

УДК 547.565 + 66.061.52

*Л. В. ТИЙКМА, Л. И. МЕЛЬДЕР*

## СЕЛЕКТИВНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ОДНОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ ИЗ СЛАНЦЕВЫХ СМОЛЬНЫХ ВОД БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИЕЙ

*L. TIJKMA, L. MÖLDER*

### THE SELECTIVE EXTRACTION OF MONOATOMIC PHENOLS FROM OIL-SHALE TAR WATER BY THE BENZINE FRACTION

В [1] нами исследованы закономерности селективной экстракции одноатомных фенолов из сланцевых смольных вод бензолом и толуолом. Установлено, что повышение температуры приводит к некоторому ухудшению экстракционной способности этих экстрагентов по отношению к одноатомным фенолам и длинноцепочечным алкилрезорцинам (АР), но способствует соэкстракции короткоцепочечных АР. Обычно в неэкстрагированных одноатомных фенолах преобладает оксибензол.

Цель настоящей работы — изучить селективную экстракцию одноатомных фенолов бензиновой фракцией, получаемой при дистилляции сланцевых смол.

Сланцевый бензин как селективный экстрагент одноатомных фенолов имеет перед ароматическими углеводородами некоторые явные преимущества — он дешев и легко доступен. Поэтому оценка его экстрагирующих свойств и селективности представляет несомненный интерес.

Необходимость в научной информации о закономерностях распределения фенолов между фазами сланцевого бензина и сланцевой смольной воды обусловлена также тем, что в промышленных условиях фенольная вода до экстракции смесью бутилацетата и диизопрпилового эфира фактически промывается бензиновой фракцией. Цель этой операции — извлечь из воды эмульгированную смолу. При этом водорастворимые компоненты бензиновой фракции (низкокипящие одноатомные фенолы, кетоны и непредельные углеводороды) распределяются между фазами бензина и воды. В результате этого промывка бензиновой фракцией иногда может привести к обогащению воды одноатомными фенолами, особенно оксибензолом — наиболее низкокипящим и легко растворимым в воде соединением этого ряда. Необходимость определить баланс фенолов при различных условиях проведения указанной операции очевидна.

#### Экспериментальная часть

В экспериментальной части работы определяли кривые распределения основных представителей одноатомных фенолов, их условных групп и длинноцепочечных АР между сланцевой смольной водой и бензино-

вой фракцией сланцевой смолы. Опыты по экстракции и анализ равновесных фаз проводили по методике, ранее изложенной в [1].

Газохроматографическим анализом определяли содержание следующих соединений: фенола, крезолов, диметилфенолов (ксиленолов), этилфенолов, резорцина (Р), 2-метил- (2-МР), 4-метил- (4-МР), 5-метил- (5-МР), 2,5-диметил- (2,5-ДМР), 4,5-диметил- (4,5-ДМР), 5-этил- (5-ЭР, с примесью 2-этил-5-метилрезорцина) и 2-метил-5-этилрезорцина (2-М5ЭР). Остальные двухатомные фенолы объединили в одну группу — «длинноцепочечные алкилрезорцины». Группу одноатомных фенолов, не входящих в число перечисленных выше соединений, называли «остальные одноатомные фенолы».

Таблица 1. Характеристика фенолов, содержащихся в образцах фенольной воды

Table 1. Characterization of the phenols present in oil-shale tar water samples

Соединения и их группы	Содержание в воде или в фенолах
Концентрация фенолов в воде, кг/м <sup>3</sup> :	
Общая	5,9—9,3
В том числе:	
одноатомных	0,6—1,3
двухатомных	5,3—8,4
Состав фенолов, %:	
Фенол	4,2—6,6
о-Крезол	0,6—1,1
m и p-Крезолы	2,8—4,2
Этилфенолы	0,4—0,7
Диметилфенолы	0,2—2,5
Остальные одноатомные фенолы	0,4—1,4
Итого одноатомных фенолов	9—16
Резорцин	1,3—3,3
2-Метилрезорцин	1,3—2,7
4-Метилрезорцин	1,6—2,4
5-Метилрезорцин	23,0—32,0
2,5-Диметилрезорцин	6,4—9,5
5-Этилрезорцин*	9,0—11,8
4,5-Диметилрезорцин	6,6—10,7
2-Метил-5-этилрезорцин	1,8—4,6
Длинноцепочечные алкилрезорцины	19,7—33,1
Итого двухатомных фенолов	84—91

\* 5-Этилрезорцин с примесью 2-этил-5-метилрезорцина.

