|-----|---------|----------|---------|
|                                 | С                   | Н   | N       | S        | O       |
| кам'яновугільна смола           | 90,9                | 5,2 | 2,2     | 0,5      | 1,5     |
| кам'яновугільні оливи           | 92,1                | 5,5 | 1,1     | 0,4      | 0,9     |
| поглинальна фракція             | 90,2                | 6,4 | 1,1     | 0,27     | 2,0     |
| полімери бензольного відділення | 86,4–88,2           | 5,3 | 1,0–2,7 | 2,4–5,25 | 1,6–3,1 |

Смолоутворення поглинальної оливи, як правило, пов'язують із втратою термостабільності компонентів поглинальної оливи (аценафтену, флуорену та фенантрени) за рахунок їх окислення та полімеризації, а також взаємодією з сірководнем, аміаком [24, 37].

Високоплавкі компоненти, що містяться в суміші (аценафтен, дибензофуран, флуорен, антрацен, карбазол), погіршують якість оливи [38], тому їх вилучення з промивної оливи широко висвітлюється в літературі, в основному як сировини для виробництва фотоелектричних матеріалів.

З метою отримання певних компонентів, які не виділяються звичайною дистиляцією, а іноді і для збагачення побічних продуктів, з відпрацьованої оливи вилучають  $\beta$ -метилнафталін [39], флуорен [40], ізохінолін [41], азотовмісні речовини [42], індол [43, 44], гетероциклічні азотовмісні речовини [45] тощо. Таке різноманіття методів характеризує вбирну оливу як дуже складну фізико-хімічну систему, оскільки для вилучення окремих компонентів використовують багато різних розчинників, лужні або кислотні омилення та інші фізико-хімічні методи.

Загущення оливи може бути пов'язане з процесами полімеризації ароматичних вуглеводнів. Процеси конденсації ароматичних вуглеводнів прискорюються в присутності сірки, водночас температура процесу знижується, наприклад, конденсація дифенілметану починається за 160 °С, фенолу – за 180 °С, аценафтену, флуорену і дифенілу – за 190 °С. Сірка в поглинальній оливі може утворюватися за рахунок окислення наявного сірководню коксового газу і кисню навколишнього повітря [12].

У вбирній оливі передбачається наявність сірковмісних полімерів за участю фенолів, при нагріванні подібних сполук до 140–170 °C відбувається виділення сірководню, чим вище температура нагріву оливи, тим більше розпадаються сірковмісні полімерні сполуки. Це також свідчить про переваги високотемпературного нагріву оливи перед дистиляційною колоною [12].

Ненасичені сполуки вбирної оливи (таблиця 1.9) також можуть бути можливим джерелом деградації. Присутність ненасичених компонентів—смолоутворювачів у вбирній оборотній оливі легко доводиться зосередженням їх у сольвент—нафті сирого бензолу, що отримується в результаті дистиляції оборотної оливи [46], (таблиця 1.11).

Таблиця 1.11 – Вміст ненасичених сполук у фракціях продуктів переробки кам'яновугільної смоли

| Речовина             | Формула        | Молекулярна вага | Температура кипіння, °C | Вміст в фракціях:             |                            |
|----------------------|----------------|------------------|-------------------------|-------------------------------|----------------------------|
|                      |                |                  |                         | фенольного масла (154–196 °C) | сольвент нафти (до 200 °C) |
| інден                | $C_9H_8$       | 116,16           | 182,4                   | 20,8                          | 43,7–65,1                  |
| кумарон (бензофуран) | $C_8H_6O$      | 118,14           | 174                     | 6,3                           | 2,0–4,2                    |
| стирол (вінілбензол) | $C_8H_8$       | 104,15           | 145                     | 0,9                           | 0,7–2,0                    |
| 1–метил стирол       | $C_9H_{10}$    | 118,18           | 165–169                 | –                             | –                          |
| 1–метил інден        | $C_{10}H_{10}$ | 130,18           | 199                     | 2,0                           | 1,1–2,4                    |
| 2–метил бензофуран   | $C_9H_8O$      | 132,16           | 197–198                 | 7,3                           | –                          |

Як бачимо з наведених даних, метил–похідні ненасичених вуглеводнів мають достатньо високі температури кипіння, які є близькими до діапазону википання вбирної оливи і можуть надходити у робочий цикл з свіжою вбирною оливою.

Відомо, що в сирому бензолі, виділеному з вбирної оливи, відбувається полімеризація ненасичених вуглеводнів, особливо ненасичених вуглеводнів з

бензольним кільцем у молекулі (напр. стирол). Процеси осмолення посилюються зі зростанням температури і сильно гальмуються в присутності 0,05 % п-крезолу. Передбачуваний механізм пригнічення полягає у зв'язуванні інгібітором утворених ініціаторів окислення – перекисних сполук [47]. Ефективність захисту від осмолення підвищується, якщо інгібітор вводиться в сирий бензол перед початком процесів окислення.

Таким чином, технологія вилучення бензолових вуглеводнів розвивається, у тому числі у напрямку скорочення витрати поглиначів. Процеси деградації вбирної оливи є складними, природа котрих до кінця не прояснена і потребує досліджень та розробки заходів з урахуванням особливостей роботи поглинача.

### **1.7 Заходи щодо зниження витрати вбирної оливи шляхом модернізації обладнання**

Незважаючи на стійкі традиції вилучення бензолових вуглеводнів на сьогодні також впроваджуються розробки, які стосуються операцій щодо підвищення якості вбирної оливи та процесів її регенерації. Традиційна схема дистиляції оливи бензолового відділення у Китаї [48] наведена на рисунку 1.2.

Відмінністю даної схеми від традиційних схем України є наявність спеціальної колони (поз. 2) для зневоднення насиченої оливи перед дистиляцією. Це доводить, що обводнення оливи є, по-перше, вкрай небажаним явищем; по-друге, доцільно зневодити оливу не жорстких умовах нагріву у дистиляційній колоні, а попередньо, в більш м'яких температурних умовах. Таким чином, технологічна схема підтверджує, що присутність води з розчиненими солями і газами сприяє корозії і полімеризації вбирної оливи.

По-друге, присутність емульгованої води під час нагріву оливи у трубчастій печі приводить до руйнування трубчатки (кавітація). По-третє, обводнення оливи на вітчизняних схемах ми уникаємо при зрошенні коксового газу більш гарячою оливою, це знижує ефективність абсорбції та приводить до втрат оливи випаровуванням у коксовий газ. На запропонованій схемі (рисунок 1.2) ці

недоліки усунені, крім того, ця схема дозволяє виводити розчинені гази (сірководень, аміак, ціаністий водень).

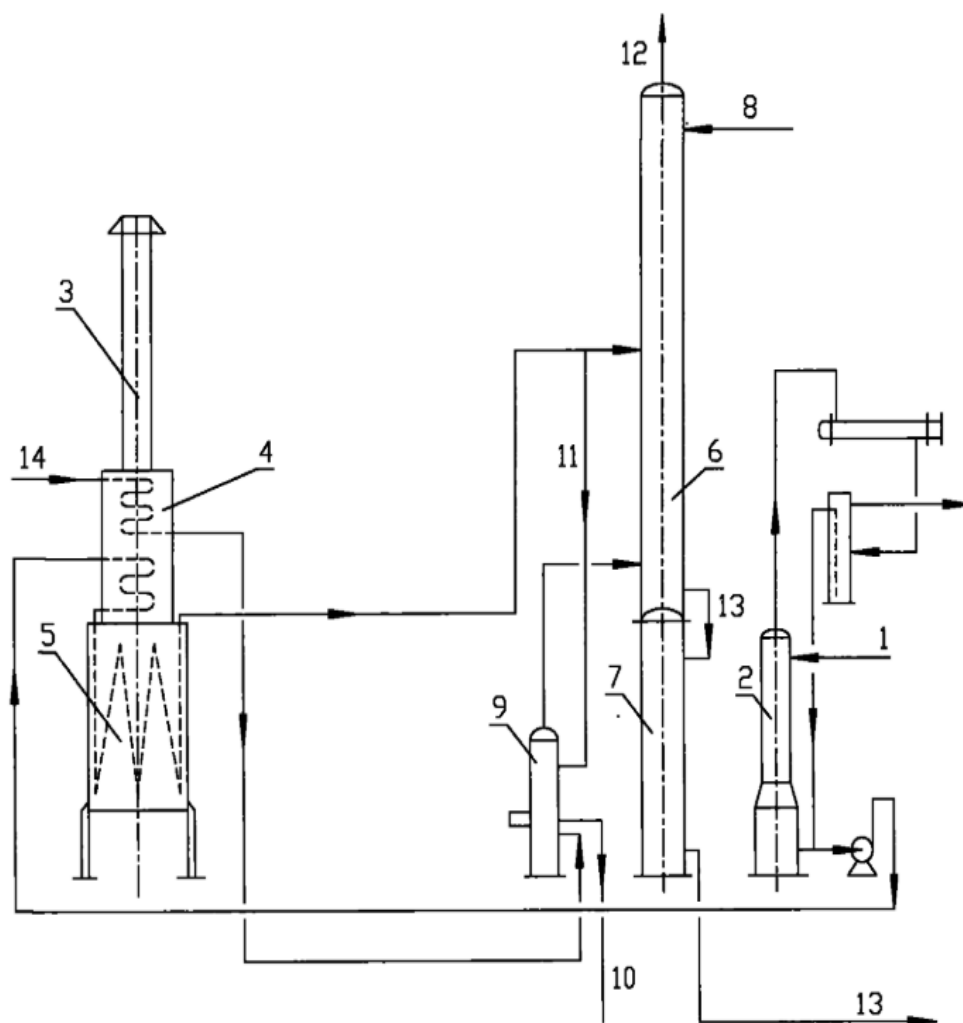


Рисунок 1.2 – Схема дистиляції оливи у Китаї. Позиції на схемі: 1 – олива бензине; 2 – колона дегідратації; 3 – трубчаста піч; 4 – конвекційна зона; 5 – радіаційна зона; 6 – дистиляційна колона; 7 – збірник оливи дебензине; 8 – рефлюкс сирого бензолу; 9 – колона регенерації оливи; 10 – полімери; 11 – олива на регенерацію; 12 – пари дистиляційної колони; 13 – олива дебензине; 14 – гостра пара на дистиляцію

Наступною відмінністю схеми є перегрів водяної пари у трубчастій печі, який зараз практично не використовується на наших підприємствах, підвищена температура пара забезпечує більш ефективну регенерацію оливи.



Кількість оливи, що постійно та безперервно надходить на колону регенерації становить 1,0–1,5 % від циркулюючої оливи. Зазначається, що температура верху регенератора має бути вищою, ніж низ дистиляційної колони, тому його треба перегрівати вище 400 °С. Це вимагає нагрівання пари в радіантній частині печі. Тому запропоновано модернізувати схему таким чином, щоб олива, що надходить на регенерацію зі збірника оливи дебензине і гостра пара змішувалися до надходження у трубчасту піч. Далі суміш оливи надходить у дистиляційну колону, таким чином регенерація оливи відбувається на нижній секції дистиляційної колони. Полімери виводяться з низу регенераційної секції а також з сепараційного пристрою збірника оливи дебензине. Але така схема може бути впроваджена при повній реконструкції діючої установки. Висновки з даної пропозиції наступні: сепарація зі збірника оливи означає необхідність виведення з обороту механічних домішок оливи (фільтрацією); доцільно перемішувати пару з оливою перед регенерацією з метою максимальної турбулізації. Але досвід експлуатації такої схеми не наводиться [48].

Низька концентрація бензольних вуглеводнів у коксовому газі та тиск газу, близький до атмосферного, є особливістю процесу, що розглядається. Тому лімітуючою стадією є дифузія бензольних вуглеводнів у газовій фазі, що й визначає окремі напрями інтенсифікацій та удосконалень.

За іншою пропозицією для підвищення виробництва бензолових вуглеводнів поглинальною оливою абсорбцію запропоновано здійснювати в обертовому барабані (до 1000 об./хв.), при цьому витрата оливи знижується до 17–35 кг/т сирого бензолу, а вміст бензолових вуглеводнів становить нижче за 1 г/м<sup>3</sup>. Цікаво зазначити, що крезולי та ксиленоли при цьому згадуються як складові частини поглинальної оливи [49].

На іншому прикладі наводиться можлива модернізація регенератора старого типу [50], (рисунок 1.3).

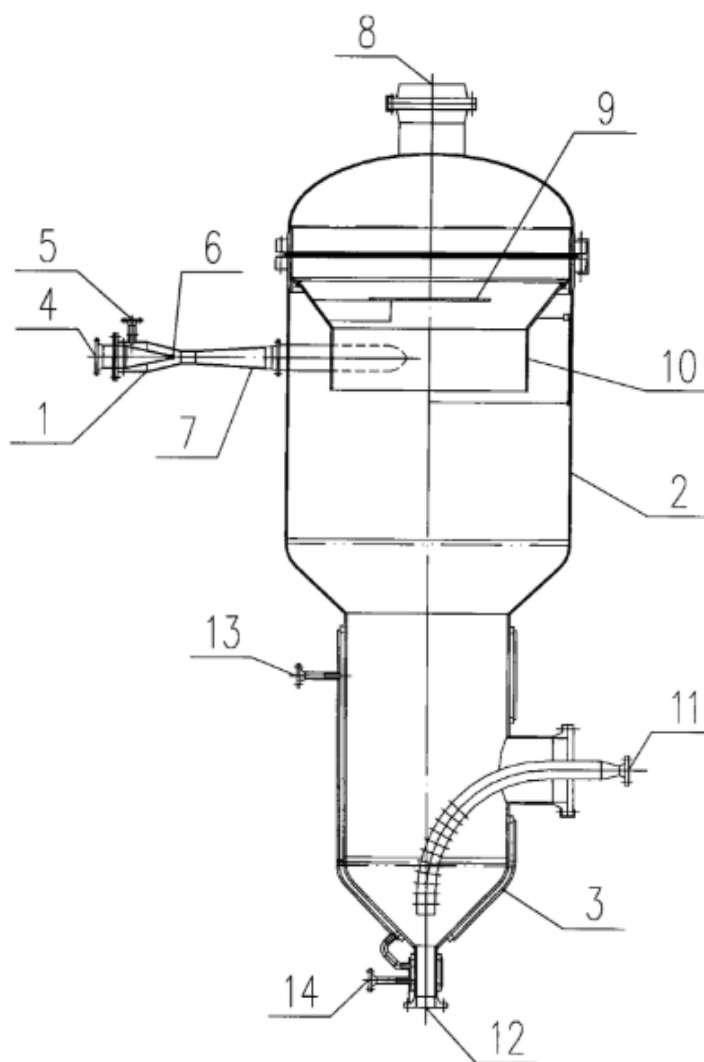


Рисунок 1.3 – Конструкція регенерація. Позиції на схемі: 1 – змішувач «олива–пара»; 2 – корпус регенерація; 3 – патрон регенерація; 4 – вхід пари; 5 – вхід оливи на регенерацію; 6 – сопло; 7 – регулятор кількості пари (анемостат); 8 – вихід парів оливи; 9 – відбійник (плита); 10 – забірник пари; 11 – вхід гострої пари для «довідпарювання»; 12 – вихід залишку (полімерів); 13 – вхід пари в зовнішній підігрівач; 14 – вихід конденсату

Пар і олива змішуються по дотичній у змішувачі для попереднього нагріву і потрапляють у внутрішній регенератор з верхньої частини регенерація; циклонний сепараційний пристрій через внутрішній регенератор відокремлює легкі компоненти випаровування оливи. Днище регенерація також забезпечено паровим патрубком, що подає пару, через цей пристрій важкі фракції переганяють

ще раз, щоб зменшити питому витрату оливи. Температура пари в описуваному регенераторі становить  $375 \sim 450$  °С.

Подібна схема регенерації оливи [4] наведена на рисунку 1.4.

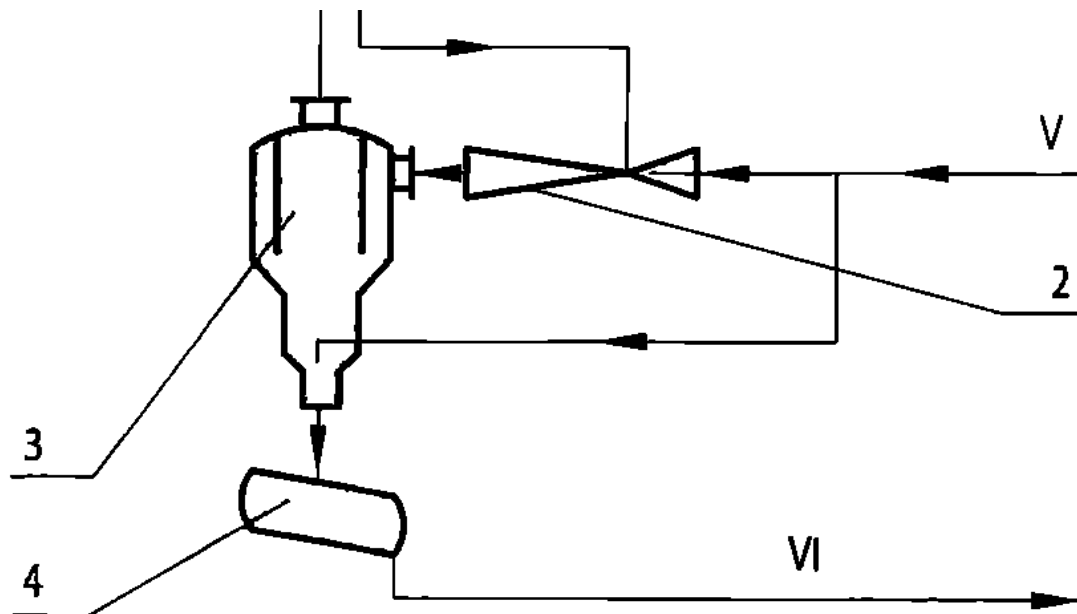


Рисунок 1.4 – Конструкція регенератора «Круп Копперс». Позиції на схемі: 2 – ежектор; 3 – регенератор; 4 – збірник полімерів; V – пара високого тиску; VI – полімери

Для виведення полімерів оборотної кам'яновугільної оливи частину її відводять на регенерацію з насоса гарячої оливи дебензине після бензольної колони, через паровий ежектор 2 у регенератор 3. Основна кількість пари високого тиску, що подається в колону, надходить через ежектор, у якому відбувається часткове випаровування легких погонів оливи та її дроблення. З ежектора паромасляна суміш тангенціально вводиться в регенератор. Тут встановлюється порожниста склянка для створення обертального руху суміші парів і оливи.

Частина оливи, що не випарувалася, стінками регенератора стікає в куб, а пари через склянку виходять із верхньої частини і надходять у бензольну колону. У куб регенератора подають через дросельну шайбу додатково розрахункову кількість перегрітої пари високого тиску. На корпусі регенератора змонтована

парова сорочка з термоізоляцією. Куб регенератора забезпечений рівнеміром для контролю за кількістю полімерів.

В процесі роботи регенератора відбувається декілька процесів:

- дистиляція оливи з утворенням легких погонів, що повинні надходити у робочий цикл;
- полімеризація оливи за рахунок інтенсивного нагрівання і окиснення, загущення оливи, утворення смол і пеків.

З наведених схем регенерації кам'яновугільної оливи можна зробити наступні висновки: є два підходи до регенерації. Згідно першого, при нагріванні оливи в трубчастій печі до 300–310 °С прискорюються реакції полімеризації ненасичених сполук і відбувається перехід потенційних смол у фактичні. Надалі олива становиться більш стабільним, за рахунок втрати деякої частки ненасичених вуглеводнів.

Згідно другого підходу, кам'яновугільна олива при використанні ежектору не перегрівається до температур трубчастої печі. Вочевидь, що попереднє перемішування пари з оливою приводить до більш м'якого нагріву суміші у трубчатки, так як з загальних процесів піролізу відомо, що присутність водяної пари перешкоджає піролітичним процесам.

На прикладі [48], ми також бачимо, що необхідність нагрівання перед регенератором водяної пари в радіантної частині печі замінюється нагрівом суміші пари і оливи в конвективній частині трубчастої печі.

Але найбільш впливовим аргументом щодо м'якого температурного режиму регенерації є розробки дистиляції оливи під вакуумом. Це також дозволяє знизити схильність оливи до коксування та утворення полімерів, що також свідчить на користь другого підходу.

Наприклад, дистиляція оливи може відбуватися за вакууму 40–70 кПа, внизу колони встановлений рібойлер, в який надходить пара установки сухого гасіння коксу з температурою 350–550 °С. Температура низу колони становить 210–245 °С, олива бензине нагрівається в теплообміннику за рахунок теплообміну з оливою дебензине до 190–220 °С. Колона зрошується рефлюксом сирого

бензолу, температура верху становить лише 55–70 °С. У регенераторі підтримується вакуум 75–55 кПа, температура регенератора 200–230 °С, в регенератор направляється 1,0–1,5 % циркулюючої оливи [51]. Параметри роботи іншої установки під вакуумом наведені у [52], таблиця 1.12.

Таблиця 1.12 – Параметри роботи установки дистиляції бензолу під вакуумом

| Параметри                                                       | Значення  |
|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| питома витрата оливи: звичайна схема, кг/т сирого бензолу       | 100       |
| запропонована схема, кг/т сирого бензолу                        | 50        |
| температура нагріву оливи в теплообміннику, °С                  | 170–185   |
| температура нагріву оливи в паровому підігрівачу, °С            | 160–200   |
| вакуум у дистиляційній колоні, кПа                              | 40–70     |
| температура верху дистиляційної колоні, °С                      | 55–70     |
| частка оливи, що надходить у регенератор, %                     | 1,0–1,5   |
| температура пари для нагріву оливи, °С                          | 300–450   |
| витрата пари на дистиляцію: кг/т сирого бензолу, звичайна схема | 1000–1500 |
| запропонована схема                                             | 500–750   |

Як видно з наведеного порівняння, дистиляція вбирної оливи під вакуумом сприяє зниженню питомої витрати.

На користь першого підходу (ініціація полімеризації оливи при високому нагріві) свідчить підхід компанії Baosteel (Китай), яка впровадила метод одноразового випаровування (флеш–дистиляції) для регенерації оливи. Простими словами, по аналогії з смолопереробкою, після трубчастої пічки перед колоною встановлюється випаровувач.

Згідно з робочої схеми, 1,7 % від циркулюючої оливи надходить у трубчасту піч, причому температура оливи на виході печі контролюється на рівні 250–265 °С. Далі за рахунок однократного випаровування пари надходять на конденсацію де охолоджуються з отриманням погонів оливи, які додають у оборотну оливу. Режим роботи регенератора–випаровувача контролюється автоматично за допомогою вимірювання в'язкості регенерованої оливи та в'язкості полімерів.

Аналіз роботи регенератора наведеної вище модифікації показав, що у порівнянні з звичайною схемою, він зменшує питому витрату оливи [53], (таблиця 1.13).

Таблиця 1.13 – Режим роботи регенератора однократного випарювання компанії Baosteel (Китай)

| Параметри                                                   | Значення |
|-------------------------------------------------------------|----------|
| обсяг циркуляції оливи, т/год.                              | 180      |
| температура подачі регенерованої оливи на виході з печі, °С | 250–265  |
| в'язкість полімерів, мПа · с                                | 58       |
| продуктивність регенерації оливи, т/год.                    | 3,0      |
| частка оливи, що спрямовується на регенерацію, %            | 1,7      |
| температура донного залишку регенератора, °С                | 247–258  |
| в'язкість регенерованої оливи, мПа · с                      | 1,5–1,9  |

Нижче наведено дані, як на прикладі одного підприємства було знижено питому витрату вбирної оливи за рахунок впровадження технічних і технологічних заходів [54], (таблиця 1.14).

Таблиця 1.14. – Заходи щодо зниження витрати вбирної оливи у бензольному відділенні

| № заходу | Опис заходу                                                             | Наслідок заходу                                                 | Питома витрата оливи, кг/т бензолу |
|----------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 1        | 2                                                                       | 3                                                               | 4                                  |
| 1        | початкове положення                                                     | –                                                               | 100                                |
| 2        | відстій частки води КГХ (17–20 м <sup>3</sup> /годину) протягом 3 годин | припинення виносу смоли і забруднень у вбирну оливу з циклу КГХ | 80                                 |
| 3        | повне вивантаження оливи з цистерн                                      | ліквідація втрат з осадом у цистерні                            | 70                                 |
| 4        | встановлення електрофільтрів за бензоловими скруберами                  | повернення оливи після електрофільтрів у цикл                   | 55                                 |

Продовження таблиці 1.14

| 1 | 2                                                                                                 | 3                                              | 4  |
|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----|
| 5 | встановлення 350 м <sup>3</sup> –відстійників оборотної оливи, час відстоювання оливи КГХ 17 год. | відстоювання оливи від води та бризок води КГХ | 45 |
| 6 | зміна постачальника оливи                                                                         | зниження нафталіну у оліві з 15–25 % до 2–5 %  | 35 |

Як бачимо з наведених даних, цикл КГХ є досить значущим фактором впливу на забруднення вбирної оливи.

На одному з підприємств встановлено, що при введенні заходу – додавання смоли на всмоктування циркулюючого насосу смоли для змиву нафталіну з теплообмінника «вода/вода» – густина вбирної оливи збільшилася [55]. Щодо пункту 3 (таблиця 1.14), треба зазначити, що взимку кількість осаду у цистерні свіжої вбирної оливи може бути дуже значною. Нами проведено хроматографічний аналіз осаду та верхньої рідини з цистерни та встановлено майже однаковий склад. Отже, осад свіжої оливи повинен розігріватися та додаватися в робочий цикл. Стосовно п.6, як показує практика, тільки в умовах правильного температурного режиму легкі оливи з низьким вмістом нафталіну можуть показувати низьку питому витрату.

### 1.8 Можливість деполімерізації утворених високомолекулярних сполук

Можливість запустити паралельні процеси деполімерізації утворених сполук у робочій оліві дала би змогу використовувати поглинач практично без змін. Але насамперед треба зазначити, що оборотна олива не тільки піддається процесам загущення та полімеризації, але й забруднюється краплями води, смоли [55], сірководню та аміаку [34, 35], а також частинками коксового порошку та вугільного пилу [48], органічної сірки, ціанідів [56], роданидів та хлоридів [12]. З

коксового газу в оливу надходять кумарон, інден, дивініл і меркаптани, що спричиняють процеси загущення [57], а також фенол та піридин [23].

За різними літературними джерелами, під час регенерації оливи з оборотного циклу виводиться полімерів від 10 до 40 % від оливи, що надходить на регенерацію [4, 12].

Отже, з метою зниження утворення полімерів при регенерації оливи необхідно намагатись провести наступні дії:

- відігнати повністю легкі погони;
- знизити процеси окиснення;
- деполімеризувати утворені високомолекулярні сполуки.

Останній пункт є найбільш складним та найбільш бажаним процесом з перелічених завдань регенерації вбирної оливи.

Деполімеризація у загальному випадку відбувається шляхом перетворення полімеру на мономер за рахунок збільшення ентропії. При підвищенні температури швидкість деполімеризації більша за швидкість полімеризації (за цієї температури ентальпія відповідає ентропії реакції полімеризації:

$$n(\text{Мономер}) \rightarrow \text{Полімер}, \quad (1.2)$$

$$T = \Delta H / \Delta S, \quad (1.3)$$

де  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  – відповідно вільна енергія, ентальпія та ентропія даної реакції.

Температура, за якої починається деполімеризація ( $T$ ) має назву «температури стелі», для полістиролу вона дорівнює 395 °С, для полііндену термореактивна деградація високомолекулярних ланцюгів починається при 180–190 °С, тоді як більш коротші ланцюги були стабільні до 200 °С [58]. Це узгоджується з даними, що високомолекулярні полімери менш стабільні, ніж низькомолекулярні [59].

Що стосується деградації інден–кумаронових смол, то відомо, що вона відбувається за рахунок кисню повітря з утворенням пероксидів, отже, для



запобігання цих процесів в інден-кумаронову смолу додається інгібітор – хімічний стабілізатор у кількості 0,1–1,0 % [60].

Більш того, руйнування продуктів деградації інден-кумаронової смоли може протікати на нікелевому каталізаторі при 250–300 °С і тиску 80–120 бар [61]. Є дані щодо відновлення вбирної оливи гідроочищенням за умов тиску 2–6 МПа, відношення водород/олива=200:1 – 1000:1, кількість оливи, що надходить на гідроочищення складає 1–20% від циркулюючого поглинача [57].

Найбільша кількість робіт щодо деполімерізації (зворотної полімерізації) присвячена рециклінгу, насамперед полістиролу, який широко використовувався як термопластичний матеріал для пакування, при виготовленні комп'ютерів, зовнішніх частин автомобілів та інше. В умовах мікрохвильового нагріву полістиролу при зниженому тиску (10–20 кПа), температурі 300–536 °С, 22–90 хв.) та присутності вуглецю або карбиду кремнію вихід стирулу складає 40–72 %) На склад рідини впливав час перебування в реакторі та присутність проміжних сполук, що утворюються в ході процесу [62].

Відомо, що при фракціонуванні нафтової сировини задачі деполімерізації ставляться і вирішуються за допомогою введення добавок. Наприклад, опубліковано дослідження щодо крекінгу смоли напівкоксування Шубаркольського родовища та її сумішей з нафтою [63]. Треба зазначити, що підвищення виходу легких фракцій при дистиляції смоли напівкоксування Шубаркольського родовища відбувається за досить жорстких умов: тиск 3,0 МПа, температура 420 °С, каталізatori (водні розчини силікату калію  $K_2SiO_3$  або натрію  $SiO_2 \cdot nNa_2O$ ; суспензії цеоліту NaY. У таких умовах вихід світлих фракцій підвищується з 50 до 66 %. Досліджувалося термічне розкладання дистиляту кам'яновугільної смоли в присутності нанопорошку заліза, спостерігалось зрушення температури початку розкладання дистиляту первинної кам'яновугільної смоли з ~120 °С до ~105 °С [63].

Відомі також методи обробки вбирної оливи без додавання реагентів, але вони, як правило, потребують додаткового обладнання. Зниження температури випадання осаду з 27–38 °С до +4,5 ÷ –12 °С зі сланцевої оливи відбувається за

рахунок розгонки з отриманням 70 % легкого дистиляту і 30 % важкого. Залишок витримують при 343–370 °С протягом 1 години (надлишковий тиск 1–2 бар). Після охолодження назад змішують з отриманням продукту із заданою якістю. Реологічні характеристики оливи суттєво поліпшуються. Вважається, що під час термовитримки важкої фракції протікає процес молекулярної модифікації або перерозподілу [64].

Отже наведений огляд обробки вбирної оливи показує, що добавки принципово можуть працювати у таких напрямках: запобігання окислення та деградації, переводу потенційних смол оливи у фактичні та деполімеризація утворених сполук, руйнування утворених важких продуктів деградації.

### 1.9 Запобігання полімеризації вбирної оливи

Процес утворення полімерів бензольного відділення можна моделювати як реакції ненасичених вуглеводнів стиролу, кумарону та індену з утворенням смолистих речовин з більш високою молекулярною масою.

З певною мірою припущення можна сказати, що зниження полімеризації вбирної оливи можна розглядати як запобігання утворення інден–кумаронових смол. Кількість смолоутворюючих компонентів наведено у [36], таблиці 1.15.

Таблиця 1.15 – Середня концентрація смолоутворюючих компонентів вбирної оливи

| Компоненти | Вміст, кг/100кг оливи |
|------------|-----------------------|
| інден      | 1,4                   |
| кумарон    | 0,14                  |
| стирол     | 0,05                  |
| тіонафтен  | 1,4                   |

Цікаво провести аналогію смолоутворення у вбирній оливі та утворенням інден–кумаронових смол, які одержують у промисловості [66–67]. По перше, у промисловості найчастіше каталізатором даного процесу служить сірчана

кислота. Досвід експлуатації бензових установок також показує, що у присутності речовин, що виявляють виражену кислу реакцію, інтенсивність процесів полімеризації збільшується. Згідно даних [68], окис заліза в оливі поглинає сірководень, а гаряче повітря, присутнє в оливі, спричиняє перетворення  $\text{H}_2\text{S}$  до  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Сірчана кислота каталізує полімеризацію ненасичених ароматичних сполук, що залишаються розчиненими в вбирній оливі, і згущує її.

При дослідженні впливу домішок на утворення інден-кумаронових смол встановили вплив фенолів і піридинів. Модифікація інден-кумаронових смол фенолами знижує їхню молекулярну масу при отриманні їх із хлористим алюмінієм. Якщо додати 8 % фенолу для модифікації, то в окремому випадку одержали смолу з молекулярною масою 514–577 замість 986 і температурою розм'якшення 109–112 °C замість 156 °C [69–70].

Встановлено також, що зі збільшенням кількості фенолу вихід твердих смол знижується, а розчинність росте. Модифікація інден-кумаронових смол фенолами дає змогу отримати смоли, розчинні в нафтових розчинниках. При цьому фенол вступає у реакцію приєднання індену до фенолу, рисунок 1.5 [71].

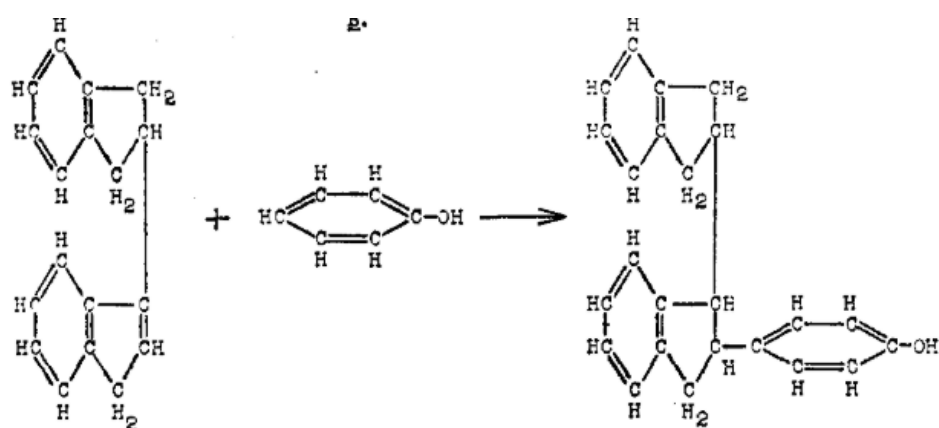


Рисунок 1.5 – Реакція фенолу з діінденом

Відмічається також, що полімеризація важкого бензолу, що містить феноли, протікає повільніше, вплив ксиленолів на вихід і якість смол аналогічний фенолам.

Стосовно впливу піридинів на полімеризацію, то є дослідження, що встановили що піридинові основи підвищили вихід смоли, а є дослідження, що піридин підвищив температуру розм'якшення інден–кумаронової смоли. Важливо відзначити, що залізо (Ст. 3) і латунь каталізують важкий бензол і вузьку фракцію 176–197 °С, при цьому підвищується молекулярна вага і температура розм'якшення кумаронової смоли. Це узгоджується даними моніторингу якості вбирної оливи, встановлено, що при штучному внесенні забруднювачів (оксиду заліза, аміаку, сірководню) в оливу в'язкість підвищувалася за квадратичною залежністю для заліза [34, 35].

Можна привести ще одну аналогію смолоутворення – це процеси, що протікають у сирому та другому бензолах. При окисненні бензол набуває кольору, для запобігання цим процесам додають інгібітори: пірокатехин, пірогаллол,  $\alpha$ –нафтол, крезолі, ксиленолі, фенилендіаміни [72].

Під час експлуатації мастил проблема смолоутворення вирішується добавкою антиоксидантів. Антиоксиданти поділяються на два типи: пероксидні розкладачі (сполуки сірки, фосфору, сірчано–фосфорні та сірчано–азотні сполуки) та поглиначі радикалів (інгібовані феноли, ароматичні аміни) [73].

Наведені результати вказують на те, що різні компоненти і каталізатори можуть значно впливати на процеси полімеризації та загущення вбирної оливи. Присутність певних хімічних речовин може як прискорювати, так і сповільнювати ці процеси, що потрібно враховувати при застосуванні вбирної оливи. Присутність фенолів і ксиленолів повільно впливає на полімеризацію, тоді як піридини підвищують вихід смол та їх температуру розм'якшення. Метали, як залізо та латунь, і забруднювачі, такі як оксид заліза, значно збільшують в'язкість оливи.

