

UDC 547.56 + 66.061.51

L. TIIKMA, L. MÖLDER, H. TAMVELIUS

**RESOURCES OF WATER-SOLUBLE ALKYLRESORCINOLS  
IN DISTILLATES OF THE SHALE OIL  
FROM GENERATORS OF HIGH UNIT CAPACITY**

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

**РЕСУРСЫ ВОДОРАСТВОРИМЫХ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ  
В ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЯХ СМОЛЫ  
ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫХ СЛАНЦЕВЫХ ГЕНЕРАТОРОВ**

In the previous work [1], the total amount of water-soluble alkylresorcinols formed by processing kukersite shale in high-capacity generators of high unit capacity was determined.

The present research aims at studying the partition of alkylresorcinols resources between the distillates obtained from the primary (condensate) fractions of shale oil.

**Experimental Part**

Shale oil fractions taken from the condensation system of the GGS-6 generator unit, "Põlevkivikeemia" Production Association, were subjected to study. The middle-light (density 996.7 kg/m<sup>3</sup>) and heavy fractions (density 1037.6 kg/m<sup>3</sup>) were rectified in an APN-2 laboratory rectification unit (20 theoretical plates) to distillates with boiling ranges below 230, 230—280, 280—300, 300—320 and 320—350 °C. The rectification conditions were as follows: the distillate stilling rate 0.72 kg/h, the residual pressure by stilling off the fraction below 230 °C — atmospheric, by stilling off the fractions from 230 to 350 °C — 0.6—0.7 kPa. The above distillates (Table 1) were analysed for the content of water-soluble phenols by the methods described in [1—4]. The same analysis was applied to the mixed distillates with ranges 230—300 °, 230—320 ° and 230—350 °C obtained by mixing the narrow fractions in proportions corresponding to their distillation yield. The fraction boiling below 230 °C contained water-soluble phenols in insignificant amounts. That is why this fraction was not analysed in detail.

There is a good agreement between the amounts of both the total phenols and their main compounds in narrow fractions, and their mixtures. The reproducibility of the results obtained in this work allows data on narrow fractions (Table 2; Fig. 1) to be presented only.

Hence, the main part of water-soluble phenols of the middle-light fraction going into the distillate is contained in fractions boiling below 300 °C. This applies to most abundant compounds (5-MR, 2,5-DMR, 5-ER and 4,5-DMR), especially those whose content in fractions with ranges 300—320 and 320—350 °C is insignificant (Fig. 2a). At the same time, "the other AR" are distributed between the fractions almost uniformly.

The content of 5-MR and 2,5-DMR is the highest in phenols of the fraction 230—280 °C, that of 5-ER in those of the fraction 280—300 °C. The content of 4,5-DMR in phenols of both the fractions is almost equal.

Table 1. The yield of distillates by rectification of primary fractions from high-saracity generators  
Таблица 1. Выход дистиллятов при ректификации первичных фракций высокопроизводительных генераторов

Fraction	The middle-light fraction			The heavy fraction			Total	
	Density, kg/m <sup>3</sup>	% of water- less raw rec- tification oil	kg/t of oil shale	Density, kg/m <sup>3</sup>	% of water- less raw rec- tification oil	kg/t of oil shale	% of total oil	kg/t of oil shale
Below 230 °C	846	7.99	7.81	856	2.41	1.56	5.69	9.37
230—280 °C	892	10.35	10.11	908	6.02	4.12	8.57	14.23
280—300 °C	957	4.77	4.66	1031	4.86	3.32	4.79	7.98
300—320 °C	988	3.13	3.06	1015	4.80	3.28	3.82	6.34
320—350 °C	1010	7.21	7.04	1032	10.81	7.39	8.69	14.43
Total		33.45	32.68		28.90	19.67	31.56	52.35
Including the fractions:								
230—300 °C	912	15.12	14.77	959	10.88	7.44	13.36	22.21
230—320 °C	924	18.25	17.83	972	15.68	10.72	17.18	28.55
230—350 °C	947	25.46	24.87	998	26.49	18.11	25.87	42.98

