

ОПТИМАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕГКИХ ФРАКЦИЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

М. И. КОРВ

Каталитическую переработку легких фракций сланцевой смолы наиболее целесообразно проводить в две ступени.

В первой ступени процесса при обработке сланцевой смолы хлористым цинком получаются удовлетворительного качества бензин, швейное и цилиндрическое масла, а также фракция, выкипающая в пределах 205—325° С, являющаяся сырьем для дальнейшей переработки [1, 2, 3].

Под действием $ZnCl_2$ полимеризации подвергаются лишь наименее стабильные непредельные углеводороды и кислородные соединения [4, 5]. Основная часть олефиновых углеводородов полимеризуется во второй ступени процесса. При получении авиационных смазочных масел во второй ступени процесса целесообразно также осуществить алкилирование ароматических углеводородов. С этой целью процесс проводится в присутствии $AlCl_3$ или смеси $AlCl_3$ с $ZnCl_2$ [6].

Цель настоящей работы заключалась в экспериментальном изучении оптимальных параметров процесса двухступенчатой каталитической переработки.

Оптимальные параметры первой ступени процесса

В предыдущих работах были определены оптимальные условия ведения процесса для получения удовлетворительного качества бензина, швейного и цилиндрического масел. В настоящей работе определялись условия, при которых, наряду с получением удовлетворительных товарных продуктов, фракция 205—325° пригодна для дальнейшего синтеза.

Для определения оптимальной степени ненасыщенности исходного сырья была проведена полимеризация ряда фракций с пределами кипения 205—325°, полученных в первой ступени процесса при 150, 125 и 100°. Продолжительность опытов при 150 и 125° была 25 часов, при 100° — 30 и 25 часов. Бромные числа указанных фракций, определенные по методу Дюбуа и Скууга, составляли соответственно 34, 48, 58,5 и 68,5 г/100 г.

В табл. 1 приведены выход и качество смазочных масел при различных значениях бромного числа исходного сырья.

В опыте 1, ввиду низкого бромного числа исходного сырья, полимеризация не происходила, в связи с чем смазочное масло не отбиралось.

При увеличении бромного числа исходного материала с 48 до 68,5 выход масла увеличился от 17,3 до 33% в расчете на исходное сырье. Содержание рабочей фракции в масле увеличилось с 2 до 31,5%. Оптимальными значениями бромного числа исходного материала следует считать числа от 60 до 68.

Таблица 1

Характеристика исходных материалов и свойства полученных смазочных масел

Показатели	Номер опыта			
	1	2	3	4
Исходный материал:				
Бромное число, г/100 г	34	48	58,5	68,5
Удельный вес d_4^{20}	0,8754	0,8555	0,8450	0,8534
Кинематическая вязкость в сст при 20°	8,44	4,75	3,12	3,73
Содержание серы, вес. %	0,73	0,79	0,83	0,89
Содержание нейтральных кислородных соединений, объемн. %	0,8	1,5	2,4	3,5
Коксуемость, вес. %	0,003	0,002	0,003	0,002
Смазочное масло:				
Бромное число, г/100 г	12,5	19	20	14
Удельный вес d_4^{20}	0,8692	0,9234	0,9194	0,9202
Кинематическая вязкость в сст при 20°	5,03			
„ 50°	—	59,5	110	158
„ 100°	—	9,25	15,4	18,7
Коксуемость, вес. %	0,02	0,75	0,44	0,46
Моторные свойства:				
испаряемость, вес. %	—	88	71	68,5
лак, вес. %	—	10	0	—
рабочая фракция, вес. %	—	2	29	31,5
Выход на исходное сырье, %	80,8	17,3	29	33,0

Оптимальные параметры второй ступени процесса

В качестве исходного сырья была использована фракция с пределами кипения 205—325°, полученная при полимеризации легкого масла туннельных печей с 10 процентами $ZnCl_2$ при 100°. Бромное число фракции составляло 64, удельный вес — 0,8435, коксуемость — 0,002%. Содержание кислородных соединений 3,4 объемн. %. Фракция содержала примерно равные количества ароматических и олефиновых углеводородов (всего 85%).

Температура и продолжительность процесса. В этой серии опытов было использовано 9% безводного $AlCl_3$. Продолжительность опыта устанавливалась по бромному числу катализата, которое должно быть около 20 г/100 г.

Характеристика полимеризатов и смазочных масел, а также условия процесса приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при более высоком бромном числе полимеризата в полученном масле наблюдается образование лака (опыт 1), при более низком увеличивается коксовое число масла (опыт 4).

На рис. 1 показана динамика изменения бромных чисел полимеризата в зависимости от температуры проведения опыта. Данные рис. 1 показывают, что при 50° практически невозможно получить полимеризат с бромным числом 20.

Масла, полученные во 2, 3 и 5 опытах, имеют приблизительно одинаковое качество. Они соответствуют требованиям ГОСТ на авиомасло МС 14, кроме удельного веса и отношения кинематической вязкости при 50° к кинематической вязкости при 100°, которые у сланцевых продуктов несколько больше.