## **Висновки за розділом 1**

У першому розділі виконаний аналіз сучасного стану теорій та методів стосовно деградації вбирної оливи. Існують декілька альтернативних поглядів на

причини деградації абсорбенту. Псування вбирної оливи пов'язують зі схильністю до полімеризації таких компонентів, як аценафтен, дифеніленоксид і флуорен, втратою термостійкості компонентів вбирної оливи (аценафтену, флуорену і фенантрону) внаслідок їх окислення і полімеризації, взаємодії оливи з сірководнем, аміаком у присутності твердих речовин і заліза, введення смолоподібних компонентів з коксового газу. За деякими даними, такі компоненти, як сірководень і органічна сірка, ціаніди, вода, аміак, смоли викликають порушення вилучення бензолу з коксового газу. Це призводить до утворення колоїдів у сирому бензолі та емульсій у оливах. Таким чином, утворення полімерів бензолу є не тільки складною практичною, але й науковою проблемою.

Існуючі вимоги до технічних умов свіжої вбирної оливи не повною мірою відображають весь спектр її експлуатаційних характеристик. Тому актуальними залишаються додаткові методи дослідження та оцінки поглинальної здатності. Зокрема, компонентний склад оливи, визначений хроматографічним методом, може надати інформацію про температуру застигання [25, 36], вміст висококиплячих легкоплавких речовин (антрацен), кристалічних компонентів (аценафтен) [26], розчинників (метилнафталіни, хіноліни), а також легколетких компонентів (інден, нафталін [27]). Особливу увагу слід приділити вмісту смолоутворюючих речовин, які можуть спричиняти загущення та емульгуванню вбирної оливи (феноли [28], ненасичені сполуки).

Проте на сьогоднішній день відсутня єдина позиція щодо необхідного рівня навіть таких ключових компонентів, як феноли та азотовмісні сполуки, у відпрацьованій оливі. Ще менше інформації існує про бажаний вміст інших компонентів, які могли б слугувати маркерами полімеризації та загущення.

Окрім вищезгаданих смолоутворювачів, сирий бензол, отриманий під час дистиляції вбирної оливи, містить ненасичені сполуки, такі як амілен, гексан, циклогексан, циклопентадієн, циклогексадієн, які схильні до полімеризації. У свою чергу, коксовий газ містить етилен, пропілен, бутилен і бутадієн. Дослідження показали, що вихід ненасичених вуглеводнів слабо залежить від

типу вугільної шихти. Зокрема, утворення етилену відбувається в широкому діапазоні температур, а сумарний вихід етилену і пропілену при однакових температурах піролізу залишається практично незмінним, незалежно від типу вугілля [74].

Таким чином, смолоутворювачі є неминучими супутніми речовинами при вилученні бензольних вуглеводнів із коксового газу. Для підвищення стабільності вбирної оливи, зменшення її втрат та продовження циклу експлуатації пропонується гідрообробка оливи воднем з метою насичення ненасичених вуглеводнів [75]. Також для хімічного синтезу пропонується тонке очищення коксового газу від тіофену [76]. Однак такі методи є вартісними і виправдані лише у випадках, коли отримуються хімічні продукти з високою доданою вартістю.

Для традиційних установок необхідно розробляти технологічні методи підвищення стабільності оливи та створювати критерії відбору свіжої оливи з поліпшеними характеристиками.

Особливо чутливим аспектом для економіки процесу уловлювання бензольних вуглеводнів є накопичення смолоутворюючих компонентів у промивній оливі. Погіршення якості утилізованої оливи потребує її регулярного вивезення та заміни свіжою промивною оливою, що стає критичним в умовах скорочення обсягів переробки кам'яновугільної смоли. Водночас полімери, що утворюються в бензольному відділі, можуть слугувати цінним ресурсом для виробництва інден–кумаронових смол [77]. З огляду на це доцільно поєднати процес вилучення смолоутворюючих компонентів із відпрацьованої оливи з отриманням висококонцентрованої сировини для виробництва відповідних смол, що дозволить зменшити втрати оливи та забезпечити додаткову економічну вигоду.

Отже, метою досліджень є підвищення якості вбирної оливи шляхом гальмування процесів смолоутворення, осадоутворення, кристалізації, окиснення, обводнення та зростання в'язкості на основі теоретично обґрунтованих механізмів деградації.

Для досягнення зазначеної мети треба вирішувати наступні задачі:

- дослідити механізми загушення вбирної оливи шляхом термодинамічного моделювання та моніторингу полімеризації індену та інших ненасичених вуглеводнів з метою оптимізації температурного режиму для зниження утворення олігомерів;

- виявити та охарактеризувати вплив окиснювальних процесів і корозійних взаємодій на механізм загушення вбирної оливи при експлуатації в умовах дії коксового газу;

- порівняти ефективність полуменевого та парового нагріву для зменшення молекулярної маси олігомерів та в'язкості оливи, а також вивчити вплив швидкості нагріву на стабільність її експлуатаційних властивостей;

- встановити залежності між коксівністю вбирної оливи та її фізико-хімічними характеристиками, а також оцінити вплив фенольних сполук на якість вбирної оливи; визначити межі доцільного знефенолювання;

- дослідити вплив індивідуальних ароматичних сполук на реологічні властивості вбирної оливи, обґрунтувати можливість цілеспрямованого регулювання в'язкості оливи шляхом оптимізації її компонентного складу для підвищення якості оливи;

- дослідити вплив фракційного складу вбирної оливи на характер окиснювальної деградації, встановити структурні відмінності між продуктами окиснення з метою обґрунтування критеріїв добору термічно стабільних абсорбентів;

- дослідити вплив свіжої вбирної оливи різної густини та фракційного складу на формування компонентного складу робочих абсорбентів у промислових умовах, встановити відмінності зміни компонентного складу при тривалій експлуатації;

- розробити практичні методи підвищення якості оливи і удосконалити технологічну схему регенерації оливи для збільшення повернення цінних компонентів у цикл та зниження утворення полімерних відкладень.

## 2 ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРВИННИХ МАТЕРІАЛІВ

### 2.1 Характеристика матеріалів для досліджень

Дослідження властивостей вбирної оливи проводили зі зразків, відібраних на коксохімічних підприємствах України. Коротку характеристику типової установки з вилучення бензольних вуглеводнів наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Параметри технологічного процесу типової бензольної установки

| Параметр                                                                                  | Значення |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| об'ємна витрата вбирної оливи на об'єм очищеного коксового газу, $\text{дм}^3/\text{м}^3$ | 2,0      |
| вміст бензольних вуглеводнів у насиченій оливі, %                                         | 2,0      |
| вміст бензольних вуглеводнів у знебензоленій оливі, %                                     | 0,35     |
| температура нагріву абсорбенту перед дистиляційною колоною, $^{\circ}\text{C}$            | 145      |
| питома витрата стріппінгової пари на бензольну колону, $\text{кг}/\text{м}^3$             | 60       |
| параметри пари: тиск, бар (температура, $^{\circ}\text{C}$ )                              | 6 (250)  |
| тиск у верхній частині колони, бар                                                        | 1,17     |
| температура оливи, що залишає колону, $^{\circ}\text{C}$                                  | 140      |
| число теоретичних тарілок у колоні                                                        | 12       |
| подача пари на тарілку, №, (відлік зверху)                                                | 12       |
| подача живлення на тарілку, №, (відлік зверху)                                            | 2        |
| подача рефлюксу на тарілку, №, (відлік зверху)                                            | 1        |
| рефлюксне число (сирий бензол) по відношенню до дистиляту                                 | 0,5      |
| температура рефлюксу, $^{\circ}\text{C}$                                                  | 38       |
| температура верху колони, $^{\circ}\text{C}$                                              | 107,6    |
| вміст води в оборотній оливі, % мас.                                                      | 0,11     |

До недавнього часу на коксохімічних підприємствах України використовувалося вбирна олива вітчизняного виробництва, яку отримували в



результаті фракціонування кам'яновугільної смоли на одно–або двоколонній установці з виділенням фракції, що википає в діапазоні 230–300 °С. На відміну від закордонних виробників, така олива більш густа, містить більше нафталіну та висококиплячих компонентів, має вищу кінцеву температуру кипіння. Через поточний дефіцит оливи вітчизняного виробництва, зараз підприємства використовують обидва типи поглинача, які умовно називають легкою (закордонною) та важкою (вітчизняною) свіжою вбирною оливою [78]. У дослідженнях використовували обидва типу поглинача з відбором відповідних зразків обігової оливи.

Схематичний рух потоків і напрями впливу основних технологічних факторів на зміну якості вбирної оливи наведено на рисунку 2.1.

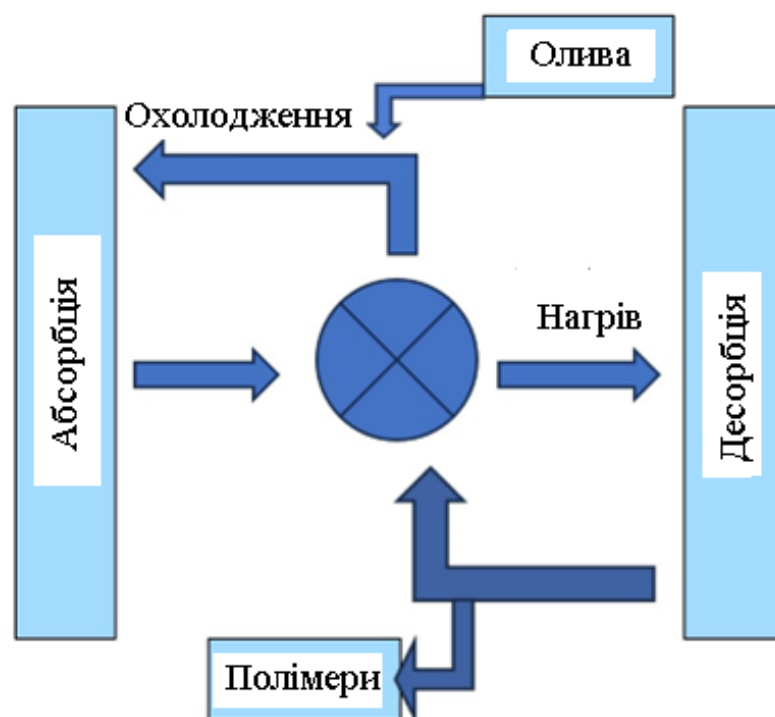


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення потоків вбирної оливи у бензольному відділенні

Циклічні зміни температури, контакт з домішками коксового газу, випаровування легких компонентів і втрата легких фракцій під час очищення газу інтенсифікують процеси полімеризації та окислення, що призводять до деградації

оливи. Це призводить до підвищення густини, в'язкості, збільшення втрат легких фракцій, зростання вмісту механічних домішок, збільшення коксового числа, появи кислих компонентів. Для запобігання погіршенню якості оливи частину її (1–2 мас. %) переганяють з поверненням легких фракцій в обіг і вилученням так званих полімерів.

Зміни концентрації окремих хроматографічних компонентів вбирної оливи в процесі її експлуатації визначали шляхом аналізу щоденно відібраних проб насичених і знебензолених олив установок, які експлуатувалися в період стабільної роботи в межах діючих регламентів підприємств.

Якість вбирної оливи має значний вплив на процеси утворення осадів на поверхнях масо– і теплообміну, що може призводити до зниження ефективності роботи обладнання. Аналіз складу цих відкладень дає змогу не лише визначити основні причини їхнього утворення, але й розробити ефективні заходи для поліпшення якості оливи, зменшення осадкоутворення та підвищення експлуатаційної надійності системи.

Особливу увагу привертають відкладення, які формуються на «холодній» стороні обігу оливи (рисунок 2.1). У цих умовах виключається вплив нагріву оливи, що дозволяє точніше оцінити роль хімічного складу та інших властивостей оливи у формуванні осадів. Для проведення досліджень пробу відкладень було відібрано з насадкової частини бензольного скрубера (рисунок 2.2), де спостерігається інтенсивне осадкоутворення через особливості процесу поглинання.

Для аналізу також відбирали проби полімерів бензольного відділення з відповідних збірників і сховищ. Досліджувалися як зразки під час роботи регенераторів старого типу (випарники), так і з донної частини регенераційних колон нового типу.

За еталон можливого продукту полімеризації ненасичених компонентів було взято інден–кумаронову смолу, отриману в лабораторних умовах з інден–кумаронової фракції сирого бензолу. Полімеризацію проводили за наявності

каталізатора (сірчаної кислоти), здатного активувати подвійні зв'язки у вихідних молекулах, сприяючи їх об'єднанню в полімерний ланцюг.



Рисунок 2.2 – Зовнішній вигляд відкладень на поверхні насадки бензольного скрубера

Після завершення полімеризації отриманий продукт піддавали подальшій обробці, яка включала промивку продукту від залишків кислоти та перекристалізацію. Цей етап дозволив очистити смолу від домішок, які могли залишитися після синтезу, та забезпечити формування продукту з молекулярною масою близько 900 Да.

Як антиокислювальні присадки до оливи використовували такі індивідуальні сполуки класу «хімічно чиста»: фенол  $C_6H_5OH$  як модельну речовину фенолів коксового газу; о-крезол, 2,4-ксиленол і 2-нафтол як речовини вбирної оливи кам'яновугільної смоли; а також присадку до автомобільної

моторної оливи «антикокс». Ця присадка призначена для зменшення витрати моторної оливи в автомобільних двигунах і розчинення коксоподібних відкладень, оскільки основна речовина містить N,N–диметилформамід (DMF).

Для дослідження антиоксидантних властивостей важких фенолів кам'яновугільної смоли антраценову фракцію дефенолізували 15 % розчином лугу з подальшим розкладанням отриманих фенолятів 20 % сірчаною кислотою.

## **2.2 Методи визначення характеристик вбирної оливи та продуктів її деградації**

Визначення показників якості вбирної оливи здійснювали стандартизованими методами аналізу властивостей відповідно до ТУ У 20.1–00190443–117:2017, а саме:

- «об'ємна частка води» згідно ТУ У 20.1–00190443–117:2017;
- «фракційний склад, об'ємна частка» згідно ТУ У 20.1–00190443–117:2017;
- «масова частка фенолів» згідно ДСТУ 2266;
- «масова частка нафталіну (у перерахунку на безводний продукт)» згідно ДСТУ 2265;
- «відсутність осаду за температури» згідно ТУ У 20.1–00190443–117:2017.

Масові концентрації компонентів вбирної оливи визначали хроматографічним методом на хроматографі «Crystal 2000 М» з програмним забезпеченням «Chromatec Analytic» [79].

Методика вимірювання полягала в прямій хроматографії проби з подальшим розрахунком хроматограм і обчисленням масової частки бензольних вуглеводнів відносно маси «внутрішнього стандарту», доданого до промивного розчину – тетрадекану, та більш висококиплячих компонентів оливи відносно маси «внутрішнього стандарту» – ацетофенону. Умови проведення хроматографічного аналізу наведено в таблиці 2.2.

Для ідентифікації компонентів оливи та продуктів окислення методом газової хроматографії/мас–спектрометрії зразки розчиняли в органічному

розчиннику (дихлорметан) і хроматографували аліквоти. Для хімічного аналізу зразків використовували газову хроматографію/мас–спектрометрію з точністю до 10% відносного стандартного відхилення.

Таблиця 2.2 – Умови хроматографічного аналізу

| Параметри                                        | Значення |
|--------------------------------------------------|----------|
| температура термостата колонки, °C:              |          |
| початкова                                        | 90       |
| кінцева                                          | 200      |
| швидкість програмування температури, °C/хв.      | 6        |
| температура випарника, °C                        | 200      |
| температура детектора, °C                        | 250      |
| об'ємна витрата газу–носія, см <sup>3</sup> /хв. | 30–40    |
| об'ємна витрата водню, см <sup>3</sup> /хв.      | 40       |
| об'ємна витрата повітря, см <sup>3</sup> /хв.    | 300      |
| тривалість аналізу, хв.                          | 55       |

В якості вимірювального приладу використовували ГХ–систему Agilent 7890A в поєднанні з мас–селективним детектором 5975C Inert. Розділення компонентів суміші проводили на капілярній колонці HP–5MS (5% дифеніл) (30м× 0,25мм× 0,25 мкм). Ідентифікацію проводили шляхом порівняння отриманих мас–спектрів зі стандартними спектрами з електронної бібліотеки NIST 08 [80]. Характеристика методу спектрометрії наведена в таблиці 2.3.

Реологічні властивості досліджуваних олив визначали за допомогою ротаційного реометра з контрольованою швидкістю зсуву Brookfield DV2T (Brookfield engineering laboratories, Inc., USA), оснащеного термоелементом. Вимірювання проводили в діапазоні температур від 30 до 65 °C. Випробування в'язкої течії проводили в діапазоні швидкостей зсуву від 1,2 до 250 с<sup>-1</sup> з використанням геометрії Серла. Шпindel був обраний для досягнення максимального крутного моменту, а для вимірювань використовувався шпindel «ULA» з константою мультиплікатора шпинделя 0,64 і константою швидкості зсуву 1,223. Метод передбачає реєстрацію опору крутному моменту внутрішнього циліндра при його обертанні в досліджуваній рідині з різною швидкістю зсуву,

що дозволяє розрахувати напруження зсуву і динамічну в'язкість. Щонайменше п'ять повторень кожного випробування проводили на свіжих зразках.

Таблиця 2.3 – Параметри мас-селективного детектора та газового хроматографа Agilent 7890A

| Параметри                                     | Значення                                    |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|
| температура джерела іонів, °C                 | 280                                         |
| температура лінії розділу, °C                 | 280                                         |
| детектування за іонами                        | сканування в діапазоні масових чисел 40–500 |
| об'єм зразка, що вводиться, мкдм <sup>3</sup> | 1                                           |
| режим                                         | без розділення потоків                      |
| газ–носії                                     | гелій                                       |
| витрата газу–носія, см <sup>3</sup> /хв.      | 1                                           |
| температура випарника, °C                     | 280                                         |
| початкова температура, °C                     | 45                                          |
| тривалість витримки при 45 °C, хв.            | 2                                           |
| швидкість нагріву, °C × хв. <sup>-1</sup>     | 10                                          |
| кінцева температура, °C                       | 300                                         |
| час витримки при 300°C, хв.                   | 10                                          |
| загальний час аналізу, хв.                    | 37,5                                        |

Віскозиметр і термоелемент були попередньо відкалібровані. Безпосередньо перед вимірюванням виконувалася операція автоматичного обнулення, яка встановлювала нульові показання вимірювальної системи. Для будь-яких двох паралельних визначень, що складаються з серії з трьох вимірювань, проведених протягом короткого інтервалу часу, результати не відрізнялися більш ніж на 3,5% від середнього значення при довірчій ймовірності  $P=0,95$ . Середнє арифметичне значення паралельних визначень з однієї і тієї ж проби при довірчій ймовірності  $P=0,95$  не відрізнялося більш ніж на 14,5% від середніх результатів вимірювань, проведених в різних лабораторіях.

Для отримання зразків для ІЧ-спектроскопії зразки оливи та полімерів переганяли в скляній колбі до отримання твердого некиплячого залишку. ІЧ-спектри зразків вимірювали в діапазоні від 4000  $\text{см}^{-1}$  до 400  $\text{см}^{-1}$  (з роздільною

здатністю  $1 \text{ см}^{-1}$ ) за допомогою спектрометра Shimadzu FTIR–8400S, а обробку спектрів проводили за допомогою програмного забезпечення IR Solutions.

Мінеральну частину відкладень бензолового скрубєру після озолєння аналізували методом рентгєнофлуоресцентної спектрометрії. Ідєнтифікацію та вимірювання концентрації металів у оксидах зольних залишків виконували за допомогою рентгєнівського флуоресцентного спектрометра ElvaX ProSpector 2 (ТОВ «Елватєх», Україна). Прилад забезпечує аналіз елементів у діапазоні від Mg ( $Z=12$ ) до U ( $Z=92$ ) завдяки використанню рентгєнівської трубки з W–анодом (максимальна напруга 40 кВ, максимальний струм 100 мкА) та PIN–діодного детектора з термоелектричним охолодженням (площа 6 мм<sup>2</sup>, енергєтична роздільність <180 еВ при енергії 5,9 кеВ).

З осадів були отримані тверді рєчовини, нерозчинні в толуолі, які вивчалися на автоматизованому петрографічному комплексі «Lucia» фірми «LECO», оснащеному мікроскопом Olympus BX51M. З метою визначення присутності дрібних класів вугілля і ідєнтифікації груп вугілля у відкладєннях бензольного скрубєру виготовляли аншлиф–брикет і досліджували під мікроскопом у відбитому світлі. Довільний показник відбиття вітриніту ( $R_0$ ) визначається в неполяризованому світлі без обертання предметного столика мікроскопа як середнє арифметичнє всіх вимірювань. Сутність методу [81] полягає у вимірюванні і порівнянні електричних струмів, що виникають у фотоелектронному помножувачі під впливом світлового потоку, відбитого від полірованих поверхонь мацералів або субмацералів досліджуваного зразка і стандартних зразків (єталонів) зі встановлєним показником відбиття.

Для оцінки експлуатаційних характеристик визначали вплив фєнолів на вихід коксового залишку (коксівність) відповідно до вимог ТУ У 322–00190443–060–96. Методика визначення полягала у видалєнні летких рєчовин з основної маси аналізованого продукту в закритому фарфоровому тиглі при температурі  $850 \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 10 хв, після чого визначали масу коксового залишку. Вихід коксового залишку відображає схильність оливи до утворєння коксу при високих температурах і вказує на здатність оливи зберігати свої властивості при

підвищених температурах. Крім того, індекс коксування може вказувати на стійкість оливи до окислення; оливи з низьким індексом коксування можуть забезпечити більш тривалий термін служби при високих температурах без значного коксоутворення.

Властивості передбачуваних продуктів реакцій полімеризації оливи кам'яновугільних смол, а саме температуру плавлення та термодинамічні параметри (енергію Гіббса та ентальпію за стандартних умов) було розраховано за допомогою методу фрагментації Джобака [36, 82]. Цей метод розраховує теплофізичні властивості речовини на основі методу групових внесків з урахуванням наявної базової структурної інформації про хімічні речовини [83].

Рівноважний склад розраховували методом мінімізації вільної енергії Гіббса. Цей метод базується на фундаментальному принципі, що при хімічній рівновазі реакційної системи енергія Гіббса досягає свого мінімуму від повної енергії системи. При цьому константи рівноваги окремих реакцій не беруться до уваги, позначаються лише очікувані продукти реакцій, а розподіл між ними розраховується математичними методами для отримання мінімуму вільної енергії. Підсумовування виконується за очікуваними продуктами реакції, які вибираються на основі можливих комбінацій вихідних мономерів.

Для кожного атома, що входить до складу системи, кількість молей залишається постійною протягом процесу. Згідно з цим методом, рівноважний склад розраховується при заданих температурах і тисках без урахування стехіометричних коефіцієнтів при дотриманні балансу атомів системи [84], з початковими концентраціями реагентів, що відповідають середньому складу вбирної оливи. Результатом розрахунку мінімуму енергії Гіббса є гіпотетична рівноважна система, яка складається із заздалегідь визначених компонентів – продуктів реакції. Для розрахунку мінімуму вільної енергії системи були введені значення вільної енергії утворення та ентальпії утворення гіпотетичних продуктів реакції за стандартних умов. Розрахунок проводився як ізотермічний процес при заданих температурах, що відповідають роботі вбирної оливи в бензольних установках.



Для визначення взаємозв'язку між емпіричними та експериментально отриманими наборами даних було розраховано коефіцієнт кореляції за допомогою функції «КОРРЕЛ» в Excel. Коефіцієнти для формул в'язкості були підібрані методом проб і помилок для досягнення найвищого рівня узгодження між розрахунковими та експериментальними даними. Кількісним критерієм відбору було мінімальне значення середнього відносного відхилення (ARD) між експериментальними даними та підібраними коефіцієнтами

$$ARD = \left(\frac{1}{N}\right) \sum_{i=1}^N |\mu_{ci} - \mu_{ei}|, \quad (2.1)$$

де  $N$  – число отриманих даних;  $\mu_{ci}$  – розрахункове значення коефіцієнту;  $\mu_{ei}$  – експериментальне значення коефіцієнту.

## Висновки за розділом 2

Дослідження властивостей вбирної оливи виконували на зразках, відібраних із коксохімічних підприємств України. У рамках роботи аналізували два типи поглинача: умовно легку (закордонну) та важку (вітчизняну) свіжу вбирну оливу, а також відповідні зразки обігової оливи з бензольного відділення та відкладень на поверхнях обладнання.

Основні показники якості визначали за допомогою стандартизованих методів аналізу властивостей вбирної оливи відповідно до чинної нормативної документації.

Масові концентрації компонентів вбирної оливи визначали хроматографічним методом на хроматографі «Crystal 2000 М» з програмним забезпеченням «Chromatec Analytic». Для ідентифікації компонентів оливи та продуктів окислення використовували газову хроматографію/мас–спектрометрію (ГХ–систему Agilent 7890А в поєднанні з мас–селективним детектором 5975С Inert). Реологічні властивості досліджуваних олив визначали за допомогою

ротаційного реометра Brookfield DV2T. Властивості оливи та продукти її деградації досліджували методом ІЧ-спектроскопії за допомогою спектрометра Shimadzu FTIR-8400S з використанням програмного забезпечення IR Solutions. Мінеральну частину відкладень бензолового скрубера після озолення аналізували методом рентгенофлуоресцентної спектрометрії за допомогою спектрометра ElvaX ProSpector 2. Ідентифікацію наявності частинок вугілля у відкладеннях проводили на автоматизованому петрографічному комплексі «Lucia» фірми «LECO» з мікроскопом Olympus BX51M. Для встановлення корозійної агресивності олив використовували водні екстракти, швидкість корозії встановлювали електрохімічним методом за допомогою вольтамперометричного потенціостата MTech COR-50F. Властивості передбачуваних продуктів реакцій полімеризації оливи було розраховано за допомогою методу мінімізації вільної енергії Гіббса. Обрані методи забезпечують необхідні та достатні умови для проведення комплексного дослідження складу і властивостей вбирної оливи та продуктів її деградації.

## **РОЗДІЛ 3 МЕТОДИ ТА ЗАСОБИ ЗНИЖЕННЯ ЗАГУЩЕННЯ ВБИРНОЇ ОЛИВИ ЧЕРЕЗ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕСІВ СМОЛОУТВОРЕННЯ**

### **3.1 Встановлення причин полімеризації та утворення осадів у оливному тракті бензольної установки**

У процесі роботи бензольного відділення відбувається неминуче підвищення густини та в'язкості оливи. Частина згущеної оливи (переважно фракція вище 270 °C) в технології вилучається в процесі дистиляції у вигляді «полімерів бензольного відділення». У деяких технологіях цей залишок називають «пеком» або «шлаком», підкреслюючи його склад, що характеризується наявністю висококиплячих компонентів [85]. Незважаючи на назву «полімери», цей некиплячий залишок не в усіх дослідженнях вважається продуктом «полімеризації» компонентів оливи, хоча простежуються аналогії з інден–кумароновими смолами [36].

Ці речовини виводяться з робочого циклу і вимагають заміни свіжої оливи, що погіршує економічність процесу. Висококиплячі компоненти оливи та золотоподібні залишки можуть кристалізуватися з вбирної оливи і, поєднуючись з вугільним пилом і забрудненнями коксового газу, утворювати відкладення. Ці речовини, що важко видаляються, збільшують гідравлічний опір бензольного скрубера, зменшують поверхню масообміну, утворюють «пробки» в трубопроводах і обладнанні та можуть призвести до зупинки процесу. З цієї причини підтримання характеристик оливи в належному стані є необхідною умовою забезпечення працездатності обладнання бензольного відділення. Згідно з дослідженнями [34], під впливом аміаку на вбирну оливу утворюється тверда фаза.

Причини полімеризації, ущільнення та утворення відкладень до кінця не вивчені. Олива, що поглинає бензол, є багатокомпонентною сумішшю ароматичних сполук, що включає ненасичені вуглеводні, азотно–сірчані та кисневмісні речовини. Наявність реакційно–активних компонентів, поперемінне

нагрівання і охолодження оливи, її контакт з коксовим газом, що містить багато домішок, недостатня ідентифікація компонентів оливи ускладнює встановлення механізму загушення оливи і утворення відкладень.

Можна відзначити, що мінливість компонентного і фракційного складу олив різних виробників, різний ступінь очищення коксового газу, різний стан обладнання, різний ступінь обводнення робочої оливи, наявність в оливі продуктів корозії обладнання (потенційних каталізаторів загушення), різний ступінь контакту оливи з атмосферою, різний вплив температур і кількості парів в ректифікаційній колоні перешкоджають єдності інтерпретацій деградації оливи і утворення відкладень.

Становить інтерес з'ясування причин і механізму підвищення густини оливи в процесі її експлуатації. Для цього необхідно встановити схожість і відмінність продуктів полімеризації оливи в заводських умовах зі штучною полімеризацією окремої фракції. Крім того, представляло інтерес порівняти ці продукти з отриманими відкладеннями робочої оливи у виробничому обладнанні. Це може допомогти пролити світло на механізм деградації оливи і розробити рекомендації щодо збільшення терміну служби оливи та зменшення кількості операцій з очищення обладнання бензольного відділення.

Для досліджень були отримані зразки осадів бензольних скрубєрів, робочої вбирної оливи та полімерів бензольного відділення з діючого коксохімічного заводу України. За еталон було взято інден-кумаронову смолу з молекулярною масою 900 Да, отриману в лабораторних умовах.

Характеристики робочої вбирної оливи, полімерів та отриманих відкладень бензольного скрубєра наведено в таблицях 3.1 і 3.2.

Даний зразок робочої оливи є рідиною з підвищеною густиною по відношенню до вимог якості свіжого поглинача, відносно високий вміст фракцій вище 285 °С врівноважується досить високим для робочої оливи вмістом нафталіну. При втратах останнього внаслідок випаровування з коксовим газом і перегонки з бензольними вуглеводнями олива схильна до випадання осадів.

Таблиця 3.1 – Фракційний та хроматографічний склад зразків робочої оливи та полімерів бензольного установки

| Властивості                                       | Робоча олива | Полімери |
|---------------------------------------------------|--------------|----------|
| густина, г/см <sup>3</sup>                        | 1,101        | 1,158    |
| вміст води, % об.                                 | 5,3          | 0,3      |
| вміст фенолу, % об.                               | 0,7          | 1,0      |
| хроматографічно ідентифіковані компоненти, % мас. |              |          |
| нафталін                                          | 10,8         | 3,8      |
| 2–метил нафталін                                  | 5,5          | 2,6      |
| 1–метил нафталін                                  | 3,4          | 1,6      |
| дифеніл                                           | 13,1         | 7,2      |
| аценафтен                                         | 23,0         | 15,6     |
| дифеніленоксид                                    | 13,0         | 14,6     |
| флуорен+індол                                     | 8,1          | 9,2      |
| фенантрен + антрацен                              | 1,7          | 3,1      |
| фракційний склад:                                 |              |          |
| вміст дистиляту, % об.: до 240 °С                 | 227          | 256      |
| до 250 °С                                         | 14,6         |          |
| до 260 °С                                         | 29,0         |          |
| до 270 °С                                         | 45,9         | 12,3     |
| до 280 °С                                         | 63,5         | 26,5     |
| до 285 °С                                         | 75,1         |          |
| до 290 °С                                         | 80,6         |          |
| до 300 °С                                         | 83,4         |          |

Таблиця 3.2 – Характеристика відкладень

| Параметри                              | Значення |
|----------------------------------------|----------|
| зольність, %                           | 11,1     |
| масова частка нерозчинних у толуолі, % | 68,2     |
| вміст води, %                          | 21,0     |
| вміст дистиляту, % об.: до 270 °С      | 22,0     |
| до 285 °С, %                           | 5,1      |
| некиплячий залишок, %                  | 49,6     |
| втрати, %                              | 2,3      |

Полімери бензольного блоку отримували у виробничих умовах напівперіодичною перегонкою з максимально можливою відгонкою фракції до 270 °С в межах, що забезпечують плинність і самопливом випорожнення залишку регенераційної установки. Наявність в полімерах високого вмісту відгону до

270 °C (на хорошій оливі в полімерах можна отримати 0–5 % відгону до 270 °C) свідчить про можливу небезпеку кристалізації даного зразка оливи і втрати плинності при подальшій перегонці.

Відкладення бензольного скрубера являли собою грудкувату тверду речовину темного кольору з характерним запахом абсорбційної оливи, грудки були добре подрібнені і кришилися при натисканні. Осад був неоднорідним, найімовірніше, твердим порошком у рідині, і присутність твердих дрібних абразивних частинок відчувалася під час усереднення та аналізів. При нагріванні зразка в ложці на відкритому вогнищі не спостерігалось ні плавлення, ні плинності, виділялися леткі пари і матеріал згущувався. Було помічено наявність значної кількості поглиненої води і наявність вмісту фракції до 270 °C.

При спробі визначити температуру розм'якшення відкладень за допомогою кільцевого методу матеріал виділяв оливу, а залишок полімеризувався до такої міри, що температура розм'якшення піднялася вище 100 °C.

На рисунку 3.1 показано типову мікрофотографію нерозчинних у толуолі речовин, отриманих з осаду бензольного скрубера

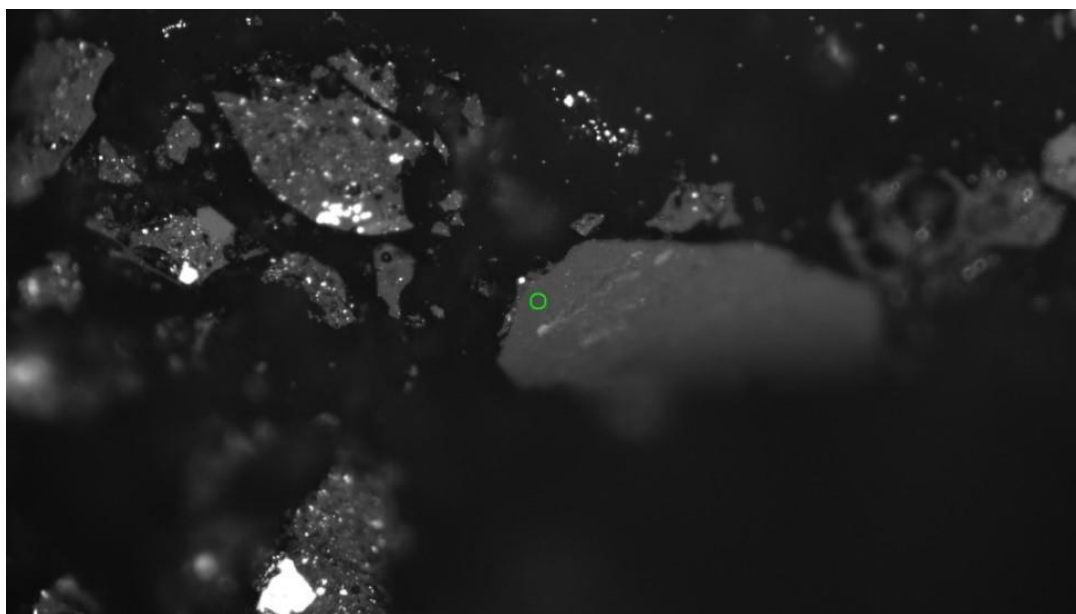


Рисунок 3.1 – Мікрофотографія нерозчинних у толуолі речовин, отриманих з осаду бензольного скрубера

На зображенні вугільна частинка позначена колом у центрі, навколо якого на поверхні знаходиться певна пекоподібна маса з мінеральними включеннями. Відносно поверхні вугільної частинки ця маса має більш м'яку текстуру з втиснутими в неї мінеральними компонентами відкладів. Крім того, в невеликій кількості присутні окремі фрагменти напівкоксу, а також частинки мезофази. Виходячи з того, що мезофаза у кам'яновугільному пеку утворюється при термічному впливі за відсутності повітря, наявність мезофази в осаді можна пояснити можливими операціями пропарювання набивки скрубєрів перегрітою парою. Результати підрахунку вмісту частинок, ідентифікованих за зовнішнім виглядом, представлені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Результати ідентифікації речовин осаду під петрографічним мікроскопом

| Склад                      | Масова частка, % |
|----------------------------|------------------|
| пек та полімерні матеріали | 94,4             |
| вугілля                    | 4,0              |
| напівкокс і мінерали       | 1,6              |

Таким чином, осади представлені переважно полімероподібним або пекоподібним матеріалом, в якому вміст рідкої фракції (фракція до 270 °C) лише на невелику величину менший, ніж у полімерів бензольного відділення. Рефлектограма відбиття вітриніту, отримана під час дослідження вугільної частинки зі зразка осаду показала, що вугільні частинки в осадах бензольного скрубєра присутні в основному у вигляді відносно «м'яких» вугільних концентратів «ГЖП» + «ГЖ» (39%) і «Ж» (39 %), що свідчить про те, що з коксової камери з коксовим газом виносяться в основному легко подрібнювані подрібнені марки вугілля коксової шихти.

