

*Т. И.-В. ВЕСКИОЯ, М. А. МАРГУСТЕ,  
Л. И. МЕЛЬДЕР, Х. Я. ТАМВЕЛИУС*

## **СОДЕРЖАНИЕ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕЖФАЗОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФЕНОЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО СЛАНЦА**

Водорастворимые алкилрезорцины, образующиеся при термической переработке сланца-кукерсита, широко используются в качестве сырья для синтеза модификаторов резины, эпоксидных и других клеевых смол, тампонажных составов для нефтяных и газовых скважин, дубителей и других продуктов. Из них получают также концентрат кристаллического 5-метилрезорцина. С расширением областей применения и увеличением спроса на алкилрезорцины особую актуальность приобрел вопрос о возможно более полном их извлечении не только из смольных (фенольных) вод, но и из различных фракций первичной смолы.

Вопросам извлечения водорастворимых фенолов из суммарной сланцевой смолы и ее фракций посвящено немало работ (напр., [1—5]), однако данных о содержании фенолов в смоляных фракциях, полученных в установке с твердым теплоносителем (УТТ), практически нет. Более того, распространено мнение, что в этом процессе бо́льшая часть образующихся фенольных соединений связывается в реакторе со свободными окислами кальция и магния и теряется с полукоксом [6]. В [7], однако, показано, что выход фенолов в УТТ в значительной степени зависит от температурного режима переработки, особенно от температуры в аэрофонтанной топке. При низкотемпературном режиме карбонаты в аэрофонтанной топке практически не разлагаются и выход фенолов почти не отличается от выхода, получаемого в других агрегатах.

Цель настоящей работы — определить содержание водорастворимых фенолов во фракциях смолы, выделяющихся в системе конденсации УТТ, а также установить общие закономерности распределения их между смолой и водой.

### **Экспериментальная часть**

Использовали образцы фракций суммарной смолы УТТ-3000, полученной при температуре в аэрофонтанной топке порядка 730—750 °С и в реакторе — 480 °С. Выходы отдельных фракций (так наз. масел), получаемых в конденсационной системе, приведены в табл. 1. Выход фенольной воды (конденсируется вместе с бензином) составлял 20 кг на 1 т перерабатываемого сланца. Вода содержала 4,7 кг/м<sup>3</sup> фенолов, из них около 50 % одноатомных. В бензине содержание двухатомных фенолов оказалось ничтожным, поэтому его более детальному анализу не подвергали и содержащиеся в нем фенолы в общем балансе не учитывали.

Таблица 1

## Выход смоляных фракций

Фракция	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Выход	
		% от суммарной смолы	кг/т сланца
Бензин	828	12,3	16,9
Газотурбинное масло	978	5,0	6,9
Среднее масло	1075	35,3	48,4
Тяжелое масло	1135	47,4	65,1
Всего		100	137,3

Чтобы определить содержание водорастворимых фенолов в смоляных фракциях, навеску масла (около 350 г) пятикратно обрабатывали равными объемами воды по перекрестной схеме до достижения полного равновесия. Обработку среднего и тяжелого масел проводили с добавлением бензина (соответственно 1 : 1 и 1,5 : 1 по объему) или гептана (0,43 : 1 по объему). Из тяжелого масла предварительно отфуговывали механические примеси. Опыты проводили при температурах 20, 50 и 80 °С ( $\pm 5$  К). Количество фенолов в водном слое определяли путем азеотропной отгонки воды с последующей сушкой при 85—90 °С и остаточном давлении 3 кПа, индивидуальный состав фенолов — методом газожидкостной хроматографии по методике, изложенной в [8]. Определяли содержание следующих компонентов: одноатомные фенолы (суммарно), резорцин (Р), 2-метил- (2-МР), 4-метил- (4-МР), 5-метил- (5-МР), 5-этил- (5-ЭР), 2,5-диметил- (2,5-ДМР), 4,5-диметил- (с примесью 2-этил-5-метилрезорцина) (4,5-ДМР) и 2-метил-5-этилрезорцин (2-М5ЭР). Перечисленные восемь индивидуальных соединений объединены под названием «8 главных компонентов», все остальные двухатомные фенолы, частично перешедшие в водную фазу, названы «остальные АР».

