

Т. ПУРРЕ, Ю. ЛИЛЛЕ

О СОСТАВЕ ДИСТИЛЛЯТОВ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ ВЫСШИХ ФРАКЦИЙ СМОЛ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ПРИБАЛТИЙСКИХ СЛАНЦЕВ

Сообщение 1. Состав фенолов

Исследованию дистиллятов, образующихся при коксовании высококипящих фракций сланцевых смол в кубах периодического действия, уделено за последние годы относительно много внимания. Опубликованы данные о количестве и составе как фенолов, в частности двухатомных [1-3], так и нейтральной части дистиллятов [4-6].

Значительно меньше изучены дистилляты непрерывного коксования сланцевых смол, так как сам метод еще новый и находится в стадии разработки. Встречаются лишь отрывочные данные о характеристике дистиллятов высокотемпературного коксования смолы в камерных печах [7], коксования в реакторе барабанного типа [8], контактного коксования и пиролиза [9-11]. Полностью отсутствуют данные о составе дистиллятов переработки сланцевой смолы методом замедленного коксования в необогреваемых камерах, хотя именно этот метод переработки сланцевых смол считается наиболее целесообразным [12, 13].

В настоящей работе изучались дистилляты, полученные при переработке высококипящих фракций сланцевой генераторной смолы на лабораторной установке замедленного коксования.

Экспериментальная часть

Остаток дистилляции сланцевой генераторной смолы (плотность при 20°С — 1,045 г/см³, коксуемость — 9,1%, выход от суммарной смолы — 60%), полученный в промышленных условиях на Сланцеперерабатывающем комбинате им. В. И. Ленина, подвергался переработке на лабораторной установке непрерывного действия, применяемой в нефтеперерабатывающей промышленности для оценки выхода и качества продуктов замедленного коксования*. Основной аппарат установки — вертикальный цилиндрический реактор емкостью 3 л, снабженный электрическим нагревом. Коксуемое сырье, подогретое до 100°, подавалось с помощью специального дозирующего устройства в количестве 300 мл/ч в нижнюю часть реактора, где температура в течение всего опыта (5 ч) поддерживалась около 475°. Кокс отлагался на дне реактора, а парогазовая смесь выводилась через вентиль тонкой регулировки давления в конденсационную систему, где разделялась на жидкий дистиллят, воду и газ. Опыты

* Опыты по коксованию проведены Л. М. Новиковой.

Таблица 1

Результаты переработки остатка дистилляции газогенераторной смолы на лабораторной установке замедленного коксования

Показатели	Номер опыта				
	I	II	III	IV	V
Давление в реакторе, <i>ати</i>	0	3	6	3	3
Коэффициент рециркуляции	Без рециркуляции			1,3	1,5
Выход продуктов коксования, вес. %					
кокс	14,1	21,9	27,6	27,4	30,1
дистиллят	74,5	62,6	55,2	52,6	46,4
газ	7,3	10,9	13,3	16,6	19,0
вода	1,2	1,7	1,9	2,1	2,2
потери	2,9	2,9	2,0	1,3	2,3
Выход фракций при ректификации дистиллята, вес. %					
до 150° С	1	3	5	6	8
„ 150—250°	8	14	20	29	40
„ 250—360°	33	41	43	55	52
выше 360°	58	42	32	10	—

Таблица 2

Выход и состав фенолов, извлеченных 10%-ным водным раствором гидроокиси натрия из фракции 150—250° С дистиллята коксования

Показатели	Номер опыта			
	I	II	III	IV
Выход из фракции, %	6,6	7,6	7,3	7,3
Молекулярная масса	138	134	132	135
Содержание ОН-групп, %	13,1	13,1	12,2	12,2
ОН, экв/моль	1,06	1,03	0,95	0,97
Состав фенолов, %:				
оксибензол	2,9	4,1	3,7	3,2
2-метилфенол	5,3	4,8	5,6	4,9
3-метилфенол	11,5	14,4	11,9	11,7
4-метилфенол	1,9	2,4	2,0	1,9
2,6-диметил- и 2-этилфенолы	2,3	1,9	2,5	1,7
2,4- и 2,5-диметилфенолы	15,5	17,3	16,2	17,7
3,5-диметилфенол	13,2	13,8	12,9	12,5
2,3- и 3,4-диметилфенолы	5,7	3,5	5,4	4,3
фенолы C ₉	31,5	29,4	30,2	32,8
фенолы C ₁₀	10,2	8,4	9,6	9,3

проводились при избыточном давлении 0, 3 и 6 *ати* и коэффициенте рециркуляции тяжелой части дистиллята (K_p) 1,3 и 1,5 (K_p выражен соотношением суммы рециркулята и сырья к количеству сырья).