Компонентний склад золи, отриманий при визначенні зольності відкладень, наведено в таблиці 3.4.

Мінеральна частина осадів містить переважно продукти корозії обладнання (сполуки заліза), тоді як кількість сірки, визначена аналізом, є недостатньою для

утворення стехіометричної кількості FeS (сульфіду заліза). У складі осадів приблизно дотримується співвідношення  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , характерне для кам'яного вугілля.

Таблиця 3.4 – Склад зольної частини осадів бензольного скрубера (масова частка)

| Сполука                 | Осад з центральної частини скрубера | Осад з верхньої частини скрубера |
|-------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| $\text{SiO}_2$          | 12,16                               | 10,74                            |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 5,18                                | 5,10                             |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 59,35                               | 60,85                            |
| $\text{CaO}$            | 3,85                                | 3,15                             |
| $\text{SO}_3$           | 11,38                               | 11,50                            |

Вище було зазначено, що утворення твердих суспензій вбирної оливи найбільш інтенсивно відбувається в присутності аміаку [34]. Тому до зразка оливи ( $100 \text{ см}^3$ ) додавали надлишок ( $10 \text{ см}^3$ ) концентрованої аміачної води, витримували пробу при кімнатній температурі протягом доби, а потім з суміші перегонкою отримували некиплячий залишок. Графічне представлення результатів ІЧ-спектроскопії отриманих та проаналізованих зразків наведено на рисунку 3.2.

У спектрах осадів спостерігаються дещо більші площі піків порівняно з полімерами в діапазонах  $3760\text{--}2170 \text{ см}^{-1}$ ,  $1760\text{--}1510 \text{ см}^{-1}$ ,  $1505\text{--}1290 \text{ см}^{-1}$  та  $1210\text{--}1050 \text{ см}^{-1}$ . Відкладення на насадці скрубера чітко відрізняються від полімерів більшою інтенсивністю функціональних кисневмісних та азотовмісних груп, вищою їх концентрацією, а також більшою інтенсивністю піків позаплощинних ароматичних структур.

В області  $3150\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$  у всіх спектрах можна виділити смуги  $3065$  і  $3019 \text{ см}^{-1}$ , які найбільш чітко виражені в спектрах інден-кумаронової смоли, помітні в спектрах полімерів, слабо помітні в спектрі вбирної оливи і зовсім не виражені в відкладеннях з насадки скрубера. Смуги в цьому діапазоні зазвичай відповідають коливанням розтягування ароматичних С-Н зв'язків у монозаміщених ароматичних вуглеводнях (ПАУ).



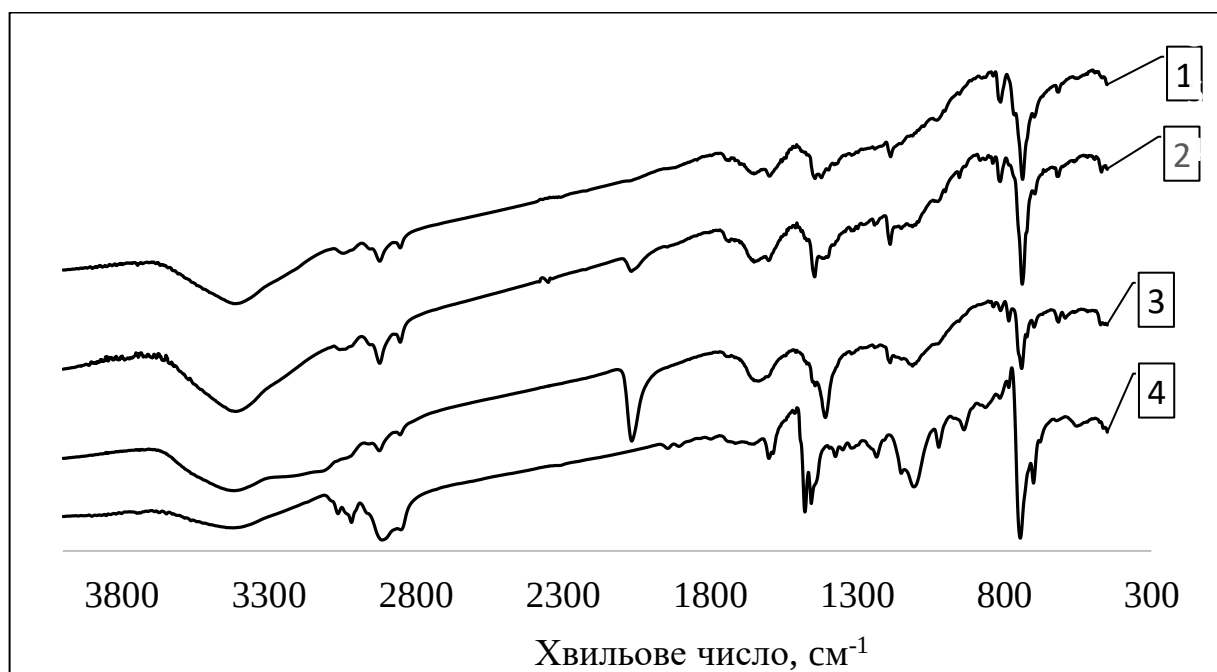


Рисунок 3.2 – ІЧ-спектрограми досліджуваних зразків: 1 – полімери бензольного відділення; 2 – робоча вбирна олива, перегнана в присутності надлишку аміаку; 3 – відкладення бензольного скрубера, 4 – інден-кумаронова смола

Пік, що відповідає  $3019\text{ cm}^{-1}$ , приписується коливанням розтягування водневого зв'язку з ароматичними сполуками. Ця смуга супроводжується піком при  $1598\text{ cm}^{-1}$ , який відповідає коливанням зв'язку C-C в ароматичному кільці і чітко виражений у всіх зразках, окрім осадів. Крім того, смуга  $3019\text{ cm}^{-1}$  в області відбитків супроводжується піками середньої інтенсивності, притаманними позаплощинним коливанням ароматичних молекул. Найбільш яскраво ці піки проявляються і є максимальними для їх спектрів при  $746\text{ cm}^{-1}$  для інден-кумаронової смоли,  $739\text{ cm}^{-1}$  для полімерів та робочої оливи. Для осадів смуга  $739\text{ cm}^{-1}$  лише на 14 % менша від висоти основного піку  $2067\text{ cm}^{-1}$ . Слід зазначити, що отриманий пік добре збігається з яскравим піком інден-кумаронової смоли в смузі  $747\text{ cm}^{-1}$ , наявним у спектральній базі даних [86].

Робочу вбирну оливу і полімери об'єднує наявність піку при хвильовому числі  $2955\text{ cm}^{-1}$ , що відповідає частоті розтягувальних коливань групи  $-\text{CH}_2-$  [87].

Наявність у зразках полімерів бензольного блоку та робочої оливи піку, зміщеного на  $7\text{ cm}^{-1}$  у високочастотну зону відносно піку інден-кумаронової

смоли ( $746\text{ см}^{-1}$ ), вказує на «полімерну» природу висококиплячих фракцій вбирної оливи. У цій області другий за значенням пік інден–кумаронової смоли зі спектра бази даних відповідає хвильовому числу  $702\text{ см}^{-1}$ . У проаналізованих нами зразках цей пік найбільш чітко виражений для інден–кумаронової смоли ( $701\text{ см}^{-1}$ ), а також присутній у всіх інших зразках зі зміщенням в низькочастотну область ( $696 - 699\text{ см}^{-1}$ ). Пік  $718\text{ см}^{-1}$ , отриманий в спектрі інден–кумаронової смоли за літературними даними, присутній в спектрах досліджуваних зразків у вигляді піків – «наїзників» низької інтенсивності.

Для досліджуваних зразків оливи, полімерів та донних відкладів характерний пік сильної інтенсивності  $2924\text{ см}^{-1}$ , у зразку інден–кумаронової смоли він зміщений до хвильового числа  $2916\text{ см}^{-1}$ . З аналізу ІЧ–спектрів кам'яновугільної смоли та її похідних відомо, що ці смуги відносяться до валентних коливань зв'язку С–Н для аліфатичного водню [88]. Це також свідчить про структурну подібність досліджуваних зразків.

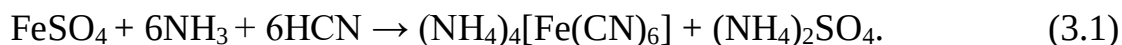
Наявність у спектрі смуги з хвильовим числом  $2854\text{ см}^{-1}$  приблизно однакової інтенсивності, пов'язаної з симетричними коливаннями розтягування групи  $-\text{CH}_2-$ , також об'єднує всі досліджені зразки [89]. Крім того, сильні смуги при  $2854\text{ см}^{-1}$  і  $2924 (2916)\text{ см}^{-1}$  є характерними частотами коливань групи  $-\text{CH}_2-$  і зустрічаються в спектрах полііндену [90].

Смуги спектра з хвильовими числами  $1233$  і  $1025\text{ см}^{-1}$  в інден–кумароновій смолі корелюють з хвильовими числами в полімерах бензольного відділення  $1240$  і  $1025\text{ см}^{-1}$  і в оливі  $1025\text{ см}^{-1}$ . Відомо, що в спектрах полікумаронової смоли присутній сильний пік  $1240\text{ см}^{-1}$ , який пов'язаний з асиметричним розтягуванням групи  $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$  в полімерах, тоді як пік  $1020\text{ см}^{-1}$  представляє симетричні коливання цього зв'язку [90].

Суттєвою відмінністю між спектрами є наявність сильної смуги при  $2067\text{ см}^{-1}$  в осаді та смуги середньої інтенсивності в спектрі вбирної оливи, обробленої аміаком. Такі смуги повністю відсутні в спектрах зразків полімерів інден–кумаронової смоли та полімерів бензольного відділення. Ця смуга відсутня в спектрах кам'яновугільної смоли та її фракцій [88, 89]. За даними Rennert et al.

смуга поглинання групи CN у фєроціанідній комплексній сполуці лежить в області 2069– 2065 см<sup>-1</sup> [91].

Утворення фєроціанідів у відновлювальному середовищі коксового газу та абсорбційної оливи вимагає присутності аміаку, двовалентного заліза та ціаністого водню:



Аналогічні реакції з утворенням подібних розчинних нерозчинних солей відбуваються в процесах видалення аміаку з коксового газу, де утворенню фєроціанідів сприяє високий вміст ціаністого водню, наявність продуктів корозії обладнання і підвищена кислотність. Бензольна установка розташована одразу за установкою уловлювання аміаку, і умови утворення фєроціанідів залишаються однаковими в разі збоїв в очищенні NH<sub>3</sub> і обводнення робочої оливи.

У всіх зразках, крім осадів, відмічається наявність смуги 1025 см<sup>-1</sup>, яка може бути віднесена до зв'язку C-O-C і підтверджує наявність кумаронового фрагменту в складі смоли, аналогічна смуга (1056 см<sup>-1</sup>) виявлена в інден–кумароновій смолі, отриманій з легкого масла кам'яновугільної смоли [92].

Пік при 1150 см<sup>-1</sup> належить до коливань групи C-O-C і зустрічається в спектрах кам'яновугільної смоли [93]. Пік при 1187 см<sup>-1</sup> також приписують коливанням цієї ж групи [94]. Ці смуги підтверджують наявність спільних функціональних груп в аналізованих зразках.

Смуга, що відповідає коливанням зв'язку C-O (1320 см<sup>-1</sup>), присутня в спектрах полімерів та інден–кумаронової смоли, що також свідчить про структурну подібність цих зразків [34]. Відсутність смуги 880 см<sup>-1</sup> вказує на відсутність пентазаміщених ароматичних кілець (які присутні в кам'яновугільних смолах) [95].

Таким чином, можна простежити структурні подібності зразків полімерів бензольного відділення та інден-кумаронової смоли, які узагальнено та представлено в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Подібні та співпадаючі спектри поглинання інден-кумаронової смоли та полімерів бензольного відділення

| Полімери бензольного відділення  |                                   | Інден-кумаронова смола           |                                   |
|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| хвильове число, $\text{см}^{-1}$ | відносна пікова інтенсивність, %. | хвильове число, $\text{см}^{-1}$ | відносна пікова інтенсивність, %. |
| 3419                             | 54                                | 3419                             | 17                                |
| 3048                             | 18                                | 3040                             | 14                                |
| 2924                             | 31                                | 2916                             | 32                                |
| 2854                             | 22                                | 2854                             | 27                                |
| 1598                             | 28                                | 1598                             | 16                                |
| 1443                             | 32                                | 1456                             | 45                                |
| 1374                             | 19                                | 1374                             | 8                                 |
| 1340                             | 11                                | 1349                             | 5                                 |
| 1320                             | 11                                | 1320                             | 6                                 |
| 1240                             | 6                                 | 1233                             | 14                                |
| 1025                             | 7                                 | 1025                             | 18                                |
| 739                              | 100                               | 746                              | 100                               |
| 698                              | 42                                | 698                              | 62                                |

Результати ІЧ-спектроскопії вказують на певну схожість у будові речовин і наявність функціональних груп, що дає підстави вважати, що продукти олігомеризації компонентів вбирної оливи присутні в полімерах бензольного відділення і твердих відкладеннях. Раніше вважалося, що останні є висококиплячими компонентами вбирної оливи (антрацен, флуорен та ін.), які осідають на насадці при зниженні температури оточуючого середовища.

ІЧ-спектроскопія підтверджує подібність структур інден-кумаронової смоли та залишків від перегонки вбирної оливи і полімерів бензольного відділення, що дає підстави стверджувати, що ненасичені вуглеводні вбирної оливи є одним із суттєвих джерел утворення олігомерних сполук, загущення оливи, підвищеної витрати оливи та утворення відкладень на поверхні

обладнання. Найближчу подібність до структури інден–кумаронових смол продемонстрували полімери бензольного відділення.

Штучне додавання концентрованої аміачної води до вбирної оливи призводило до такої ж появи піку на ІЧ–спектрі залишку від перегонки суміші, який відповідає смузї поглинання групи CN у фєроціанідній комплексній сполуці і був виявлений тільки в відкладеннях. Це пояснюється чутливістю відкладень в скрубєрі до комплексного впливу аміаку і ціаністого водню коксового газу і продуктів корозії обладнання з утворенням фєроціанідних комплексів.

Осади представлені переважно полімероподібними або пекоподібними речовинами. За наявності функціональних груп (фєнольних, карбонільних, азотовмісних, ефірних, кисневмісних) осадам належать найбільш інтенсивні піки спектрів. Це свідчить про їх більш різноманітну структуру, ніж у більш впорядкованих полімерів бензольного відділу, структура осадів ближча до різноманітних компонентів кам'яновугільної смоли.

### **3.2 Аналіз впливу смолоутворюючих компонентів на якість робочої оливи**

Відповідно до поставленої задачі необхідно провести кількісну та якісну оцінку процесів деградації робочої вбирної оливи під час експлуатації бензольних відділень за рахунок смолоутворюючих компонентів. Бажано також визначити основні фактори (температура, концентрація) процесів, що впливають на вихід смолоподібних речовин і якість відпрацьованої оливи (в'язкість, температура застигання). Крім того, у зв'язку з необхідністю отримання цінних компонентів, наприклад, сировини для виробництва фотоелектричних матеріалів, механізм смолоутворення за участю смолоутворюючих компонентів міг би прояснити неминучі процеси деградації вбирної оливи при виділенні компонентів з використанням дорогих розчинників (іонних рідин, суперрозчинників тощо).

Зміни концентрації окремих хроматографічних компонентів вбирної оливи в процесі її експлуатації визначали шляхом аналізу щоденно відібраних проб

насичених і знебензолених олив бензольних установок, які експлуатувалися в період стабільної роботи в межах діючих регламентів підприємств. Для розрахунку термодинамічної рівноваги реакцій з утворенням високомолекулярних сполук було взято середній вміст смолоутворюючих компонентів у вбирній оливі в перерахунку на 100 кг оливи (таблиця 3.6).

Таблиця 3.6 – Усереднений вміст смолоутворюючих компонентів у вбирній оливі

| Первинні компоненти | Маса, кг/100 кг оливи |
|---------------------|-----------------------|
| інден               | 1,4                   |
| кумарон             | 0,14                  |
| стирол              | 0,05                  |
| тіонафтен           | 1,4                   |

Концентрація індену в робочій вбирній оливі, за даними моніторингу бензольних установок, коливається в межах 0,4–1,2 %, вміст кумарону приблизно в 2–3 рази нижчий, а вміст стиrolу – майже на порядок нижчий [36]. Моніторинг складу оливи хроматографічним методом проводився на двох окремих установках з вогневим підігрівом оливи за два різні місяці стабільної роботи. Бажано оцінити зміни вмісту аценафтену, як показника термічного окиснення ароматичних вуглеводнів з подальшим їх загущенням [24]. Тому було проведено порівняння зміни концентрації аценафтену зі зміною вмісту індену в насиченій та знебензоленій вбирній оливі. За показник було взято відношення вмісту індену в суміші «інден + аценафтен» до середньомісячних концентрацій (таблиця 3.7).

Статистична обробка даних (t–критерій Стьюдента=2,0, для p=0,05, n=30) показала, що вміст індену у знебензолених оливах є достовірно нижчим (p < 0,05), ніж у насичених; для оцінки було застосовувано парний t–критерій Стьюдента:

$$t = \frac{d}{s_d / \sqrt{n}}, \quad (3.2)$$

де  $d$  – середнє значення різниць концентрацій індену у насиченій та знебензоленій оливі,  $S_d$  – стандартне відхилення цих різниць,  $n$  – кількість пар вимірювань,  $p$  – рівень статистичної значущості.

Таблиця 3.7 – Середньомісячний вміст індену в суміші «інден + аценафтен» (мас. частка, %) для насичених і знебензолених робочих олив

| Установка | Період | Робоча вбирна олива: |              | Стандартне відхилення, $S_d$ | Розрахунковий $t$ -критерій Стьюдента |
|-----------|--------|----------------------|--------------|------------------------------|---------------------------------------|
|           |        | насичена             | знебензолена |                              |                                       |
| № 1       | 1      | 3,02±0,18            | 2,81±0,08    | 0,0509                       | 22                                    |
| № 1       | 2      | 3,13±0,13            | 2,86±0,04    | 0,0437                       | 33                                    |
| № 2       | 1      | 4,83±0,04            | 4,60±0,1     | 0,0588                       | 20                                    |
| № 2       | 2      | 4,68±0,07            | 4,50±0,05    | 0,0408                       | 24                                    |

Результати дослідження показали зниження вмісту індену в його умовній суміші з аценафтенем після дистиляції оливи при нагріванні до 155–165 °C на всіх установках протягом усіх періодів. При цьому вміст індену в сирому бензолі не перевищував 1,7 %, а частка відгону бензольних вуглеводнів з оборотної оливи не перевищувала 1,5 %, що свідчить про незначну частку випаровування індену з сирим бензолом.

Баланс індену та аценафтену під час перегонки вбирної оливи наведено в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8 – Баланс аценафтену та індену, кг/т вбирної оливи

| Компоненти:                          | Робоча олива: |              | Балансова кількість |
|--------------------------------------|---------------|--------------|---------------------|
|                                      | насичена      | знебензолена |                     |
| у вбирній оливі:                     |               |              |                     |
| інден                                | 9,7           | 9,2          | +0,5                |
| аценафтен                            | 193           | 194          | –1,0                |
| у сирому бензолі:                    |               |              |                     |
| інден                                |               |              | 0,24                |
| аценафтен                            |               |              | 0,11                |
| на розрахункову полімеризацію індену |               |              | 0,26                |

Були прийняті наступні параметри: середній вміст індену в сирому бензолі 1,6 %; вихід сирого бензолу з оливи 1,5 %; вміст фракції в сирому бензолі, перегнаної до 180 °C, – 0,96; вміст аценафтену у фракції, перегнаній понад 180 °C, в сирому бензолі – 19,3 %.

Дані таблиці 3.7 і таблиці 3.8 показують, що принаймні перетворення індену мають пріоритет перед перетвореннями аценафтену в процесі експлуатації вбирної оливи, а зменшення вмісту індену при нагріванні слід пов'язувати, головним чином, з його можливою полімеризацією. Реакційна здатність індену, згідно з цією оцінкою, вища, ніж аценафтену, а процеси полімеризації ненасичених компонентів переважають над процесами окислювальної полімеризації висококиплячих компонентів оливи.

Відомо, що термopolімеризація індену відбувається з утворенням суміші сполук різної молекулярної маси, причому середня молекулярна маса отриманої смоли залежить від температури нагрівання: при 178 °C – 886 Да, а при 200 °C лише 676 Да [36]. Процес протікає повільно, що узгоджується з промисловою практикою утворення полімерів з вбирної оливи.

Низька температура нагріву оливи в парових підігрівачах (110–140 °C) призводить до ще більших проблем із засміченням її труб і змійовиків теплообмінника. Вища температура нагріву оливи в трубчастих печах (160–180 °C) дозволяє підтримувати низькі питомі витрати вбирної оливи на уловлювання бензольних вуглеводнів. Але протікання реакцій полімеризації в вбирній оливі ускладнюється наявністю багатьох паралельно протікаючих процесів, зокрема, розбавлення індену і кумарону ароматичними вуглеводнями може призвести до взаємодії ненасичених вуглеводнів з ароматичними. Полімеризація кумарону протікає з меншим ступенем і з меншою швидкістю, ніж полімеризація індену. Однак і цей напрямок полімеризації в оборотній оливі має місце, оскільки за різними даними вміст кисню в залишках пеку від перегонки полімерів бензольного блоку збільшується. Це ілюструють дані [36], таблиця 3.9, яка показує збільшення вмісту кисню під час експлуатації циркуляційної оливи.



Таблиця 3.9 – Елементний склад вбирних олив та фракцій кам'яновугільної смоли

| Речовина                                              | Елементний склад, % |         |           |          |           |
|-------------------------------------------------------|---------------------|---------|-----------|----------|-----------|
|                                                       | C                   | H       | N         | S        | O         |
| вбирна олива                                          | 90,21               | 6,41    | 1,11      | 0,27     | 2,00      |
| полімери бензолowego відділення                       | 86,40–88,20         | 5,30    | 0,99–2,67 | 2,4–5,25 | 1,56–3,05 |
| кам'яновугільна смола                                 | 90,9                | 5,2     | 2,2       | 0,5      | 1,5       |
| неполярні оливи кам'яновугільної смоли                | 92,1                | 5,5     | 1,1       | 0,4      | 0,9       |
| важкі оливи кам'яновугільної смоли                    | 80,4                | 5,9     | 3,3       | 0,6      | 9,8       |
| солярова вбирна олива (свіжа)                         | 83,16               | 1,92    | 12,67     | 0,55     | 1,70      |
| робоча солярова вбирна олива                          | 70,21               | 1,89    | 11,63     | 0,00     | 16,27     |
| антраценова фракція після обробки $AlCl_3$ при 300 °C | 62,3                | 5,4     | 0,7       | 0,5      | 1,1       |
| те ж саме без каталізатору                            | 90,9                | 5,0     | 0,9       | 1,8      | 1,4       |
| те ж саме при тиску повітрям                          | 90,9–91,8           | 4,6–4,9 | 0,9–1,0   | 0,4–0,5  | 2,1–2,8   |

Крім того, при аналізі групового складу кам'яновугільної смоли виділяється високомолекулярна фракція, яка характеризується підвищеним вмістом кисню, порівняно з вмістом фенолів. Наведені вище дані підтверджують, що загущення кам'яновугільної смоли та її фракцій відбувається за участю кисневмісних ароматичних сполук, а вміст кисню збільшується в результаті процесів смолоутворення. Під час експлуатації вбирної оливи вміст кисню також збільшується, що пояснюється контактом гарячої оливи з киснем повітря [96].

Антраценова фракція і вбирна олива, які отримують перегонкою кам'яновугільної смоли і переганяють при 300–360 °C і 230–300 °C, відповідно, містять ряд однакових хроматографічних компонентів, і антраценова фракція може слугувати певною мірою аналогом окиснювальної поведінки вбирної оливи. Однак цілеспрямоване окиснення антраценової фракції киснем повітря при 300 °C і під тиском протягом 5–10 год. не призводить до значного збільшення вмісту кисню в оливі (2,1–2,8 %) і є порівнянним з вмістом кисню в оливі, отриманій термічним старінням з хлоридом алюмінію або сіркою (1,1–1,4 %) [97]. Відомо,

що ароматичні сполуки є інгібіторами процесів радикально-ланцюгового окиснення, дослідження окиснення ароматичних вуглеводнів при 100–200 °С показують, що взаємодія повітря з розплавленими вуглеводнями не призводить до утворення кисневмісних продуктів. У цьому випадку утворюються переважно смолоподібні суміші речовин з більшою молекулярною масою, ніж вихідні вуглеводні, і процес окиснення швидко припиняється [36].

Таким чином, дані таблиці 3.9 свідчать про достовірність перетворень кисневмісних ароматичних компонентів оливи (в тому числі кумарону) з подальшим збільшенням частки кисню в полімерах під час експлуатації вбирної оливи навіть без її окиснення. Як і у випадку з інденом, швидке нагрівання суміші компонентів призводить до утворення речовин з меншою молекулярною масою. Припущення про перевагу нагрівання циркуляційної робочої оливи в трубчастих печах над паровим нагріванням з меншим і повільнішим нагріванням відповідають дійсності. Відомо, що при швидкому нагріванні речовини (наприклад, при піролізі) хімічні зв'язки розриваються хаотично, причому як слабкі, так і міцні зв'язки. Тому, наприклад, в результаті швидкісного піролізу вугільної речовини вміст кисню в напівкоксівому залишку нижчий, ніж при повільному нагріванні, а вихід коксу зменшується при швидкому нагріванні. За тією ж аналогією, при піролізі речовин робочої оливи повільне нагрівання дає вищий вихід полімеру, а вміст кисню в ньому збільшується. Швидке нагрівання оливи в трубчастих печах зменшує кількість смолистих продуктів, підвищує стабільність поглиначів і зменшує його питому витрату [36].

### **3.3. Термодинамічний аналіз потенційного смолоутворення**

Наведені вище дані дозволяють розглядати очікувані перетворення компонентів вбирної оливи, пов'язані зі збільшенням молекулярної маси, за наступними напрямками:

— полімеризація з утворенням інденових, кумаронових та інден-кумаронових олігомерів;

– полімеризація стиролу з утворенням димерів, кополімерів стиролу з інденом та тіонафтенном.

Окремі процеси загущення оливи можна умовно віднести до процесів полімеризації. Подібні процеси, ініційовані окисленням ароматичних вуглеводнів, протікають з виділенням тепла і відповідним зменшенням вільної енергії Гіббса. Для створення умов процесу необхідна наявність вільного кисню, і такі процеси слід розглядати окремо, поза конкуренцією з процесами згущення, що відбуваються в переважно відновлювальному середовищі. Проведені попередні розрахунки показали необхідність виключення процесів окислення, інакше в рівноважному складі відсутні продукти реакцій полімеризації. Крім того, в практиці експлуатації бензольних відділень реакції з киснем повітря гальмуються в дифузійній області через низький вміст кисню в коксовому газі (0,4–1,0 % об.). Крім того, окислювальні процеси в існуючій технології уловлювання бензольних вуглеводнів можуть бути пригнічені.

Тому для окремого розгляду слід обрати дві ізольовані системи: полімеризацію індена і кумарона та полімеризацію стиролу і тіонафтену. Для кожної системи слід окремо визначити мінімальну енергію Гіббса при рівноважному складі реакцій. Об'єднання вищезгаданих систем при розрахунку рівноважного складу за мінімізацією енергії Гіббса є помилковим, оскільки неможливо виключити гіпотетичні перетворення ароматичних структур одна в одну з отриманням продуктів з більш вигідним енергетичним станом. Раніше проведені розрахунки показали, що перебіг численних реакцій стиролу з різними ароматичними сполуками (нафталін, моно– і трипохідні, фенантрен, антрацен) менш імовірний, ніж полімеризація стиролу з утворенням переважно тетрамеру стиролу.

Дві групи розрахованих складів реакційних сумішей, отриманих окремо, були усереднені в єдиний реакційний склад. Розрахований склад продуктів реакції та основні властивості олігомерів, що утворюються за участю смолоутворюючих компонентів, наведено в таблиці 3.10.

Таблиця 3.10 – Можливі сполуки смолоутворюючих компонентів та їх розраховані властивості

| Число молей олігомерів, які утворюються з: |              |          |          | Характеристика компонентів, що утворюються     |                  |                           |
|--------------------------------------------|--------------|----------|----------|------------------------------------------------|------------------|---------------------------|
| стиролу                                    | бензотіофену | ін-де-ну | кумарону | формула                                        | молекулярна вага | температура плавлення, °C |
| інден–кумаронова група:                    |              |          |          |                                                |                  |                           |
|                                            |              | 1        |          | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>                  | 116,2            | –20,4                     |
|                                            |              |          | 1        | C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O                | 118,1            | –5,1                      |
|                                            |              | 2        |          | C <sub>18</sub> H <sub>16</sub>                | 232,3            | 150,4                     |
|                                            |              | 3        |          | C <sub>27</sub> H <sub>24</sub>                | 348,5            | 304,5                     |
|                                            |              | 4        |          | C <sub>36</sub> H <sub>32</sub>                | 464,6            | 458,5                     |
|                                            |              | 5        |          | C <sub>45</sub> H <sub>40</sub>                | 580,8            | 612,6                     |
|                                            |              |          | 2        | C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> | 236,3            | 181                       |
|                                            |              |          | 3        | C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> | 354,4            | 350,4                     |
|                                            |              |          | 4        | C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> | 472,5            | 519,7                     |
|                                            |              |          | 5        | C <sub>40</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> | 590,7            | 689,1                     |
|                                            |              |          | 6        | C <sub>48</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> | 708,8            | 858,5                     |
|                                            |              | 1        | 1        | C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O              | 234,1            | 165,7                     |
|                                            |              | 1        | 2        | C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 352,4            | 335,1                     |
|                                            |              | 2        | 1        | C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> O              | 350,5            | 319,8                     |
|                                            |              | 2        | 2        | C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> | 468,6            | 489,1                     |
|                                            |              | 3        | 1        | C <sub>35</sub> H <sub>30</sub> O              | 466,6            | 473,8                     |
|                                            |              | 1        | 3        | C <sub>33</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> | 470,6            | 504,4                     |
|                                            |              | 1        | 4        | C <sub>41</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> | 588,7            | 673,8                     |
|                                            |              | 2        | 3        | C <sub>42</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub> | 586,7            | 658,5                     |
|                                            |              | 3        | 2        | C <sub>43</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> | 584,7            | 643,2                     |
|                                            |              | 4        | 1        | C <sub>44</sub> H <sub>38</sub> O              | 582,8            | 627,9                     |
|                                            |              | 1        | 5        | C <sub>49</sub> H <sub>38</sub> O <sub>5</sub> | 706,8            | 843,2                     |
|                                            |              | 2        | 4        | C <sub>50</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub> | 704,3            | 827,9                     |
|                                            |              | 3        | 3        | C <sub>51</sub> H <sub>42</sub> O <sub>3</sub> | 702,9            | 812,6                     |
|                                            |              | 4        | 2        | C <sub>52</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> | 700,9            | 797,3                     |
| стироло–бензотіофенова група:              |              |          |          |                                                |                  |                           |
| 1                                          |              |          |          | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>                  | 104,1            | –68,9                     |
|                                            | 1            |          |          | C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> S                | 134,2            | 51,8                      |
|                                            | 1            | 1        |          | C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> S              | 250,4            | 222,6                     |
| 4                                          |              |          |          | C <sub>32</sub> H <sub>32</sub>                | 416,6            | 204,6                     |
| 1                                          | 1            |          |          | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> S              | 238,3            | 165,9                     |

Розрахунок проводився відповідно до температурного діапазону процесів абсорбції та дистиляції вбирної оливи. Максимально низькі температури вбирної

оливи не опускаються нижче температури вхідного коксового газу (зазвичай 30–40 °C). На установках з паровим обігрівом температура нагріву оливи, як правило, не перевищує 120–140 °C, а при вогневому обігріві – 160–180 °C.

У таблиці 3.11 наведено результати розрахунку рівноважного складу реакційної суміші, що утворюється за участю мономерів (таблиця 3.6).

Найбільший внесок у масу утворених олігомерів вносять інден і кумарон, що зумовлено їх вищим вмістом у вихідній реакційній суміші. Стирол за розглянутих умов реагує повністю, кількість бензотіофену змінюється несуттєво, в основному через обмеженість ресурсу стиrolу.

Визначальними реакціями утворення олігомерів є реакції утворення тримерів індену і кумарону, особливо в області низьких температур. Продукти реакції являють собою суміш ланцюгів короткої довжини, що відповідає ступеню полімеризації 2–4. При середній молекулярній масі олігомерів 305–348 Да, інденові тримери та інденові і кумаронові олігомери є переважаючими фракціями. Цей ступінь полімеризації нижчий, ніж у традиційних інден–кумаронових смол, отриманих з очищеної сировини та в присутності каталізаторів Фріделя–Крафтса [36], де основною фракцією є тетрамер.

Утворення олігомерів при нагріванні вбирної оливи є температурно–залежним процесом. З підвищенням температури нагрівання оливи перед дистиляційною колоною загальний масовий вихід олігомерів зростає. Для індену і кумарону вихід всіх можливих комбінацій тримерів зменшується з підвищенням температури, тоді як вихід димерів і тетрамерів дещо зростає. Олігомери вищого порядку не утворюються. Вихід димерів у реакції індену з тіонафтенем зростає з підвищенням температури, особливо в області нагрівання оливи 120–180 °C. Вихід димерів в реакції тіонафтену зі стиrolом, навпаки, зростає при нагріванні до 100 °C, а утворення тетрамерів стиrolу зменшується на користь утворення продуктів реакції з тіонафтенем.

Таблиця 3.11 – Рівноважні концентрації смолоутворюючих компонентів та їх олігомерів (% мас.) у відпрацьованій оливі в результаті реакцій полімеризації

| Кількість моль сполук, утворених з  |          |         |              | Температура, °C |      |      |      |      |      |      |      |      |        |
|-------------------------------------|----------|---------|--------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------|
| індену                              | кумарону | стиролу | бензотіофену | 30              | 50   | 60   | 70   | 80   | 100  | 120  | 140  | 150  | 180    |
|                                     |          | 1       |              | 0,00            | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   |
|                                     | 1        |         |              | 0,00            | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,03   |
|                                     |          |         | 1            | 1,39            | 1,37 | 1,36 | 1,35 | 1,34 | 1,31 | 1,28 | 1,23 | 1,20 | 1,06   |
| 1                                   |          |         |              | 0,00            | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,09   |
| 2                                   |          |         |              | 0,00            | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,05   |
| 3                                   |          |         |              | 1,19            | 1,19 | 1,18 | 1,17 | 1,17 | 1,14 | 1,09 | 1,03 | 0,98 | 0,79   |
| 4                                   |          |         |              | 0,01            | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,06 | 0,07 | 0,08 | 0,09   |
|                                     | 2        |         |              | 0,00            | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   |
|                                     | 3        |         |              | 0,01            | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01   |
|                                     | 4        |         |              | 0,00            | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   |
| 1                                   | 1        |         |              | 0,00            | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01   |
| 1                                   | 2        |         |              | 0,06            | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,05 | 0,05 | 0,04   |
| 2                                   | 1        |         |              | 0,27            | 0,27 | 0,27 | 0,26 | 0,26 | 0,26 | 0,25 | 0,24 | 0,23 | 0,19   |
| 2                                   | 2        |         |              | 0,00            | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,002  |
| 1                                   | 3        |         |              | 0,00            | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,0003 |
| 1                                   |          |         | 1            | 0,00            | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 0,10 | 0,19 | 0,25 | 0,51   |
|                                     |          | 4       |              | 0,04            | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   |
|                                     |          | 1       | 1            | 0,02            | 0,05 | 0,06 | 0,08 | 0,09 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,11   |
| маса олігомерів, кг на 100 кг оливи |          |         |              | 1,60            | 1,62 | 1,63 | 1,64 | 1,65 | 1,67 | 1,70 | 1,73 | 1,75 | 1,81   |
| маса мономерів, кг на 100 кг оливи  |          |         |              | 1,39            | 1,37 | 1,36 | 1,35 | 1,34 | 1,32 | 1,29 | 1,26 | 1,24 | 1,18   |

З усіх смолоутворюючих компонентів для розглянутих реакцій стирол витрачається повністю, також існує дуже висока термодинамічна ймовірність використання індену і кумарону (близько 91–98% кожної речовини).