Таблица 2

Концентрация водорастворимых фенолов во фракциях смолы, кг/м<sup>3</sup>

Компонент*	Масло		
	Газотурбинное	Среднее	Тяжелое
Одноатомные фенолы	3,0	1,5	4,5
Р	1,7	0,6	0,7
2-МР	1,5	0,4	0,6
4-МР	1,5	0,4	0,3
5-МР	28,0	14,1	8,1
2,5-ДМР	12,4	6,4	4,1
5-ЭР	11,4	8,5	5,1
4,5-ДМР	10,4	6,3	2,9
2-М5ЭР	6,0	4,2	1,8
Остальные АР	12,9	24,1	18,3
Всего	88,7	66,5	46,4
В том числе 8 главных компонентов	72,8	40,9	23,6
Из них 4 наиболее распространенных компонента	62,2	35,3	20,2

\* Полные названия индивидуальных алкилрезорцинов приведены выше.

## Концентрация водорастворимых соединений в смоляных фракциях

Концентрацию водорастворимых фенолов в смоляных фракциях  $C_0$  определяли по данным пятикратной экстракции, используя методику экстраполяции результатов к бесконечному числу обработок, описанную ранее в [9]. При этом значения  $C_0$ , полученные при различных температурах, для основных компонентов практически были сходными. Некоторое увеличение расчетной концентрации с повышением температуры обработки водой наблюдалось лишь для «остальных АР» и (в меньшей степени) одноатомных фенолов. Поэтому в табл. 2 приведены только средние значения концентраций, полученные на основании трех параллельных серий опытов при температурах 20, 50 и 80 °С.

Таблица 3

### Распределение водорастворимых фенолов между отдельными продуктами, %

Соединение	Общий выход, кг/т сланца	Масло			Подсмольная вода
		Газотурбинное	Среднее	Тяжелое	
Суммарные водорастворимые фенолы	6,38	9,8	47,0	41,7	1,5
В том числе:					
Одноатомные фенолы	0,40	5,4	17,1	65,7	11,8
8 главных компонентов	3,75	13,7	49,0	36,1	1,2
Из них:					
5-МР	1,31	15,1	48,3	35,2	1,4
2,5-ДМР	0,62	14,2	46,9	37,9	1,0
5-ЭР	0,76	10,6	50,3	38,6	0,5
4,5-ДМР	0,53	13,9	53,7	31,8	0,6

Оказалось, что отдельные фракции смолы различаются не только по общему содержанию, но и по количественному составу водорастворимых фенолов. В газотурбинном (наиболее низкокипящем) масле концентрация их достигает почти 80 кг/м<sup>3</sup>, причем четыре наиболее распространенные соединения (5-МР, 2,5-ДМР, 5-ЭР, 4,5-ДМР) в сумме составляют около 70 %. Доля 5-метилрезорцина в фенолах превышает 30 %. С утяжелением фракции в ней уменьшается как общая концентрация водорастворимых фенолов, так и доля в них наиболее ценных компонентов.

Тем не менее, бóльшая часть водорастворимых фенолов при конденсации парогазовой смеси переходит в среднее и тяжелое масла (табл. 3).

### Закономерности распределения фенолов между фракциями смолы и водой

Сопоставление результатов, полученных при обработке смоляных фракций при различных температурах (табл. 4), показывает, что распределение извлеченных соединений по ступеням явно зависит от температуры. То же самое относится к кривым распределения (изотермам экстракции), описывающим функциональную зависимость между концентрациями каждого распределяющегося соединения в равновесных смоляной  $C'$  и водной  $C$  фазах. Изотермы экстракции, полученные при различных температурах, должны быть взаимно согласованными

Количество водорастворимых фенолов, кг, извлеченных из 1 м<sup>3</sup> фракции газотурбинного масла при последовательной обработке водой (соотношение фаз 1 : 1 по объему)

Температура, °С	Степень экстракции	Суммарные водорастворимые фенолы	8 главных компонентов	4 наиболее распространенных компонента			
				5-МР	2,5-ДМР	5-ЭР	4,5-ДМР
20	1	43,3	38,2	18,7	5,8	4,9	4,3
	2	20,7	17,1	6,3	3,2	2,8	2,5
	3	10,6	8,0	2,0	1,6	1,7	1,5
	4-5	10,4	6,2	0,7	1,3	1,5	1,5
	1-5	85,0	69,5	27,7	11,9	10,9	9,8
50	1	44,2	38,6	19,7	5,6	5,0	4,1
	2	18,8	15,5	5,6	3,1	2,4	2,1
	3	10,4	7,6	1,7	1,7	1,6	1,4
	4-5	11,1	6,7	0,8	1,4	1,5	1,5
	1-5	84,5	68,3	27,8	11,8	10,5	9,1
80	1	46,3	42,8	21,2	6,1	5,9	4,6
	2	16,3	14,3	4,8	2,8	2,6	2,2
	3	9,3	6,3	1,2	1,5	1,2	1,2
	4-5	9,9	5,8	0,7	1,3	1,0	1,3
	1-5	81,8	69,2	27,9	11,7	10,7	9,3