В опытах использовали промышленные образцы усредненной фенольной воды, отобранные с установки дефеноляции ПО «Сланцехим» им. В. И. Ленина (табл. 1). Фракцию сланцевого бензина, используемую в качестве экстрагента, отбирали с установки дистилляции сланцевой смолы. Она содержала 2,6 кг/м<sup>3</sup> фенолов (их состав, %: фенол 10, крезолы 25, этилфенолы 7, диметилфенолы 18, остальные одноатомные фенолы 10, короткоцепочечные АР 13, длинноцепочечные АР 17) и перегонялась в интервале температур 130—246 °С (10 % — до 162 °С, 50 % — до 199 °С, 90 % — до 239 °С). Параллельно проводили две серии опытов: с натуральной (необесфеноленной) и с бесфеноленной бензиновой фракцией. В первом случае концентрации фенолов в равновесных фазах рассчитывали с учетом фенольных соединений, вводимых в систему с экстрагентом.



Таблица 2. Коэффициенты уравнений (2) и (3), приведенных в [1], для кривых распределения фенолов между сланцевым бензином и смольной водой (число опытных точек  $n = 57$ )  
 Table 2. Coefficients of equations (2) and (3) in [1] for the curves for partition of phenols between the benzene fraction and oil-shale tar water (number of experimental points  $n = 57$ )

Распределяющееся соединение или их группа	Интервал варьирования $C_w$ , кг/м <sup>3</sup>	$a_0$	$a_1$	$b_0$	$b_1$	Коэффициент корреляции $R$	Остаточная дисперсия $S_w$ , кг/м <sup>3</sup>
Фенол	0,16—0,46	-0,814	-1,535	0,365	-3,788	0,732	0,051
о-Крезол	0,011—0,16	-2,155	2,357	0,538	0,425	0,967	0,008
м- и п-Крезолы	0,094—0,30	-1,525	-0,022	0,595	-3,522	0,899	0,023
Крезолы	0,108—0,46	-1,459	1,632	0,568	-1,772	0,812	0,045
Этилфенолы	0,0001—0,06	-2,196	-8,386	1,129	-9,404	0,989	0,012
Диметилфенолы	0,032—0,61	-1,366	2,531	0,719	-3,934	0,687	0,087
Остальные одноатомные фенолы	0,024—0,40	-1,531	-0,958	0,619	-0,370	0,896	0,036
Сумма одноатомных фенолов	0,44—1,80	-0,086	-0,755	0,064	0,442	0,515	0,289
Длинноцепочечные AP*	0,82—1,67	0,068	-0,738	0,028	0,604	0,620	0,121

\* Коэффициенты получены минимизацией остаточной дисперсии  $\ln S_w$ .



### Обработка результатов

Сопоставление полученных равновесных концентраций фенолов в бензине и воде показало, что при одной температуре все точки ложатся на одну кривую распределения независимо от того, используется ли в качестве экстрагента необесфеноленный или бесфеноленный бензин. Только в первом случае следует вводить поправку на вводимые с бензином фенолы, то есть учитывать их истинное количество в системе.

Авторы считают это явление закономерным. Ведь нет оснований ожидать, что при щелочной дефеноляции происходят сколько-нибудь существенные изменения в составе нефенольной части бензина.