Відомо, що процеси полімеризації завжди ентропійно не вигідні, але для протікання реакції необхідно, щоб зміни ентропії були не такими значними, як зміни ентальпії. Таким чином, ентропійний фактор, який перешкоджає реакції полімеризації, починає проявлятися з підвищенням температури. Значення термодинамічних констант основних реакцій, що розглядаються, наведені в таблиці 3.12.

Зі збільшенням кількості ланок у ланцюзі похідних індену, ентропійний внесок у  $\Delta G$  реакції зменшує термодинамічну ймовірність процесу, тоді як ентальпійний внесок, навпаки, збільшує її. Однак, коли ланцюжок продуктів реакції зростає, ентальпійний внесок стає недостатнім. З підвищенням температури ентропійний фактор збільшує  $\Delta G$  реакції полімеризації індену та його похідних. Але оскільки утворення димерів більш ймовірне, ніж тримерів, в рівноважній реакційній суміші з'являються мономери індену, оскільки при підвищенні температури рівновага зміщується в бік утворення вихідних речовин.

Для стиролу ентальпійний фактор переважає над ентропійним по мірі зростання ланцюга, тому ймовірність утворення тетрамерів набагато вища, ніж ймовірність утворення димерів і тримерів. Для реакції стиролу з тіонафтенем  $\Delta G < 0$ , але ця реакція конкурує з реакціями полімеризації стиролу. При існуючій концентрації стиролу у вихідній суміші ступінь перетворення тіонафтену є відносно низьким (24%).

Розрахована потенційна кількість олігомерів, що утворюються при нагріванні оливи від 120 до 180 °C, становить 1,7–1,81 кг/100 кг вбирної оливи. Ця маса порівнянна з кількістю дистильованого бензолу з робочої оливи, тобто в перерахунку може досягати  $\approx 1000$  кг/т сирого бензолу. Практика роботи бензольних установок з високими питомими витратами оливи з кам'яновугільної смоли показує, що ця величина може досягати 400–450 кг/т.

Таблиця 3.12 – Внесок ентропії та ентальпії у зміну енергії Гіббса основних реакцій полімеризації

| Реакції з отриманням | Термодинамічні параметри реакцій за стандартних умов |                 | Значення вільної енергії Гіббса реакцій при температурі, °C |        |        |        |       |       |
|----------------------|------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|-------|-------|
|                      | S,<br>кДж/(моль·К)                                   | ΔH,<br>кДж/моль | 30                                                          | 60     | 90     | 120    | 150   | 180   |
| диіндену             | –0,17                                                | –46,3           | 4,4                                                         | 9,5    | 14,5   | 19,5   | 24,5  | 29,6  |
| триіндену            | –0,37                                                | –101,4          | 11,0                                                        | 22,1   | 33,2   | 44,3   | 55,5  | 66,6  |
| тетраіндену          | –0,57                                                | –156,6          | 17,5                                                        | 34,7   | 51,9   | 69,2   | 86,4  | 103,6 |
| пентаіндену          | –0,78                                                | –211,7          | 24,0                                                        | 47,3   | 70,7   | 94,0   | 117,3 | 140,7 |
| індену+кумарону      | –0,167                                               | –46,2           | 4,3                                                         | 9,3    | 14,3   | 19,3   | 24,3  | 29,4  |
| індену+дикумарону    | –0,37                                                | –101,3          | 10,9                                                        | 22,0   | 33,1   | 44,2   | 55,3  | 66,4  |
| диіндену+кумарону    | –0,37                                                | –101,4          | 10,9                                                        | 22,0   | 33,1   | 44,2   | 55,3  | 66,4  |
| диіндену+дикумарону  | –1,0                                                 | –157,0          | 17,4                                                        | 34,6   | 51,8   | 69,0   | 86,2  | 103,4 |
| індену+тіонафтену    | –0,2                                                 | –46,3           | 4,4                                                         | 9,5    | 14,5   | 19,5   | 24,5  | 29,6  |
| стиролу+тіонафтену   | –0,167                                               | –98,90          | –48,2                                                       | –43,1  | –38,1  | –33,1  | –28,1 | –23,0 |
| тристиролу           | –0,33                                                | –192,70         | –93,3                                                       | –83,4  | –73,6  | –63,7  | –53,9 | –44,0 |
| тетрастиролу         | –0,43                                                | –271,90         | –140,6                                                      | –127,6 | –114,6 | –101,6 | –88,6 | –75,7 |



Отже, полімеризаційний потенціал оливи на практиці реалізується не повністю. В аналізованому температурному інтервалі нагрівання оливи термодинамічна ймовірність утворення олігомерів з молекулярною масою 305–333 Да, що значно перевищує молекулярну масу висококиплячих компонентів вбирної оливи (антрацен 178 Да; фенантрен 178 Да; флуорен 166 Да).

Для отриманого рівноважного складу вбирної оливи становить інтерес зміна експлуатаційних характеристик абсорбенту. Ступінь загущення відображається збільшенням середньої молекулярної маси, що супроводжується погіршенням в'язкісних властивостей і підвищенням температури застигання.

Реакційна суміш (суміш смолоутворюючих компонентів і продуктів реакції полімеризації) є найбільш обтяженою частиною вбирної оливи відносно інших умовно інертних компонентів. Молекулярну масу зваженої частини при різних температурах процесу розраховували за формулою:

$$MW = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (MW_i \times G_i)}{\sum_{i=1}^{i=n} G_i}, \quad (3.3)$$

де:  $i$  – номер компонента;  $n$  – кількість компонентів;  $G_i$  – маса компонента в рівноважному складі, кг;  $MW_i$  – молекулярна маса компонента в реакційній суміші, Да. Середню температуру плавлення компонентів суміші розраховували за формулою:

$$t_{melt} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (t_i \times G_i)}{\sum_{i=1}^{i=n} G_i}, \quad (3.4)$$

де:  $t_i$  – температура плавлення компонента в реакційній суміші, °C.

Збільшення в'язкості розчину полімеру в розчиннику (або важковагової частини вбирної оливи) корелює зі збільшенням молекулярної маси (MW) відповідно до формули Марка–Хувінка [98]:

$$\eta = K \times (MW)^\alpha, \quad (3.5)$$

де  $K$  і  $\alpha$  – константи речовини,  $\eta$  – приведена в'язкість.

Підвищення температури застигання пов'язане з утворенням речовин з високою температурою плавлення. За даними таблиць 3.6, 3.11, 3.12 розраховано основні властивості реакційної суміші залежно від температури утворення (рисунок 3.3).

З наведених даних випливає, що залежність молекулярної маси і температури плавлення реакційної суміші вбирної оливи, утвореної зі смолоутворюючих компонентів, від температури нагрівання має екстремальний характер. Вище певної температури нагріву оливи (140 °С) властивості вбирної оливи покращуються за рахунок зниження температури плавлення і молекулярної маси. Це узгоджується з наявним досвідом експлуатації бензольних установок: – при температурі нагріву оливи до 160–180 °С питома витрата вбирної оливи менша, ніж на установках з недостатнім нагріванням мазуту.

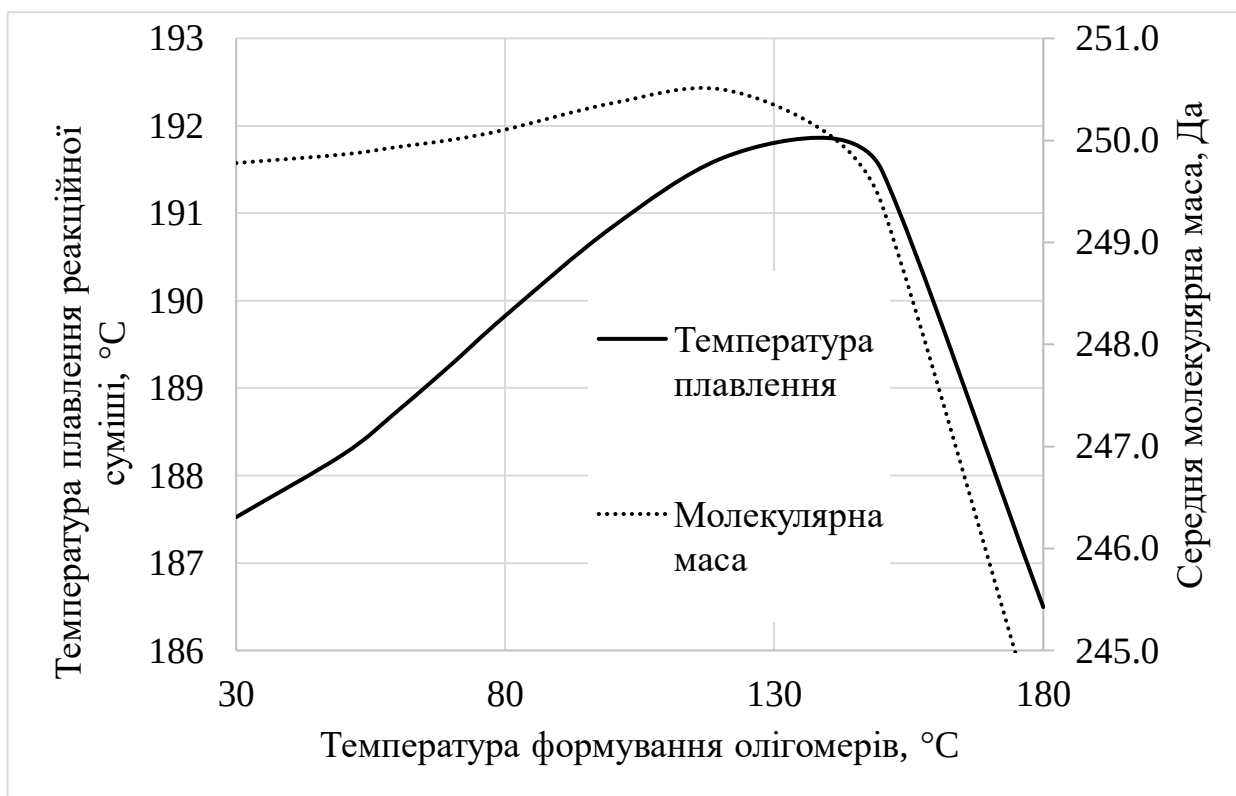


Рисунок 3.3 – Середні значення температури плавлення та молекулярної маси для рівноважної реакційної суміші

Особливо високі значення питомої витрати мають установки, де підігрів оливи здійснюється гріючою парою з низькими енергетичними параметрами і з тривалим часом перебування в паропідігрівачі. Тому для зменшення молекулярної маси продуктів олігомеризації смолоутворюючих компонентів (відповідно в'язкості), а також для зменшення утворення речовин з високою температурою плавлення (температурою застигання) вбирну оливу слід підігрівати до досить високої температури (150–180 °C). Це в кінцевому підсумку призведе до поліпшення абсорбуючих властивостей і зниження витрати оливи, пов'язаної з перетворенням смолоутворюючих компонентів.

Моніторинг компонентного складу оливи показав переважання процесів полімеризації індену над термохімічною окиснювальною полімеризацією аценафтену як показника загущення оливи під дією кисню. Таким чином, вміст індену може слугувати маркером вмісту смолоутворюючих компонентів та якості оливи в цілому. Встановлення механізму утворення олігомерів зі смолоутворюючих компонентів відпрацьованої оливи дає можливість впливати на питому витрату оливи в існуючих технологіях. Раніше вважалося, що ініціювання полімеризації полум'яним нагріванням дозволяє перетворити потенційні смоли в актуальні, здути їх у вигляді полімерів і надалі експлуатувати нафту як вільну від потенційних смол. Однак проведені термодинамічні розрахунки показали, що потенційні смоли можуть утворюватися в кількості до 1000 кг/т сирого бензолу, що приблизно вдвічі перевищує максимальну кількість, відому на практиці. Але переваги полум'яного нагріву полягають у наступному: при нагріванні оливи вище 140 °C молекулярна маса і температура плавлення олігомерів зменшується, що призводить до зниження в'язкості і температури випадання осаду. Це певною мірою покращує експлуатаційні властивості циркуляційної вбирної оливи порівняно з меншим нагріванням перед дистиляцією [99].

### Висновки за розділом 3

Моніторинг компонентного складу робочої оливи та аналіз осадів оливного тракту дозволили встановити, що основними причинами загущення є полімеризація смолоутворюючих компонентів, зокрема індену. Осади утворюються внаслідок взаємодії ненасичених вуглеводнів із киснем та продуктами корозії. Термодинамічні розрахунки підтвердили ключову роль температури нагрівання оливи. Нагрівання до 150–180 °C сприяє зменшенню молекулярної маси продуктів олігомеризації, покращує властивості вбирної оливи та знижує її витрати.

Встановлено, що молекулярна маса і температура плавлення олігомерів вбирної оливи мають екстремальну залежність від температури нагрівання. Оптимальний температурний діапазон для нагріву оливи становить 150–180 °C, що забезпечує зниження в'язкості, покращення експлуатаційних властивостей і зменшення утворення осадів. Використання полуменевого нагріву є більш ефективним, ніж парове нагрівання, оскільки, попри збільшення утворення потенційних смол, цей метод зменшує молекулярну масу та температуру плавлення олігомерів, що позитивно впливає на властивості вбирної оливи.

Результати ІЧ-спектроскопії свідчать про схожість будови речовин та наявність функціональних груп, що дозволяє припустити присутність продуктів олігомеризації компонентів вбирної оливи у полімерах бензольного відділення та твердих відкладеннях. Раніше вважалося, що ці відкладення утворюються через осідання висококиплячих компонентів вбирної оливи (антрацену, флуорену тощо) на насадці при зниженні температури.

Аналіз методом ІЧ-спектроскопії підтверджує подібність структур інден-кумаронової смоли, залишків від перегонки вбирної оливи та полімерів бензольного відділення. Це вказує на те, що ненасичені вуглеводні в складі вбирної оливи є одним із ключових джерел формування олігомерних сполук, що спричиняють загущення оливи, її підвищену витрату та утворення відкладень на обладнанні.

Найбільшу структурну схожість із інден–кумароновими смолами виявили полімери бензольного відділення. Відкладення в обладнанні можуть містити фєроціанідні комплекси, що утворюються під дією аміаку та ціаністого водню. Для покращення якості оливи необхідно дотримуватися таких положень: швидке нагрівання знижує утворення смолистих продуктів, підвищує стабільність абсорбенту, зменшує в'язкість і температуру випадання осадів.

## **РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК НА ЯКІСТЬ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ВБИРНОЇ ФРАКЦІЇ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ**

### **4.1 Проблеми знефенолювання та підвищення якості вбирної фракції кам'яновугільної смоли**

Вбирна фракція є продуктом ректифікації кам'яновугільної смоли, що википає в межах 230–300 °С, яка після процесу лужної екстракції фенолів (так званого знефенолювання) носить назву «вбирна олива» і застосовується для абсорбції бензольних вуглеводнів з коксового газу. Вміст фенолів у вбирній фракції залежить, у загальному випадку, від ступеня піролізованості смоли та чіткості ректифікації, тому, за різними даними, коливається в широкому інтервалі (%): від 0,7–1,0 [100]; 1,4–3,5 і аж до 5,48–6,71 за наявності фенолів у вихідній смолі на рівні 1,2–1,4 % [101].

До вбирних олив нормативна документація висуває жорсткі вимоги щодо вмісту фенолів: від 0,7 % (марка "А1") до 3,5 % (марка "В") згідно ТУ У 20.1–00190443–117:2017 «Масло кам'яновугільне вбирне». У зв'язку зі зниженням обсягів переробки фенолів останнім часом виникають дискусії щодо необхідності знефенолювання як такого та щодо перспективності різних альтернативних способів знефенолювання вбирної фракції.

Проблема економної витрати свіжої оливи на поповнення оборотного циклу зумовлює чи не головні питання до якості свіжого поглинача. Вбирна олива містить близько 40 азотовмісних компонентів і 16 компонентів фенольного ряду та характеризується схильністю до кристалізації під час охолодження і до полімеризації під час нагрівання. Найінтенсивніше полімеризуються фракції з температурою кипіння 280–285 °С і 285–295 °С [102].

Дослідження, котрі проводилися на перших етапах розвитку коксохімії, показали, що феноли легко полімеризуються під дією високої температури нагріву вбирної оливи. Після видалення фенолів з фракції шляхом промивання

лугом термін її експлуатації збільшується. При цьому поліпшується й якість бензолу, оскільки в нього не потрапляють феноли і речовини, що полімеризуються. Крім того, присутність фенолів в оливі сприяє накопиченню в ній води і утворенню емульсій, що важко розділяються [103].

Попри вищезгадане, фенольні речовини також є добрими абсорбентами бензольних вуглеводнів. Для уловлювання останніх свого часу пропонувалося використовувати крезолову оливу, тобто фракцію кам'яновугільної смоли з температурою википання 190–220 °С, яка здебільшого містить 87 % фенолів, 35 % орто–, 40 % мета– і 25 % пара–крезолу. Ця олива має низьку молекулярну вагу, але й супутню високу леткість. Крім того, виділення бензолу краще відбувається під час дистиляції оливи з високою молекулярною вагою. Однак внаслідок високого вмісту в ній кислот, така олива швидше загущується [104]. Тут доречно одразу зазначити помилку прямого перенесення досвіду застосування крезолової оливи на необроблену вбирну фракцію: остання не лише містить фенолів приблизно в 40 разів менше, а й містить значно більш високомолекулярні феноли, кислотність яких також нижча.

Якщо розглянути зміну якості свіжої оливи в період роботи, то всупереч очікуваній «полімеризації» фенолів, за якої вміст фенолів в оборотній оливі має бути меншим, ніж у свіжій, можна виявити зворотне. Якщо у свіжій оливі вміст фенолів становив 0,3 %, то в оборотній він зріс до 1,6 %, а в єдиній бензольній установці, що працює після сіркоочищення, зріс з 0,3 до 0,7 % [101]. Це може пояснюватись поглинанням фенолів з коксового газу, так як відома здатність фенолів розчинятися у воді, смолі та в оливах, що й передбачає їх можливу абсорбцію.

З вбирної фракції традиційно заведено вилучати феноли, оскільки вони, імовірно, знижують стабільність вбирної оливи. Проте це питання не є безперечним, тому що важкі феноли є інгібіторами радикальних реакцій окиснення. Досвід експлуатації деяких бензольних відділень України на необробленій лугом фракції узагальнено не до кінця, тому що важко виявити зіставні періоди роботи на однакових поглиначах з різним вмістом фенолів без

впливу мінливих навантажень, різноманітних домішок та відхилень, зокрема результатів неполадок і аварій. Питання корозійної стійкості конструкційних матеріалів при роботі на необроблених лугом і знефенолених фракціях за циклічних високих температур нагріву й охолодження також підлягають ретельнішому дослідженню. Проте досвід використання трубчастих печей для нагріву і регенерації необробленої лугом фракції ПрАТ «Макіївкокс», або досвід нагріву до 250–350 °С в трубчастій печі фенольної смоли з вмістом фенолів  $\leq 8\text{--}10\%$  (на українському підприємстві з переробки фенольної сировини) свідчать про правомірність застосування вогневого нагріву в цьому випадку.

Досвід роботи бензольних установок на незнефеноленій вбирній оливі показує, що питома витрата поглинача насамперед залежить від загального технологічного стану і режиму роботи установки. Для установок з високою витратою оливи характерні проблеми з температурним режимом кінцевого охолодження газу, абсорбції, нагрівання оливи перед дистиляційною колоною, режимом роботи регенераційної колони. Тому окремі сорти якісної оливи «не підходять» для таких установок, оскільки малов'язкі легкі поглиначі з високим вмістом відгону до 270 °С мають підвищену летючість і губляться при випаровуванні. При обводненні, мало в'язкі легкі оливи емульгуються, а за наявності стабілізаторів (пилу, продуктів корозії) утворюють стійкі емульсії. Як парадокс, для таких установок вбирні оливи гіршої якості призводять до нижчих показників питомої витрати. На бензольних установках, що підтримують технологічний режим відповідно до показників регламентів і використовують незнефенолену оливу, досягали стабільних значень питомої витрати свіжої оливи в діапазоні 60–80 кг/т сирого бензолу [105].

Феноли є цінною сировиною насамперед для виробництва феноловмісних смол, тому раніше більшість одержуваних фракцій кам'яновугільної смоли (включно з антраценовою) знефенолювали лужним способом. Наразі переробка фенольної сировини більшою мірою залежить від поточної ситуації на ринку для реалізації, і в майбутньому може істотно знизиться через обмеження обсягів утилізації відходів від каустифікації содового розчину [101]. Висока вартість луку



знижує рентабельність знефенолювання вбирної фракції, ба більше, раціональність вилучення фенолів із цієї фракції піддається ще більшим сумнівам з огляду на склад фракцій [101], (таблиця 4.1).

Таблиця 4.1 – Властивості фенолів, що містяться в деяких фракціях кам'яновугільної смоли

| Показники                           | фенол      | о–<br>крезол | м–<br>крезол | п–<br>крезол | ксиле–<br>ноли  | вищі<br>феноли |
|-------------------------------------|------------|--------------|--------------|--------------|-----------------|----------------|
| вміст у фракціях, масова частка, %: |            |              |              |              |                 |                |
| – фенольний                         | 44         | 15           | 20,2         | 10,8         | 10              | –              |
| – вбирний                           | –          | 0,5          | 3,0          | 1,5          | 30,0            | 65,0           |
| властивості речовин:                |            |              |              |              |                 |                |
| формула                             | $C_6H_5OH$ | $C_7H_7OH$   | $C_7H_7OH$   | $C_7H_7OH$   | $C_8H_9OH$      | $C_{10}H_8O^*$ |
| молекулярна вага, Да                | 94         | 108          | 108          | 108          | 122             | 144            |
| температура кипіння, °С             | 182,0      | 191,5        | 202,1        | 201,5        | 201,0–<br>226,9 | 288,4          |
| температура плавлення, °С           | 41,0       | 31,0         | 12,8         | 34,8         | 24,0–<br>75,0   | 96,0           |

\*– нафтол наведено як приклад вищих фенолів

Як видно з наведених даних, найцінніші феноли містяться не у вбирній, а в фенольній фракції. Висококиплячі феноли вбирної фракції меншою мірою схильні до дисоціації, для їхньої лужної екстракції потрібна більш висока концентрація лугу. Це призводить до забруднення фенолятів натрію домішками та смолами і погіршує умови переробки феноловмісної сировини.

Одним з аргументів на користь доцільності знефенолювання є дані, згідно з якими вартість фенольних сполук приблизно в 2–3 рази вища за вартість кам'яновугільної смоли [106]. Причому, згідно зі схемою отримання вбирної оливи Сольвей, вона утворюється за схемою змішування окремих вузьких фракцій [107], причому знефенолюються не всі вузькі фракції. Можна припустити, що якість свіжої вбирної оливи на підприємствах України покращуватиметься за рахунок чіткішої ректифікації смоли на вузькі фракції, операція знефенолювання при цьому обов'язково залишиться, принаймні для

фенольної фракції, і для фракцій, багатих цінними ізомерами крезолу. Тому знефенолювання вузьких фракцій кам'яновугільної смоли безперечно буде важливою і рентабельною технологічною операцією.

#### **4.2 Розподіл фенолів у вбирній оливі**

Встановлено, що при розподілі фенолів між продуктами коксування 67 % переходить у кам'яновугільну смолу, 32,5 % у кам'яновугільну воду і відповідно 0,5 % у коксовий газ, причому до 25 % фенолів відганяються від надсмольній воді на аміачній колоні і, нарешті, надходять на бензолну установку [108]. На одному з заводів вміст фенолів у свіжій оливі становив 0,3 %, тоді як у робочій оливі він збільшився до 1,6 %, що можна пояснити лише абсорбцією фенолів з коксового газу [109]. В результаті в сирому бензолі, який відганяли з оливи, виявлено фенол, о-крезол, п- і м-крезоли, загальний вміст яких становив 0,1 % [109]. Під час виділення бензолу з парового конденсату до 0,3 г/дм<sup>3</sup> фенолу [108] переходить у сепараторну воду, що також підтверджує динамічну рівновагу між вмістом фенолу у свіжій нафті, робочій нафті, коксовому газі та вилученому сирому бензолі.

Вивчення розподілу фенолів за температурними відгонами вбирної фракції дозволяє краще розуміти вплив їх на якість оливи та поведінку цих сполук у технологічних процесах, а також дозволяє оптимізувати умови їх вилучення. Тому представляє інтерес дослідження розподілу фенолів у свіжій вбирній оливі, а також здатність вилучатися з сирим бензолом в процесі дистиляції оливи та їхній вплив на якість сирого бензолу.

Метою цього дослідження було експериментальне встановлення впливу вмісту фенолу в вбирній оливі на окремі характеристики, що дозволило б отримати додаткові аргументи для обґрунтування доцільності знефенолювання поглинача.

Для дослідження взяли свіжу та робочу оливу одного з підприємств України, характеристика зразків наведена в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Характеристика зразків олив

| Показник                           | Значення для оливи |         |
|------------------------------------|--------------------|---------|
|                                    | свіжої             | робочої |
| густина, кг/м <sup>3</sup>         | 1071,6             | 1104    |
| вміст води, % (мас. частка)        | 0,5                | 0,1     |
| вміст відгону, % (об. частка)      |                    |         |
| до 230 °С                          | 2,5                | 0,1     |
| до 270 °С                          | 62,5               | 25,1    |
| до 285 °С                          | 90,5               | 58,1    |
| до 300 °С                          | 95,5               | 82,1    |
| вміст фенолів, %                   | 2,2                | 0,66    |
| питома витрата вбирної оливи, кг/т |                    | 140     |

Аналіз розподілу фенолів у зразках свіжої вбирної оливи проводився методом Каттвінкеля. Для визначення температурного розподілу фенолів зразок оливи піддавався поступовій дистиляції, під час якої виділяли фракції з температурою кипіння до 270 °С. Вміст фенолів у кожній фракції оцінювали кількісно. Крім того, вміст фенолів у сирому бензолі визначався після процесу очищення.

Результати дослідження показали, що 66 % усіх фенолів, присутніх у вбирній оливі, знаходяться у фракції, яка відганяється при температурах до 270 °С. Це свідчить про високу концентрацію фенольних сполук у легколетких фракціях. Вміст фенолів у сирому бензолі після очищення склав 0,065 % [105].

Отримані дані свідчать, що фенольні сполуки переважно концентруються в низькотемпературних фракціях вбирної оливи. Ця фракція є найціннішою через її високу абсорбційну здатність, низьку в'язкість і здатність розчиняти високомолекулярні сполуки. Внаслідок цього знефенолювання вбирної оливи призводить до вилучення фенолів саме з цієї цінної фракції, що ускладнює ефективне видалення фенолів у процесі дистиляції оливи під час її використання в робочому циклі бензольного відділення.

Якщо розглянути кислотність фенолів вбирної оливи, то можна помітити, що більшість фенолів у вбирній фракції мають константи дисоціації в діапазоні рК 10,0–10,5 (рисунок 4.1, дані узагальнено з [24]).

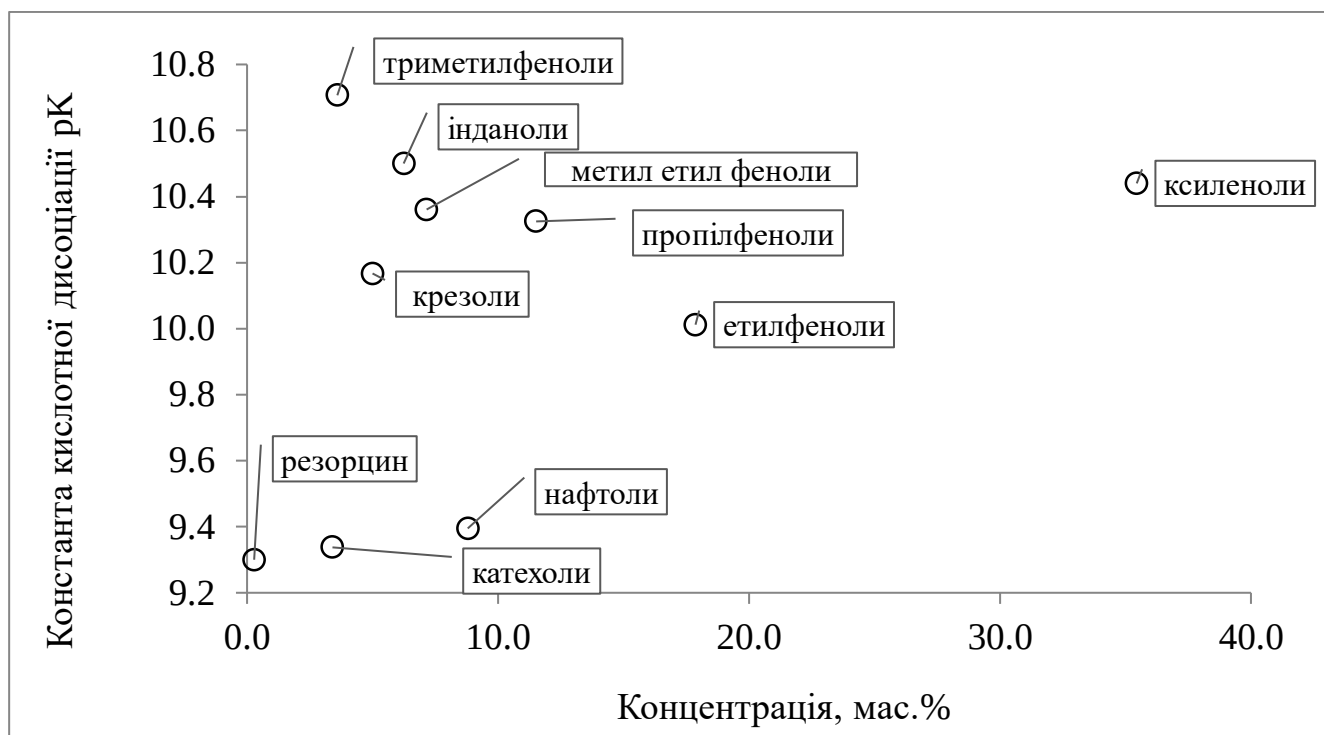


Рисунок 4.1 – Розподіл фенольних гомологів важкої фракції кам'яновугільної смоли в залежності від їх концентрації та констант дисоціації

Як свідчать наведені дані, більш високомолекулярні феноли, з нижчими значеннями  $pK$  9,3–9,4, легше екстрагуються у водно-лужний шар в процесі лужного знефенолення. Ці феноли є більш кислими і швидше перетворюються на фенолят-іони, хоча їх загальний вміст у важкій фракції є відносно низьким. При лужному промиванні вбирної оливи найважче екстрагуються висококиплячі важкі феноли, вміст котрих у вбирній оливі превалює.

Більш летючий одноатомний фенол ( $C_6H_5OH$ ,  $pK=9,89$ ) надходить у вбирну оливу з коксовим газом. Присутність фенолів у сирому бензолі в концентрації 0,065 % за початкової концентрації фенолів у свіжій оливі 2,2 % та робочій 0,66 % свідчить про часткову втрату фенолів із оливи в процесі дистиляції оливи і десорбції фенолів у сирий бензол. Отже, існує динамічна рівновага між вмістом фенолів у коксовому газі, вбирною оливою та сирим бензолом.

Таким чином, запобігти збагаченню вбирної оливи леткими фенолами в процесі експлуатації бензольної установки неможливо. Дистиляція оливи хоча й сприяє зниженню фенолів, але й підвищує абсорбційний потенціал щодо

абсорбції з коксового газу. Виведення важкої фракції вбирної оливи, тобто полімерів, що кипить вище 270 °С, не сприяє значному зниженню загального вмісту фенолів у вбирній оливі.

#### **4.3 Вплив фенольних сполук на в'язкість вбирної кам'яновугільної оливи**

Вплив складу фенольних похідних на властивості вбирної оливи досліджували шляхом додавання їх до робочої циркуляційної обігової оливи українського підприємства. Якість оливи наведено в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Характеристика обігової оливи

| Параметр                                     | Показник |
|----------------------------------------------|----------|
| густина, кг/м <sup>3</sup>                   | 1086     |
| вміст бензольних вуглеводнів, %.             | 1,2      |
| рН водної витяжки                            | 5,42     |
| солевміст водної витяжки, мг/дм <sup>3</sup> | 171      |
| зольність, %.                                | 0,123    |
| в'язкість (25 °С), мПа · с                   | 12,9     |
| температура появи кристалів, °С              | 5        |
| коксівне число, %.                           | 7,65     |
| фракційний склад:                            |          |
| температура кипіння, °С                      | 227      |
| відгін до 230 °С, %.                         | 1,4      |
| відгін до 270 °С, %.                         | 70       |
| відгін до 285 °С, %.                         | 80       |
| відгін до 230–300 °С, %.                     | 84,6     |
| вміст компонентів, масова частка, %:         |          |
| нафталін                                     | 8,15     |
| 1–метил нафталін                             | 2,97     |
| 2–метил нафталін                             | 5,81     |
| дифеніл                                      | 7,13     |
| аценафтен                                    | 8,57     |
| дибензофуран                                 | 9,03     |
| флуорен+індол                                | 6,17     |
| антрацен+фенантрен                           | 1,45     |

Олива представленої характеристики належить до абсорбентів з погіршеними експлуатаційними властивостями, має підвищене значення індексу коксування, досить кислу реакцію водної витяжки, низький вміст відгону до 300 °С, низький вміст нафталіну, низький вміст метильованих гомологів нафталіну.

В якості антиокислювальних присадок до оливи використовували індивідуальні сполуки класу «хімічно чиста»: фенол  $C_6H_5OH$  як модельна речовина фенолів коксового газу; о-крезол, 2,4 ксиленол і 2-нафтол як речовини вбирної оливи кам'яновугільної смоли; присадку до автомобільної моторної оливи «Антикокс». Ця присадка призначена для зменшення витрати моторної оливи автомобільних двигунів і розчинення коксоподібних відкладень, оскільки основна речовина містить N,N-диметилформамід (ДМФА).

Для дослідження антиоксидантних властивостей важких фенолів кам'яновугільної смоли антраценову фракцію дефенолізували 15% розчином лугу з подальшим розкладанням отриманих фенолятів 20% сірчаною кислотою. Склад отриманих зразків оливи наведено в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Характеристика зразків, що досліджувалися

| Номер зразка | Добавка (3 % мас. %)                                |
|--------------|-----------------------------------------------------|
| 0            | —                                                   |
| 1            | фенол                                               |
| 2            | о-крезол                                            |
| 3            | 2,4 ксиленол                                        |
| 4            | 2-нафтол                                            |
| 5            | феноли антраценової оливи                           |
| 6            | присадка до автомобільної моторної оливи «Антикокс» |

Реологічні характеристики досліджуваних олив з присадками визначали на ротаційному віскозиметрі з термоелементом за фіксованої температури 30 °С та змінної швидкості зсуву.

На рисунку 4.2 наведено криві в'язкості досліджуваних зразків олив.

