

УДК 543.848; 665.658.6; 665.664.2

*С. ФАЙНГОЛЬД, Хели ВООРЕ, Л. ДАТОВА, Кай ИЙЕРС*

## ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ СЛАНЦЕВОГО ОЛЕФИНОВОГО СЫРЬЯ

Олефиновые углеводороды, содержащиеся в легких фракциях сланцевой смолы, являются хорошим сырьем для синтеза поверхностно-активных веществ. В основном они представлены углеводородами нормального строения, стоимость которых во много раз ниже, чем олефинов, получаемых путем крекинга нефтяных парафинов.

Существенным недостатком сланцевого олефинового сырья является присутствие нежелательных примесей, таких как диолефины, циклоолефины, нейтральные кислородные соединения и др.

Одним из способов очистки фракций сланцевой смолы от нестабильных смолистых соединений является последовательная обработка фракций щелочью, серной кислотой и хлористым алюминием либо комплексом хлористого алюминия с алкилароматическими углеводородами. При этом в очищенном сырье увеличивается количество соединений, содержащих хлор. Соединения хлора имеют неизвестный характер и обычная обработка сырья щелочью не приводит к резкому уменьшению содержания хлора. Наличие хлорпроизводных в сырье отрицательно отражается на дальнейшей переработке, так как при нагреве в ректификационной колонне они разлагаются с выделением хлористого водорода, который при конденсации агрессивно действует на металлическую аппаратуру.

Целью настоящей работы явилось исследование способов дегидрохлорирования очищенных фракций сланцевых смол.

В Институте химии исследовались некоторые известные в литературе способы удаления хлора путем промывки рафината смесями кислот различной концентрации [1], а также гидролиз в присутствии раствора едкого натра с нагреванием и др. Лучше всего проходит гидролиз в присутствии 1%-ного раствора едкого натра при температуре 80—90°С. Содержание хлора в рафинате снижается до 0,3%. Чтобы получить продукт с меньшим содержанием хлора, требуются более высокие температуры, что связано с применением аппаратуры, работающей под давлением.

### Экспериментальная часть

**Методика опытов.** Исходным сырьем служили фракции сланцевой смолы, выкипающие в пределах температур 150—250°, полученные в туннельных печах или шахтных генераторах. Дефенолирование проводилось 10%-ной щелочью, взятой в количестве 20 г/1 кг фракции. Обработка 98%-ной серной кислотой проводилась при комнатной температуре, причем соотношение кислоты и фракции составляло 1 : 20, обработка хлористым алюминием — при 60° (количество катализатора 5% на фракцию). После отстоя и отделения комплекса хлористого алюминия от фракции рафинат нейтрализовали щелочью.

Таблица 1

## Влияние продолжительности отстаивания комплекса хлористого алюминия на содержание хлора в рафинате

Время отстаивания, ч	Содержание остаточного комплекса, %	Расход щелочи на нейтрализацию рафината, кг/т	Содержание хлора, %
0	1,6	2,06	0,76
3,5	0,87	—	0,756
4	0,82	1,174	—
5	0,61	1,72	0,752
24	0,29	0,3	0,62

Таблица 2

## Дегидрохлорирование с нагревом

Температура нагрева, °С	Продолжительность реакции, мин	Показатели фракций		
		Бромное число	Содержание хлора, %	Выход фракций, %
275—282	9	71,4	0,31	89,0
290—300	8	70,7	0,14	87,5
290—300	60	64,5	0,03	81,5

Таблица 3

## Дегидрохлорирование в присутствии 20%-ного раствора щелочи

Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, мин	Конечное содержание хлора, %
180	60	0,3
190	60	0,3
200	60	0,3
200	180	0,28
200	240	0,28
230	60	0,28
250	60	0,09
250	180	0,09
260	30	0,17
260	60	0,024
260	180	0,015

Таблица 4

## Зависимость конечного содержания хлора от начального его количества

Начальное содержание хлора, %	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, мин	Конечное содержание хлора, %
0,69	250	120	0,096
0,34	250	120	0,068
0,76	250—260	60	0,015
0,48	250—260	60	0,011
0,34	250—260	60	0,024

Проверка нескольких способов определения хлора показала, что наиболее достоверные результаты получены при использовании метода определения галоида по Степанову [2]. Метод основан на восстановлении металлическим натрием спиртового раствора органического вещества, содержащего галоид. В литературе имеются сведения [2], что метод может быть применен для определения галоида в соединениях ароматического ряда, содержащих галоид как в боковой цепи, так и в ядре.