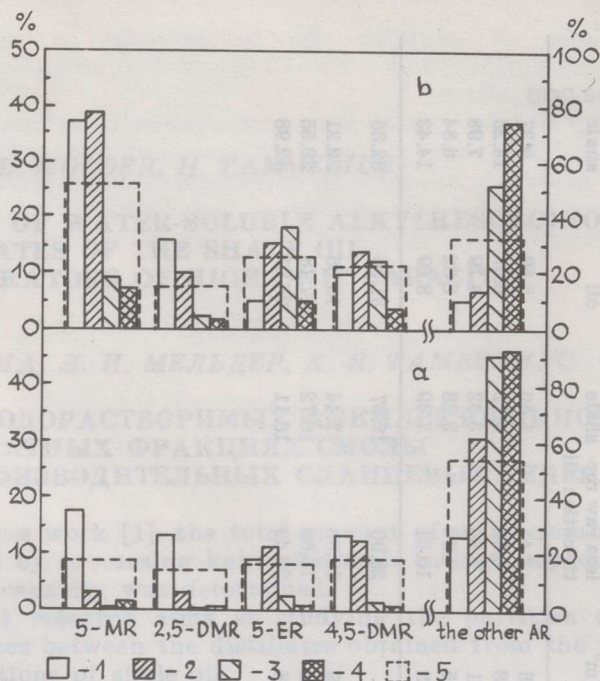


Fig. 1. Content of the most abundant AR in water-soluble phenols of oil distillate fractions from generators of high unit capacity, %: a — phenols of the middle-light fraction; b — phenols of the heavy fraction. Distillate fractions: 1 — 230—280 °C, 2 — 280—300 °C, 3 — 300—320 °C, 4 — 320—350 °C, 5 — 230—350 °C

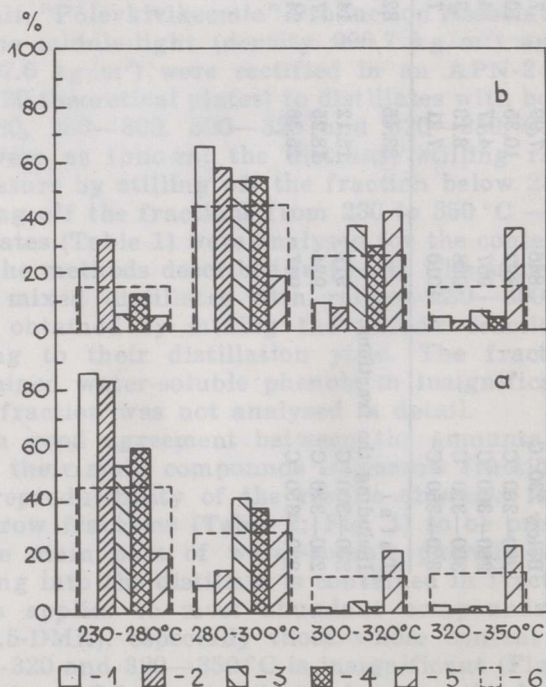


Fig. 2. Partition of the most abundant AR between oil distillate fractions from generators of high unit capacity, % of their total amount in distillates: a — phenols of the middle-light fraction; b — phenols of the heavy fraction. 1 — 5-MR, 2 — 2,5-DMR, 3 — 5-ER, 4 — 4,5-DMR, 5 — “the other AR”

Table 2. The concentration of water-soluble phenols in oil distillates from high-capacity generators, kg/m<sup>3</sup>Таблица 2. Концентрация водорастворимых фенолов в дистиллятных фракциях смолы высокопроизводительных генераторов, кг/м<sup>3</sup>