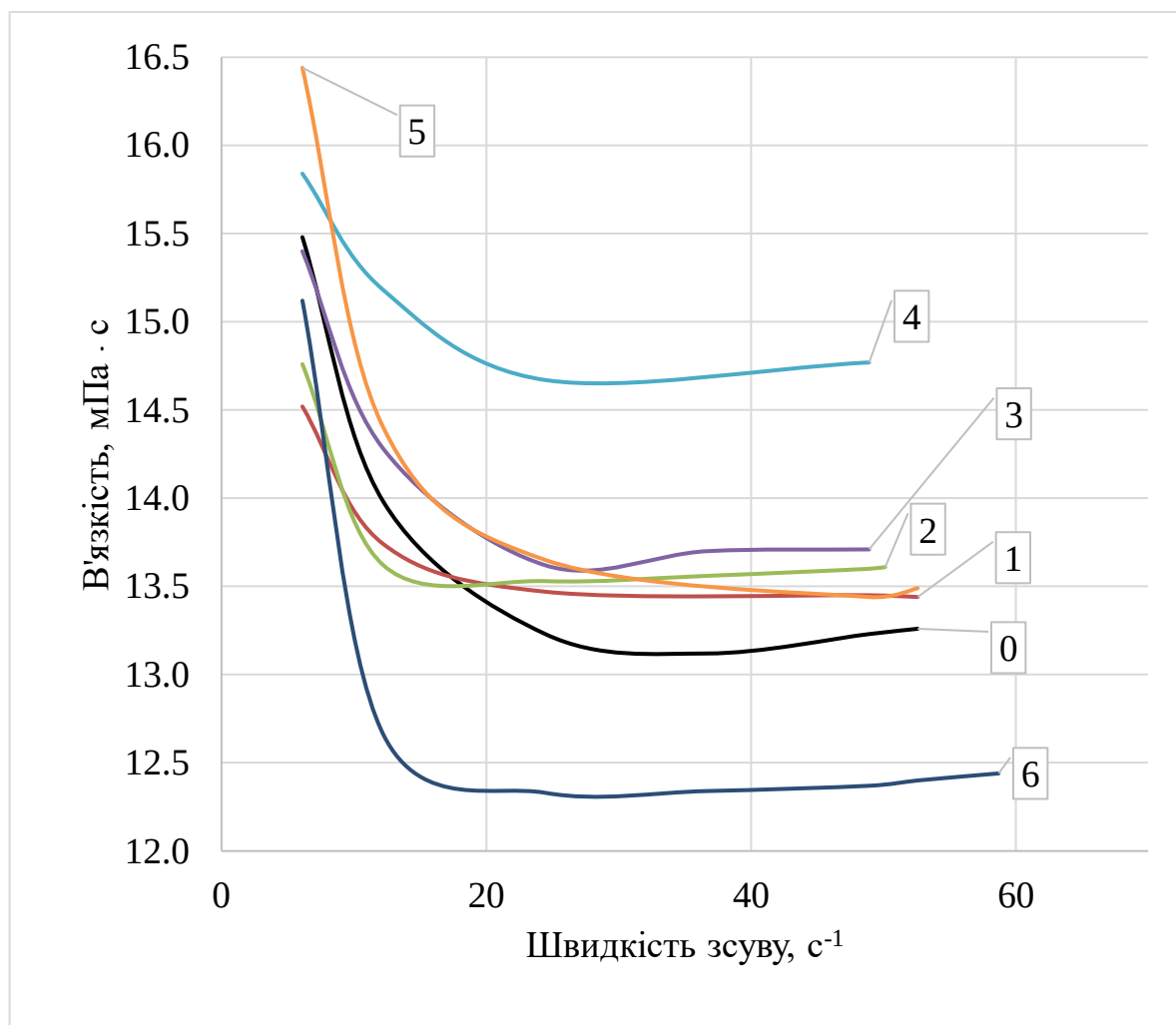


Рисунок 4.2 – Залежність в'язкості олив з присадками від швидкості зсуву  
(нумерація згідно таблиці 4.4)

Додавання фенолів, що мають високу полярність по відношенню до нейтральних компонентів вбирної оливи, призводить до збільшення в'язкості оливної суміші. Зі збільшенням молекулярної маси фенолів в'язкість суміші зростає на 0,4–1,6 мПа · с в області ньютонівської течії. Введення розчинника (ДМФА) з високою діелектричною константою призводить до зниження в'язкості робочої оливи на 0,8 мПа · с, що, очевидно, пов'язано з низьким значенням в'язкості основної речовини (ДМФА) і відповідним розбавленням дисперсійного середовища колоїдної структури робочої вбирної оливи.

Залежність в'язкості від швидкості зсуву дозволяє оцінити реологічну поведінку рідини. В'язкість робочої оливи без присадок, а також її суміші з

різними присадками не залежить від швидкості зсуву при її значенні вище 20–30 с<sup>-1</sup>.

Таким чином, оливи демонструють неньютонівську поведінку течії, для досліджуваних олив встановлено коефіцієнти степеневі моделі, які виражаються залежністю [109, 110]:

$$\tau = K \times (\dot{\gamma})^n, \quad (4.1)$$

де:  $\tau$  – напруження зсуву;  $\dot{\gamma}$  – швидкість зсуву;  $K$  – індекс консистенції;  $n$  – показник плинності (індекс поведінки потоку).

Розрахований коефіцієнт  $n$  знаходиться в межах 0,91–0,98, що відносить досліджувані рідини до зсувно–розріджених, вказуючи на те, що в'язкість зменшується зі збільшенням швидкості зсуву. Свіже вбирне масло, яке вводили в робочий цикл, мало значення  $n=0,98$ . Введення індивідуальних фенольних похідних в робочу оливу вплинуло на молекулярне або структурне розташування молекул оливи, оскільки збільшило значення  $n$  з 0,93 до 0,97–0,98. Така зміна внутрішньої структури може сприяти більш ньютонівській поведінці потоку і зменшенню ефекту зсувного розрідження.

Найбільші відхилення від ідеальної течії рідини ( $n=0,91$ ) мають суміші з добавками вищих фенолів антраценової фракції, що можна пояснити наявністю нейтральних олив, які вилучаються в процесі. Загалом, введення всіх присадок несуттєво змінює в'язкість робочої оливи, особливо фенол–крезолів та фенолів антраценової фракції [109].

#### **4.4 Вплив фенольних сполук на коксоутворення вбирної кам'яновугільної оливи**

У процесі визначення коксівності олива без доступу повітря випаровується і розкладається, утворюючи коксоподібний залишок. Вважалося, що цей показник відображає нагароутворення в двигунах внутрішнього згорання, що не отримало



належного обґрунтування. Однак, коксівність пов'язують з в'язкістю, хімічним складом і ступенем очищення оливи, і застосовують, в основному, для аналізування олив, що експлуатуються при високих температурах [111].

У коксохімічній промисловості наразі коксівність визначається переважно для характеристики сировини для виробництва технічного вуглецю. У розглянутій технології утворення коксу погіршує показники якості продукції, тому вміст речовин–попередників (смоли) обмежується у сировинних матеріалах (таблиця 4.5).

Таблиця 4.5 – Нормативні вимоги до продуктів переробки кам'яновугільної смоли за виходом коксового залишку

| Сировина                                                                                                        | Густина при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> | Коксівність, % |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------|
| сировина коксохімічна для виробництва високо структурного технічного вуглецю, ТУ У 322–00190443–060–96, марка А | не менше 1125                        | не більше 6,0  |
| марка Б                                                                                                         | не менше 1080                        | не більше 2,0  |
| марка В                                                                                                         | 1090–1120                            | не більше 4,0  |
| смола кам'яновугільна препаративна, ТУ У 322–00190443–144–97                                                    | не менше 1200                        | не менше 45    |
| сировина для виробництва сажі, ТУ У 322–00190443–060–96: марка А                                                | не менше 1120                        | не більше 2,0  |
| марка Б                                                                                                         | не менше 1100                        | не більше 1,0  |
| марка В                                                                                                         | не менше 1100                        | не більше 1,5  |
| марка Г                                                                                                         | не менше 1120                        | не більше 2,0  |
| сировина для виробництва високо структурного технічного вуглецю, ТУ 14–6–152–78, марка А                        | не менше 1040                        | не більше 6,0  |
| марка Б                                                                                                         | не менше 1080                        | не більше 2,0  |
| фракція фенантрен–карбазольна, ТУ 14–6–94–73                                                                    | 1100–1140                            | не більше 2,0  |

Як впливає з наведених даних, зі зростанням густини продукції вихід коксового залишку має тенденцію до збільшення, що пов'язано з компонентним складом. Точніший взаємозв'язок коксівності з фізико–хімічними властивостями

сировини можна простежити при аналізі показників якості окремих зразків фракцій смоли. Так, аналіз даних [4] показує, що коксівність ( $K$ ) залежить від середньої температури кипіння ( $t_{\text{cep}}$ ) антраценової оливи, 1<sup>ої</sup> антраценової фракції, 2<sup>ої</sup> антраценової фракції, пекових дистилатів з лінійним характером залежності з коефіцієнтом детермінації 0,99:

$$K = 0,0799 \times t_{\text{cep}} - 22,389 . \quad (4.2)$$

Варто зазначити, що цей показник раніше досить широко застосовували для характеристики вбирної оливи на етапі становлення коксохімічної промисловості України, зокрема, у Дніпропетровському хіміко–технологічному інституті [101]. Цей показник добре відображає погіршення якості оливи за штучного внесення ініціаторів полімеризації (сірчаноокислого заліза, сірководню, кисню, фенолу, піридину). Як показала наша обробка даних, вихід коксового залишку може бути виражений через основні показники якості оливи (таблиця 4.6).

Таблиця 4.6 – Взаємозв'язок коксівності з густиною, в'язкістю і показниками фракційного та групового складу вбирної оливи

| Показник якості оливи, (x)                             | Залежність виходу коксового залишку (Y) від показника якості оливи, (x) | Коефіцієнт детермінації, $R^2$ |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| в'язкість, °Е (20 °С)                                  | $Y = 0,0572x + 1,38$                                                    | 0,84                           |
| густина, г/см <sup>3</sup>                             | $Y = 0,0066x + 1,064$                                                   | 0,86                           |
| вміст відгону до 260 °С, об'ємна частка, %             | $Y = -1,2276x + 49,06$                                                  | 0,89                           |
| вміст відгону до 280 °С, об'ємна частка, %             | $Y = -1,1421x + 65,81$                                                  | 0,73                           |
| вміст відгону до 300 °С, об'ємна частка, %             | $Y = -1,3542x + 82,075$                                                 | 0,84                           |
| вміст речовин, нерозчинних у толуолі, масова частка, % | $Y = 0,0218e^{0,5369x}$                                                 | 0,99                           |

Як впливає з наведених даних, зростання в'язкості та густини вбирної оливи відображається на збільшенні виходу коксового залишку за лінійною залежністю, а зниження вмісту низькокиплячих відгонів оливи на користь висококиплячих також лінійно збільшує вихід коксового залишку. Найвищий ступінь кореляції має експоненціальна залежність коксового числа від вмісту в оливі речовин, нерозчинних у толуолі. Однак у цій роботі не розглядався вплив внесення парів і аерозолів смоли коксового газу на коксівність вбирної оливи.

Оскільки вихід коксового залишку слугує інтегральним показником придатності вбирної оливи, можна стверджувати, що коксівність є індикатором протікання процесів окислювання та полімеризації оливи, присутності продуктів корозії та зносу устаткування, внесення смол та сірковмісних речовин, наявності солей, які вносяться з аерозолями коксового газу (насамперед сульфатів), та солей, що утворюються у результаті окиснювальних процесів (роданіди, тіосульфати).

Вищенаведені дані дають нам змогу зробити припущення, що визначення виходу коксового залишку свіжої вбирної оливи при введенні добавки, що ініціює коксоутворення, може бути основою прогнозу поведінки оливи в робочому оборотному циклі. У процесі роботи оборотної оливи найбільше підвищення коксівності відбудеться при введенні кам'яновугільної смоли, як це впливає з даних таблиці 4.5. Таким чином, в однакових умовах випробувань саме та вбирна олива матиме потенційно низьку питому витрату, яка має низькіший вихід коксового залишку під час ініціювання процесу коксоутворення добавкою смоли при визначенні показника, що розглядається.

Як приклад наведемо отримані результати порівняльного випробування проб від кількох зарубіжних виробників вбирної оливи (таблиця 4.7).

Для отримання інформативних даних порівняння здатності до коксоутворення різних оливи має здійснюватися з добавкою кам'яновугільної смоли однієї і тієї ж якості. Максимально спостережуване збільшення значення виходу коксового залишку при тестуванні свіжих оливи різного виробництва склало 2,8 %.

Таблиця 4.7 – Порівняння свіжих олив від декількох виробників

| Зразок<br>вбирної<br>оливи | Густина<br>при 20<br>°С, кг/м <sup>3</sup> | Вміст відгону до<br>270 °С, об'ємна<br>частка, % | Коксівність<br>при додаванні<br>6 % смоли, % | Коксівність свіжої<br>вбирної оливи, % |
|----------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------|
| 1                          | 1045                                       | 92,0                                             | 2,0                                          | 0,049                                  |
| 2                          | 1060                                       | 70,0                                             | 1,83                                         | 0,021                                  |
| 3                          | 1040                                       | 95,0                                             | 1,22                                         | 0,041                                  |
| 4                          | 1058                                       | 70,0                                             | 1,75                                         | 0,020                                  |

У робочих оборотних оливах бензольних установок, що незадовільно працюють, значення коксівності досягає 15–20 % за такої характеристики поглинача: густина 1125 кг/м<sup>3</sup>, рН водної витяжки 4,5 одиниць, зольність 0,18 %. Згідно з даними [101], такі значення коксових чисел зі свіжої оливи можна отримати лише за витримки речовини за температури близько 150 °С, що робить визначення незручним.

Внесення в вбирну оливу смоли як ініціатора коксоутворення пов'язане з додаванням поліциклічних вуглеводнів, які в процесі визначення коксівності розкладаються і утворюють кокс.

Вплив додавання фенолів та інгібітора коксоутворення (ДМФА) досліджували за умов, наведених у таблицях 4.3–4.4. Результати визначення величини коксівності досліджуваних нафтових сумішей наведено в таблиці 4.8.

Таблиця 4.8 – Вихід коксового залишку

| Номер зразка | Коксове число (середнє значення за трьома експериментами) |
|--------------|-----------------------------------------------------------|
| 0            | 7,70                                                      |
| 1            | 7,70                                                      |
| 2            | 7,70                                                      |
| 3            | 7,78                                                      |
| 4            | 7,50                                                      |
| 5            | 7,80                                                      |
| 6            | 7,68                                                      |

Як показали результати визначення, введення досліджуваних присадок не призводить до збільшення індексу коксування сумішей, найбільше зниження

виходу коксового залишку (на 0,2 %) показало додавання 2-нафтолу. Виходячи з отриманих даних, жодну з присадок не можна вважати умовним «антикоксом», а введення фенолів не змінює коксівних властивостей вбирної оливи.

Таким чином, дія фенольних антиоксидантів в даних умовах експерименту не вплинула на утворення поліциклічних вуглеводнів, що беруть участь у формуванні «кокового скелету». Це могло бути пов'язано з тим, що феноли, як антиоксиданти, ефективно інгібують окислення в початковий період часу після додавання в оливу. Вони здатні нейтралізувати вільні радикали і запобігати початковим стадіям окислювальних процесів. Однак, коли коксове число визначається при більш високих температурах коксоутворення, спостерігається більш інтенсивний термічний вплив на оливу. У цьому випадку феноли можуть бути вже не настільки ефективними в запобіганні утворенню коксових відкладень, які можуть виникнути в результаті довготривалого термічного впливу.

Безперечною позитивною властивістю досліджуваних присадок є те, що вони не підвищують коксівності відпрацьованої оливи. Результати визначення коксівності показали, що відсутність стадії дефеноляції олив не погіршує схильність олив до утворення осадів і коксоподібних відкладень при нагріванні.

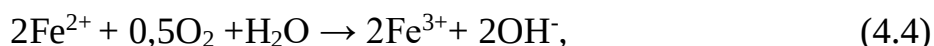
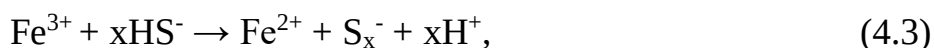
#### **4.5 Вплив фенольних сполук на гальмування оксидатійних процесів у вбирній оливі**

Практика експлуатації бензольних заводів показує, що корозійна активність вбирної оливи та її полімеризація, загущення і термореактивна деградація є взаємопов'язаними процесами. Швидкість корозії вуглецевої сталі в середовищі водної витяжки робочої оливи, відібраної зі стабільно працюючих бензольних установок, становить 0,1–0,25 мм/рік. Аналогічний показник для незадовільно працюючих бензольних заводів може зростати до 1,0–1,2 мм/рік [109].

Амонійні солі сильних кислот, що гідролізуються у водних витяжках, визначають кислу реакцію середовища, введення досліджуваних добавок

практично не змінює солевміст і значення водневого показника. Основною причиною корозії обладнання є наявність у оливі водорозчинних тіоціанатних сполук і, меншою мірою, хлоридів амонію.

Хлорид амонію вводиться в робочу вбирну оливу з коксовим газом, що містить аерозолі хлоридвмісної надсмольної води. Тіоціанати амонію є продуктом реалізації процесів окислення під впливом каталітичних комплексів і кисню:



Додавання фенолів може інгібувати цей окислювальний механізм і запобігати утворенню солей сильних кислот (тіоціанатів).

Висококиплячі феноли антраценової фракції мають найвищий рівень захисної дії, о-крезол і 2-нафтол також показують хороші результати щодо зниження швидкості корозії з високим рівнем захисної дії. Ці дані узгоджуються з висновками про вищий захист від окиснення бензольних продуктів при введенні нафтолів порівняно з крезолами [113]. Це свідчить про недоцільність дефеноляції кам'яновугільної вбирної оливи, яка містить важкі феноли (крезоли, нафтоли та частину фенольних сполук антраценової фракції).

Найбільш ефективними антиоксидантними присадками є сирі феноли, виділені з антраценової фракції, які представлені переважно вищими фенолами. Склад цих фенолів до кінця не вивчений, зазвичай виділення сирих фенолів з антраценової фракції смоли проводять до фракції з діапазоном кипіння 330–340 °C [114].

Дія фенолів як інгібіторів окиснення не обмежується запобіганням реакції (4.5), у вбирній оливі паралельно відбуваються процеси смолоутворення. За аналогією з процесами смолоутворення в сирому бензолі, цим процесам передують процеси окислення, що призводять до появи пероксидних сполук, дія інгібіторів заснована на їх введенні в свіжий продукт, щоб запобігти утворенню

вищезгаданих пероксидних сполук [113]. Під дією пероксидних сполук феноли здатні окислюватися з утворенням стабільних феноксильних радикалів, що робить заміщені феноли інгібіторами ланцюгових реакцій [109]. Очевидно, феноли антраценової фракції утворюють найбільш стійкі вільні радикали під час окиснення. Найбільш вірогідними представниками інгібіторів – висококиплячих фенолів антраценової фракції – є бутильні похідні в мета– і пара–положенні, оскільки підвищення температури кипіння при введенні таких радикалів є максимальним [109].

Захисна дія фенолів проти корозії вуглецевої сталі можлива також завдяки утворенню плівки на поверхні в результаті взаємодії іонів заліза (III) з фенолами. Утворена плівка комплексних фенолятів заліза (III) може слугувати додатковим фактором, що забезпечує високий захисний ефект і стерично утруднює доступ молекул води та кисню до поверхні металу.

Вищенаведені дані показують, що позитивний ефект присутності вищих фенолів антраценової фракції в промивній оливі пов'язаний з зниженням швидкості корозії. Цей інгібуючий ефект може бути пов'язаний як зі створенням захисної плівки на поверхні металу, так і з впливом фенолів на окислювальні процеси, що відбуваються в робочій оливі. Якщо феноли успішно сповільнюють ці окислювальні процеси, це може сприяти зниженню інтенсивності процесів деградації оливи, що призводить до збільшення щільності, в'язкості та пов'язаних з ними експлуатаційних характеристик.

Механізм антиоксидантних властивостей фенолів в гомогенних розчинах розглянуто в роботі [114], який базується на зв'язуванні утворених пероксидних радикалів ( $\text{ROO}^*$ ) при перенесенні атома водню фенольної групи:



з утворенням резонансно–стабілізованого радикала  $\text{ArO}^*$ , стерично захищеної та неактивної фенольної речовини. Крім того, встановлено, що антиоксидантні

властивості фенолів сильно знижуються в присутності розчинників–акцепторів з утворенням водневих зв'язків типу  $\text{ArOH} \cdots \text{S}$ , де S – розчинник.

Відомо, що найсильніша міжмолекулярна взаємодія в середовищі смоли і особливо вбирної оливи спостерігається в присутності фенолів і піридинових основ. Міцність таких комплексів пов'язана з різницею констант дисоціації ( $pK$ ) цих сполук [24]:

$$\Delta pK = pK_s - pK_{\text{ArOH}}. \quad (4.7)$$

З цього випливає, що високомолекулярні феноли антраценової фракції, володіючи меншою кислотністю в порівнянні з фенолами абсорбційної фракції і коксового газу, утворюють менш міцні міжмолекулярні комплекси з піридиновими основами. Це дозволяє зменшити негативний ефект зниження антиоксидантної здатності фенолів і може служити одним з пояснень більш високої антиоксидантної дії фенолів антраценової фракції.

Оскільки спільна присутність фенолів і піридинових основ послаблює антиоксидантні властивості фенолів, їх захисна дія може посилюватися при низькому вмісті піридинових основ у робочій оливі. Це може слугувати поясненням неоднозначних висновків з дискусії щодо доцільності депіридинізації та дефеноляції вбирної фракції.

#### **Висновки за розділом 4**

Знефенолювання вбирної фракції залишається дискусійним питанням, однак цей технологічний прийом буде затребуваним для переробки фенольної фракції і при перспективній глибокій переробці кам'яновугільної смоли з отриманням вузьких фракцій. Крім того, фракції кам'яновугільної смоли є джерелом отримання цінної крезольної продукції.



Фенольні сполуки переважно концентруються в низькотемпературних фракціях вбирної оливи, які є найціннішими завдяки їхній високій абсорбційній здатності, низькій в'язкості та розчинювальним властивостям.

Знефенолювання оливи призводить до втрати фенолів саме з цих фракцій, що знижує її ефективність у процесах дистиляції під час експлуатації в бензольному відділенні.

Існує динамічна рівновага між вмістом фенолів у коксовому газі, вбирною оливою та сирим бензолом. Присутність фенолів у сирому бензолі в концентрації 0,065 % за початкової концентрації фенолів у свіжій оливі 2,2 % та робочій 0,66 % свідчить про часткову втрату фенолів із оливи в процесі дистиляції оливи і десорбції фенолів у сирій бензол. Таким чином, запобігти збагаченню вбирної оливи леткими фенолами в процесі експлуатації бензольної установки неможливо. Дистиляція оливи хоча й сприяє зниженню фенолів, але й підвищує абсорбційний потенціал щодо абсорбції з коксового газу. Виведення важкої фракції вбирної оливи, тобто полімерів, що кипить вище 270 °C, не сприяє значному зниженню загального вмісту фенолів у вбирній оливі.

Додавання фенолів, що мають високу полярність по відношенню до нейтральних компонентів вбирної оливи, призводить до деякого збільшення в'язкості оливної суміші. Зі збільшенням молекулярної маси фенолів в'язкість суміші зростає на 0,4–1,6 мПа · с в області ньютонівської течії. Введення розчинника (ДМФА) з високою діелектричною константою призводить до зниження в'язкості робочої оливи що пов'язано з відповідним розбавленням дисперсійного середовища колоїдної структури робочої вбирної оливи.

Найбільші відхилення від ідеальної течії рідини мають суміші з добавками вищих фенолів антраценової фракції, що можна пояснити наявністю нейтральних олив, які вилучаються в процесі.

Вихід коксового залишку (коксівність) робочої оливи відображає зміни експлуатаційних властивостей поглинача з високим ступенем кореляції з такими показниками як густина, в'язкість, фракційний склад, вміст речовин, нерозчинних у толуолі.

У процесі роботи поглинача в жорстких умовах значення виходу коксового залишку робочої оливи може досягати 15–20 %, що становить серйозну небезпеку закоксування і закупорювання теплообмінного і масообмінного обладнання бензольного відділення.

Розглянутий показник демонструє найбільшу чутливість до збільшення значень при внесенні в оливу ініціаторів полімеризації, що дає можливість використовувати метод визначення виходу коксового залишку для оцінки схильності свіжої оливи до утворення осадів в обладнанні. Найбільш зручною добавкою є кам'яновугільна смола, що містить багатоядерні ароматичні сполуки, які є коксоутворювальними речовинами.

Результати визначення коксівності показали, що відсутність стадії дефеноляції олив не погіршує схильність олив до утворення осадів і коксоподібних відкладень при нагріванні [111, 112].

Фенольні речовини кам'яновугільної смоли та її фракцій проявляють антиоксидантні властивості в середовищі відпрацьованої вбирної оливи, що було встановлено на основі впливу фенолів на окислювальні процеси, які відбуваються у водних витяжках з додаванням різних фенольних похідних. Дія фенолів, як інгібіторів окислення, повинна поширюватися і на паралельні реакції смолоутворення, оскільки цим процесам передують окислення, що призводить до появи пероксидних сполук.

Зниженню швидкості корозії вуглецевої сталі у водних витяжках олив з додаванням фенолів сприяє також створення захисної плівки на поверхні металу з передбачуваним утворенням комплексних сполук з окисленою формою заліза.

Присутність похідних піридину в оливі призводить до зв'язування фенолів у міцні міжмолекулярні комплекси, що може послаблювати антиоксидантні властивості фенолів. Найвищий захисний ефект і найсильніший вплив на гальмування окислювальних процесів досягається при додаванні в оливу фенольних сполук антраценової фракції як найбільш високомолекулярних фенольних похідних з меншою кислотністю. Це меншою мірою знижує

антиоксидантні властивості вищих фенолів, оскільки призводить до певного послаблення міжмолекулярних зв'язків з піридиновими основами.

## РОЗДІЛ 5 РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВБИРНОЇ ОЛИВИ ЯК БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ СИСТЕМИ

### 5.1 Вплив компонентного складу на в'язкість вбирної оливи

Введення додаткового компонента у складну мультикомпонентну суміш вбирної оливи є нераціональним, тому виконувався пошук компонента самої оливи, додаток якого виконував би роль розріджувача.

Прогнозування в'язкості багатокомпонентної системи при зміні концентрації одного з її компонентів є складним завданням через складні взаємодії між різними компонентами. Більшість досліджень з прогнозування в'язкості та її температурної залежності зосереджені на сирій нафті та нафтових фракціях. В'язкість кам'яновугільної смоли та її фракцій вивчена значно менше, а деякі дослідження стосуються окремих значень в'язкості зразків смоли.

В якості зразка було взято кам'яновугільна вбирна олива європейського виробництва, що поставляється на одне з коксохімічних підприємств України. Характеристика зразку наведена в таблиці 5.1.

Фракційний склад зразка характеризується високим вмістом відгону до 270 °C – 97 %. Зразок вбирної оливи також характеризується низькою густиною (1034 кг/м<sup>3</sup>, 20 °C), значно вищим вмістом метил нафталінів та низьким вмістом нафталіну порівняно з абсорбентами вітчизняного виробництва.

В якості основних добавок до оливи для дослідження їх впливу на в'язкість були взяті нафталін, 1–метил нафталін, 2–метил нафталін, дифеніл, аценафтен, дибензофуран, антрацен, фенантрен і флуорен. Індивідуальні ароматичні компоненти розчиняли в вбирній оливи шляхом нагрівання до стану повного насичення, який визначали після витримання зразків в умовах вимірювання протягом доби (30 °C). Верхній шар у зразках, без кристалів, фільтрували через металеву сітку (50 мкм).

Таблиця 5.1 – Характеристика свіжої вбирної оливи імпортного виробництва

| Параметр                              | Значення |
|---------------------------------------|----------|
| густина, кг/м <sup>3</sup>            | 1034     |
| початкова температура кипіння, °C     | 237      |
| діапазон дистиляції: до 240 °C, % об. | 10       |
| до 246 °C, % об.                      | 50       |
| до 251 °C, % об.                      | 80       |
| до 258 °C, % об.                      | 90       |
| до 270 °C, % об.                      | 97       |
| компоненти: інден                     | 0,03     |
| нафталін                              | 6,65     |
| 2–метил нафталін                      | 23,66    |
| 1–метил нафталін                      | 10,58    |
| дифеніл                               | 16,98    |
| аценафтен                             | 11,94    |
| флуорен+індол                         | 1,98     |
| фенантрен + антрацен                  | 0,02     |

Результати вимірювань динамічної в'язкості зразків оливи з різними добавками та без них в залежності від швидкості зсуву при 30 °C представлені на рисунку 5.1.

Як впливає з результатів проведених вимірювань, більшість компонентів вбирної оливи незначно змінюють в'язкість вихідної свіжої оливи, проте окремі компоненти можуть як збільшувати, так і зменшувати цю властивість. Розчинена речовина впливає на міжмолекулярну взаємодію між розчинником і розчиненою речовиною, утворює нові асоціації або дезагрегує існуючі, що спричиняє зміну рухливості частинок потоку і впливає на вимірювану в'язкість.

В'язкість вбирної оливи значно знижується при додаванні 2–метил нафталіну і нафталіну, і в меншій мірі при додаванні 1–метил нафталіну. Різні дослідження підкреслюють вирішальний вплив концентрації 1– і 2–метил нафталінів на якість оливи, тоді як концентрація нафталіну, навпаки, має обмежений вплив [24].

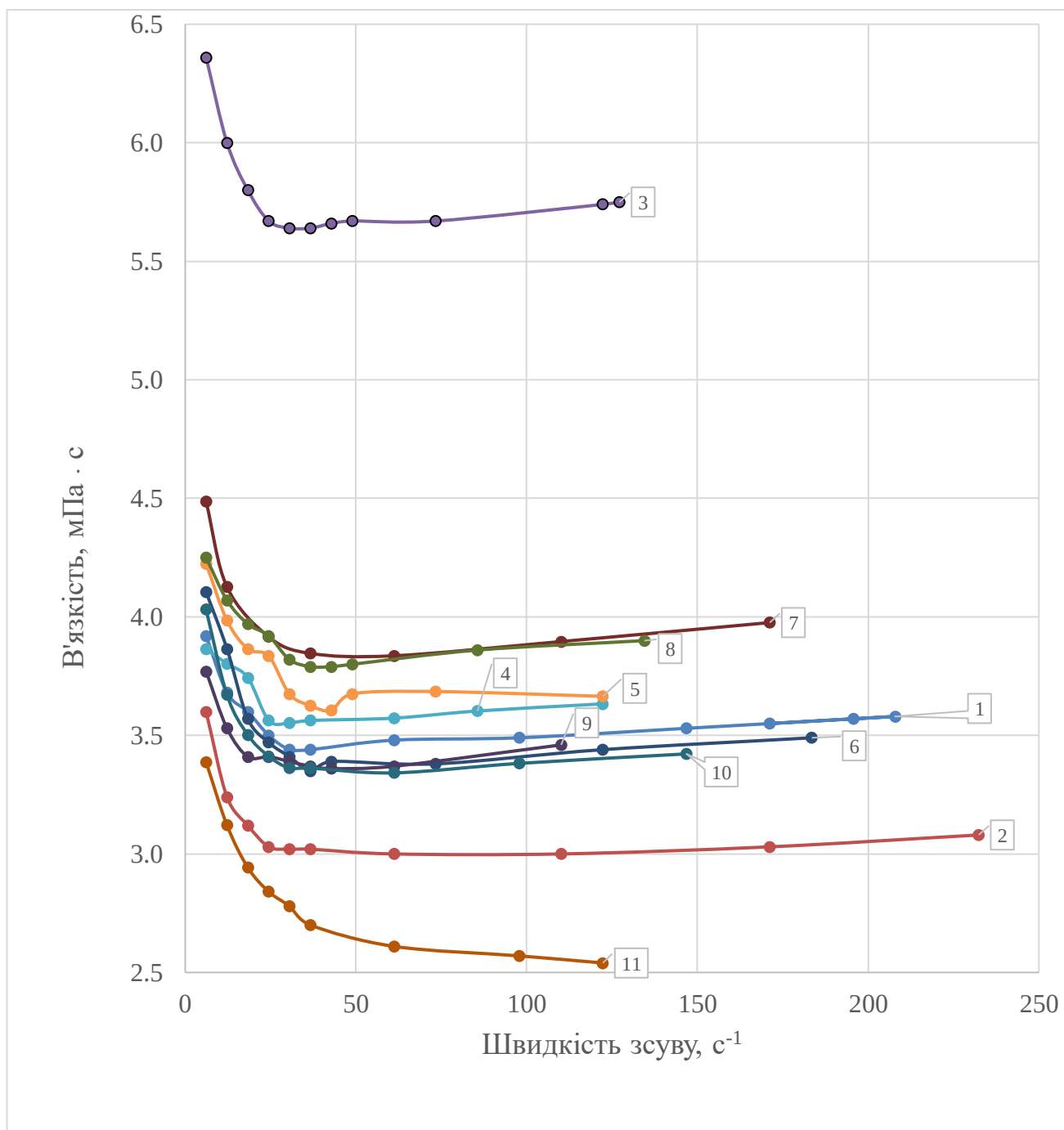


Рисунок 5.1 – Криві в'язкість/швидкість зсуву для оливних сумішей: 1 – без добавок; 2 – з нафталіном; 3 – з інден-кумароновою смолою; 4 – з антраценом; 5 – з аценафтенем; 6 – з фенантреном; 7 – з дибензофураном; 8 – з флуореном; 9 – з дифенілом; 10 – з 1-метил нафталіном; 11 – з 2-метил нафталіном

При цьому бажано знижувати в'язкість оливи, оскільки полегшуються процеси дифузії бензольних вуглеводнів, олива рівномірно розподіляється тонким шаром на набивці поглинача і легко перекачується насосами. Експерименти

показали, що збільшення концентрації нафталіну покращує реологічні характеристики вбирної оливи, що викликає необхідність контролю вмісту нафталіну в робочій оливі, оскільки вона постійно збагачується нафталіном з коксового газу і збіднюється при перегонці [9, 27].

Додавання відносно полярних компонентів вбирної оливи – дибензофурану (дипольний момент 0,88 D) і флуорену (0,62 D) – призводить до збільшення в'язкості вихідної вбирної оливи. З іншого боку, зі збільшенням молекулярної маси доданих компонентів в'язкість оливи зростає (коефіцієнт детермінації цієї лінійної залежності становить 0,80). Найбільше збільшення в'язкості оливи спостерігається при додаванні інден–кумаронової смоли, що пояснюється її найвищою молекулярною масою та полімерною структурою [116].

Найбільший вплив на в'язкість свіжої вбирної оливи має додавання інден–кумаронових смол, які утворюються в процесі експлуатації оливи під час уловлювання бензольних вуглеводнів. Високомолекулярні полімери мають довгі ланцюги, які можуть переплітатися і утворювати більш складні структури. Довгі полімерні ланцюги мають більше взаємодій між собою та з молекулами розчинника. Ці взаємодії включають міжмолекулярні сили, такі як сили Ван–дер–Ваальса і водневі зв'язки. Взаємодія між довгими полімерними ланцюгами призводить до більш щільної та в'язкої структури розчину. Це призводить до збільшення опору потоку рідини через довший ланцюг молекул, а отже, до збільшення в'язкості розчину. Це підтверджується «загущенням» – збільшенням в'язкості оливи в процесі її експлуатації на бензольних установках з виробництва сирого бензолу з коксового газу [34, 35].

Всі типи отриманих кривих характерні для псевдопластичних рідин, оскільки в'язкість зменшується зі збільшенням швидкості зсуву.

Отримані дані узгоджуються з картиною течії кам'яновугільного пеку, найважчої некиплячої фракції кам'яновугільної смоли [117]. Крива в'язкість/швидкість зсуву дає уявлення про реологічну поведінку рідини. Сама вбирна олива, включаючи її суміші з різними присадками, має постійну в'язкість незалежно від швидкості зсуву тільки в області вище  $75 \text{ c}^{-1}$ . Нижче цього значення

суміші поведуться як рідини, що розріджуються при зсуві, тобто їх в'язкість зменшується зі збільшенням швидкості зсуву.