Дистилляты коксования ректифицировались на лабораторной колонке при остаточном давлении 10 *мм рт. ст.* Отбирались широкие фракции 150—250° и 250—360°, представляющие наибольший интерес как источники химического сырья (*n*-олефинов, легкокипящих фенолов, алкилрезорцинов). Выход продуктов коксования и результаты ректификации дистиллята приведены в табл. 1.

Из фракции 150—250° фенолы были извлечены 10%-ным водным раствором гидроокиси натрия и проанализированы на хроматографе GC-1C (фирмы «Шимадзу») на колонке длиной 3 *м* и внутренним диаметром

0,3 см, содержащей 10% апиезона М на хромосорбе W, с программированием температуры от 100 до 250° со скоростью 2° в мин. Соотношение 3- и 4-метилфенолов было определено на хроматографе «Цвет-4» на медной капиллярной колонке длиной 57 м и диаметром 0,25 мм при температуре 150° с применением в качестве неподвижной фазы трикрезилфосфата [14]. Результаты анализа приведены в табл. 2.

Таблица 3

Выход и характеристика фенолов,
извлеченных из фракции 250—360° С дистиллята коксования

Показатели	Номер опыта				
	I	II	III	IV	V
Фенолы, извлеченные водой					
Выход из фракции, %	5,5	8,9	10,3	9,6	14,0
Молекулярная масса	150	149	150	147	149
Содержание ОН-групп, %	21,5	21,6	21,8	21,4	21,2
ОН, экв/моль	1,89	1,90	1,92	1,86	1,85
Содержание основных компонентов, %					
одноатомные фенолы	1,5	0,7	1,3	1,3	1,2
резорцин	0,7	0,4	0,4	0,5	0,4
2-метилрезорцин	1,4	1,1	1,2	1,1	1,2
5-метилрезорцин	24,3	22,0	25,1	22,5	22,6
2,5-диметилрезорцин	10,4	11,3	10,0	11,5	11,8
5-этилрезорцин	16,1	16,9	17,2	17,6	16,7
4,5-диметилрезорцин	13,8	12,2	10,7	10,9	10,8
2-метил-5-этилрезорцин	4,4	4,1	4,3	5,2	4,4
2,4,5-триметилрезорцин	4,8	4,7	3,9	4,0	4,4
прочие алкилрезорцины	14,4	17,0	16,4	14,4	14,7
остаток дистилляции	8,2	9,6	9,5	11,0	11,8
Фенолы, извлеченные 10%-ным раствором гидроксида натрия из промытой водой фракции					
Выход из фракции, %	32	30	29	24	23
Молекулярная масса	211	206	186	202	195
Содержание ОН-групп, %	11,1	11,2	11,4	10,9	10,6
ОН, экв/моль	1,38	1,36	1,25	1,30	1,22

Из фракции 250—360° сначала извлекались водорастворимые фенолы путем пятикратной промывки водой в соотношении 1:1 к промываемой фракции с последующей экстракцией фенолов из воды диэтиловым эфиром. Фенолы подвергались газохроматографическому анализу в виде их метиловых эфиров по методу, описанному Ю. Лилле и др. [15]. Полное обесфеноливание промытой водой фракции 250—360° проводилось 10%-ным водным раствором гидроксида натрия. Содержание гидроксильных групп в фенолах определялось упрощенным методом по Чугаеву — Церевитинову. Кроме того, фенолы опыта V были разделены на тонком слое окиси алюминия на одно- и двухатомные и проанализированы в виде их триметилсилиловых эфиров на хроматографе GC-1C по методу, описанному в [3]. Данные о выходе и составе фенолов из фракции 250—360° приведены в табл. 3 и 4.