Равновесное распределение как индивидуальных одноатомных фенолов, так и их групп хорошо поддается описанию известным уравнением Нернста-Шилова (уравнение (1) в работе [1]), причем температурная зависимость коэффициентов  $K$  и  $r$  аппроксимируется уравнениями (2) и (3) из работы [1].

Такими же уравнениями описывается равновесное распределение суммы всех одноатомных фенолов и длинноцепочечных АР. Значения коэффициентов  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $b_0$  и  $b_1$  для уравнений (2) и (3) из [1], рассчитанные путем минимизации остаточной дисперсии  $C_w$ , представлены в табл. 2.

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (4), приведенного в [1], для короткоцепочечных алкилрезорцинов

Table 3. Coefficients of equation (4) in [1] for short-chain alkyl resorcinols

Соединение	1000 $B_0$	1000 $B_1$	1000 $B_2$	1000 $B_3$	Коэффициент корреляции $R$	Остаточная дисперсия $C_{is}$ , кг/м <sup>3</sup>
Р	-42	-646	31	79	0,66	0,13
5-МР	-69	1144	34	-107	0,34	0,16
2,5-ДМР	16	968	30	-102	0,42	0,11
5-ЭР(+2-Э5МР)	-68	1112	30	-123	0,41	0,10
4,5-ДМР	240	-1182	0	158	0,68	0,06

Как и в случае использования бензола или толуола, изотермы экстракции короткоцепочечных АР не поддаются аппроксимированию при помощи уравнения (1) из [1]. Поэтому авторы предприняли попытку описать экспериментальные данные о концентрации короткоцепочечных АР в экстракте с помощью эмпирического уравнения (4) из работы [1], куда в качестве переменных включены значения обратной температуры и суммы концентраций всех фенолов в экстракте, а также произведение этих переменных. Оказалось, что с изменением этих параметров концентрация короткоцепочечных АР в экстракте вообще мало варьируется, вследствие чего полученные коэффициенты корреляции невысоки. Тем не менее при постоянной температуре наблюдается линейная связь между концентрацией этих соединений и общей концентрацией фенолов в экстракте, а при постоянной общей концентрации — между концентрацией короткоцепочечных АР и обратной температурой. Поскольку эта зависимость количественно выражена недостаточно четко, коэффициенты уравнения (4) (табл. 3) можно использовать лишь для грубой оценки потерь короткоцепочечных АР.

Таблица 4. Остаточная концентрация фенола (исходная концентрация 0,39 кг/м<sup>3</sup>) при противоточной экстракции сланцевым бензином, кг/м<sup>3</sup>  
 Table 4. The residual concentration of phenol on upstream extraction by the benzene fraction, kg/m<sup>3</sup> (the initial concentration of phenol 0.39 kg/m<sup>3</sup>)

Соотношение фаз экстрагента и воды	n*	Обесфеноленный бензин			Необесфеноленный бензин**		
		20 °С			20 °С		
		40 °С	60 °С	60 °С	40 °С	60 °С	60 °С
0,3 : 1	1	0,27	0,28	0,31	0,31	0,32	0,33
	2	0,23	0,24	0,29	0,29	0,29	0,31
	3	0,21	0,23	0,28	0,27	0,28	0,31
	4	0,20	0,21	0,27	0,26	0,27	0,31
	5	0,19	0,20	0,27	0,26	0,27	0,31
0,4 : 1	1	0,25	0,27	0,30	0,30	0,31	0,32
	2	0,20	0,23	0,28	0,27	0,28	0,31
	3	0,17	0,20	0,27	0,25	0,27	0,31
	4	0,16	0,19	0,26	0,24	0,26	0,31
	5	0,15	0,18	0,26	0,24	0,26	0,31
0,5 : 1	1	0,23	0,26	0,30	0,29	0,30	0,32
	2	0,18	0,21	0,28	0,26	0,28	0,31
	3	0,15	0,19	0,26	0,24	0,27	0,31
	4	0,13	0,18	0,26	0,23	0,26	0,31
	5	0,12	0,17	0,25	0,22	0,26	0,31

\* n — число теоретических контактов.