Відповідно до неньютонівської поведінки течії для досліджуваних олив були встановлені коефіцієнти степеневої моделі (4.1) [110]. Для визначення коефіцієнтів моделі формула (4.1) була прологарифмована, і за отриманою прямою лінією були встановлені індекс консистенції, та індекс поведінки потоку.

$$\log(\tau) = \log(K) + n \log(\dot{\gamma}) . \quad (5.1)$$

Результати визначення представлені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 – В'язкість вбирної оливи різного складу та коефіцієнти степеневої моделі

| Олива з присадками      | В'язкість,<br>мПа · с,<br>при<br>швидкості<br>зсуву<br>100–120 с <sup>-1</sup> | Індекс<br>консисте<br>нції, K | Індекс<br>поведінк<br>и<br>поток<br>у,<br>n | Середнє<br>відносне<br>відхилення<br>(ARD) |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|
| без присадки            | 3,50                                                                           | 0,04                          | 0,98                                        | 0,08                                       |
| нафталіну               | 3,00                                                                           | 0,04                          | 0,97                                        | 0,11                                       |
| інден–кумаронової смоли | 5,72                                                                           | 0,07                          | 0,96                                        | 0,18                                       |
| антрацену               | 3,63                                                                           | 0,04                          | 0,98                                        | 0,08                                       |
| аценафтену              | 3,67                                                                           | 0,04                          | 0,95                                        | 0,14                                       |
| фенантрени              | 3,49                                                                           | 0,04                          | 0,95                                        | 0,15                                       |
| дибензофурану           | 3,90                                                                           | 0,05                          | 0,97                                        | 0,15                                       |
| флуорену                | 3,90                                                                           | 0,04                          | 0,97                                        | 0,09                                       |
| біфенілу                | 3,46                                                                           | 0,04                          | 0,97                                        | 0,08                                       |
| 1–метил нафталіну       | 3,38                                                                           | 0,04                          | 0,95                                        | 0,14                                       |
| 2–метил нафталіну       | 2,54                                                                           | 0,04                          | 0,90                                        | 0,21                                       |

Індекс консистенції (K) відображає опір рідини течії, коефіцієнт детермінації лінійної залежності в'язкості сумішей від індексу консистенції (K) становить 0,85.



Індекс поведінки течії ( $n$ ) характеризує ступінь відхилення від ньютонівської поведінки, в даному випадку  $n < 1$ . При низьких швидкостях зсуву рідина демонструє зсувне розрідження, тобто її в'язкість зменшується зі збільшенням швидкості зсуву. Це характерно для багатьох складних рідин, таких як полімери або колоїдні суспензії.

Згідно з рисунком 5.1 і даними таблиці 5.2, поведінка кривих вказує на неньютонівську течію, найближчою до ньютонівської є свіжа вбирна олива без присадок, найсильніше відхилення від ідеальної течії спостерігається при зменшенні в'язкості за рахунок додавання 2-метил нафталіну.

Незалежно від компонентного складу, вбирна олива кам'яновугільної смоли належить до неньютонівських середовищ і має властивості псевдопластичних рідин. В'язкість різних вбирних олив необхідно порівнювати в області ньютонівської течії при однакових температурах.

Індекс поведінки потоку ( $n$ ) характеризує свіжу оливу, збалансовану за вмістом компонентів, як таку, що наближається до характеристики ньютонівської течії. Найсильніше відхилення від ідеальної течії спостерігається при найбільшому зниженні в'язкості внаслідок додавання 2-метил нафталіну.

Компонентний склад вбирної оливи впливає на її в'язкість, більш висококиплячі компоненти з більшою молекулярною масою, а також компоненти з більшим дипольним моментом збільшують в'язкість системи.

Найбільша втрата плинності оливи відбувається зі збільшенням продуктів полімеризації ненасичених компонентів, інден-кумаронова смола виявилася найвпливовішою присадкою серед розглянутих висококиплячих ароматичних сполук. Введення полімеру з більшими молекулами призводить до заповнення об'єму розчинника, посилення міжмолекулярних взаємодій, збільшення внутрішнього тертя між молекулами полімеру і, в кінцевому рахунку, до збільшення в'язкості [117, 118].

Результати показують, що всі компоненти можна згрупувати на основі їх впливу на в'язкість вбирної оливи:

- підсилювачі в'язкості: дибензофуран і флуорен, які підвищують в'язкість на 10–12 %;
- компоненти з незначним впливом: аценафтен, антрацен, фенантрен і біфеніл, які змінюють в'язкість в межах похибки вимірювання;
- знижувачі в'язкості: 1–метил нафталін, нафталін і 2–метил нафталін, які знижують в'язкість на 4–29 %.

## **5.2 Дослідження впливу компонентного складу на процеси деградації вбирної оливи**

Процеси деградації вбирної оливи є складними, природа яких до кінця не вивчена і потребує дослідження та розробки заходів з урахуванням специфіки роботи абсорбенту. Представляє інтерес визначення впливу фракційного та компонентного складу на питому витрату під час експлуатації та встановлення відмінностей у механізмах деградації олив.

Незважаючи на численні дослідження якості вбирних олив, процеси деградації, що відбуваються під час їх експлуатації в бензольних агрегатах, залишаються недостатньо вивченими. Це пов'язано зі складною взаємодією реакцій полімеризації, окислення, конденсації та коксоутворення. Крім того, відчутно бракує порівняльних даних про компонентний склад олив різних виробників.

Обмежене розуміння механізмів деградації вбирних олив у бензольних установках у поєднанні з відсутністю порівняльних даних про компонентний склад олив різних виробників та їх трансформацію під час експлуатації підкреслює нагальну потребу в подальших дослідженнях. Це дослідження має на меті заповнити цю прогалину шляхом систематичного аналізу змін компонентного складу і властивостей свіжої та відпрацьованої оливи, надаючи цінну інформацію про шляхи і природу деградації оливи. Розуміння цих процесів має важливе значення для оптимізації характеристик оливи та підвищення ефективності

роботи коксохімічних заводів. Практична цінність таких досліджень полягає в рекомендаціях щодо вибору свіжої оливи за поточних умов експлуатації.

Для дослідження були відібрані зразки вбирних олив з двох бензольних установок: одна установка використовувала легку оливу (ЛО) від імпорного трейдера, а інша – важку оливу (ВО) від українського виробника. Ці типи олив відрізняються за в'язкістю, густиною та випаровуваністю, що впливає на питому витрату оливи в одиницях виробленого бензолу і викликає як практичний, так і науковий інтерес [80]. Зразки оливи були відібрані з різних установок, принципова відмінність установки з використанням ВО полягає в наявності вискоєфективної структурованої насадки в скрубєрі, що дозволяє вловлювати бензольні вуглеводні в одній установці. В основному з цієї причини коефіцієнт уловлювання на цій установці дещо вищий, за іншими параметрами умови роботи мало чим відрізнялися один від одного.

Характеристики зразків представлені в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 – Основні показники якості свіжої та відпрацьованої оливи

| Параметри                              | ЛО    |        | ВО    |        |
|----------------------------------------|-------|--------|-------|--------|
|                                        | свіжа | робоча | свіжа | робоча |
| густина, кг/м <sup>3</sup> (20 °С)     | 1045  | 1057   | 1052  | 1066   |
| загальні феноли, об. частка, %         | 0,3   | 0,89   | 0,22  | 0,80   |
| фракційний склад:                      |       |        |       |        |
| початок кипіння, °С                    | 235   | 225    | 230   | 230    |
| вміст відгону до 270 °С, об. частка, % | 84    | 87     | 84    | 70     |
| до 285 °С                              | 90    | 95     | 92    | 89     |
| до 290 °С                              | 93    | 96     | 94    | 92     |
| до 300 °С                              | —     | —      | 97    | 97     |

Для хімічного аналізу наданих зразків використовували метод газової хроматографії/мас–спектрометрії. Результати визначення основних показників якості оливи та її фракційного складу наведено в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 – Компонентний склад (масова частка, мас. %) свіжої та робочої оливи

| Ідентифіковані компоненти                 | ЛО    |        | ВО    |        |
|-------------------------------------------|-------|--------|-------|--------|
|                                           | свіжа | робоча | свіжа | робоча |
| 1                                         | 2     | 3      | 4     | 5      |
| метилбензоли                              |       | 0,09   | 0,06  |        |
| 1,2–диметилбензоли                        | 0,04  | 0,08   | 0,04  | 0,06   |
| етилбензоли                               |       | 0,15   |       |        |
| 1,3,5–триметилбензоли                     |       | 0,10   |       | 0,04   |
| 1–бензофуран                              |       | 0,10   |       | 0,04   |
| 1Н–інден, 2,3–дигідро–                    | 0,07  |        | 0,06  |        |
| 1Н–інден                                  | 0,04  | 1,38   | 0,18  | 0,59   |
| 1–метил–1,2–пропадієнілбензол             |       |        |       | 0,06   |
| 1–фенілетанон                             |       | 0,05   |       |        |
| метилбензофуран (різні позиційні ізомери) |       | 0,07   |       |        |
| 1–(1–нітроетил)бензол                     |       | 0,05   |       |        |
| 1–метил–1Н–інден                          |       | 0,07   |       |        |
| 4–диметилфенол                            |       |        | 0,03  |        |
| 2–метил–1Н–інден                          | 0,07  | 0,07   |       | 0,05   |
| 1–(3–метилфеніл)етанон                    |       | 0,06   |       |        |
| метиліндан (різні позиційні ізомери)      | 0,28  |        |       |        |
| 1,2,3,4–тетрагідронафталін                | 0,04  |        |       |        |
| нафталін                                  | 6,79  | 12,42  | 10,58 | 10,33  |
| 1–бензотіофен                             | 0,36  | 0,93   | 0,49  | 0,61   |
| 2–етиліндан                               | 0,05  |        |       |        |
| ізохінолін                                | 1,99  | 1,69   | 1,46  | 0,74   |
| 3–етил–5–метилфенол                       |       | 0,08   | 0,05  | 0,05   |
| 2,4,6–триметилфенол                       | 0,09  |        |       |        |
| хінолін                                   | 1,00  | 0,76   | 0,82  | 0,46   |
| 1–трет–бутил–3–метилбензол                |       | 0,05   |       |        |
| 2,3–дігідро–1Н–інден–1–он                 | 0,11  | 0,22   | 0,09  | 0,12   |
| 3–метил–1–бензотіофен                     | 0,19  | 0,17   | 0,35  | 0,08   |
| 2–метилнафталін                           | 16,01 | 14,23  | 12,62 | 4,91   |
| 2–метил–1–бензотіофен                     | 0,41  | 0,41   | 0,13  |        |
| 1–метилнафталін                           | 9,24  | 8,79   | 7,74  | 3,10   |
| 4–хлор–3–метилфенол                       | 0,10  |        |       |        |
| 1–метилізохінолін                         |       |        |       | 0,20   |
| 2,3–дігідро–1Н–інден–1–ол                 | 0,11  |        |       |        |
| 2,3–дігідро–1Н–інден–5–ол                 |       | 0,22   | 0,24  |        |

Продовження таблиці 5.4

| 1                                            | 2     | 3     | 4     | 6     |
|----------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| метилхінолін (різні позиційні ізомери)       | 1,14  | 1,09  | 1,16  | 1,88  |
| метиліндол (різні позиційні ізомери)         | 0,17  | 0,00  | 0,14  | 0,11  |
| біфеніл                                      | 6,54  | 8,14  | 6,70  | 6,63  |
| 2-етилнафталін                               | 3,09  | 2,74  | 2,78  | 2,57  |
| 3,5-диметил-1-бензотіофен                    | 0,12  | 0,13  | 0,14  | 0,20  |
| диметилнафталін (різні позиційні ізомери)    | 11,53 | 14,06 | 12,46 | 12,72 |
| 3-фенілпіридин                               |       |       |       | 0,18  |
| 2-метил-5-(бут-1-ин-1-іл)піридин             | 0,14  |       |       |       |
| пентадекан                                   | 0,05  | 0,07  | 0,03  |       |
| аценафтен                                    | 18,4  | 13,81 | 16,82 | 20,12 |
| 1-ізоціанонафталін                           |       |       |       | 0,92  |
| 1-(проп-1-ен-2-іл)нафталін                   | 1,05  | 0,49  | 0,96  | 1,19  |
| дибензофуран                                 | 7,73  | 6,93  | 7,44  | 10,96 |
| 4,4'-диметил-1,1'-дифеніл                    | 0,22  |       |       |       |
| триметилнафталін (різні позиційні ізомери)   | 1,97  | 1,67  | 1,77  | 1,19  |
| S-бутил N,N-дипропілтіокарбамат              |       | 0,18  | 0,14  | 0,26  |
| флуорен                                      | 4,79  | 3,18  | 5,96  | 8,00  |
| [1-(циклопентадієн-1-іліден)етил]бензол      | 0,26  | 0,13  | 0,22  | 0,35  |
| дифенілметан                                 | 0,81  | 0,41  |       |       |
| метилбіфеніл (різні позиційні ізомери)       | 0,45  | 2,44  | 1,32  | 2,01  |
| 4-(феніл)бензальдегід                        | 0,48  | 0,39  | 0,65  | 1,05  |
| 4-метилдибензофуран                          | 0,47  | 0,45  | 0,69  | 1,10  |
| 3-(нафталін-2-іл)проп-2-енал                 |       |       | 0,19  |       |
| 1,4,5,8-тетраметилнафталін                   |       |       | 0,06  |       |
| 9-гідроксифлуорен                            | 0,15  | 0,08  |       | 0,29  |
| 2,2'-диметил-1,1'-дифеніл                    | 0,05  |       |       | 0,05  |
| аценафтилен-1(2H)-он                         | 0,00  | 0,12  |       | 0,13  |
| 3,7-диметилксантин                           |       |       |       | 0,10  |
| 9,10-дигідроантрацен                         | 0,00  |       | 0,12  |       |
| 9,9-диметилфлуорен                           | 0,06  |       |       |       |
| метилфлуорен (різні позиційні ізомери)       | 0,42  | 0,12  | 0,51  | 0,78  |
| 1,2-диметилбензо[f]бензофуран                |       |       | 0,07  |       |
| 2,4,6-триметоксибензальдегід                 |       |       | 0,11  | 0,19  |
| 7,9-диметил-4,5-дигідро-3H-бензо[c]азулен    |       |       | 0,07  | 0,09  |
| 2,2-диметилаценафтен-1-он                    | 0,14  |       |       | 0,10  |
| N-(9H-ксантен-9-іл)-4-метилбензенсульфонамід |       | 0,02  |       |       |

Продовження таблиці 5.4

| 1                                        | 2    | 3    | 4    | 5    |
|------------------------------------------|------|------|------|------|
| (фенілгідразано)бензальдегід             |      | 0,03 |      |      |
| бензо[с]цинолін                          |      | 0,05 |      |      |
| 5,7–диметилпіримідо[3,4–а]індол          | 0,04 |      |      |      |
| бензо[б]нафто[2,1–b]тіофен               | 0,19 | 0,08 |      |      |
| дибензотіофен                            |      |      | 0,28 | 0,39 |
| фенантрен                                | 1,63 | 0,63 | 2,68 | 3,28 |
| антрацен                                 | 0,44 | 0,13 | 0,95 | 0,92 |
| 1–бромостилбензол                        |      | 0,05 |      |      |
| карбазол                                 | 0,09 |      | 0,18 | 0,17 |
| дибензо[а,с]циклооктан                   |      |      | 0,06 |      |
| N–(1–метилкарбамоїл) фенілкарбамат       |      | 0,03 |      |      |
| 1–(фенілметил)інден                      | 0,05 |      |      | 0,09 |
| 1–метил–3–(пропан–2–іл)бензол            |      | 0,02 |      |      |
| метилфенантрен (різні позиційні ізомери) | 0,07 |      | 0,09 | 0,13 |
| метилантрацен (різні позиційні ізомери)  | 0,00 |      | 0,03 | 0,04 |
| 4H–циклопента[def]фенантрен              | 0,10 |      | 0,13 | 0,15 |
| 2–фенілнафталін                          |      |      | 0,02 | 0,03 |
| флуорантен                               | 0,06 |      | 0,09 | 0,13 |
| пірен                                    | 0,03 |      | 0,05 | 0,07 |
| всього                                   | 100  | 100  | 100  | 100  |

Обидва зразки свіжої оливи мають приблизно однакове значення середньої молекулярної маси, розраховане на основі хроматографованої частини олив (таблиця 5.5).

Таблиця 5.5 – Властивості проаналізованих олив залежно від компонентного складу

| Параметри              | ЛО    |        |         | ВО    |        |         |
|------------------------|-------|--------|---------|-------|--------|---------|
|                        | свіжа | робоча | різниця | свіжа | робоча | різниця |
| молекулярна маса, Да   | 151,1 | 148,1  | –3,0    | 151,2 | 154,2  | 3,0     |
| алкільні похідні, мас. | 48,0  | 47,7   | –0,3    | 43,6  | 33,2   | –10,4   |

Середня молекулярна маса ВО в процесі експлуатації збільшилася на 3 Да, що узгоджується з наявними уявленнями про збільшення молекулярної маси в процесі експлуатації. Але для ЛО зменшення молекулярної маси не відбулося, оскільки абсорбент був насичений нафталіном від 6,8 до 12,4 % та іншими легкокиплячими компонентами, що навіть призвело до зменшення середньої молекулярної маси на 3 Да.

Іншим показником, що характеризує початкові властивості олив та напрямки їх деградації, на нашу думку, є сума алкільних похідних ароматичних вуглеводнів. ЛО характеризується вищою сумарною концентрацією алкільних похідних, а ВО містить вищу сумарну концентрацію незаміщених ядерних ароматичних вуглеводнів. В процесі експлуатації оливи спостерігається зменшення вмісту алкільних похідних, що може бути пов'язано з деякою втратою алкільних груп в результаті реакцій загушення та відщеплення бокових груп.

З масиву отриманих даних про концентрації компонентів для двох груп олив були відібрані ті, що були ідентифіковані як у свіжих, так і в експлуатаційних оливах. Для цієї вибірки було розраховано коефіцієнт «переходу» для оцінки зміни компонентного складу свіжої оливи в процесі експлуатації та для оцінки «перехідності».

Для оцінки зміни компонентного складу свіжої оливи в процесі експлуатації та оцінки її консистенції розраховували коефіцієнт «перехідності»:

$$K = C_{if} / C_{io} , \quad (5.2)$$

де  $C_{if}$  – концентрація компонента у свіжій оливі (масова частка, %), а  $C_{io}$  – концентрація компонента в робочій оливі (масова частка, %).

Розраховані дані наведено у таблиці 5.6. Аналіз даних показав, що 34,6% мас. компонентів свіжої оливи мають коефіцієнт переходу в діапазоні 0,9–1,1, тоді як для ЛО 41,1% мас. всіх компонентів свіжої оливи мають такий самий діапазон коефіцієнта «переходу». Це означає, що ЛО демонструє більшу стабільність під час експлуатації.

Зміна компонентного складу також відображає втрату низькокиплячих речовин оливи при її випаровуванні в коксовий газ і при його перегонці для вилучення бензольних вуглеводнів.

Таблиця 5.6 – Аналіз розподілу компонентів між оливами

| Параметри                                                                                            | ЛО                          | ВО                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| сума масових часток свіжих компонентів оливи, мас. ч., ідентифікованих також в експлуатаційній оливі | 97,0                        | 96,1                  |
| сума масових часток «зниклих» компонентів, мас.                                                      | 3,0                         | 3,9                   |
| сума масових часток компонентів, мас. ч., для яких $K=0,9 \div 1,1$                                  | 41,1                        | 34,6                  |
| мінімальне значення «перехідного» коефіцієнта, $K_{\min}$                                            | 0,3                         | 0,4                   |
| компонент з $K_{\min}$                                                                               | 1–метилфлуорен;<br>антрацен | 1 і 2–метил–нафталіни |
| максимальне значення «перехідного» коефіцієнта, $K_{\max}$                                           | 45,0                        | 3,3                   |
| компонент з $K_{\max}$                                                                               | інден                       | інден                 |

Максимальне значення  $K_{\max}$  спостерігається для індену, що пояснюється його абсорбцією в оливу з коксового газу, що підтверджується даними про існування рівноваги між вмістом індену і нафталіну в газі та в оливі [80]:

$$\ln C_{\text{gas}}^I = 13,5 + \ln C_{\text{oil}}^I - 4770,0/T, \quad (5.3)$$

$$\ln C_{\text{gas}}^N = 13,5 + \ln C_{\text{oil}}^N - 4770,0/T, \quad (5.4)$$

де  $C_{\text{gas}}^I$  – рівноважна концентрація індену в коксовому газі, г/м<sup>3</sup>;  $C_{\text{oil}}^I$  – рівноважна концентрація індену в нафті, % мас.ч.;  $C_{\text{gas}}^N$  – рівноважна концентрація нафталіну



в коксовому газі,  $\text{г}\cdot\text{м}^{-3}$ ;  $C_{\text{oil}}^{\text{N}}$  – рівноважна концентрація нафталіну в нафті, % мас.ч.;  $T$  – температура, К; 13,50 та 4770,0 – емпіричні константи.

Окремої уваги заслуговує збільшення вмісту нафталіну при експлуатації ЛО з 6,8 до 12,4 мас. % ( $K=1,8$ ) при практично незмінному значенні  $K$  для ВО. Це пов'язано з тим, що при контакті ЛО з низьким вмістом нафталіну з коксовим газом, погано очищеним від нафталіну, вміст цього компонента в оливі зростає. Тому обмеження вмісту нафталіну в свіжій оливі при незадовільному очищенні газу не має сенсу, оскільки існує рівновага (5.6).

Спрямованість процесів, що призводять до зміни компонентного складу олив під час експлуатації, оцінювали за залежністю коефіцієнта «перехідності» від молекулярного складу компонентів. Напрямок зміни концентрації компонентів олив під час їх експлуатації відрізняється.

Для ЛО характер розподілу компонентів за молекулярною масою наступний: для низькокиплячих компонентів «перехідний» коефіцієнт зменшується. Ймовірно, це пов'язано з процесами збагачення оливи низькокиплячими компонентами (насамперед, нафталіном на 5,6 % мас.; індемом на 1,3 %, гомологами хіноліну на 0,5 % мас.), що призводить до розбавлення висококиплячих компонентів в робочій оливі. Для ВО спостерігається тенденція до втрати низькокиплячих компонентів (особливо 1– і 2–метил нафталінів) і збільшення концентрації висококиплячих компонентів (особливо метильних гомологів дибензофурану, флуорену, антрацену і фенантрону).

Раніше отримані нами дані з аналізу ВО газохроматографічним методом показують, що вміст 2– і 1–метил нафталінів завжди знижується на 3–9 мас.ч. у відпрацьованій оливі порівняно зі свіжими оливами. Ці дані також підтверджуються для ВО, проаналізованого в цій роботі методом газової хроматографії/мас–спектрометрії. Коли бензольна установка працює на свіжій оливі ЛО, було зафіксовано лише незначне зниження концентрації моно–метилнафталінів. Іншою відмінністю є зменшення вмісту дифенілів в робочих оливах при поповненні робочого циклу свіжою ЛО, що також було раніше встановлено газохроматографічними методами (на 2–4 мас. %).

Окремі низькомолекулярні компоненти з «перехідними» значеннями  $K > 1$ , інден, стирол і кумарон, що входять до складу коксового газу, абсорбуються в робочу оливу. Нафталін може потрапляти в оливу у вигляді парів або субліматів. «Супутником» нафталіну є тіонафтен, який має схожу температуру кипіння, але іншу температуру кристалізації. Співвідношення нафталіну до тіонафтену у свіжої оливі (таблиця 5.6) становить  $19 \div 22$ , і таке ж співвідношення характерне для нафталінової фракції [4]. Лише для експлуатаційної оливі, отриманої на основі ЛО (свіжої), співвідношення нафталіну до тіонафтену становить 13, що свідчить про надходження нафталіну з коксовим газом у вигляді пари або сублімату.

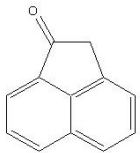
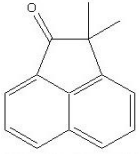
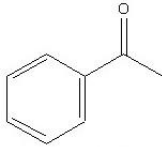
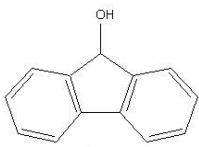
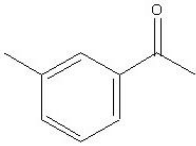
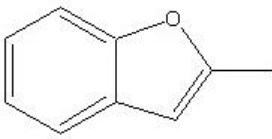
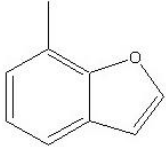
Найнижчу температуру кристалізації мають антрацен і аценафтен, які осідають на робочих поверхнях обладнання. Це також слугує можливим поясненням зниження «перехідного» коефіцієнта при роботі з більш важкими оливами. Крім того, компонентний склад оливи також змінюється в процесі полімеризації оливи, що ілюструється зменшенням концентрації аценафтену. У роботі [24] аценафтен характеризується як найменш термостійкий компонент промивної оливи, що має високий вихід нелеткого залишку при нагріванні.

Що стосується окислювальних процесів в оливах, то необхідно також звернути увагу на новоутворені компоненти в оливах, вміст яких невеликий, але вони є індикаторами деградації оливи в процесі її експлуатації (таблиця 5.7).

Серед новоявлених кисневмісних компонентів ідентифіковано 1–аценафтенон, який виявлено, наприклад, у продуктах атмосферного окиснення аценафтена [119], що доводить схильність аценафтена, який міститься у кам'яновугільній оливі, до окиснення в умовах роботи бензольної установки коксохімічного заводу. Ймовірно, тому 2,2–диметил аценафтілен–1–он також утворюється в результаті аналогічного окиснення відповідного метилового похідного аценафтену.

Відомий механізм окиснення етилбензолу з утворенням ацетофенону [120], який також ідентифіковано в робочій оливі, отриманій від експлуатації ЛО (свіжої).

Таблиця 5.7 –Окислювальні сполуки, що з'явилися в експлуатаційних оливах

| Сполука                       | Структурна формула                                                                   | Масова частка, % мас: |      |
|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------|
|                               |                                                                                      | ЛО                    | ВО   |
| 1–аценафтенон                 |     | 0,05                  | 0,13 |
| 2,2–диметилаценафтен–1(2Н)–он |     |                       | 0,10 |
| 1–фенілетанон                 |     | 0,12                  |      |
| 9Н–флуорен–9–ол               |   |                       | 0,29 |
| 1– (3–метилфеніл)етанон       |  | 0,06                  |      |
| 2–метилбензофуран             |  | 0,02                  |      |
| 7–метилбензофуран             |  | 0,05                  |      |
| усього                        |                                                                                      | 0,30                  | 0,52 |

В експлуатаційній оливі, поповненій ВО, у значних кількостях виявлено 9–гідроксифлуорен, який може утворюватися в результаті окиснення флуорену [121]. Протікання таких процесів свідчить про окиснення ароматичних кілець з можливим утворенням спиртів або кетонів.

Серед продуктів окиснення ідентифіковано 3–метил ацетофенон, який отримують окисненням відповідних ароматичних спиртів [122].

Утворення бензофуранів та інденів в умовах переробки оливи можна пояснити окисненням та перегрупуванням існуючих ПАУ. Зникнення 2,4-диметил фенолу в ВО і 2,4,6-триметилфенолу в ЛО, разом з відповідною появою метильних похідних бензофуранів, таких як 2-метил бензофуран і 7-метил бензофуран, підтримує можливість нового синтезу бензофуранів з фенолів [123], де різні феноли були перетворені в різні бензофурани з хорошими виходами. Бензофурани зазвичай утворюються з похідних нафталіну окиснювальними шляхами, тоді як індени можуть виникати в результаті окиснення і циклізації більших ПАУ, таких як фенантрен. Ці перетворення добре задокументовані в літературі, забезпечуючи міцну основу для розуміння хімічних процесів, що відбуваються при цьому [124].

Аналіз кисневмісних компонентів, що з'явилися в зразках експлуатаційних олив, показує, що продукти окиснення ЛО містять продукти окиснення алкільних груп, а продукти окиснення незаміщених ядерних вуглеводнів в продуктах окиснення ВО. Причому сумарна концентрація ідентифікованих продуктів окиснення в експлуатаційній оливі, отриманій з ВО, є вищою. Ці сполуки можуть утворюватися в результаті реакцій циклізації та конденсації фенольних сполук або в результаті окиснення та перегрупування поліциклічних ароматичних вуглеводнів.

При порівнянні даних про вміст компонентів оливи також виявляються компоненти, які «зникають» зі свіжої оливи. Деякі з початкових компонентів могли полімеризуватися під впливом тепла і присутності кисню, що призвело до утворення важчих і складніших сполук, які може бути нелегко виявити, або вони не були вказані серед ідентифікованих компонентів. Високі температури сприяють реакціям конденсації, коли менші молекули об'єднуються, утворюючи більші та складніші структури. Цим можна пояснити появу нових поліциклічних сполук. Присутність  $\approx 1$  об. % кисню в коксовому газі, ймовірно, ініціювала реакції окиснення, що призвело до утворення оксигенованих сполук (наприклад, 9-гідроксифлуорену) і зникнення деяких вуглеводнів. Феноли і тіофени особливо схильні до окислення, утворюючи хінони, сульфони та інші окислені види.

Відмінності між роботою ЛО і ВО вказують на варіації вторинних реакцій в умовах експлуатації. Присутність кисню і різні умови могли призвести до утворення різних наборів продуктів окислення, причому в ЛО більше ознак заміщених бензолів і складних азотистих сполук. Обидві оливи проходять схожі первинні шляхи окислення і полімеризації, але відрізняються за вторинними продуктами реакції.

Аналіз процесів, що відбуваються під час експлуатації вбирних олив різних виробників, показав, що, незалежно від типу оливи, в робочих оливах відбувається накопичення до 0,3 % мас. ч. загальних фенолів. Це свідчить про те, що глибока екстракція фенолів з фракції 230–300 °С кам'яновугільної смоли не є необхідною.

Різна поведінка двох типів порівнюваних свіжих олив під час експлуатації зумовлює різницю у фракційному складі робочих олив: ВО стає менш летючою після експлуатації, а ЛО – дещо більш летючою. Це пов'язано з більш інтенсивним поглинанням низькокиплячих компонентів коксового газу при меншій інтенсивності деструкції ЛО. При цьому середня молекулярна маса ВО збільшується на 3 Да. в процесі експлуатації, в той час як для ВО спостерігається незначне зменшення цього показника.

Легка олива характеризується вищою сумарною концентрацією алкільних похідних (48 мас. % порівняно з 44 мас. % для ВО). На відміну від ЛО, в ВО спостерігається значне зниження вмісту алкільних похідних ароматичних вуглеводнів в процесі експлуатації, що може бути пов'язано з інтенсивними реакціями загушення та відщепленням бокових груп.

Напрямок зміни концентрації одних і тих же ідентифікованих компонентів у свіжих і робочих оливах в процесі їх експлуатації відрізняється. Для більш висококиплячих компонентів коефіцієнт «переходу» компонентів зі свіжої оливи в робочу зменшується, що пов'язано з процесами збагачення оливи нафталіном та інденом коксового газу. Для ВО характерні втрати 1– і 2–метилнафталінів і збільшення концентрації метилгомолів дибензофурану, флуорену, антрацену і фенантрону.

У продуктах окиснення ЛО ідентифіковано алкільні групи, тоді як у продуктах окиснення ВО спостерігаються незаміщені вуглеводні. Сумарна концентрація ідентифікованих продуктів окиснення в експлуатаційній оливі, отриманій з ВО, в 1,7 рази вища.

Наведені вище висновки дозволяють характеризувати ЛО (свіжу) як абсорбент, більш стійкий до деградації, ніж більш важка олива, однак для зменшення втрат ЛО необхідно дотримуватися відповідного температурного режиму абсорбції [80].

### **Висновки за розділом 5**

Незалежно від компонентного складу, вбирна олива кам'яновугільної смоли належить до неньютонівських середовищ із властивостями псевдопластичних рідин. Порівняння в'язкості різних вбирних олив слід проводити в області ньютонівської течії за однакових температур. Індекс поведінки потоку ( $n$ ) вказує на те, що збалансована за складом свіжа олива наближається до характеристик ньютонівської течії, тоді як найбільші відхилення від неї спостерігаються при значному зниженні в'язкості, зумовленому додаванням 2-метил нафталіну.

Компонентний склад вбирної оливи впливає на її в'язкість: висококиплячі компоненти з більшою молекулярною масою та компоненти з більшим дипольним моментом підвищують в'язкість системи. Найбільша втрата плинності спостерігається зі збільшенням продуктів полімеризації ненасичених компонентів, зокрема інден-кумаронова смола є найвпливовішою серед висококиплячих ароматичних сполук. Введення полімерів із великими молекулами спричиняє заповнення об'єму розчинника, посилення міжмолекулярних взаємодій і внутрішнього тертя, що призводить до збільшення в'язкості.

Результати показують, що всі компоненти можна згрупувати на основі їх впливу на в'язкість вбирної оливи:

- підсилювачі в'язкості: дибензофуран і флуорен, які підвищують в'язкість на 10–12 %;
- компоненти з незначним впливом: аценафтен, антрацен, фенантрен і біфеніл, які змінюють в'язкість в межах похибки вимірювання;
- знижувачі в'язкості: 1–метилнафталін, нафталін і 2–метил нафталін, які знижують в'язкість на 4–29 %.

Таким чином, основний вплив на зниження в'язкості вбирної оливи показує саме метил–гомологи нафталіну. Практична цінність отриманих даних полягає в можливості оцінити в'язкісні характеристики оливи при зміні її компонентного складу. Це дасть змогу оцінити зміни якості оливи, наприклад, у випадках вилучення конкретних цільових компонентів або регулювання в'язкості шляхом змішування окремих вузьких фракцій. Такі дані будуть корисними для таких застосувань, як просочувальна олія для деревини, котельне паливо на основі кам'яновугільної смоли та інших подібних застосувань.

Відмінності між роботою ЛО і ВО вказують на варіації вторинних реакцій в умовах експлуатації. Присутність кисню і різні умови могли призвести до утворення різних наборів продуктів окислення, причому в ЛО більше ознак заміщених бензолів і складних азотистих сполук. Обидві оливи проходять схожі первинні шляхи окислення і полімеризації, але відрізняються за вторинними продуктами реакції.

Аналіз процесів, що відбуваються під час експлуатації вбирних олив різних виробників, показав, що, незалежно від типу оливи, в робочих оливах відбувається накопичення до 0,3 % мас. ч. загальних фенолів. Це свідчить про те, що глибока екстракція фенолів з фракції 230–300 °С кам'яновугільної смоли не є необхідною.

Різна поведінка двох типів порівнюваних свіжих олив під час експлуатації зумовлює різницю у фракційному складі робочих олив: ВО стає менш летючою після експлуатації, а ЛО – дещо більш летючою. Це пов'язано з більш інтенсивним поглинанням низькокиплячих компонентів коксового газу при меншій інтенсивності деструкції ЛО. При цьому середня молекулярна маса ВО

збільшується на 3 Да. в процесі експлуатації, в той час як для ВО спостерігається незначне зменшення цього показника.

Легка олива характеризується вищою сумарною концентрацією алкільних похідних (48 мас. % порівняно з 44 мас. % для ВО). На відміну від ЛО, в ВО спостерігається значне зниження вмісту алкільних похідних ароматичних вуглеводнів в процесі експлуатації, що може бути пов'язано з інтенсивними реакціями загушення та відщепленням бокових груп.

Напрямок зміни концентрації одних і тих же ідентифікованих компонентів у свіжих і робочих оливах в процесі їх експлуатації відрізняється. Для більш висококиплячих компонентів коефіцієнт «переходу» компонентів зі свіжої оливи в робочу зменшується, що пов'язано з процесами збагачення оливи нафталіном та інденом коксового газу. Для ВО характерні втрати 1- і 2-метил нафталінів і збільшення концентрації метил гомологів дибензофурану, флуорену, антрацену і фенантрону.

У продуктах окиснення ЛО ідентифіковано алкільні групи, тоді як у продуктах окиснення ВО спостерігаються незаміщені вуглеводні. Сумарна концентрація ідентифікованих продуктів окиснення в експлуатаційній оливі, отриманій з ВО, в 1,7 рази вища.