Compounds	Distillates, °C			
	230—280	280—300	300—320	320—350
The middle-light fraction				
Monoatomic phenols	2.82	0.12	0.19	0.36
R	0.72	0.01	0.04	0.03
2-MR	0.57	0.10	0.05	0.04
4-MR	0.63	0.01	0.01	0.01
5-MR	6.15	1.70	0.25	0.25
2,5-DMR	4.59	1.86	0.11	0.09
5-ER	3.19	5.89	0.83	0.16
4,5-DMR (+2-E5MR)	4.66	6.77	0.63	0.11
2-M5ER	2.25	3.60	0.93	0.06
The other AR	9.07	32.85	34.79	16.24
Total	34.65	52.89	37.82	17.34
Including the 8 main compounds	22.76	19.92	2.84	0.74
The heavy fraction				
Monoatomic phenols	2.16	1.16	1.01	1.29
R	2.98	1.55	0.56	0.41
2-MR	1.90	1.10	0.47	0.20
4-MR	2.22	2.26	0.42	0.21
5-MR	19.07	81.26	11.40	2.46
2,5-DMR	8.13	20.97	2.50	0.59
5-ER	2.45	32.58	22.65	1.72
4,5-DMR (+2-E5MR)	5.02	29.17	15.60	1.14
2-M5ER	1.85	11.14	6.20	0.52
The other AR	5.48	28.78	64.73	25.36
Total	51.26	209.97	125.54	33.90
Including the 8 main compounds	43.62	180.03	59.80	7.25

The content of "the other AR" is significant in phenols of the fraction 230—280 °C. These compounds are prevailing in phenols of high-boiling fractions.

In the distillates of the heavy fraction, whose content of water-soluble phenols is higher than that of the middle-light fraction, the maximum AR-content is observed in higher-boiling fractions: 5-MR — in phenols of the fraction 280—300 °C, 5-ER and 4,5-DMR — in fractions 280—300 and 300—320 °C (Fig. 1b). Hence, these compounds are concentrated mostly in distillates boiling at 280—320 °C (Fig. 2b). The fraction 320—350 °C contains mainly "the other AR".

Such a change in the location of a maximum content of alkylresorcinols in distillates seems quite regular since AR form with hydrocarbons a solution with the positive nonideality (the volatility of components is higher than in an ideal solution). The less the concentration of AR, the higher their coefficients of activity. That is why by distillation of the middle-light fraction poor in AR these compounds go into the distillate at lower temperature range than by that of the heavy fraction. This temperature range is also a few grades lower than the real boiling points of the corresponding individual compounds.

The total amount of water-soluble phenols in the distillates is about 15 kg per m<sup>3</sup> of total oil or about 2.5 kg on processed shale (Table 3).

It is remarkable that distillates boiling below 350 °C contain only about 70 % of total water-soluble phenols and 65—80 % of the most

**Table 3. The quantity of water-soluble phenols in distillates from high-capacity generators**

**Таблица 3. Количество водорастворимых фенолов в дистиллятных фракциях смолы высокопроизводительных генераторов**

Compounds	The middle-light fraction		The heavy fraction		Total	
	kg/m <sup>3</sup> of waterless raw rectification oil	kg/t of oil shale	kg/m <sup>3</sup> of waterless raw rectification oil	kg/t of oil shale	kg/m <sup>3</sup> of total oil	kg/t of oil shale
Total including: the 8 main com- pounds	9.0—9.5	0.88—0.93	23—26	1.5—1.7	14.5—16.0	2.4—2.6
5-MR	3.4—3.8	0.33—0.38	15.5—15.8	1.02—1.04	8.2—8.7	1.35—1.42
2,5-DMR	0.77—0.83	0.07—0.08	6.0—6.2	0.39—0.41	2.8—3.0	0.46—0.49
2,5-DMR	0.61—0.64	0.06—0.07	1.77—1.80	0.11—0.12	1.04—1.16	0.17—0.19
5-ER	0.65—0.70	0.06—0.07	3.0—3.4	0.20—0.23	1.59—1.83	0.26—0.30
4,5-DMR (+2-E5MR)	0.85—0.90	0.08—0.09	2.6—2.7	0.17—0.18	1.52—1.65	0.25—0.27
The other AR	4.9—5.9	0.48—0.58	7.5—9.5	0.50—0.65	6.0—7.5	0.98—1.23

abundant individual AR contained in primary condensate shale oil fractions, i.e. it is a significant shortfall in the balance of water-soluble compounds. This can easily be proved by comparing the results of this paper with those of [1].