Обсуждение результатов

Данные табл. 1 показывают, что при переработке высших фракций сланцевой генераторной смолы на лабораторной установке замедленного коксования с повышением давления в реакторе и введением рецикла

резко снижается выход дистиллята с одновременным повышением в нем содержания низкокипящих фракций. В то же время состав низкомолекулярных одно- и двухатомных фенолов, содержащихся в дистилляте, остается практически постоянным (табл. 2 и 3). При этом главные компоненты фенолов те же, что и в соответствующих фенолах первичной генераторной смолы.

Что касается выхода фенолов, то с повышением давления и введением рецикла резко увеличивается выход как низших алкилпроизводных оксибензола, так и алкилпроизводных резорцина от коксуемого сырья (табл. 5). Такое же увеличение выхода низкомолекулярных фенолов под действием этих факторов наблюдается при коксовании высококипящих фракций сланцевой смолы в кубах периодического действия [3, 16]. Это показывает, что при замедленном коксовании, как и при коксовании в кубах периодического действия, термические превращения высших фракций сланцевой смолы протекают при температурах коксования (420—470°) в основном по одинаковому механизму, а повышенные давления или введение рецикла лишь увеличивают долю термически превращенного сырья.

Таблица 4

Распределение двух- и одноатомных фенолов по количеству атомов углерода в фенолах, извлеченных 10%-ным водным раствором гидроокиси натрия из промытой водой фракции 250—360° С (опыт V), %

Число атомов углерода в молекуле	Двухатомные фенолы	Одноатомные фенолы
6	0,07	—
7	0,08 (0,026)	—
8	0,62 (0,21)	0,15
9	1,52 (0,21)	0,52
10	2,06 (0,36)	1,78
11	2,72 (0,67)	7,13
12	4,63 (0,93)	11,22
13	4,55 (1,36)	14,41
14	4,21 (1,31)	11,70
15	2,83 (0,67)	5,90
16	0,77 (0,23)	5,35
17	0,93 (0,26)	6,09
18	0,36 (0,10)	5,80
19	0,15 (0,05)	2,38
20	0,05 (0,026)	1,04
21	0,08 (0,026)	0,22
22	0,03 (0,026)	0,45
23	0,05 (0,026)	0,15
Всего	25,7 (6,5)	74,3

В скобках указано содержание 5-алкилрезорцинов.

Таблица 5

Сводные данные о содержании фенолов во фракциях дистиллята замедленного коксования (в пересчете на остаток дистилляции генераторной смолы, вес. %)

Наименование продукта	Номер опыта				
	I	II	III	IV	V
Фенолы из фракции 150—250° С	0,39	0,66	0,80	1,10	1,23
Водорастворимые фенолы из фракции 250—360° С	1,34	2,25	2,45	2,80	3,40
в том числе 5-метилрезорцин	0,32	0,50	0,61	0,63	0,76
Фенолы, выделенные 10%-ным водным раствором гидроокиси натрия из промытой водой фракции 250—360° С	7,9	7,6	6,8	6,8	5,5

Фенолы, извлеченные водным раствором гидроокиси натрия из предварительно промытой водой фракции 250—360°, представляют собой смесь одно- и двухатомных фенолов, в которых главными компонентами являются фенолы C₁₀—C₁₅ (табл. 4). Судя по содержанию ОН-групп на

моль фенолов, с повышением давления и введением рецикла в процессе коксования в этих фенолах снижается содержание двухатомных фенолов. Это объясняется, по-видимому, протеканием процессов их дополнительного термоллиза с образованием как продуктов конденсации, так и более низкомолекулярных алкилрезорцинов [17].

