

UDC 547.56 + 66.061.51

L. TIIKMA, L. MÖLDER, H. TAMVELIUS

**RESOURCES OF WATER-SOLUBLE ALKYLRESORCINOLS  
IN THE OIL FRACTIONS AND RETORT WATER  
FORMED BY PROCESSING OIL SHALE IN GENERATORS  
OF HIGH UNIT CAPACITY**

Л. В. ТИЙКМА, Л. И. МЕЛЬДЕР, Х. Я. ТАМВЕЛИУС

**РЕСУРСЫ ВОДОРАСТВОРИМЫХ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ  
ВО ФРАКЦИЯХ СМОЛЫ И СМОЛЬНОЙ ВОДЕ  
ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫХ СЛАНЦЕВЫХ ГЕНЕРАТОРОВ**

The water-soluble alkylresorcinols (AR) formed by processing kukersite shale are widely used as a raw material for synthesis of chemical products. That is why the problem of their resources in both retort water (oil-shale tar water) and different oil fractions is topical.

The composition and amount of water-soluble phenols in shale oil and retort water have been investigated in a number of works [1—10]. Nevertheless, no reliable information has been obtained about resources of the water-soluble AR formed by oil shale semicoking in generators of high unit capacity (throughput up to 1.000 t/d, Production Association "Slantsekhim"). The partition of AR between the retort water and different shale oil fractions formed in the condensation system has not been researched at all, although conditions of raw gas condensation in high capacity generators are not identical with those used in old generator units.

The present work aims at determining the total amount of water-soluble phenols in the products formed by oil shale semicoking in generators of high unit capacity.

**Experimental part**

Fractions of total shale oil and retort water taken from the condensation system under normal working conditions of generators were investigated. The yield of shale oil and retort water is 166.1 and 241.5 kg per t of raw shale, respectively.

Of the total oil yield, the middle-light (density 996.7 kg/m<sup>3</sup>) and heavy fractions (density 1037.6 kg/m<sup>3</sup>) made 58.8 and 41.2 %, respectively.

Shale oil fraction 100—200 g samples were diluted with the benzine fraction from 1 : 1 to 1 : 3 (by volume) to achieve the density lower than 980 kg/m<sup>3</sup>, and extracted with an equal amount of water by intensive mixing to achieve the equilibrium between the aqueous and organic phases. The extraction was carried out in a separating funnel at 50 ± 2 °C.

The total amount of phenols in the aqueous phase was measured by standard methods (phenols were condensed with formaldehyde), that

of individual ingredients by gas chromatography [11]. For chromatographic analysis water was azeotropically driven off from the water extracts and phenolic samples were dried at a temperature of 85–90 °C and residual pressure 2.5–3.0 kPa.

The use of this method of analysis was conditioned by the presence of mechanical impurities and soluble mineral salts in shale oil condensate fractions. They were difficult to remove even by repeated dissolution of phenols in acetone. Therefore measurement of the total quantity of phenols in aqueous extracts by the residual mass after the azeotropic driving-off of water gives increased results.

Gas chromatography was used to measure the concentration of the following components in the samples of phenols: monoatomic phenols (total), resorcinol (R), 2-methyl- (2-MR), 4-methyl- (4-MR), 5-methyl- (5-MR), 2,5-dimethyl- (2,5-DMR), 5-ethyl- (5-ER), 4,5-dimethyl- (4,5-DMR) and 2-methyl-5-ethylresorcinol (2-M5ER). The above-named eight individual AR were called "eight main compounds", the other long-chain alkyl resorcinols present in the aqueous phase — "the other AR".

The same method was applied to industrial tar water from the generator gas condensation system.

The concentration of eight individual AR and the sum of water-soluble phenols in shale-oil fractions were calculated from the results of five extractions, using the method of extrapolation to an infinite number of contacts described in [7, 8]. The total concentration of monoatomic phenols was taken equal to their total quantity in five aqueous extracts. The concentration of "the other AR" was obtained by subtracting the concentration of the latter and eight main compounds from the total concentration of water-soluble phenols.

### Total mass balance of water-soluble phenols

Data on concentration and composition of water-soluble phenols in primary condensate fractions (Table 1) show that the content of water-soluble phenols, in particular that of high-water-solubility ones, in the middle-light shale-oil fraction is low. Thus, the sum of concentrations of the most abundant four AR makes up only 3.8 kg/m<sup>3</sup> (less than 30 % of total water-soluble phenols), the concentration of 5-MR being 1.0 kg/m<sup>3</sup> (less than 8 % of water-soluble phenols). At the same time, water-soluble phenols are present in the heavy fraction in considerable amounts, the share of four most abundant compounds exceeding 60 %, 5-MR 30 %.

The low content of high-solubility phenols in the middle-light fraction may be explained by good contact of this oil fraction with retort water in the condensation system. Therefore, the phenols present in retort water are enriched with these compounds (four most abundant compounds making about 60 %, 5-MR 30–35 %).