\*\* Количество фенолов: всего 2,6 кг/м<sup>3</sup>, из них 1,82 кг/м<sup>3</sup> одноатомных фенолов, 0,34 кг/м<sup>3</sup> короткоцепочечных АР и 0,44 кг/м<sup>3</sup> длинноцепочечных АР.



Таблица 5. Суммарная остаточная концентрация одноатомных фенолов при проигвоточной экстракции  
сланцевым бензином, кг/м<sup>3</sup>  
Table 5. The total residual concentration of monoatomic phenols on upstream extraction by the benzine  
fraction, kg/m<sup>3</sup>

Соотношение фаз экстрагента и воды	л*	Обесфеноленный бензин			Необесфеноленный бензин**		
		40 °С			40 °С		
		20 °С	40 °С	60 °С	20 °С	40 °С	60 °С
0,3 : 1	1	0,59	0,59	0,61	0,71	0,71	0,70
	2	0,48	0,48	0,51	0,65	0,65	0,66
	3	0,43	0,43	0,47	0,62	0,63	0,65
	4	0,40	0,40	0,44	0,61	0,62	0,64
	5	0,38	0,38	0,43	0,60	0,61	0,64
0,4 : 1	1	0,55	0,56	0,59	0,69	0,69	0,69
	2	0,42	0,44	0,48	0,64	0,64	0,65
	3	0,37	0,38	0,44	0,60	0,62	0,64
	4	0,34	0,35	0,42	0,58	0,61	0,64
	5	0,32	0,33	0,40	0,58	0,61	0,64
0,5 : 1	1	0,51	0,53	0,57	0,67	0,68	0,68
	2	0,39	0,40	0,46	0,60	0,63	0,65
	3	0,33	0,35	0,42	0,58	0,61	0,64
	4	0,30	0,32	0,40	0,57	0,60	0,64
	5	0,28	0,30	0,38	0,56	0,60	0,64

\* л — число теоретических контактов.

\*\* См. сноску под табл. 4.

Таблица 6. Суммарная остаточная концентрация длинноцепочечных АР при противоточной экстракции сланцевым бензином, кг/м<sup>3</sup>  
 Table 6. The total residual concentration of long-chain alkyl resorcinols on upstream extraction by the benzene fraction, kg/m<sup>3</sup>

Соотношение фаз экстрагента и воды	n*	Обесфеноленный бензин			Необесфеноленный бензин**		
		20 °C	40 °C	60 °C	20 °C	40 °C	60 °C
0,3 : 1	1	1,57	1,55	1,54	1,59	1,58	1,56
	2	1,23	1,18	1,14	1,28	1,23	1,20
	3	1,09	1,03	0,98	1,16	1,10	1,05
	4	1,02	0,95	0,89	1,11	1,04	0,98
	5	0,97	0,90	0,84	1,08	1,00	0,95
0,4 : 1	1	1,50	1,47	1,45	1,53	1,50	1,48
	2	1,16	1,10	1,05	1,22	1,17	1,12
	3	1,02	0,95	0,90	1,11	1,05	0,99
	4	0,95	0,88	0,82	1,07	0,99	0,93
	5	0,91	0,83	0,77	1,04	0,96	0,90
0,5 : 1	1	1,45	1,41	1,38	1,48	1,45	1,42
	2	1,10	1,04	0,99	1,18	1,12	1,07
	3	0,97	0,90	0,84	1,08	1,01	0,95
	4	0,91	0,82	0,76	1,04	0,96	0,90
	5	0,87	0,78	0,71	1,02	0,94	0,87

\* n — число теоретических контактов.

\*\* См. сноску под табл. 4.



### Распределение компонентов при противоточной экстракции

По функциональным формам кривых распределения рассчитали балансы компонентов при различных вариантах противоточной экстракции. Рассматривали распределение условных групп одноатомных фенолов и длинноцепочечных АР при обработке смольной воды как обесфеноленной бензиновой фракцией, так и продуктом, содержащим различные количества фенольных соединений.