Содержание хлора (%) в испытуемом веществе вычисляется по уравнению:

$$\text{Cl} = \frac{E_{\text{Cl}}(K \cdot N \cdot V_{\text{AgNO}_3} - K \cdot N \cdot V_{\text{NH}_4\text{CNS}}) \cdot 100}{M},$$

где  $E_{\text{Cl}} = 0,03546$ ;  $K$  — поправочный коэффициент к нормальности раствора;  $N$  — нормальность раствора;  $V$  — объем, *мл*;  $M$  — вес, *г*.

Поправочный коэффициент для  $\text{AgNO}_3$  определяется титрованием раствора хлористого натра в присутствии хромата калия:

$$K = \frac{171,07 \cdot v}{a},$$

где  $v$  — навеска хлорида натрия, *г*;  $a$  — количество раствора нитрата серебра, *мл*.

Поправочный коэффициент для  $\text{NH}_4\text{CNS}$   $K = \frac{30}{a}$ , где  $a$  — количество раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , используемого для титрования 30 *мл* раствора  $\text{AgNO}_3$ , *мл*. Титрование проводят в присутствии железоаммонийных квасцов. При расчетах учитывается результат слепого опыта.

**Результаты опытов.** Содержание хлора в очищенных фракциях зависит от продолжительности отстаивания фракции от комплекса хлористого алюминия (табл. 1).

Улучшение отстаивания приводит к уменьшению содержания в очищенной фракции общего хлора и к значительному снижению расхода щелочи на нейтрализование фракции.

Для выяснения влияния температуры на уменьшение содержания хлора в очищенных фракциях проведена серия опытов с нагреванием их в автоклаве. После охлаждения фракции промывались щелочью. Результаты представлены в табл. 2.

Термическая обработка позволяет снизить содержание хлора без резкого снижения бромного числа. Недостатком процесса являются несколько большие потери продукта.

С целью снизить температуру процесса и уменьшить потери проведена серия опытов с нагревом в присутствии водного раствора едкого натра (концентрация щелочи — 20%, соотношение фракции и щелочи 1:1; табл. 3).

Достаточная степень дегидрохлорирования достигается при температуре 250—260°. Увеличение продолжительности реакции при более низких температурах не приводит к заметному увеличению глубины дегидрохлорирования.

В табл. 4 приведены данные о зависимости величины конечного содержания хлора от начального количества его. Для получения сырья с различным содержанием хлора проведен гидролиз 1%-ной щелочью до различной глубины.

Результаты показывают, что степень дегидрохлорирования не зависит от начального количества хлора и при проведении технологического процесса стадию гидролиза можно исключить.

Таблица 5

## Влияние температуры и давления на процесс дегидрохлорирования при интенсивном перемешивании

Температура, °С	Давление, ати	Продолжительность реакции, мин	Конечное содержание хлора, %
245—250	41	8	0,204
245—250	41	8	0,18
252—259	47	9	0,16
252—259	47	9	0,175
262—269	55	9	0,134
270	52	9	0,183
272—278	63	9	0,098
272—279	64	9	0,097

Таблица 6

## Дегидрохлорирование в присутствии 1%-ного раствора NaOH и воды

Соотношение фракция-реагент		Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, мин	Конечное содержание хлора, %
NaOH	Вода			
1 : 1		165—176	15	0,19
1 : 1		185—191	11	0,165
1 : 0,5		225—297	14	0,2
	1 : 1	250—261	12	0,05

Таблица 7

## Дегидрохлорирование в присутствии спиртового раствора щелочи

Соотношение компонентов			Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, мин	Давление, ати	Конечное содержание хлора, %
Фракция	Щелочь	Изопропиловый спирт				
1	1	0	225—231	9	29	0,19
1	0,5	0,5	225—231	10	40	0,2
1	1	0	245—251	9	39	0,19
1	0,8	0,2	245—251	9	36	0,18
1	1	0	250—261	10	40	0,05
1	0,8	0,2	250—261	10	40	0,09

Для определения влияния температуры и давления на процесс дегидрохлорирования при минимальной продолжительности реакции и интенсивном перемешивании автоклав был снабжен мешалкой и внутренней термопарой. Результаты опытов приведены в табл. 5.

При интенсивном перемешивании необходимое снижение содержания хлора достигается при температуре 270—280°.