и должны описывать равновесные данные, полученные при любой температуре. Поэтому при математической обработке экспериментальных данных функциональную форму кривых распределения задавали в следующем виде:

$$\ln C = A + B \ln C', \quad (1)$$

где коэффициенты  $A$  и  $B$  зависят от температуры:

$$A = a_0 + 100a_1/T, \quad (2)$$

$$B = b_0 + 100b_1/T. \quad (3)$$

Такая форма уравнений (2) и (3) следует из известного термодинамического соотношения, которое описывает температурную зависимость коэффициентов активности распределяющегося соединения, если в данном интервале температур для него энтальпию перехода считать постоянной. Нетрудно убедиться, что при постоянной температуре  $T$  уравнение (1) сводится к известному закону распределения Нернста-Шилова.

Результаты расчета показали, что для всех основных компонентов, а также для суммарных водорастворимых фенолов уравнение (1) действительно выполняется с большой точностью (таблицы 5 и 6). При этом экстрагируемость резорцинов водой уменьшается в ряду:  $R > 5\text{-МР} > 4\text{-МР} > 2\text{-МР} > 2,5\text{-ДМР} \approx 5\text{-ЭР} \approx 4,5\text{-ДМР} > 2\text{-М5ЭР}$ .\*

Экстрагируемость существенно зависит и от пределов кипения смоляной фракции. Из неразбавленного среднего и особенно тяжелого масел фенолы экстрагируются намного хуже, чем из газотурбинного масла. Это объясняется тем, что нейтральная часть более высококипящих

\* Для грубой оценки экстрагируемости можно пользоваться величиной  $\exp(-A)$ , соответствующей коэффициенту распределения  $C'/C$  при  $C'=1$ . Чем меньше  $\exp(-A)$ , тем лучше соединение экстрагируется водой.

Коэффициенты уравнений (2) и (3), описывающих распределение фенолов между смоляными фракциями и водой (концентрация в кг/м<sup>3</sup>)

Водорастворимые компоненты	$a_0$	$a_1$	$b_0$	$b_1$	$100s_c^*$	$100s_{\ln C}^{**}$	Коэффициент корреляции $r$
Турбинное масло							
5-МР	-0,601	4,04	2,772	-5,27	60,5	11,7	0,998
2,5-ДМР	-1,238	3,46	1,559	-1,77	27,5	6,8	0,998
5-ЭР	-1,501	3,86	2,556	-4,87	43,7	16,5	0,986
4,5-ДМР	-2,462	6,21	2,281	-3,98	37,3	16,6	0,980
8 главных компонентов	-6,880	20,04	3,191	-6,32	20	13,1	0,994
Суммарные фенолы	-5,458	16,31	2,293	-3,99	511	23,0	0,972
Смесь среднего масла и бензина (1:1 по объему)							
5-МР	1,332	-1,75	3,303	-7,03	6,9	7,8	0,999
2,5-ДМР	-1,137	2,74	2,742	-5,53	5,8	11,7	0,994
5-ЭР	3,053	-10,70	-1,390	7,83	15,3	19,6	0,983
4,5-ДМР	-1,254	2,18	4,398	-10,63	7,3	18,3	0,975
8 главных компонентов	-5,914	17,75	4,072	-9,38	72,4	17,9	0,988
Суммарные фенолы	-1,639	3,32	0,754	0,80	124	15,1	0,982

\*Стандартное отклонение  $S$ .

\*\*То же для  $\ln C$ .

Таблица 6

Коэффициенты уравнения (1), описывающего распределение фенолов между смесью тяжелого масла и бензина (1:1,5 по объему) и водой при 50 °С (концентрация в кг/м<sup>3</sup>)

Водорастворимые компоненты	$\exp(-A)$	$B$	$100s_c$	$100s_{\ln C}$	Коэффициент корреляции $r$
5-МР	0,38	1,358	15,0	14,4	0,997
2,5-ДМР	1,02	0,968	5,7	10,3	0,996
5-ЭР	1,02	1,023	3,9	6,2	0,998
4,5-ДМР	1,00	0,988	3,9	10,3	0,996
8 главных компонентов	0,88	1,055	6,2	4,6	0,999
Суммарные фенолы	1,09	1,017	25,7	4,3	0,999

фракций смолы состоит в основном из кислородных соединений с карбонильными и простэфирными функциями. Эти соединения образуют с фенолами межмолекулярную водородную связь (отрицательно неидеальный раствор) и тем самым «удерживают» фенолы в смоле. По этой же причине при разбавлении смолы бензином экстрагируемость фенолов существенно улучшается.