В расчетах для изотерм экстракции были использованы коэффициенты, приведенные в табл. 2. За исходные концентрации одноатомных фенолов и длинноцепочечных АР были приняты значения соответствующих показателей для образца воды с максимальной концентрацией фенолов — 0,95 и 3,1 кг/м<sup>3</sup> соответственно. За компонентный состав одноатомных фенолов принимали их средний состав (табл. 1 в работе [1]). Расчеты проводили по методике, описанной ранее в [2, 3].

Некоторые данные о распределении фенола представлены в табл. 4, суммы одноатомных фенолов — в табл. 5, длинноцепочечных АР — в табл. 6. Из них следует, что по сравнению с бензолом или толуолом сланцевый бензин обладает несколько меньшей экстракционной способностью по отношению к одноатомным фенолам. Как и в случае чистых ароматических углеводородов, повышение температуры приводит к некоторому ухудшению экстракционной способности бензина.

Напротив, по отношению к длинноцепочечным АР сланцевый бензин — более эффективный экстрагент, чем бензол или толуол. Поэтому он явно уступает им в селективности по отношению к группе одноатомных фенолов. Характерно и то, что с повышением температуры экстракционная способность бензина по отношению к длинноцепочечным АР не ухудшается. Наблюдается даже некоторая тенденция к ее улучшению, то есть повышение температуры экстракции сопровождается ухудшением и без того плохой селективности процесса по отношению к одноатомным фенолам.

Таблица 7. Концентрации одноатомных фенолов в бензине, соответствующие равновесному состоянию бензина и поступающей на экстракцию смольной воды при 40 °С, кг/м<sup>3</sup>

Table 7. The concentration of monoatomic phenols in the solvent corresponding to the equilibrium state between the benzine fraction and oil-shale tar water at 40 °С, kg/m<sup>3</sup>

Соединение или их группа	Концентрация в поступающей воде	Равновесная концентрация в бензине
Фенол	0,39	0,95
о-Крезол	0,07	0,51
м- и п-Крезолы	0,26	2,24
Сумма одноатомных фенолов	0,95	5,01

В неэкстрагированной части одноатомных фенолов преобладает фенол (оксibenзол). Следует, однако, отметить, что его доля в неэкстрагированных одноатомных фенолах (0,38—0,66 в зависимости от условий процесса) явно меньше, чем наблюдалось при экстракции бензолом или толуолом.



Наличие фенолов в поступающем экстрагенте приводит к закономерному ухудшению конечной степени извлечения как одноатомных фенолов, так и длинноцепочечных АР. Тем не менее концентрация любой группы фенолов в промышленных образцах бензина (см. сноску под табл. 4) обычно все же ниже, чем концентрация, соответствующая состоянию равновесия этих соединений в необесфеноленном бензине и поступающей на экстракцию воде (табл. 7). Поэтому промывка фенольной воды необесфеноленным сланцевым бензином по технологии, принятой в промышленности, сопровождается переходом некоторой части фенолов из воды в органическую фазу. Количество и состав извлеченных соединений, естественно, зависят от условий процесса. Но нетрудно убедиться в том, что, вопреки общепринятому мнению, бензином извлекаются не столько одноатомные фенолы, сколько длинноцепочечные АР. При экстракции необесфеноленным бензином степень извлечения одноатомных фенолов не удается существенно увеличить и путем повышения числа теоретических ступеней контакта или увеличения соотношения фаз бензина и воды. Напротив, это в основном приводит лишь к более глубокому извлечению длинноцепочечных АР, то есть к увеличению их потерь.