Исследования по дегидрохлорированию в присутствии разбавленной щелочи и воды свидетельствуют о том, что такую же глубину дегидрохлорирования как при применении 20%-ного раствора едкого натра можно достичь при более низких температурах (табл. 6).

Недостатком дегидрохлорирования в присутствии разбавленных щелочей является образование эмульсии. При нагреве хлорпроизводных сланцевой смолы в присутствии 20%-ной щелочи реакция дегидрохлорирова-

ния протекает преимущественно с образованием соединений, содержащих двойную связь. Применение разбавленных щелочей увеличивает роль реакций гидролиза с образованием гидроксильных групп. Для получения сырья в целях дальнейшего использования его при синтезе поверхностно-активных веществ дегидрохлорирование предпочтительнее гидролиза.

Наиболее положительные результаты получены при дегидрохлорировании в присутствии 20%-ного раствора щелочи в изопропиловом спирте (см. табл. 7).

Результаты опытов показывают, что применение более концентрированной щелочи и изопропилового спирта позволяет осуществить процесс дегидрохлорирования в условиях более низких температур и с рециркуляцией спиртовой щелочи. Спиртовой раствор щелочи меньше корродирует металлическую аппаратуру, чем водный.

### Выводы

1. Уменьшение содержания хлора до 0,15% в очищенных фракциях сланцевой смолы может быть достигнуто путем нагрева ее до 300° под давлением с последующей обработкой охлажденных фракций щелочью.

2. Дегидрохлорирование в присутствии 20%-ного раствора щелочи до содержания хлора менее 0,1% достигается при температуре до 280°, продолжительности нагрева до 10 мин и давлении до 70 атм.

3. Начальное количество хлора в обрабатываемых фракциях не влияет на его конечное количество, которое зависит лишь от технологических параметров.

4. Дегидрохлорирование в присутствии спиртового раствора щелочи до конечного количества хлора менее 0,1% может быть осуществлено при температуре до 260—265°.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США кл. 260—671. № 335 8048.
2. Аастовский Р. П., Вайгенштейн Ю. И., Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей, М., 1958, с. 61.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
15/X 1973

S. FAINGOLD, Heli VOORE, L. DATOVA, Kai JOERS

### PÕLEVKIVIÖLI OLEFIINIDE DEHÜDROKLOREERIMINE

Esitatakse alumiiniumkloriidiga puhastatud põlevkiviöli fraktsioonide dehüdrokloreerimise tulemused ning kloorisisalduse määramise meetodika.

Katsetest ilmnes, et orgaanilisi kloorühendeid sisaldavate õlifraktsioonide kuumutamisel kuni 300° C-ni muutub suur osa kloorist kloorvesinikuks (viimane eemaldatakse neutraliseerimisega).

Uuriti ka dehüdrokloreerimist leelise vesilahuse manulusel (kontsentratsioon kuni 20%). Selgus, et algsisaldusest sõltumata on võimalik kloori kogust vähendada 0,1%-ni ja rohkemgi, kui fraktsiooni dehüdrokloreerida 10 minutit temperatuuril 280° C ja rõhul 70 atü. Kui dehüdrokloreerimisel tarvitada leelise alkohollahust, väheneb reaktsiooni temperatuur 260—265° C-ni ja leelist on võimalik korduvalt kasutada.

Esitatakse ka mõningaid andmeid 1%-lise leeliselahuse või vee manulusel rõhu all tehtud hüdrolüüsi kohta.

S. FAINGOLD, Heli VOORE, L. DATOVA, Kai JÖERS

## DEHYDROCHLORINATION OF SHALE OIL OLEFINIC STOCK

The paper deals with the method of dehydrochlorination of shale oil olefinic stock. Such products were obtained under treatment of shale oil fractions by  $AlCl_3$ . The methods of experiments and analyses of total chlorine content were dated in the article. It was shown that if chlorine-containing compounds were heated, the most part of chlorine was transformed into hydrogen chloride. The latter was then removed by neutralization.

Great attention was devoted to the dehydrochlorination in the presence of water solution of alkaline (20%).

It was shown that the treatment of the stock at  $280^\circ C$  and pressure at 70 during 10 minutes allowed to reduce the content of chlorine to 0.1 per cent and less.

Better results were obtained by using alcoholic solutions of alkaline (temperature  $260-265^\circ C$  and better divisions of layers).

The authors also discuss the possibilities of the hydrolysis process by water and water solutions of alkaline under pressure.