Результаты, полученные в настоящей работе, могут быть использованы для оценки технологических показателей и экономической целесообразности выделения водорастворимых фенолов из смол.

1. А. с. 149435 СССР, МКИ<sup>2</sup> 12q, 14/01. Способ выделения фенолов / Б. И. Иванов, Г. И. Вольнов, Л. И. Шмидт (СССР). № 737284/23-5; Заявлено 05.07.61; Оpubл. 28.08.62. Бюл. № 16. С. 1.
2. А. с. 156642 СССР, МКИ<sup>2</sup> С07с; 12g, 14/01. Способ получения фенолов / С. А. Апостолов, Н. П. Дорохова, Б. Я. Зубарев, А. Б. Тевелев, Б. И. Шувалов, А. И. Шульман (СССР). № 749791/23-5; Заявлено 25.10.61; Оpubл. 28.08.63. Бюл. № 16. С. 2.
3. Шмагин Я. Г., Силовский Г. В., Коткас Р. Э. Извлечение водой двухатомных фенолов из дистиллятных фракций сланцевых смол // Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки / НИИ сланцев. Л., 1962. Вып. 11. С. 236—245.
4. Пурре Т. А., Раудсепп Х. Т., Шмагин Я. Г. и др. О схеме извлечения водорастворимых фенолов из дистиллятов коксования высших фракций коксовой смолы // Процессы переработки и продукты термического разложения горючих сланцев / НИИ сланцев. Таллин, 1975. Вып. 20. С. 160—171.
5. Мельдер Л. И., Пурре Т. А., Тамвелиус Х. Я. и др. Экстракция водорастворимых фенолов из фракций смолы сланца-кукерсита // Химия тв. топлива. 1981. № 2. С. 76—81.
6. Эленурм А., Лаус Т., Губергриц М. Некоторые вопросы оптимизации переработки сланца в агрегатах с твердым теплоносителем // Горючие сланцы / ЭстНИИТИ. 1971. № 2. С. 16—22.
7. Мамай В. И., Стельмах Г. П., Кундель Х. А. и др. Возможности увеличения выхода водорастворимых фенолов в процессе полукоксования сланца с твердым теплоносителем // Горючие сланцы. 1984. Т. 1. № 4. С. 414—419.
8. Забеллевич И. В. О кристаллизации смесей алкилрезорцинов // Тр. / Таллинск. политехн. ин-т. 1983. № 543. С. 59—64.
9. Мельдер Л. И., Пурре Т. А., Арро Я. В. и др. Определение водорастворимых соединений в смолах термической переработки твердых топлив // Химия тв. топлива. 1980. № 3. С. 73—77.

Представил А. Я Аарна

Поступила в редакцию  
19.01.1987

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР  
г. Таллин

T. I.-V. VESKIOJA, M. A. MARGUSTE, L. I. MÖLDER,  
H. J. TAMVELIUS

#### CONTENT OF WATER-SOLUBLE PHENOLS FORMED BY PROCESSING FINE-GRAINED KUKERSITE SHALE AND REGULARITIES OF THEIR PARTITION BETWEEN SHALE OIL FRACTIONS AND WATER

The content of water-soluble phenols (alkyl resorcinols) in shale oil fractions and tar water derived in processing fine-grained kukersite shale with solid heat carrier has been determined.

A general balance of total water-soluble phenolic compounds and their major components (resorcinol, 2-methyl-, 4-methyl-, 5-methyl-, 2,5-dimethyl-, 5-ethyl-, 4,5-dimethyl-, and 2-methyl-5-ethylresorcinols) in shale oil fractions and tar water has been given.

It has been shown that by condensation of raw gas the major part of water-soluble phenols converts into the middle and heavy shale oil fractions. An equation for water extraction isotherms of alkyl resorcinols from shale oil fractions is as follows:

$$\ln C = A + B \ln C'$$

where C and C' are equilibrium concentrations of the compound in the water and organic (oil) phase, respectively, A and B — temperature-dependent coefficients:

$$A = a_0 + 100a_1/T,$$

$$B = b_0 + 100b_1/T.$$

The coefficients of these equations calculated from experimental data are presented in Tables 5 and 6.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,  
Institute of Chemistry  
Tallinn