Изложенные выше результаты работы показывают, что дистилляты непрерывной переработки сланцевой смолы методом замедленного коксования как источники низкомолекулярных фенолов, в частности алкилрезорцинов, практически равноценны с дистиллятами коксования в кубах периодического действия, полученными при том же давлении и величине рецикла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пурре Т. А., Халлик Э. К., Орав А. Х., В сб.: Добыча и переработка горючих сланцев, вып. 16, Л., 1967, с. 144.
2. Лилле Ю. Э., Кундель Х. А., В сб.: Добыча и переработка горючих сланцев, вып. 16, Л., 1967, с. 186.
3. Пурре Т. А., Лилле Ю. Э., Клесмент И. Р., В сб.: Добыча и переработка горючих сланцев, вып. 19, Таллин, 1972.
4. Орав А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 120 (1971).
5. Лахе Л., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 111 (1972).
6. Клесмент И., Риккен Ю., Эйзен О., Пурре Т., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 3 (1972).
7. Глезин И. Л. и др., В кн.: Термокаталитические методы переработки углеводородного сырья, Л., 1969, с. 182, 185, 170.
8. Шевкунов Н. Д. и др., В кн.: Термокаталитические методы переработки углеводородного сырья, Л., 1969, с. 92.
9. Немченко А. Г. и др., Сланцевая и химическая пром., Бюлл. НТИ, Таллин, 1964, № 4, с. 42.
10. Апостолов С. А. и др., В сб.: Химия и технология топлива и продуктов его переработки, М.—Л., 1965, с. 122.
11. Немченко А. Г., Безмозгин Э. С., Гуревич Б. Е., В сб.: Химия и технология топлива и продуктов его переработки, М.—Л., 1965, с. 79.
12. Средин В., Горючие сланцы, Информ. сер. 1, Таллин, 1971, № 5, с. 30.
13. Иоонас Р. и др., Горючие сланцы, Информ. сер. 1, Таллин, 1971, № 1, с. 42.
14. Hrivnak J., Masak J., Anal. Chem., 43, 1039 (1971).
15. Лилле Ю. Э., Кундель Х. А., Малько Л. Н., В сб.: Добыча и переработка горючих сланцев, вып. 18, Л., 1969, с. 119.
16. Иоонас Р., Леепер Р., Кукк Т., Сланцевая и химическая пром., Информ. сер. 1, Таллин, 1966, № 6, с. 30.
17. Лилле Ю. Э. и др., Химия твердого топлива, № 3, 128 (1972).

НИИ сланцев

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
14/XI 1972

T. PURRE, Ü. LILLE

EESTI PÕLEVKIVIOLI RASKETE FRAKTSIOONIDE AEGLASSEL KOKSISTAMISEL SAADUD DESTILLAATIDE KOOSTISEST

1. Fenoolide koostis

Ohukese kahi ja gaasikromatograafiameetodil uuriti fenoolide koostist, mis generaatoriõli raskete fraktsioonide laboratoorsel aeglasel koksistamisel saadud destillaatide kuni 360° C keevatest fraktsioonidest olid eraldatud vee ja 10%-lise naatriumhüdrosüüdi vesilahuse abil.

Rõhu tõus ja raske destillaadi tagasisuunamine koksistamisprotsessi tõstab kergete fenoolide saagist järsult, kusjuures nende koostis märgatavalt ei muutu. Kergete ühe-

alulseliste fenoolide põhikomponendiks on metõlõfenoolid (17—20%) ja dimetõlõfenoolid (30—35%), vões lahustuvatel kahealuselistel aga 5-metõlõresortsõin (22—24%) ja etõlõning dimetõlõresortsõinid (38—40%). Rasked fenoolid koosnevad peaaõsjalikult C_{10} ja kahealuselõstest C_{10} ... C_{15} fenoolidest.

T. PURRE, U. LILLE

COMPOSITION OF DISTILLATES OBTAINED BY DELAYED COKING OF HIGHER FRACTIONS OF SHALE OIL

1. Composition of Phenols

The composition of phenols extracted with water and a 10-percent aqueous solution of sodium hydroxyde from distillates obtained by bench-scale delayed coking of shale oil distillation residue was investigated by thin layer and gas-liquid chromatography. It is shown that the increasing in coker pressure and recycle ratio leads to increased yields of both mono- and dihydric low-boiling phenols. No appreciable changes, however, were observed in the composition of these phenols. The low-boiling monohydric phenols consist mostly of cresols (17 to 20%) and xylenols (30 to 35%), whilst the principal components of the water-soluble dihydric phenols are orcinol (22 to 24%) and ethyl- and dimethyl resorcinols (38 to 40%). The higher-boiling phenols are represented mostly by C_{10} — C_{15} mono- and dihydric phenols.