Наведені вище висновки дозволяють характеризувати ЛО (свіжу) як абсорбент, більш стійкий до деградації, ніж більш важка олива, однак для зменшення втрат ЛО необхідно дотримуватися відповідного температурного режиму абсорбції.

Аналіз процесів, що відбуваються під час експлуатації вбирних олив різних виробників, показав, що, незалежно від типу оливи, в робочих оливах відбувається накопичення  $\approx 0,3$  мас. ч. загальних фенолів. Це вказує на те, що глибока екстракція фенолів з фракції кам'яновугільної смоли 230–300 °C не є необхідною.

Різна поведінка двох типів порівнюваних свіжих олив під час експлуатації визначає різницю у фракційному складі експлуатаційних олив: важка стає менш летючою після експлуатації, а легка олива – дещо більш летючою. Це пов'язано з



більш інтенсивним поглинанням низькокиплячих компонентів коксового газу при меншій інтенсивності деструкції легкої оливи. При цьому середня молекулярна маса важкої збільшується на 3 Да в процесі експлуатації, в той час як для легкої оливи цей показник незначно зменшується.

Експлуатаційна олива, отримана з важкої оливи, зазнає дещо більшого збільшення в'язкості (в 1,25 рази). Як важка олива, так і легка демонструють розрідження при зсуві, яке стає більш вираженим в робочому стані для обох олив.

Легка олива характеризується вищою загальною концентрацією алкільних похідних (48 мас. % порівняно з 44 мас. % для важкої). На відміну від легкої, в важкій оливі спостерігається значне зменшення вмісту алкільних похідних ароматичних вуглеводнів в процесі експлуатації, що може бути пов'язано з інтенсивними реакціями загушення та відщепленням бокових груп.

Напрямок зміни концентрації одних і тих же ідентифікованих компонентів у свіжих і робочих оливах в процесі їх експлуатації відрізняється. Для більш висококиплячих компонентів коефіцієнт «переходу» компонентів з легкої оливи (свіжої) в експлуатаційну оливу зменшується, що пов'язано з процесами збагачення оливи нафталіном та інденом коксового газу. Для легкої оливи характерні втрати 1– і 2–метил нафталінів і збільшення концентрації метилгомологів дибензофурану, флуорену, антрацену і фенантрени.

У продуктах окиснення легкої оливи ідентифікуються алкільні групи, а в продуктах окиснення важкої – незаміщені вуглеводні. Сумарна концентрація ідентифікованих продуктів окиснення в експлуатаційній оливі, отриманій з важкої оливи, в 1,7 рази вища.

## РОЗДІЛ 6 РОЗРОБКА ПРАКТИЧНИХ РІШЕНЬ ДЛЯ ПОКРАЩЕННЯ ЯКОСТІ ВБИРНОЇ ОЛИВИ

### 6.1 Модифікація компонентного складу вбирної оливи за окремими маркерами якості

Забезпечення належної якості вбирної оливи здійснюється шляхом комплексного контролю її компонентного складу, включаючи кількісне визначення маркерних компонентів (фенол, нафталін) та компонентів, що визначають в'язкість і коксоутворення, для гарантування відповідності технічним вимогам [125–127].

Підтримка оптимального рівня фенолів у оливі має критичне значення для забезпечення її стабільності та тривалої експлуатації. В Україні вміст фенолів в оливі регламентується технічними умовами «Масло вбирне кам'яновугільне ТУ У 20.1–00190443–117:2017», що встановлюють показники від 0,7 до 3,5 % за масовою часткою, причому високий вміст характерний для олив з нижчою якістю. Моніторинг фенолів у свіжій та робочій оливі, а також у сирому бензолі, виявив, що у процесі експлуатації олива накопичує додатково від 0,3 до 1,6 % загальних фенолів. Такий факт свідчить про те, що проведення знефенолювання свіжої оливи, вихідний вміст у яких становить 1,5–2,0 %, є недоцільним.

Насправді, цілеспрямоване введення фенолів у кількості 3 % до оливи показало, що феноли діють як ефективні інгібітори окислення, сприяючи утворенню захисної плівки на поверхні металу [105, 109]. Такий підхід дозволяє знизити швидкість корозії вуглецевої сталі з 0,56 до 0,33 мм/рік, при цьому введення фенолів не призводить до збільшення індексу коксування сумішей. Таким чином, оптимальне регулювання концентрації фенолів у оливі забезпечує її хімічну стабільність, знижує корозійну активність та сприяє продовженню строку служби обладнання, що є важливим для ефективності виробничого процесу.

Вміст нафталіну в абсорбційних оливах вітчизняного виробництва, як правило, перевищує 12–15 %. У процесі експлуатації оливи встановлюється

динамічна рівновага між концентрацією нафталіну в коксовому газі та його вмістом в абсорбенті (формула 5.5). Це зумовлено фізико–хімічною природою процесу поглинання, що супроводжується як масоперенесенням нафталіну з газової фази до рідинної, так і частковою десорбцією при зміні температурно–концентраційних умов.

Підтримання стабільного вмісту нафталіну в робочій оливі є важливим для забезпечення її абсорбційної здатності та термічної стабільності. Надлишкове накопичення нафталіну може призвести до кристалізації в низькотемпературних зонах апаратів, зниження ефективності поглинання бензольних вуглеводнів, а також до ускладнення регенерації оливи.

Рекомендується періодичний контроль концентрації нафталіну шляхом газового хроматографування з метою оперативного коригування складу оливи через введення свіжих фракцій з нижчим вмістом нафталінових вуглеводнів або проведенням часткової регенерації.

За результатами наших досліджень встановлено, що при вмісті нафталіну у свіжій легкій оливі на рівні 6,8 %, його концентрація в робочій оливі в процесі експлуатації зростає до 12,4 %. Натомість на установці, що працює із свіжою важкою оливою, концентрація нафталіну зменшилася з 10,6 % до 10,3 %. Це свідчить про настання квазірівноважного стану між газовою та рідинною фазами, зумовленого термодинамікою процесу масообміну. Таким чином, придбання свіжої оливи з навмисно зниженим вмістом нафталіну є економічно необґрунтованим, оскільки вміст нафталіну швидко вирівнюється в робочій системі.

У разі незадовільної роботи дефлегматора дистиляційної колони (зокрема, при недостатньому охолодженні), значна частина нафталіну переходить у сирий бензол, що призводить до зменшення його концентрації в абсорбенті аж до 4 %. Таке масло, як правило, характеризується підвищеною густиною, в'язкістю і схильністю до утворення осадів, що погіршує його експлуатаційні властивості.

Встановлено, що оптимальний вміст нафталіну у свіжій оливі має становити 10–13 %. Збільшення концентрації вище цього діапазону часто супроводжується

наявністю фракцій із температурою кипіння понад 300 °С, що сприяє утворенню осадів під час десорбції нафталіну в сирий бензол та підвищенню питомої витрати оливи через її неповне відновлення.

Регулювання в'язкості робочої оливи. Хроматографічний аналіз компонентного складу свіжої та робочої оливи дає змогу підтримувати кінематичну в'язкість робочої оливи на рівні 4–5 мПа · с (50 °С), що відповідає вимогам Правил технічної експлуатації коксохімічних підприємств.

При розрахунку складу робочої оливи після введення свіжої, за методом адитивності, слід враховувати індивідуальний вплив ключових компонентів на в'язкість: зокрема, дибензофуран і флуорен підвищують в'язкість не більше ніж на 10–12 %, тоді як 1–метил нафталін, нафталін і 2–метил нафталін можуть знижувати її в межах 4–29 %.

Прогнозування в'язкості суміші доцільно здійснювати на основі лабораторних вимірювань або із застосуванням моделі Кендалла–Монро:

$$\mu^{1/3}_{\text{см}} = x_1 \cdot \mu_1^{1/3} + x_2 \cdot \mu_2^{1/3} + x_3 \cdot \mu_3^{1/3}, \quad (6.1)$$

де  $\mu_{\text{см}}$  – кінематична в'язкість суміші,  $x_i$  – масова частка відповідної фракції,  $\mu_i$  – кінематична в'язкість фракції.

Ця модель зарекомендувала себе як ефективний інструмент для інженерного прогнозування реологічних властивостей сумішей рідин залежно від їх компонентного складу.

Контроль коксового числа. Коксове число абсорбційної оливи зростає лінійно зі збільшенням вмісту фракцій, що киплять вище 280 °С, що встановлено експериментально в інтервалі 4–10 %. Аналогічне зростання спостерігається при підвищенні концентрації таких компонентів, як 1–метил нафталін та аценафтен.

Значний внесок у підвищення коксоутворювальної здатності робочої оливи мають аерозольні частинки смоли, що потрапляють до абсорбційного циклу з газового тракту. У зв'язку з цим важливо контролювати вміст смолистих речовин

в емульсії під час промивання первинного газового холодильника та уникати утворення туману при зрошенні гарячого коксового газу охолодженою водою.

## **6.2 Покращення якості вбирної оливи шляхом ефективного видалення дисперсних механічних домішок за допомогою фільтрування**

Для вилучення бензольних вуглеводнів із коксового газу використовують кам'яновугільну абсорбційну оливу марки «А», сортів І та ІІ, які згідно з технічними умовами не повинні утворювати осадів при температурах не вище +5 °С (для сорту І) та +15 °С (для сорту ІІ). За результатами експериментальних досліджень, основними причинами осадоутворення в абсорбційних оливах є:

- зниження розчинності індивідуальних компонентів оливи (зокрема, в умовах зростання густини);
- утворення олігомерів та полімерів з високою температурою плавлення;
- забруднення смолистими речовинами, які надходять із коксового газу.

Підвищення густини оливи істотно зменшує її здатність до розчинення високомолекулярних сполук, таких як антрацен, флуорен та олігомери, які формуються внаслідок полімеризації резиногенів.

Згідно з результатами молекулярного моделювання, температура плавлення димерів індену та кумарону порівнянна з температурою плавлення триадерних вуглеводнів, що входять до складу оливи. Температура плавлення три- та тетрамерів значно вища й досягає 305–520 °С, що зумовлює їх осадоутворення навіть у робочих температурних умовах.

Кінетичний аналіз показує, що процеси олігомеризації протікають повільно, однак їх інтенсивність зростає зі збільшенням температури. Підвищення температури в трубчастих печах до 160–180 °С сприяє термічній деструкції нестійких олігомерів і поліпшенню якості оливи.

Моніторинг складу робочої оливи в процесі експлуатації свідчить, що інден є більш реакційноздатним, ніж аценафтен, і підлягає полімеризації швидше. Таким чином, зменшення його вмісту при нагріванні, ймовірно, зумовлене саме

полімеризаційними процесами. Загалом, полімеризація ненасичених компонентів, таких як інден і кумарон, домінує над окиснювальною полімеризацією високо–киплячих вуглеводнів.

Абсорбційні оливи низької якості зазвичай містять завислі частинки в кількості 0,5–3,0 %, тоді як для високоякісних зразків цей показник становить 0,04–0,08 %. Завислі речовини можуть бути джерелом осадів і викликати зниження ефективності абсорбційного процесу. Відомий досвід експлуатації фільтраційних установок із розміром комірок сітки 500 мкм показав обмежену ефективність очищення – лише 20–30 %. Автоматична регенерація фільтрів не компенсує низький ступінь затримання дрібнодисперсних забруднень.

Промислові випробування фторопластового фільтра з розміром перфорації 20 мкм, проведені на абсорбційній оливі «дебензине», показали наступні результати:

- при витраті оливи близько 1 м<sup>3</sup>/год. і тривалості фільтрації до 48 год. на поверхні фільтрувального елемента накопичувався шар відкладень, що спричиняло зростання гідравлічного опору з 0,138 до 0,160 МПа;
- у процесі фільтрації спостерігалось зниження концентрації завислих речовин: з 0,039 % до 0,017 % (ваг.) через 22 год. після початку фільтрації; при цьому ступінь очищення на початковій стадії становив лише ~44 %, що вказує на недостатню ефективність фільтра при великих отворах.

Таким чином, доцільним є застосування фільтрувальних елементів із розміром перфорації менше ніж 20 мкм для підвищення ступеня очищення абсорбційної оливи, особливо на стадії первинного фільтрування.

Як приклад схеми фільтрації оливи в безперервному режимі можна навести установку фільтрації (рисунок 6.1), яка містить два механічні фільтри, встановлені паралельно із запірною арматурою. Промивання фільтрів здійснюється автоматично, зі скиданням осаду через грязьовики до збірника оливи. Розмір отвору сітчастого фільтра повинен забезпечувати експлуатаційні вимоги до наявного насосного обладнання, але не має перевищувати 500 мкм.

Для самопромивної схеми зменшення розміру осередку сітки може призвести до більшої циркуляції оливи повз фільтр у зв'язку зі зростанням гідравлічного опору.

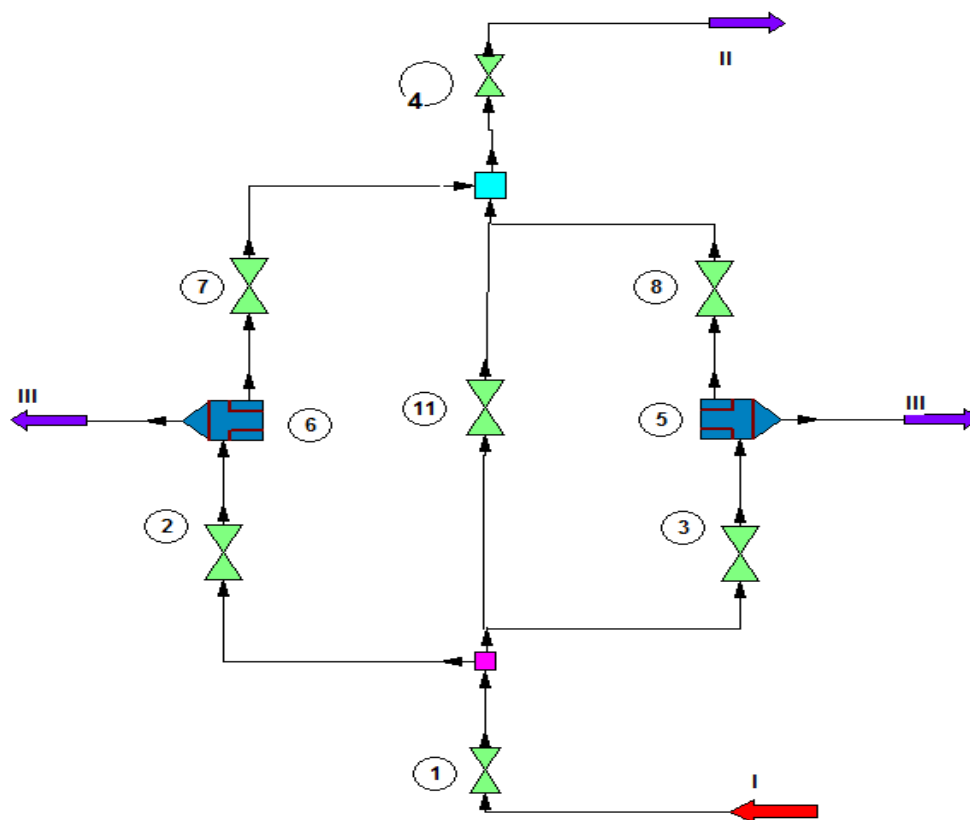


Рисунок 6.1. – Схема фільтрації вбирної оливи: I – олива дебензине на фільтрацію; II – олива після фільтрації; III – олива на грязьовики. Позиції: 1,2,3,4,7,8,11 – вентилі; 5,6 – сітчасті фільтри

### 6.3 Промивання робочої вбирної оливи конденсатом пари

Промивання робочої оливи є важливою частиною процесу її облагородження під час експлуатації в бензольному відділенні. Раніше, при роботі з нафтовою оливою, використовувався холодильник, у якому для її охолодження застосовувалася вода у об'ємному співвідношенні олива/вода від 1 до 1,5–2. За такого режиму та тривалості контакту фаз у межах 45–50 хв. Утворення стійких емульсій практично не спостерігалось. Це важливо, оскільки

стабільні емульсії ускладнюють подальше очищення і можуть суттєво знижувати якість робочої оливи.

Коли йдеться про промивання оливи, особливо тієї, що має вуглекисмічне походження, виникає підвищений ризик утворення емульсій через її більшу дисперсність і схильність до емульгування. У лабораторних умовах було встановлено, що запобігти утворенню таких емульсій можна за умови, якщо об'єм води не перевищує третини об'єму оливи. Тобто співвідношення фаз олива/вода має бути не менше ніж 1 до 3. Важливо також уникати надмірного механічного диспергування води в об'ємі оливи, оскільки це різко підвищує площу міжфазного контакту і сприяє стабілізації емульсії.

Підвищення вмісту водної фази в системі дає змогу ефективніше видаляти з оливи такі компоненти, як іони роданіду, сульфатів і тіосульфатів, а також аміак і сірководень. Це призводить до зростання показника рН у водній витяжці, що вказує на зменшення кислотності та, відповідно, зниження корозійної активності. Крім того, очищення оливи супроводжується зменшенням її коксового числа, що свідчить про зниження вмісту важких або реакційно здатних компонентів, які можуть ініціювати полімеризацію. Таке облагородження оливи позитивно впливає на її термічну стабільність і здатність до тривалої роботи без надмірного накопичення високомолекулярних сполук.

Зниження вмісту заліза та зважених частинок після промивання також має важливе значення, оскільки присутність цих домішок часто асоціюється з каталітичною активністю щодо полімеризаційних реакцій або слугує джерелом забруднення поверхонь теплообмінного обладнання. Унаслідок промивання олива стає менш схильною до утворення відкладень, що сприяє збереженню ефективності її функцій як абсорбенту в технологічному циклі. Окрім того, зменшення агресивності водного екстракту значно знижує швидкість корозії матеріалів, з яких виготовлено обладнання – зокрема вуглецевої сталі, яка традиційно використовується в конструкціях трубопроводів і теплообмінників.

Пропоновану технологічну схему промивання оливи представлено на рисунку 6.2, основні режимні показники наведено в таблиці 6.1.



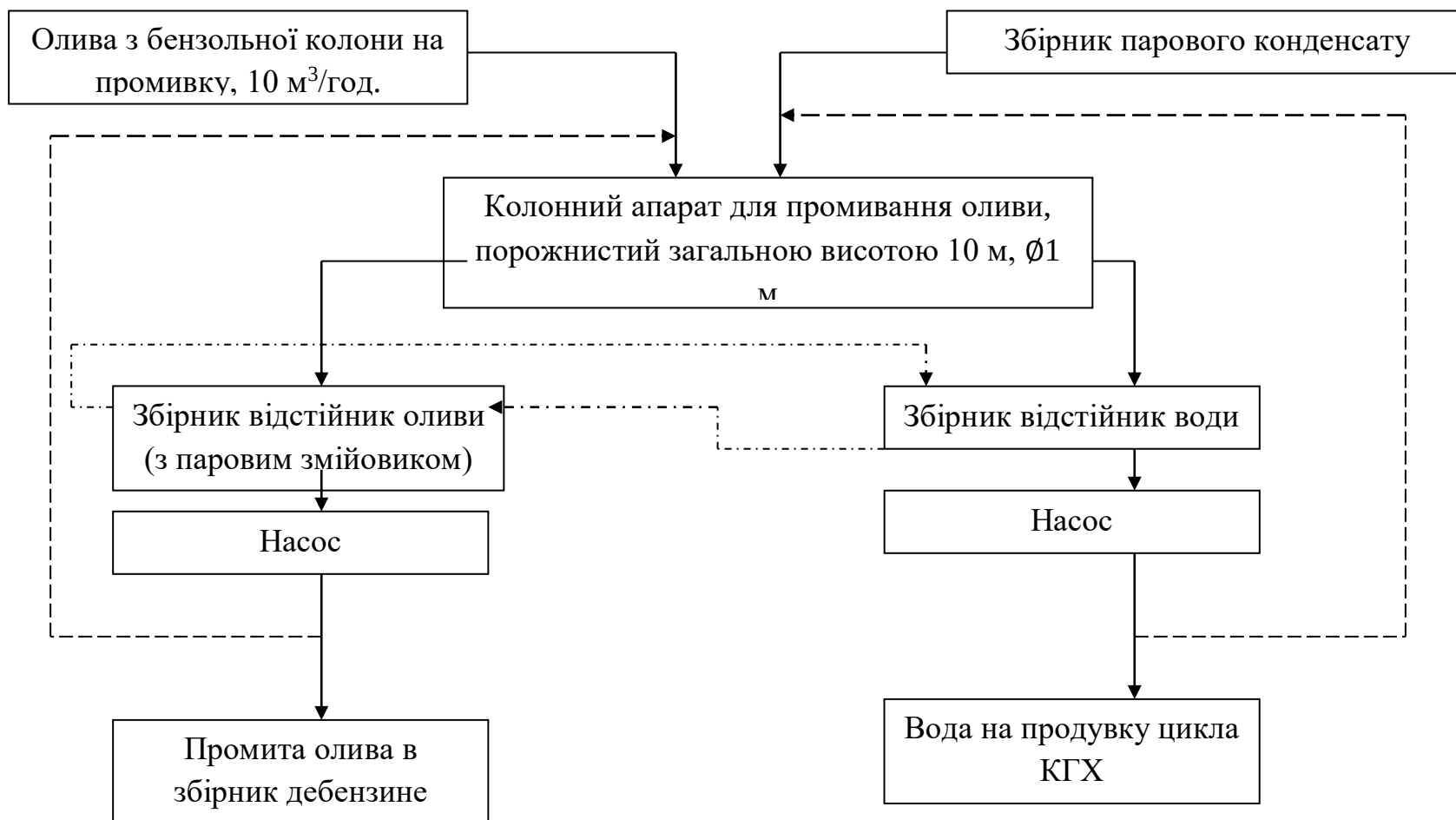


Рисунок 6.2. – Блок–схема промивання робочої вбирної оливи

Таблиця 6.1 – Перелік технологічних апаратів для промивання 10 м<sup>3</sup>/год. вбирної оливи

| Апарат                               | Кількість | Характеристика                                                                                          |
|--------------------------------------|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| збірник парового конденсату          | 1         | витрата не менше 50 м <sup>3</sup> /год.                                                                |
| колонний апарат для промивання оливи | 1         | порожнистий загальною висотою 10 м, Ø1 м, або спеціальної конструкції загальною висотою 5 м, Ø0,7–0,9 м |
| збірник відстійник оливи             | 1         | витрата не менше 30 м <sup>3</sup> /год., обладнаний паровим змійовиком                                 |
| збірник відстійник води              | 1         | витрата не менше 50 м <sup>3</sup> /год.                                                                |
| насос для оливи                      | 1         | продуктивністю не менше 10 м <sup>3</sup> /год.                                                         |
| насос для води                       | 1         | продуктивністю не менше 20 м <sup>3</sup> /год.                                                         |

Олива після бензольної колони (або після масляних теплообмінників) з температурою  $\approx 80\text{--}90$  °С подається на колонний апарат для промивання зі спеціально встановлюваного збірника парового конденсату. Апарат працює в безперервному режимі. Режим промивання оливи передбачає відсутність інтенсивного перемішування і таким чином, запобігає утворенню емульсії. Співвідношення об'ємів олива ÷ вода = 10 м<sup>3</sup>/год. ÷ 20(30) м<sup>3</sup>/год. також підібране з урахуванням легкого розшаровування фаз. Олива і вода після промивання самопливом з відповідних зон промивача направляються у відповідні збірники-відстійники, причому збірник відстійник оливи обладнаний паровим змійовиком і забезпечує відстоювання оливи протягом не менше 2-х годин. Збірники відстійники оливи і води повинні мати кілька зливних патрубків для можливості відбору відповідних фаз у разі зміни межі розділу фаз у процесі відстоювання. Передбачено рецикли оливи і води в колонний апарат для повторного промивання. Промита олива направляється в збірник дебензине. Оскільки температура оливи під час відстоювання може досягати 80–90 °С, необхідно на лінії промитої оливи передбачити підключення до холодильника оливи.

Таким чином, промивання оливи є не лише заходом очищення, а й способом подовження строку її ефективної дії в системі. Завдяки правильному добору співвідношення фаз та м'якому режиму контакту з водою вдається уникнути негативних явищ емульгування, водночас забезпечивши ефективне видалення небажаних сполук. У результаті отримується більш стабільна та менш агресивна олива, придатна до повторного використання без загрози для обладнання чи якості технологічного процесу.

#### **6.4 Удосконалення схеми регенерації оливи**

Традиційна схема дистиляції оливи бензолового відділення передбачає безперервну регенерацію в окремо встановлюваній колоні діаметром 1600 мм, з 11 тарілками та подачею живлення на 9 тарілку, параметри колони описані в [4,12]. Кількість оливи, що постійно та безперервно надходить на колону регенерації становить 1,0–2 % від циркулюючої оливи.

Вбирна олива нагрівається в регенераторі донним змішувиком, полімери бензольного відділення виходять з низу колони і надходять на зберігання і відвантажуються споживачам. У зв'язку з необхідністю економії оборотної вбирної оливи, полімери повинні містити якомога менше легких фракцій поглинача. Це контролюється як густиною полімерів, так компонентним складом і фракційним складом (вмістом відгону до 270 °C). На практиці, традиційна схема не може забезпечити повний контроль за якістю полімерів і відбувається втрата оливи з полімерів, що відвантажуються споживачам, за нижчою ціною, ніж свіжа вбирна олива.

Одним із суттєвих недоліків наявної схеми регенерації промивної оливи є наявність у виведених із системи полімерних утворень значної кількості легких і цінних фракцій оливи. Ці фракції характеризуються температурою початку кипіння нижче 270 °C і являють собою важливий компонент оборотної оливи, тому їх втрата знижує ефективність процесу. Для зменшення вмісту зазначених фракцій у складі полімерів, у чинній технології зазвичай практикується

збільшення подачі водяної пари в нижню частину регенераційної колони. Однак на практиці реалізація цього підходу часто стикається з обмеженнями, пов'язаними з нестачею доступної пари, особливо в зимовий період, коли парове господарство підприємства працює на межі можливостей.

При цьому, однією з особливостей діючої практики регенерації є невідповідність фактичної та проектної продуктивності колони. Незважаючи на номінальне завантаження регенераційної колони в розмірі 4 м<sup>3</sup>/год, в реальних умовах експлуатаційне навантаження виявляється приблизно на 50 % нижчим. Це пояснюється нормативним обмеженням витрат промивної оливи і необхідністю її жорсткої економії в умовах дефіциту.

З метою підвищення ефективності регенерації оливи та зниження безповоротних втрат цінних легких фракцій запропоновано удосконалення наявної технологічної схеми. Ключовим елементом модифікації є використання частини очищеного коксового газу як додаткового стріппінг-агента. Коксовий газ, очищений від бензольних вуглеводнів із температурою близько 35 °С, подають у придонну частину регенераційної колони разом із гострою водяною парою. Парогазова суміш, що формується таким чином, сприяє більш інтенсивному виносу легкокиплячих компонентів оливи з важких залишків. На відміну від наявної схеми, разом з водяною парою і коксовим газом ці летючі компоненти надходять на вхід у бензольний скруббер. Усередині скруббера вони ефективно вловлюються циркуляційною промивною оливою, тим самим забезпечується їх повернення в оборотний цикл оливи. Таким чином, запропонований спосіб дає змогу не тільки знизити втрати легких вуглеводнів, а й підвищити загальну економічність та екологічність процесу.

Для впровадження запропонованого удосконалення потрібне проведення низки технічних заходів, зокрема, прокладання додаткових газових ліній і демонтаж частини наявної парової обв'язки, призначеної для транспортування парової фази до дистиляційної колони. Використання коксового газу як стріппінг-агента в дистиляційних колонах є відомим технологічним рішенням, аналогічним до запропонованого. Однак у тому разі схема утилізації парогазової

суміші була значно складнішою та передбачала багатоступеневе охолодження й подальше розділення.

Для зниження вмісту погонів поглинальної оливи в полімерах, що відвантажуються, пропонується зміна технологічної обв'язки колони регенерації (рисунок 6.3).

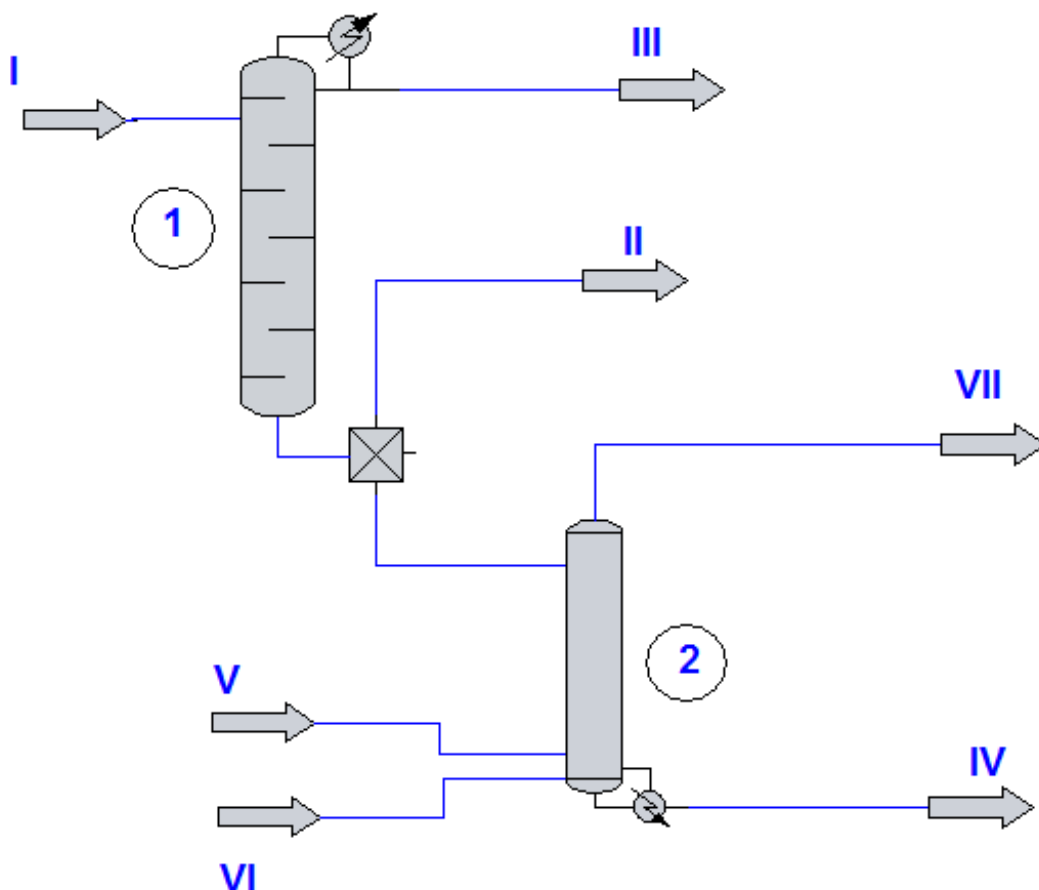


Рисунок 6.3 – Удосконалена схема регенерації оливи із застосуванням коксового газу як стріппінг-агента. Апарати: 1 – існуюча дистиляційна колона; 2 – існуючий регенератор. Потоки: I – насичена олива на дистиляцію; II – знебензолена олива; III – сирий бензол; IV – полімери; V – водяна пара; VI – коксовий газ; VII – парогазова суміш на вхід у бензольний скруббер

Кількість стріппінг-агента розраховується таким чином, щоб забезпечити додаткове віддування легких погонів оливи, але й не перевищити пропускну

спроможність регенератора за паровою фазою, що підтримується лінійною швидкістю парів у найбільш навантаженій частині колони (близько 1 м/с).

Для бензольної установки з витратою оливи 180 м<sup>3</sup>/год. і відповідно для очищення коксового газу в кількості 100000 м<sup>3</sup>/год., економія найціннішої частини вбирної оливи становить 1285–1017 = 268 кг/год.

Результати порівняльного аналізу показників процесів за традиційною технологією і за запропонованою вдосконаленою схемою, наведені в таблиці 6.2.

Таблиця 6.2 – Характеристика традиційного і розробленого процесів регенерації оливи

| Показники                                                                     | Традиційна схема | Запропонована схема |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------------|---------------------|
| витрата оливи на регенерацію, кг/год.                                         | 2664             | 2664                |
| теплове навантаження підігрівача регенераційної колони, МДж/год.              | 470              | 760                 |
| витрата стріппінг – агента (водяної пари), кг/год.                            | 3000             | 3000                |
| витрата стріппінг – агента (коксового газу), нм <sup>3</sup> /год.            | 0                | 1120                |
| полімери:                                                                     |                  |                     |
| вихід полімерів, кг/год.                                                      | 1285             | 1017                |
| температура полімерів, °С                                                     | 158              | 158                 |
| розрахункова молекулярна маса                                                 | 156,5            | 158,4               |
| густина кг/м <sup>3</sup>                                                     | 1025             | 1037                |
| в'язкість, Па · с                                                             | 0.000641         | 0.00067             |
| фракційний склад, %                                                           |                  |                     |
| бензольні вуглеводні                                                          | 0,001            | 0,001               |
| відгін до 270 °С                                                              | 30,4             | 25,3                |
| відгін 270–300 °С                                                             | 61,2             | 64,3                |
| відгін вище 300 °С                                                            | 8,4              | 10,5                |
| парогазова суміш після регенераційної колони, у перерахунку на фракції оливи: |                  |                     |
| бензольні вуглеводні                                                          | 4,8              | 4,0                 |
| відгін до 270 °С                                                              | 68,7             | 65,7                |
| відгін 270–300 °С                                                             | 26,3             | 30,0                |
| відгін вище 300 °С                                                            | 0,3              | 0,3                 |

На відміну від традиційного рішення, запропонована схема вирізняється більшою простотою і технологічною гнучкістю, при цьому забезпечуючи повернення цінних компонентів оливи в оборотний цикл. Згідно з виконаними розрахунковими даними, при використанні модифікованої схеми спостерігається суттєве зниження загального виходу полімерів. Це призводить до зменшення втрат промивної оливи, що виражається в її додатковій економії.

Фізико–хімічні властивості полімерних фракцій, отриманих у результаті застосування традиційної та запропонованої технологій також відрізняються. Слід зазначити, що полімери, які відводяться з регенератора за використання вдосконаленої схеми, мають підвищені густину та в'язкість, та знижений відгін до 270 °С.

Істотна відмінність також спостерігається у складі одержуваних полімерів. Продукти, виділені під час реалізації запропонованої схеми, характеризуються зниженим вмістом нафталіну, його метилпохідних, що свідчить про більш глибоке повернення в робочий цикл легких фракцій. Крім того, вміст компонентів із температурою кипіння вище 270 °С у таких полімерах виявляється вищим, що свідчить про більш ефективне видалення з обігу важких, схильних до осадоутворення і коксоутворення сполук.

## **Висновки за розділом 6**

Склад свіжої оливи, зокрема вміст нафталіну, фенолів та полімеризованих сполук, суттєво впливає на її експлуатаційні властивості. Науково обґрунтовано роль фенолів, нафталіну та основних хроматографованих компонентів вбирної оливи з погляду їхнього впливу на в'язкість, коксоутворення, корозійну активність робочої оливи. У процесі експлуатації олива накопичує додатково від 0,3 до 1,6 % загальних фенолів, отже знефенолювання свіжої оливи, вихідний вміст яких становить 1,5–2,0 %, є недоцільним. Феноли діють як ефективні інгібітори окислення, сприяючи утворенню захисної плівки на поверхні металу, та знижують швидкість корозії вуглецевої сталі з 0,56 до 0,33 мм/рік.

Експлуатація свіжої оливи з навмисно зниженим вмістом нафталіну є економічно необґрунтованою, оскільки вміст нафталіну швидко вирівнюється в робочій системі до 10–12 %.

Коксове число абсорбційної оливи зростає лінійно зі збільшенням вмісту фракцій, що киплять вище 280 °С, що встановлено експериментально в інтервалі 4–10 %.