The maximum content of the most abundant compounds is noticeable in distillates boiling below 350 °C. In the fraction 320—350 °C their concentration is trifling. This circumstance excludes the possibility of a significant loss of AR with the residue of distillation.

The deficiency of water-soluble compounds in the balance enforced a thorough check-up of the results of analysis. Nevertheless, errors which could distort the results were not found. Moreover, an analogical shortage was also observed by distillation of oil in a solid-heat-carrier unit.

Evidently, this phenomenon may be explained by significant chemical transformation of AR in the distillation process, for example, by their condensation with the other components of primary oil. In any case, the behaviour of resorcinols by distillation requires further study.

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

**РЕСУРСЫ ВОДРАСТВОРИМЫХ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ  
 В ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЯХ СМОЛЫ  
 ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫХ СЛАНЦЕВЫХ ГЕНЕРАТОРОВ**

**Резюме**

Цель статьи — изучение распределения потенциала алкилрезорцинов (АР) между дистиллятами, полученными из первичных (конденсатных) фракций смолы высокопроизводительных сланцевых генераторов.

Для получения дистиллятных фракций (табл. 1) на лабораторной установке АРН-2 (20 теоретических тарелок) провели ректификацию первичных фракций легко-средней и тяжелой смолы, отобранных с конденсационной системы ГГС-6 ПО «Сланцехим». Фракции анализировали на содержание водорастворимых фенолов.

Из результатов анализа дистиллятов (табл. 2; рис. 1) вытекает, что основная часть водорастворимых фенолов легко-средней смолы содержится во фрак-

циях до 300 °С. Особенно это относится к четырем наиболее распространенным компонентам (5-метил-, 2,5-диметил-, 5-этил и 4,5-диметилрезорцины), доля которых во фракциях 300—320 и 320—350 °С ничтожна (рис. 2а). В дистиллятах тяжелой смолы, гораздо более богатых водорастворимыми фенолами, максимум содержания АР сдвинут в сторону более высоких температур кипения фракции. Вследствие этого основное количество наиболее распространенных компонентов концентрируется в дистиллятах, выкипающих в области температур 280—320 °С (рис. 2б).

Такое явление изменения места расположения максимума содержания АР в дистилляте объясняется тем, что АР образуют с углеводородами раствор с положительной неидеальностью (летучесть компонентов выше, чем в идеальном растворе).

Общее количество водорастворимых фенолов в дистиллятных фракциях составляет около 15 кг на 1 м<sup>3</sup> суммарной смолы или около 2,5 кг на 1 т исходного сланца (табл. 3).

В дистиллятах до 350 °С содержится только около 70 % суммарных водорастворимых фенолов и 65—80 % наиболее распространенных индивидуальных АР, то есть наблюдается значительный дефицит в балансе водорастворимых соединений, содержащихся в первичных конденсатных фракциях смолы. Так как максимум содержания наиболее распространенных индивидуальных АР в дистилляте намного ниже 350 °С, а во фракции 320—350 °С концентрация этих соединений ничтожна, исключается возможность сколь угодно значительных потерь АР с остатком дистилляции. Поэтому дефицит в балансе АР может быть объяснен только их химическими превращениями в ходе дистилляции, например поликонденсацией с другими компонентами первичной смолы.

## REFERENCES

1. 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 // Oil Shale 1991, v. 8, № 4. P. 350—354.
2. А. с. 149435 (СССР). Способ выделения фенолов // Иванов Б. И., Вольнов Г. И., Шмидт Л. И. В. И. 1962. № 16. С. 25.
3. Кундель Х. А. Определение содержания алкилрезорцинов в фенольных водах // Горючие сланцы / ЭстНИИТИ. 1979. № 6. С. 17—20.
4. Кундель Х. А., Айгсен Э. В. Газохроматографический анализ узких дистиллятных фракций водорастворимых фенолов // Там же. 1981. № 10. С. 24—27.

Estonian Academy of Sciences,  
Institute of Chemistry  
Tallinn, Estonia

Институт химии  
Академии наук Эстонии  
Таллинн, Эстония

Received  
August 3, 1991

Поступила в редакцию  
03.08.91