The total yield of water-soluble phenols from high capacity oil shale generators is over 5.5 kg per t of processed oil shale, while that of 5-MR exceeds 1.5 kg/t (Table 2). The heavy fraction contains about 40 % of water-soluble phenols (Table 3), the content of all individual AR varies within a relatively narrow range — 38–48 % of their total amount.

This shows that the condensation of AR in the condensation system of high-capacity generator units occurs almost nonselectively. That is why before contacting with water, the content of different AR in primary shale oil fractions depends mainly on the relative yield of fractions. Only the middle-light fraction is in contact with retort water. The AR condensing with this fraction partly go into retort water (according to their tendency to be dissolved in water). The average extraction ratio

Table 1. The concentration and composition of water-soluble phenols in primary products from high-capacity generator

Таблица 1. Концентрация и состав водорастворимых фенолов в первичных продуктах высокопроизводительных генераторов

Compound	The middle-light fraction		The heavy fraction		The retort water	
	kg/m <sup>3</sup>	%	kg/m <sup>3</sup>	%	kg/m <sup>3</sup>	%
Monoatomic phenols	0,54	4,0	0,65	1,9	0,28	3,2
R	0,07	0,5	0,85	2,4	0,26	2,9
2-MR	0,08	0,6	0,38	1,1	0,12	1,4
4-MR	0,07	0,5	0,50	1,5	0,17	1,9
5-MR	1,03	7,7	11,16	33,1	2,99	34,1
2,5-DMR	0,80	6,0	2,56	7,6	0,65	7,4
5-ER	0,86	6,4	3,95	11,7	0,81	9,3
4,5-DMR (+ 2-E5MR)	1,15	8,6	3,28	9,8	0,76	8,6
2-M5ER	0,63	4,7	1,15	3,4	0,25	2,8
The other AR	8,16	61,0	9,23	27,5	2,49	28,4
<b>Total</b>	<b>13,38</b>	<b>100,0</b>	<b>33,68</b>	<b>100,0</b>	<b>8,78</b>	<b>100,0</b>
Incl.:						
8 main compounds	4,68	35,0	23,80	70,6	6,01	68,4
4 most abundant compounds	3,84	28,7	20,95	62,2	5,21	59,4

Table 2. The yield of water-soluble phenols from high-capacity generator, g/t of raw oil shale

Таблица 2. Выход водорастворимых фенолов в высокопроизводительных генераторах, г/т сланца

Compound	The middle-light fraction	The heavy fraction	The retort water	Total
Monoatomic phenols	53	43	68	164
R	7	54	62	123
2-MR	8	25	29	62
4-MR	7	33	41	81
5-MR	101	736	723	1560
2,5-DMR	78	169	156	403
5-ER	84	260	197	541
4,5-DMR (+ 2-E5MR)	113	216	183	512
2-M5ER	62	76	60	198
The other AR	800	609	602	2011
<b>Total</b>	<b>1313</b>	<b>2221</b>	<b>2121</b>	<b>5655</b>
Incl.:				
8 main compounds	460	1569	1451	3480
4 most abundant compounds	376	1381	1259	3016

of AR from the middle-light fraction into retort water may be estimated at 60 %, this value being different for various compounds — resorcinol and methylresorcinols 85—90 %, ethyl- and dimethylresorcinols 60С70 %, methyl-ethylresorcinols below 50 %.

## Conclusions

1. The total yield of water-soluble phenols from high-capacity oil shale generator unit is over 5.5 kg per t of processed shale, that of 5-methyl

Table 3. The partition of water-soluble phenols between the primary products from high-capacity generator

Таблица 3. Распределение водорастворимых фенолов между первичными продуктами высокопроизводительных генераторов

Compound	The middle-light fraction	The heavy fraction	The retort water
Monoatomic phenols	32,3	26,2	41,5
R	5,7	43,9	50,4
2-MR	12,9	40,3	46,8
4-MR	8,6	40,7	50,7
5-MR	6,5	47,2	46,3
2,5-DMR	19,4	41,9	38,7
5-ER	15,5	48,1	36,4
4,5-DMR (+ 2-E5MR)	22,1	42,2	35,7
2-M5ER	31,3	38,4	30,3
The other AR	39,8	30,3	29,9
Total	23,2	39,3	37,5
Incl.:			
8 main compounds	13,2	45,1	41,7
4 most abundant compounds	12,5	45,8	41,7

resorcinol being more than 1.5 kg/t. Long-chain, so-called "the other alkylresorcinols" constitute about 35 % and monoatomic phenols about 3 % of total water-soluble phenols.

2. The division of total water-soluble phenols between the middle-light and heavy fractions of oil and retort water is 20—25 %, about 40 % and 35—40 %, respectively. The content of water-soluble phenols, in particular high-water-soluble ones in the middle-light fraction is low.

3. The condensation of alkylresorcinols in the condensation system of high-capacity generators occurs almost nonselectively.

## РЕЗЮМЕ

Цель статьи — определение общего количества водорастворимых фенолов в первичных продуктах высокопроизводительных генераторов, работающих без глубокой газификации полукоса.