Для забезпечення стабільної роботи установок уловлювання бензольних вуглеводнів доцільно підтримувати оптимальний рівень нафталіну і фенолів, уникати надмірної полімеризації, забезпечувати фільтрацію та промивання робочої оливи, виводити з обороту важкі компоненти оливи. Комплексне регулювання цих параметрів дозволяє зменшити осадоутворення, знизити корозійну активність і стабілізувати фізико–хімічні властивості оливи в умовах тривалої експлуатації.

З метою підвищення ефективності регенерації оливи та зниження безповоротних втрат цінних легких фракцій запропоновано удосконалення наявної технологічної схеми з використанням як додаткового стріппінг–агента частини очищеного коксового газу (1120 м³/год. у перерахунку на 100000 м³/год. коксового газу, що очищається). Коксовий газ подають у придонну частину регенераційної колони разом із гострою водяною парою, парогазова суміш з легкими відгонами оливи надходить сумісно з основним потоком коксового газу у бензольний скрубєр. Запропонована схема вирізняється більшою простотою і технологічною гнучкістю, при цьому забезпечуючи повернення цінних компонентів оливи в оборотний цикл. Згідно з виконаними розрахунковими даними, при використанні модифікованої схеми спостерігається суттєве зниження загального виходу полімерів. Це призводить до зменшення втрат оборотної оливи, що виражається в її додатковій економії 43 % від питомої витрати свіжої оливи.



## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Проведені термодинамічні розрахунки та експериментальні дослідження показали, що основним механізмом загушення вбирної оливи є полімеризація смолоутворюючих ненасичених вуглеводнів, зокрема індену, з подальшим утворенням олігомерних і полімерних структур. Вперше механізм участі індену та кумарону в цих процесах було експериментально підтверджено за допомогою ІЧ-спектроскопії відкладень бензолового скрубера та полімерних продуктів бензольного відділення. Це дозволило уточнити роль ненасичених компонентів коксового газу в процесах деградації абсорбенту та втрати його експлуатаційних властивостей у промислових умовах.

2. Встановлено, що процес загушення вбирної оливи ускладнюється окисненням вуглеводнів та корозією технологічного обладнання. Ці процеси також підтверджені ІЧ-спектроскопією шляхом виявлення характерних функціональних груп, спільних для інден-кумаронових смол, полімерів бензольного відділення та твердих відкладень.

3. На підставі аналізу відкладень оливного тракту та термодинамічного моделювання підтверджено та обґрунтовано перевагу полуменевого нагріву до температури понад 140 °С над паровим, оскільки він забезпечує зменшення молекулярної маси (на  $\approx 5$  Да) та температури плавлення (на  $\approx 5$  °С) рівноважної реакційної суміші олігомерів і, як наслідок, сприяє стабілізації її експлуатаційних властивостей. Отримані результати обґрунтовують необхідність контролю температурних параметрів та хімічного складу оливи для запобігання деградації її якості.

4. Встановлено, що коксівність вбирної оливи, яка за екстремальних умов може досягати 15–20 %, тісно корелює з її основними фізико-хімічними характеристиками – густиною, в'язкістю та фракційним складом, – проте не залежить від наявності стадії знефенолювання. Фенольні сполуки, особливо у складі високомолекулярних фракцій кам'яновугільної смоли, сприяють підвищенню в'язкості оливи. Експериментально доведено існування динамічної

рівноваги між вмістом фенолів у коксовому газі, вбирній оливі та сирому бензолі. Обґрунтовано необхідність пошуку компромісних технологічних рішень щодо ступеня знефенолювання з урахуванням збереження оптимальних характеристик вбирної оливи.

5. Вперше встановлено вплив окремих компонентів вбирної оливи з вузьким діапазоном википання ( $230\text{--}270\text{ }^{\circ}\text{C}$ , густина  $1035\text{--}1055\text{ кг/м}^3$ ) на її в'язкість: виявлено, що дибензофуран та флуорен підвищують в'язкість на  $10\text{--}12\%$ , тоді як 1-метил нафталін, нафталін та 2-метил нафталін знижують її на  $4\text{--}29\%$ , що створює наукову основу для цілеспрямованого регулювання реологічних властивостей оливи шляхом оптимізації її компонентного складу.

6. Вперше шляхом порівняльного аналізу продуктів окиснення робочих олив встановлено, що олива з вузьким діапазоном википання ( $230\text{--}270\text{ }^{\circ}\text{C}$ , густина  $1035\text{--}1055\text{ кг/м}^3$ ) утворює продукти деградації з переважно алкільними групами, на відміну від оливи з ширшим діапазоном ( $230\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , густина  $1055\text{--}1070\text{ кг/м}^3$ ), яка формує незаміщені вуглеводні, причому сумарна концентрація продуктів окиснення в останній у 1,7 рази вища, що свідчить про вищу стійкість оливи з вузьким діапазоном до окиснювальної деградації.

7. За рахунок застосування поглиначів різного фракційного складу при поповненні робочих циклів вперше встановлено, що олива з вузьким діапазоном википання ( $230\text{--}270\text{ }^{\circ}\text{C}$ , густина  $1035\text{--}1055\text{ кг/м}^3$ ) збагачується індепом і нафталіном, тоді як олива з ширшим діапазоном ( $230\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , густина  $1055\text{--}1070\text{ кг/м}^3$ ) – метилпохідними дибензофурану та флуорену, що дозволило обґрунтувати вплив фракційного складу свіжої оливи на зміну компонентного складу робочих поглиначів.

8. Розроблено удосконалення наявної технологічної схеми з використанням як додаткового стріппінг-агента частини очищеного коксового газу, який подають у придонну частину регенераційної колони разом із гострою водяною парою. Парогазова суміш з легкими відгонами оливи надходить сумісно з основним потоком коксового газу у бензольний скруббер. Запропонована схема забезпечує підвищення повернення цінних компонентів оливи в оборотний цикл

та суттєве зниження загального виходу полімерів, що призводить до зменшення втрат оборотної оливи та виражається в її додатковій економії 43 % від питомої витрати свіжої оливи.

9. Отримані результати мають важливе прикладне значення для розробки науково обґрунтованих методів підвищення ефективності та довговічності роботи оливних систем у промислових умовах.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 Лаврова И. О., Шустиков В. И., Лавров О. И. Сравнительная оценка различных технологических установок для абсорбции бензольных углеводородов из коксового газа. *Вуглехімічний журнал*. 2000. № 3–4. С. 36–40.
- 2 Лаврова І. О., Лавров О. І. Ресурсо– та енергозбереження при отриманні сирого бензолу з коксового газу. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2006. № 4. С. 12–18.
3. Куделя А. А., Киселёв В. М., Лаврова И. О. Оценка применения высокоскоростных массообменных аппаратов для ректификации смеси бензол–толуол. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2013. Вип. 4. С. 3–8.
4. Ковалев Е. Т. Справочник коксохимика. Т. 3. Харьков : ИНЖЭК, 2009. 450 с.
5. Qin S., Chang S. Modeling, thermodynamic and techno–economic analysis of coke production process with waste heat recovery. *Energy*. 2017. Vol. 141. P. 435–450. <https://doi.org/10.1016/j.>
6. Hayashi J., Amamoto S., Kusakabe K., Morooka S. Evaluation of vapor–phase reactivity of primary tar produced by flash pyrolysis of coal. *Energy & Fuels*. 1995. Vol. 9, No 2. P. 290–294. <https://doi.org/10.1021/ef00050a012>.
7. Reddy B. R., Shravani B., Das B., Dash S. P., Vinu R. Microwave–assisted and analytical pyrolysis of coking and non–coking coals: comparison of tar and char compositions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019. Vol. 142. P. 104614–104623. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.05.003>.
8. Zhang Z., Bai Z., Wang R., Zhao X., Shi H. Experimental study on the fluorene removal from fluorene–acenaphthene–dibenzofuran mixtures of wash oil. *Separation Science and Technology*. 2013. Vol. 48. P. 1081–1085. <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.713432>.
9. Banerjee C., Agarwal S., Dash P. S., Roy A. Effect of wash oil inlet temperature in naphthalene scrubber on the absorptivity of naphthalene in coke oven by

product plant. *Thermal Science and Engineering Progress*. 2021; Vol. 25, No 10. P. 1025–1029. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2021.101025>.

10. Kohl A. L., Nielsen R. B. Gas Purification. Houston : Gulf Publishing Company, 1997. 1395 p.

11. Li J., Zhang S., Nie Y., Ma X., Xu L., Wu L. A holistic life cycle evaluation of coking production covering coke oven gas purification process based on the subdivision method. *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 248. P. 119183–119226. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119183>.

12. Лазорін С. Н., Стеценко Є. Я. Виробництво сирого бензолу. Київ : Техніка, 1969. 224 с.

13. Richter D., Repke J. U., Thielert H., Wozny G. Phase equilibrium behavior of volatile organic compounds in complex hydrocarbon mixtures. *Chemical and process engineering*. 2007. № 28. P. 115–126.

14. Thielert H., Richter D., Wozny G. Removal of aromatic hydrocarbons from coking gas by absorption : pat. WO2009003644A1 Germany. Int. cl. B01D53/1487; filed 27.06.2008. issued 08.01.2009.

15. Richter D., Thielert H., Wozny G. Absorption of aromatic hydrocarbons in multicomponent mixtures: A comparison between simulations and measurements in a pilot plant. *Computer Aided Chemical Engineering*. 2008. Vol. 25. P. 799–804. [https://doi.org/10.1016/S1570-7946\(08\)80139-3](https://doi.org/10.1016/S1570-7946(08)80139-3).

16. Банников Л. П., Комисова В. И., Соловьев М. А., Шустиков В. И. Выбор поглотителя ароматических углеводородов для доочистки коксового газа. *Вуглехімічний журнал*. 2011. № 5–6. С. 67–75.

17. Bannikov L. P., Bannikov A. L. Biodiesel fuel as a washing oil to improve coke oven gas quality. Енергетичні установки та альтернативні джерела енергії : матеріали міжнародної конференції, м. Харків, 11–12 березня 2024р. Харків : ФОП Бровін О.В., 2024. С. 396–398.

18. Myers D. Surfactant science and technology. New York : VCH, 1992. 265 p.

19. Park B., Hwang G., Haam S., Lee C., Ahn I., Lee K. Absorption of volatile organic compound by a jet loop reactor with circulation of a surfactant solution: performance evaluation. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 153, No 1–2. P. 735–741. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.016>.

20. Wu B., Yu G., Liu N., Xu R., Chen B., Dai C. Deciphering the sustainability of an ionic liquid–based BTX harvesting process from energetic, environmental, and economic perspectives. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2021. Vol. 9, No 2. P. 863–873. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07707>.

21. Miroshnichenko D., Bannikov L., Bannikov A. Pyridine and quinoline bases from coking products. Chapter 6. in *Advances in Chemistry Research*. Vol. 84. New York : Nova Science Publisher Inc., 2024. P. 149–169. URL: <https://novapublishers.com/shop/advances-in-chemistry-research-volume-84/> (дата звернення: 25.09.2024).

22. Hu D., Wang Q., Wang X., Li T., Li J., Chen Y., Ban T., Zhang Y., Yalikun N. Experimental and mechanistic investigation of amide–based deep eutectic solvents for quinoline extraction and separation from wash oil. *Industrial and Engineering Chemical Research*. 2024. Vol. 63, No 12. P. 5397–5410. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c04327>.

23. Банніков А. Л., Борисенко О. Л. Проблеми знефенолювання та підвищення якості вбирної фракції кам'яновугільної смоли (огляд). *Вуглехімічний журнал*. 2023. № 1. С. 18–24. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-1-18-24>.

24. Ковалев Е. Т. Научные основы и технология переработки высококипящих фракций каменноугольной смолы с получением полициклических углеводородов. Харьков : Контраст, 2001. 216 с.

25. Lee M. J., Chen C. H., Lin H. Fundamental study of the phase behavior of wash oil with diphenyl ether. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2000. Vol. 39. P. 3097–3101. <https://doi.org/10.1021/ie000067v>.

26. Wang J., Liu W. Method of extracting high purity acenaphthene from coal tar scrubbing oil : pat. CN 1651367A China. Int. cl. C07C 13/547; C07C 7/04; filed 07.12.2004. issued 12.09.2007.

27. Kumar M, Tiwari H. P. Assessment of naphthalene absorption efficiency from coke oven gas. *Coke and Chemistry*. 2020. № 63. P. 500–512. <https://doi.org/10.3103/S1068364X20100026>.

28. Kalidindi S, Vinayak A., Biswas S., Kumaresan D., Krishna R. Extraction of phenols from coal tar oil using binary solvents and ionic liquid mixture. *International Journal of Oil Gas and Coal Technology*. 2020. Vol. 23, No 2. P. 240–260. <https://doi.org/10.1504/IJOGCT.2020.105454>.

29. Мамыко А. С., Цебро О. Н., Банников Л. П., Панасенко В. А., Шустиков В. И. Влияние качественных показателей поглотительного масла каменноугольного на работу бензольного отделения ЧАО «ЕВРАЗ ЮЖКОКС». *Вуглехімічний журнал*. 2017. № 4. С. 18–24.

30. DEZA a.s. (Official site). URL: <https://www.deza.cz/en/node/77865> (Last accessed: 28.09.2024).

31. ChineseStandard.net. URL: <https://www.chinesestandard.net/PDF/English.aspx/GBT24217-2009> (Last accessed: 28.09.2024).

32. Quimica del Nalon (Official site). URL: <https://www.nalonchem.com/en/portal.do> (Last accessed: 28.09.2024).

33. Bilbaina de Alquitrane (Official site). URL: <http://www.bilbaina.com/en/> (Last accessed: 28.09.2024).

34. Vecer M., Simkova L., Koutnik I. The effect of washing oil quality and durability on the benzol absorption efficiency from coke oven gas. *Chemical Engineering Transaction*. 2018. No 70. P. 2107–2112. <https://doi.org/10.3303/CET1870352>.

35. Vecer M., Koutnik I., Wichterle K. Life cycle of wash oil for benzol absorption from coke oven gas. *Chemical Engineering Technology*. 2019. Vol. 42, No 4. P. 728–734. <https://doi.org/10.1002/ceat.201800618>.

36. Bannikov L. P., Miroshnichenko D. V., Bannikov A. L. Evaluation of the effect of resin forming components on the quality of wash oil for benzene recovery from coke oven gas. *Petroleum and Coal*. Vol. 65, No 2. P. 387–399.

37. Банніков Л. П., Нестеренко С. В., Банніков А. Л. Вплив резиногенів на якість поглинального масла при уловлюванні бензолу з коксового газу. *Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій* : матеріали міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 100-річчю ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, м. Харків, 7 червня 2022 р. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2022. С. 56.

38. Wei Y., Zhang X., Zhang J., Dang L., Wei H. Solid–liquid equilibrium of some polycyclic aromatic hydrocarbons in wash oil. *Fluid Phase Equilibria*. 2012. Vol. 319. P. 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.01.031>.

39. Yongsheng E., Xiaodan S. A new method of separating and refining  $\beta$ -methylnaphthalene from wash oil. *Advanced Materials Research*. 2012. Vol. 549. P. 225–228. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.549.225>.

40. Yongsheng E. Extraction and purification of fluorene from wash oil. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 989. P. 31–34. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.989-994.31>.

41. Yongsheng E. Extraction and purification of isoquinoline from wash oil. *Advanced Materials Research*. 2013. Vol. 791. P. 93–96. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.791-793.93>.

42. Kim S.J. Upgrading of wash oil through reduction of nitrogen-containing compounds. *Processes*. 2021. Vol. 9. P. 1869–1877. <https://doi.org/10.3390/pr9111869>.

43. Jiao T. An ionic liquid extraction process for the separation of indole from wash oil. *Green Chemistry*. 2015. Vol. 17. P. 3783–3790. <https://doi.org/10.1039/C5GC90043C>.

44. Yang Y., Liu Q., Chen A., Ji Y. Extraction behavior of indole from simulated wash oil using halogen-free ionic liquids. *ACS Omega*. 2021. Vol. 6. P. 16623–16630. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02052>.

45. Xu D., Zhang M., Gao J, Zhang L., Zhou S., Wang Y. Separation of heterocyclic nitrogen compounds from coal tar fractions via ionic liquids:



COSMO–SAC screening and experimental study. *Chemical Engineering Communications*. 2019. Vol. 9. P. 1199–1217. <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1552855>.

46. Bratychak M., Astakhova O., Shyshchak O., Namiesnik J., Ripak O., Pyshyev S. Obtaining of coumarone–indene resins based on light fraction of coal tar. 1. Coumarone–indene resins with carboxy groups. *Chemistry and chemical technology*. 2017. Vol. 11, No 4. P. 509–516. <https://doi.org/10.23939/chcht13.01.112>.

47. Grigorov A. B., Turkoman I. A., Zelenskii O. I., Spirina E. Y. Selecting features of motor oils for the facilities operation in abnormal conditions. *Petroleum and Coal*. 2018. Vol. 60, No 3. P. 453–457.

48. Ma Z., Wang Z., Wang B., Lu Y., Liang H. Method and device for regenerating circular wash oil during rich oil debenzolization of gas purification : pat. CN 101993736A China. Int. cl. YO2P20/10; filed 14.08.2009. issued 28.08.2013.

49. Huang J., Dou W., Duan B., Lu J. Method for recovering benzene hydrocarbon from coal gas : pat. CN 102732327B China. Int. cl. C10K 1/00; C10K 1/04; C10K 1/10; filed 26.06.2012. issued 09.04.2014.

50. Wang Y., Yan X., Zhang S., Qu Y., Liu W., Zhu H., Liu J. Method for regenerating wash oil : pat. CN 101474490B China. Int. cl. B01D 3/38; filed 11.12.2008. issued 08.02.2012.

51. Sun J., Zhang S., Wang S., Liu J. A kind of reboiler method negative pressure crude benzol distillation system : pat. CN 108096999A China. Int. cl. B01D 53/1418; filed 22.12.2017. issued 20.06.2023.

52. Zhang S., Liu J., Sun J. Steam heating washing oil negative pressure crude benzol distil process and equipment : pat. CN 104403704B China. Int. cl. C10K 1/18; filed 21.11.2014. issued 11.05.2016.

53. Tao J., Liu Q., Wang L., Zhang L. Novel regeneration process for circulation oil of crude benzol device : pat. CN 101289633A China. Int. cl. C10K 1/18; filed 20.04.2007. issued 22.10.2008.

54. Kolmakov N. G., Chimarov V. A., Manin N. S., Feofilov I. S., Kanunnikov A. V. Optimizing the consumption of materials and energy in the benzene scrubber. *Coke and Chemistry*. 2019. Vol. 62, No 2. P. 72–73. <https://doi.org/10.3103/S1068364X19020054>.

55. Белошапка И. В., Зоря С. И., Мукина Н. В., Иванык М. А., Ковалев Е. Т. Опыт освоения и эксплуатации закрытого цикла конечного охлаждения коксового газа на коксохимическом производстве ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог». *Вуглехімічний журнал*. 2009. № 5–6. С. 55–59.

56. Liu K., Cai Y., Chen Y. Full-temperature-process pressure swing adsorption purification method for benzene removal and naphthalene removal of coke oven gas : pat. CN 105820846A China. Int. cl. C10K 1/32; filed 31.03.2016. issued 05.06.2018.

57. Li Q., She X., Liu C. A kind of method of crude benzene absorption circulating washing oil regeneration : pat. CN 103087763B China. Int. cl. C10G 45/02; C10G 45/32; C10K 1/18; filed 16.11.2012. issued 21.10.2015.

58. Dostal H., Raff R. Die Kinetik der thermischen Polymerisation von Inden. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1936. Vol. 32B, No. 1. P. 417–429. <https://doi.org/10.1515/zpch-1936-3235>.

59. Marvel C. S. Thermally Stable Polymers. *Macromolecular Chemistry*. Boston : Springer, 1968. P. 153–169. [https://doi.org/10.1007/978-1-4899-6407-6\\_7](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-6407-6_7).

60. Knop A., Scheib W. Chemistry and Applications of Phenolic Resins. Berlin : Springer-Verlag, 1979. 87 p.

61. Coca J., Rosal R., Diez F. V., Sastre H. Decoloration of indene-coumarone resins by catalytic hydrogenation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 1992. Vol. 53. P. 365–371. <https://doi.org/10.1002/jctb.280530408>.

62. Bartoli M., Rosi L., Frediani M., Undri A., Frediani P. Depolymerization of polystyrene at reduced pressure through a microwave assisted pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015. Vol. 113. P. 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.026>.

63. Maloletnev A. S., Kairbekov Zh. K., Smagulova N. T., Kaurbekov A. Zh. Catalytic cracking of the semicoking tar of coal from the Shubarkol deposit. *Solid Fuel Chemistry*. 2006. Vol. 50, No 3. P. 158–162. <https://doi.org/10.3103/S0361521916030083>.

64. Rudolf M. F. Process for lowering the pour points of mineral oils : pat. US 2204967A USA. Int. cl. C10L 1/1691; filed 25.09.1933. issued 18.06.1940.

65. Пиш'єв С. В., Гриценко Ю. Б., Никулишин І. Є., Гнатів З. Я. Одержання інден-кумаронових смол для модифікації нафтових дорожніх бітумів. *Вуглехімічний журнал*. 2014. № 5–6. С. 41–48.

66. Bratychak M., Ripak O., Namiesnik J., Shyshchak O., Astakhova O. Obtaining of coumarone–indene resins based on light fraction of coal tar. 2. Coumarone–indene resins with epoxy groups. *Chemistry and chemical technology*. 2018. Vol. 12, No. 1. P. 93–100. <https://doi.org/10.23939/chcht13.01.112>.

67. Пиш'єв С. В., Солодкий С. Й., Гриценко Ю. Б., Сідун Ю. В. Використання інден-кумаронової смоли для одержання модифікованих бітумів, емульсій та тонкошарових емульсійно-мінеральних дорожніх покриттів. *Вуглехімічний журнал*. 2015. № 1. С. 36–43.

68. Grosskinsky O. Handbuch des Kokereiwesens. T. 2. Berlin : Knapp, 1958. 541 p.

69. Pyshyev S., Grytsenko Y., Bilushchak H., Pyshyeva R., Danyliv N. Production of indene–coumarone resins as bitumen modifiers. *Petroleum and Coal*. 2015. Vol. 57, No 4. P. 303–314.

70. Patterson J. R., Wheeler H. B., Freeman J. J. Process for producing phenol–modified coumarone–indene type resins : pat. US 3032533A USA. Int. cl. C08F 240/00; filed 25.06.1957. issued 01.05.1979.

71. Rivkin J., Sheehan W. E. Phenol–modified indene coumarone resins. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1938. Vol. 30, No 11. P. 1228–1232. <https://doi.org/10.1021/ie50347a007>.

72. Шустиков В. И., Ковалева Н. И. Исследования в области переработки сырого бензола. *Вуглехімічний журнал*. 2005. №3–4. С. 35–37.

73. Xia D., Wang Y., Liu H., Yan J., Lin H., Han S. Research progress of antioxidant additives for lubricating oils. *Lubricants*. 2024. No 12. P. 115–142. <https://doi.org/10.3390/lubricants12040115>.

74. Xu J., Zhuo J., Yao Q. Prediction of ethylene and propylene release during coal pyrolysis with modified CPD model. *Fuel*. 2018. Vol. 222. P. 544–549.

75. Qinghua L. A kind of method of crude benzene absorption circulating washing oil regeneration : pat. CN 103087763B China. Int. cl. C10G 45/02; filed 16.11.2012. issued 21.10.2015.

76. Deng L., Adams T. A. Techno–economic analysis of coke oven gas and blast furnace gas to methanol process with carbon dioxide capture and utilization. *Energy Conversion and Management*. 2019. Vol. 204. P. 112315–112332.

77. Guangming Y. Utilize the washing oil residue to produce the method for coumarone indene resin : pat. CN 1075487A. Int. cl. C08 F244/00; filed 19.09.1992. issued 04.10.1995.

78. Банніков А. Л., Карножицький П. В. Проблема забезпечення коксохімічних підприємств поглинальним маслом. Матеріали міжнародної конференції «Інноваційні технології в науці та освіті. Європейський досвід» – Дніпро : Журфонд, 2022. С. 127–128.

79. Гапотченко Н. П., Мартынова А. Ю. Развитие и совершенствование методов контроля коксохимического производства. *Вуглехімічний журнал*. 2010. № 3–4. С. 116–120.

80. Miroshnichenko D., Bannikov A., Bannikov L., Borisenko O., Shishkin A., Gavrilovs P., Tertychnyi V. Impact of wash oil composition on degradation: a comparative analysis of “light” and “heavy” oils. *Resources*. 2025. Vol. 14, No. 5. P. 1–16. <https://doi.org/10.3390/resources14010005>.

81. ДСТУ 7724:2015. Вугілля кам'яне для коксування. Технічні умови. Чинний від 2016.10.01. Харків: УХІН, 2015. 11 с.

82. Bannikov A. L. Thermodynamic assessment of wash oil polymer formation. Materials of an annual international PhD conference «*An innovative model of research projects aimed at the integration of Ukraine into the european scientific space*» – Kharkiv : NTU «KHPI», 2023. P. 7–10.
83. Joback K. G, Reid R. C. Estimation of Pure–Component Properties from Group–Contributions. *Chemical Engineering Community*. 1987. Vol. 57. P. 233–243.
84. Baten J. M, Szczepanski R. A thermodynamic equilibrium reactor model as a CAPE–OPEN unit operation. *Computers and Chemical Engineering*. 2011. Vol. 35. P. 1251–1256.
85. Jinsong L. Coke oven gas treatment system and method for recycling crude benzene : pat. CN 108441268B China. Int. cl. C10K 1/18; filed 10.04.2018. issued 20.06.2020.
86. Wiley Science Solutions. SpectraBase. URL: <http://www.spectrabase.com/spectrum/7gED3meISJS>. (дата звернення: 01.01.2025).
87. Zhou R., Li W., Mu J., Ding Y., Jiang J. Synergistic effects of aluminum diethylphosphinate and melamine on improving the flame retardancy of phenolic resin. *Materials*. 2019. Vol. 13, No 1. P. 158–174.
88. Tamko V. A., Saranchuk V. I., Shvets I. I., Zbykovsky E. I., Chernova O. A. Influence of coal charge on chemical composition of coal tar. 1. According to IR–spectroscopy. *Journal of Coal Chemistry*. 2006. Vol. 5–6. P. 47–56.
89. Diaz M. A., Garcia R. Coal tar: a by–product in cokemaking and an essential raw material in carbochemistry. Cambridge : Woodhead Publishing, 2019. P. 439–487.
90. Miroshnichenko D., Bannikov L., Bannikov A. Nesterenko S., Cheshko F., Kravchenko S. Absorption oil for coke oven gas purification. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2025. Vol. 60, No. 1. P. 95–102.
91. Rennert T., Kaufhold S., Brodowski S., Mansfeldt T. Interactions of ferricyanide with humic soils and charred straw. *European Journal of Soil Science*. 2008. Vol. 59, No. 2. P. 348–358.

92. Astakhova O., Shved M., Zubal O., Shyshchak O., Prysiashnyi Y., Bruzdziak P., Bratychak M. Obtaining of coumarone–indene resins based on light fraction of coal tar 4. Bitumen–polymer blends with participation of coumarone–indene resins with epoxy groups. *Chemistry and Chemical Technology*. 2019. Vol. 13, No. 1. P. 112–120.

93. Wang X., He X., Wang X. FTIR analysis of the functional group composition of coal tar residue extracts and extractive residues. *Applied Sciences*. 2023. Vol. 13. P. 5162–5176.

94. Pop M.A., Croitoru C., Bedő T., Geamăn V., Radomir I., Cosnită M., Milosan I., Structural changes during 3D printing of bioderived and synthetic thermoplastic materials. *Journal of Applied Polymer Science*. 2018. Vol. 136, No. 2. P. 47382–47393.

95. Guillén M. D., Iglesias M. J., Domínguez A., Blanco C. G. Fourier transform infrared study of coal pitches. *Fuel*. 1995. Vol. 74, No. 11. P. 1595–1598.

96. Hima Bindu V. N., Chandaliya V. K., Siddiqi H. Role of kinematic viscosity on removal of quinoline insolubles from coal tar using wash oil and mixed solvent. *Separation Science and Technology*. 2020. Vol. 56. P. 2061–2073.

97. Bermejo J., Menendez R., Fernandez A. L., Granda M., Suelves I., Herod A. A., Kandiyoti R. A comparative study of the composition of anthracene oil polymerized by different treatment. *Fuel*. 2001. Vol. 80. P. 2155–2162.

98. Wagner L. The Mark–Houwink–Sakurada Equation for the viscosity of atactic polystyrene. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1985. Vol. 14, No. 4. P. 1101–1106.

99. Банніков А. Л., Карножицький П. В., Бічев М. С. Причини деградації вбирної оливи. Матеріали міжнародної конференції для молодих вчених, аспірантів та магістрів «Бекетівські хімічні читання. Теорія та практика кризових ситуацій» – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2023. С. 72–76. <https://doi.org/10.33042/bhch2023.025>.

100. Соколова В. П. Шмельцер Е. О., Габура А. В. Использование флотореагентов из продуктов коксохимического производства для получения угольных концентратов из техногенного сырья. *Збагачення корисних копалин*. 2010. Вип. 41–42. С. 200–204.

101. Банніков А. Л., Борисенко О. Л. Проблеми знефенолювання та підвищення якості вбирної фракції кам'яновугільної смоли (огляд). *Вуглехімічний журнал*. 2023. № 1. С. 18–24. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-1-18-24>.
102. Романюк И. В., Скрипий, Ю. Н., Клемин И. А., Мукина Н. В. Анализ и пути снижения расхода поглотительного масла на извлечение бензольных углеводородов из коксового газа. *Вуглехімічний журнал*. 2016. № 4. С. 10–15.
103. Банніков А. Л., Карножицький П. В. Визначення схильності вбирної оливи до обводнення. Матеріали VII міжнародної науково–практичної конференції «Сучасні технології переробки паливних копалин» – Харків : НТУ «ХПІ», 2024. С. 64–67.
104. Grossinskiy O. Handbuch des Kokereiwesens. T. 2. Pennsylvania : K. Knapp, 1955. 608 p.
105. Нестеренко С. В., Банніков А. Л. Вплив вмісту фенолів вбирних олив на деякі експлуатаційні властивості. *Вуглехімічний журнал*. 2024. № 1. С. 15–21. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2024-0-1-15-21>.
106. Huang R., Yuan X., Yan L., Han L., Bao W., Chang L., Ok Y. S. Carbon precursors in coal tar: Extraction and preparation of carbon materials. 2021. Vol. 788. P. 147697–14729. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147697>.
107. Winkler H. J. V. Der Steinkohlenteer und seine aufarbeitung. Essen : Verlag Gluckauf G.M.B.H., 1951. 384 p.
108. Гребенюк А. Ф., Коробчанский В. И., Власов Г. А., Кауфман С. И. Улавливание химических продуктов коксования. Донецьк : Східний видавничий дім, 2002. 228 с.
109. Miroshnichenko D., Bannikov A., Bannikov L., Nesterenko S. Influence of phenolic compounds on the operational characteristics of coal tar wash oil. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2025. Vol. 60, No. 1. P. <https://doi.org/10.59957/jctm.v60.i1.2025.10>.
110. Chen Z. L., Chao P. Y., Chiu S. H. Empirical viscosity model for polymers with power–law flow behavior. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003. Vol. 88, No. 14. P. 3045–3057.

111. Банніков А. Л., Карножицький П. В. Контроль якості вбирної оливи для уловлювання бензольних вуглеводнів за показником виходу коксового залишку. *Вуглехімічний журнал*. 2023. № 3. С.27–31. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-3-27-31>.

112. Банніков А. Л., Карножицький П. В. Кореляція виходу коксового залишку в оборотному поглинальному маслі з його компонентним і фракційним складом. Матеріали XIV міжнародної науково–практичної конференції магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих науковців» – Харків : НТУ «ХПІ», 2022. С. 308–309.

113. Коляндра Л. Я. Переработка сырого бензола. Харьков : Metallurgizdat, 1960. 325 с.

114. Wrench R., Britten A. Z. Evaluation of coal tar fractions for use in psoriasiform diseases using the mouse tail test: III. High boiling tar oil acids. *Britain Journal of Dermatology*. 1975. Vol. 93, No. 1. P. 67–74.

115. Foti M. C. Antioxidant properties of phenols. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*. 2007. Vol. 59, No. 12, 2007. P. 1673–1685.

116. Prysiazhnyi Yu., Borbeyiyong G. I., Pyshyev S. Preparation and application of coumarone–indene carbazole resin as a modifier of road petroleum bitumen 1. Influence of carbazole: raw materials ratio. *Chemistry & Chemical Technology*. 2022. Vol. 16, No. 2. P. 284–294.

117. Miroshnichenko D., Bannikov A., Bannikov L. Borisenko O. Composition and polymerisation products influence on the viscosity of coal tar wash oil. *Scientific Reports*. 2024. Vol. 14, No. 1. P. 27322–27336. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-76434-6>.

118. Банніков А. Л., Карножицький П. В. Встановлення причин згущення робочої вбирної оливи при вимірі в'язкості. *Вуглехімічний журнал*. 2023. № 5. С. 43–48. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-5-43-48>.

119. Wang L., Wang, L. Atmospheric oxidation mechanism of acenaphthene initiated by OH radicals. *Atmospheric Environment*. 2020. Vol. 243, No. 15. P. 117870–117882. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.1>.



120. Nandanwar S. U., Rathod S., Bansal V., Bokade V. V. A review on selective production of acetophenone from oxidation of ethylbenzene over heterogeneous catalysts in a decade. *Catalysis Letter*. 2021. Vol. 151, No. 7. P. 2116–2131. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03474-8>.

121. Stocksdales M. G., Fletcher S. E. S., Henry I., Ogren P. J., Berg M. A. G., Pointer R. D., Benson B. W. Developing investigation skills in an introductory multistep synthesis using fluorene oxidation and reduction. *Journal of Chemical Education*. 2004. Vol. 81, No. 3. P. 388–390. <https://doi.org/10.1021/ed081p388>.

122. Lei X., Guan J., Lei Y., Yao L., Westerhoff P., Yang X. One-electron oxidant-induced transformations of aromatic alcohol to ketone moieties in dissolved organic matter increase trichloromethane formation. *Environmental Science & Technology*. 2023. Vol. 57, No. 47. P. 18597–18606. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c06425>.

123. Tsai T. W., Wang E. C., Li S. R., Chen Y. H., Lin Y. L., Wang Y. F., Huang K. S. A new synthesis of benzofurans from phenols via Claisen rearrangement and ring-closing metathesis. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2004. Vol. 51. P. 1307–1318. <https://doi.org/10.1002/jccs.200400190>.

124. Li S., Zhang Q. Mechanistic studies on the dibenzofuran formation from phenanthrene, fluorene and 9-fluorenone. *International Journal of Molecular Sciences*. 2015. Vol. 16, No. 12. P. 5271–5284. <https://doi.org/10.3390/ijms16035271>.

125. Банніков А. Л., Дорошенко К. О. Оцінка утворення осаду, сумісності та ставлення до розчинників вбирних олиф у аспекті експлуатаційних властивостей. *Вуглехімічний журнал*. 2023. № 4. С. 11–18. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-4-11-18>.

126. Банніков А. Л. Змішування різномірних кам'яновугільних поглиначів бензолових вуглеводнів. Матеріали 4-ї міжнародної науково-технічної конференції «Автоматизація, електроніка, інформаційно-вимірювальні технології: освіта, наука, практика» – Харків : НТУ «ХПІ», 2022. С. 141–142.

127. Банніков А. Л., Карножицький П. В. Залежність «в'язкість—температура» вбирних олиив від різних виробників. *Вуглехімічний журнал*. 2023. № 6. С. 18–23. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-6-18-23>.

Наукове видання

БАННІКОВ Артем Леонідович  
МІРОШНИЧЕНКО Денис Вікторович  
КАРНОЖИЦЬКИЙ Павло Володимирович  
БАННІКОВ Леонід Петрович

**ПІДВИЩЕННЯ ЯКОСТІ ПОГЛИНАЛЬНОГО МАСЛА БЕНЗОЛОВОГО  
ВІДДІЛЕННЯ КОКСОХІМВИРОБНИЦТВА**

Відповідальний за випуск Банніков А.Л.

В авторській редакції

---

Видавничий центр НТУ «ХПІ». 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2  
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.

---

Електронне видання