## Выводы

1. Экспериментально определены кривые распределения индивидуальных одноатомных фенолов, длинноцепочечных алкилрезорцинов и их условных групп между бензиновой фракцией, получаемой при дистилляции сланцевой смолы, и сланцевой смольной водой. Получены их функциональные формы для интервала температур 20—60 °С.
2. По экстракционной способности по отношению к одноатомным фенолам сланцевый бензин уступает чистым ароматическим углеводородам, по отношению к длинноцепочечным алкилрезорцинам — превосходит их. Повышение температуры приводит к ухудшению экстракционной способности бензина по отношению к одноатомным фенолам, но способствует экстракции длинноцепочечных алкилрезорцинов.
3. При использовании необесфеноленной бензиновой фракции повышение числа ступеней противоточной экстракции или увеличение соотношения фаз экстрагента и воды мало влияет на степень извлечения одноатомных фенолов, но приводит к увеличению потерь длинноцепочечных алкилрезорцинов.

## SUMMARY

Purification of tar-containing water by supplying the benzene fraction, which well dissolves the tar, is performed in shale-processing plants. Benzene dissolves the emulgated tar drops and quickly settles because of its low density, but in this process tar water is contaminated with the benzene fraction components (the monoatomic part of phenols).

The subject of this investigation is research of regularities for partition of monoatomic phenols and long-chain alkyl resorcinols between the benzene fraction and oil-shale tar water (Table 1) with the aim of obtaining initial data for optimization of dephenolic process.

On the basis of experimental data the curves for partition of individual monoatomic phenols, long-chain alkyl resorcinols and their groups between the ben-



zine fraction (obtained by oil-shale tar distillation) and oil-shale tar water have been derived. Their functional forms in the temperature range of 20–60 °C are given:

$$\ln C_W = a_0 + a_1(T - 298)/T + [b_0 + b_1(T - 298)/T] \ln C_S,$$

where  $C$  — concentration (kg/m<sup>3</sup>) of phenols and alkyl resorcinols in water ( $W$ ) and benzene ( $S$ ) phases, respectively;  $T$  — temperature, K.

The coefficients  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $b_0$ ,  $b_1$  for phenol, cresols, xylenols, ethyl phenols and long-chain alkyl resorcinols are given in Table 2.

The concentration of short-chain alkyl resorcinols (5-methyl and 2,5-dimethyl resorcinols) in the extract has been determined by their solubility in the phenols-containing hydrocarbon extract:

$$C_{iS} = B_0 + B_1(T - 298)/T + B_2 \sum_{j=1}^n C_{jS} + B_3(T - 298) \sum_{j=1}^n C_{jS}/T,$$

where  $\sum_{j=1}^n C_{jS}$  — concentration of all individual phenols in the extract. The regression coefficients  $B_0$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$  were calculated (Table 3).

The residual concentrations of monoatomic phenols and long-chain alkyl resorcinols under various conditions of upstream extraction are presented in Tables 4–6.

The extractability of monoatomic phenols is decreasing with temperature and that of long-chain alkyl resorcinols increasing.

The presence of phenols in benzene solvent decreases the extractability of both phenol groups.

The increasing number of theoretical stages ( $n$ ) or solvent to water phase ratio has a low effect on the extractability of monoatomic phenols, leading to an increase in the loss of long-chain alkyl resorcinols.

The bulk of monoatomic phenols in water after extraction is composed mainly of phenol.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тийкма Л. В., Мельдер Л. И. Закономерности селективной экстракции одноатомных фенолов из сланцевых смольных вод // Горючие сланцы. 1990. Т. 7, № 1. С. 76–86.
2. Мельдер Л. И., Пурре Т. А., Тамвелиус Х. Я., Халлик Э. К. Экстракция водорастворимых фенолов из фракций смолы сланца-кукерсита // Химия тв. топлива. 1981. № 2. С. 76–81.
3. Мельдер Л. И., Тамвелиус Х. Я., Тийкма Л. В. Экстракция фенолов из сланцевой смольной воды смешанным экстрагентом // Там же. 1987. № 2. С. 82–87.

Институт химии  
Академии наук Эстонии  
г. Таллинн  
Estonian Academy of Sciences,  
Institute of Chemistry  
Tallinn

Поступила в редакцию  
10.09.90

Received  
10.09.90