Концентрацию индивидуальных алкилрезорцинов и суммы водорастворимых фенолов в смоляных фракциях определяли по данным пятикратной обработки равным объемом воды, используя известную ранее методику экстраполяции результатов к бесконечному числу обработок. Общее количество фенолов в водных экстрактах определяли методом конденсации, индивидуальный состав фенолов — методом газожидкостной хроматографии. Исходные образцы фенолов для газохроматографического анализа получили путем азеотропной отгонки воды с последующей сушкой в вакууме.

Из данных о концентрации и составе водорастворимых фенолов в первичных конденсатных фракциях (табл. 1) следует, что фракция легко-средней смолы сильно обеднена водорастворимыми фенолами, особенно их главными, наиболее легко растворимыми в воде компонентами. В то же время во фракции тяжелой смолы водорастворимые фенолы содержатся в значительных количествах.

Общий выход водорастворимых фенолов составляет более 5,5 кг на 1 т перерабатываемого сланца, в том числе выход 5-метилрезорцина — более 1,5 кг/м<sup>3</sup> (табл. 2). Около 35 % всех водорастворимых фенолов составляют более длинноцепочечные так наз. «остальные алкилрезорцины», 3 % — одноатомные фенолы.

Во фракции легко-средней смолы содержится 20—25 %, во фракции тяжелой смолы — около 40 % и в смольной воде — 35—40 % от общего количества водорастворимых фенолов (табл. 3).

Конденсация алкилрезорцинов в конденсационной системе высокопроизводительных генераторов происходит почти неселективно, и до контакта с водой доля отдельных алкилрезорцинов в первичных фракциях смолы зависит главным образом от относительного выхода фракций. Так как в контакте с водой находится только легко-средняя фракция, то конденсирующиеся вместе с ней алкилрезорцины частично переходят в смольную воду. В то же время алкилрезорцины, конденсировавшиеся вместе с тяжелой фракцией, полностью остаются в смоле.

## REFERENCES

1. Ефимов В. М., Кундель Х. А. О влиянии технологического режима термической переработки кукерсита на выход 5-алкилрезорцинов // Химия тв. топлива. 1981. № 2. С. 86—93.
2. Лилле Ю. Э., Биттер Л. А., Пейнар У. Л., Кундель Х. А. Некоторые итоги исследования состава и свойств сланцевых фенолов // Тр. Таллинн. политех. ин-та. Сер. А. 1971. № 311. С. 127—140.
3. Лилле Ю. Э. Некоторые итоги исследования состава, свойств и механизма образования сланцевых алкилрезорцинов // Тез. докл. 3-й науч. конф. НИИсланцев (г. Кохтла-Ярве, 1 июня 1972 г.). Таллинн, 1972. С. 3—4.
4. Лилле Ю. Э., Пехк Т. И., Пурре Т. А., Биттер Л. А. Исследование структуры тяжелой сланцевой смолы методом ЯМР-спектроскопии // Изв. АН ЭССР. Хим. Геол. 1973. Т. 22, № 1. С. 17—25.
5. Лилле Ю. Э., Кундель Х. А., Бродский Е. С. и др. Новые данные о составе сланцевых фенолов // Тр. Таллинн. политех. ин-та. 1973. № 332. С. 199—209.
6. Кундель Х. А., Кайдаш Н. Я. Исследование состава сланцевых фенолов // Тез. докл. респ. конф. «Пути развития сланцепереработки и сланцехимии» (г. Кохтла-Ярве, 25—26 мая 1978 г.). Таллинн, 1978. С. 27—28.
7. Кундель Х. А. Определение содержания алкилрезорцинов в фенольных водах // Горючие сланцы / ЭстНИИИТИ. 1979. № 6. С. 17—20.
8. Кундель Х. А., Айтсен Э. Э.-В. Газохроматографический анализ узких дистилятных фракций водорастворимых фенолов // Там же. 1981. № 10. С. 24—27.
9. Ефимов В. М., Кундель Х. А., Пурре Н. А. Влияние качества сланца и технологического режима его переработки в различных агрегатах на выход фенолов // Пробл. эффективности и качества в сланцеперерабат. пром-сти : Сб. науч. тр. / НИИсланцев. М., 1984. Вып. 23. С. 15—25.
10. Кундель Х. А., Айтсен Э. Э.-В. Количественный компонентный анализ сланцевых фенолов // Жидкие продукты перераб. горючих сланцев как хим. сырье : Сб. науч. тр. / НИИсланцев. М., 1986. Вып. 24. С. 26—36.
11. А. с. 149435 (СССР). Способ выделения фенолов / Иванов Б. И., Вольнов Г. И., Шмидт Л. И. // Б. И. 1962. № 16. С. 25.
12. 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.
13. Мельдер Л. И., Пурре Т. А., Таммелиус Х. Я. и др. Экстракция водорастворимых фенолов из фракций смолы сланца-кукерсита // Там же. 1981. № 2. С. 76—81.

Estonian Academy of Sciences,  
Institute of Chemistry  
Tallinn

Институт химии  
Академии наук Эстонии  
г. Таллинн

Received 3.08.91

Поступила в редакцию  
3.08.91