Таблица 2

Характеристика полимеризатов и смазочных масел, полученных с 9% $AlCl_3$ из фракции 205—325°

Показатели	Номер опыта				
	1	2	3	4	5
Температура опыта, °С	50	85	100	120	120
Время, час.	27	14	5	1,5	1
Характеристика полимеризатов:					
Бромное число, г/100 г	41,5	21	19	16	20
Удельный вес d_4^{20}	0,8600	0,8732	0,8775	0,8750	0,8726
Кинематическая вязкость в сст при 20°	7,25	17,0	20,4	21,4	18,1
Коксуемость, вес. %	0,06	0,19	0,14	0,21	0,19
Характеристика смазочных масел:					
Удельный вес d_4^{20}	0,9152	0,9207	0,9199	0,9172	0,9165
Кинематическая вязкость в сст при 50°	75,0	105	117,5	99,0	87,0
„ 100°	11,8	14,45	15,6	14,1	12,95
Отношение кинематической вязкости 50°/100°	6,35	7,2	7,55	7,0	6,7
Коксуемость, вес. %	0,25	0,30	0,30	0,51	0,28
Бромное число, г/100 г	44	26	24	20	22
Моторные свойства:					
испаряемость, вес. %	79,5	74,4	70,9	76,0	75,8
лак, вес. %	4,2	1,5	—	1,0	0,5
рабочая фракция, вес. %	16,3	24,1	30,1	23,0	23,7
Кислотное число, мг КОН/1 г	0,10	—	0,08	0,12	—
Температура застывания, °С	ниже —28	—	ниже —28	ниже —28	—
Выход на исходный материал, вес. %	24,2	37,8	39,9	41,9	40,9

Оптимальной температурой полимеризации надо считать температурный интервал 100—120°. Ниже этой температуры процесс протекает слишком медленно, а использование более высокой температуры отрицательно отражается на качестве масел.

Количество катализатора. Зависимость бромных чисел полимеризатов от количества используемого катализатора показана на рис. 2.

Характеристика полимеризатов и смазочных масел приведена в табл. 3.

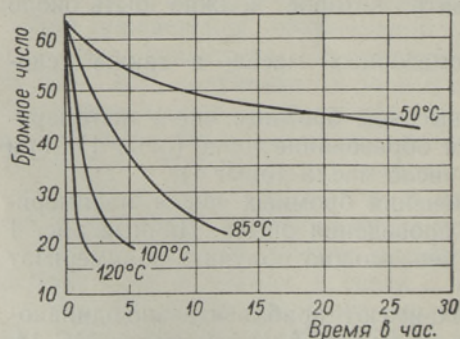


Рис. 1. Зависимость бромного числа полимеризата от температуры и продолжительности опыта.

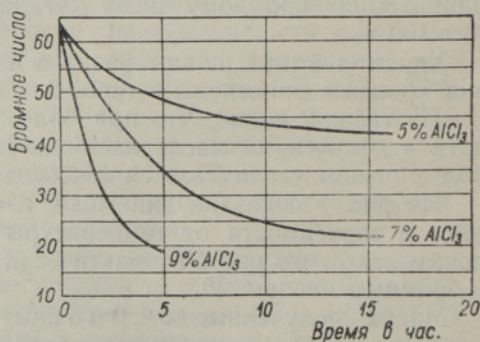


Рис. 2. Изменение бромного числа полимеризата во времени при различных количествах $AlCl_3$ и постоянной температуре (100°).

Таблица 3

Характеристика полимеризатов и смазочных масел, полученных при различных количествах катализатора

Показатели	Номер опыта						
	1	2	3	4	5	6	7
Количество $AlCl_3$ в вес. % на исходный материал	9	7	5	5	5	3	5% $ZnCl_2$ + + 5% $AlCl_3$
Температура опыта, °C	100	100	100	120	140	140	140
Время, час.	5	16	16	16	7	16,5	3
Характеристика полимеризатов:							
Бромное число, г/100 г	19	22	42	22	20	47,5	19
Удельный вес d_4^{20}	0,8775	0,8736	0,8716	0,8820	0,8848	0,8680	0,8831
Кинематическая вязкость в сст при 20°	20,4	17,5	7,75	18,8	19,8	5,66	15,9
Коксуемость, вес. %	0,14	0,18	0,10	0,16	0,17	0,10	0,15
Характеристика смазочных масел:							
Удельный вес d_4^{20}	0,9199	0,9249	0,9205	0,9245	0,9249	0,9328	0,9464
Кинематическая вязкость в сст при 50°	117,5	109,0	79,3	103,2	108,8	87,5	111,0
" 100°	15,6	14,8	12,2	14,2	14,95	12,35	13,9
Отношение кинематической вязкости 50°/100°	7,55	7,4	6,5	7,25	7,3	7,1	8,0
Коксуемость, вес. %	0,30	0,37	0,27	0,40	0,42	0,45	0,34
Бромное число, г/100 г	24	26	50	29	24	57,5	22
Моторные свойства:							
Испаряемость, вес. %	70,9	75,4	81,3	78,8	76,1	83,1	79,5
лак, вес. %	0	1,5	5,9	1,9	4,7	12,4	6,1
рабочая фракция, вес. %	29,1	23,1	12,8	19,3	19,2	4,5	18,4
Групповой состав, вес. %:							
парафины + нафтены + олефины	58,8	—	—	—	70,0	—	60,4
одноядерная ароматика	40,2	—	—	—	24,1	—	38,1
конденсированная ароматика,							
кислородные соединения и потери	1,0	—	—	—	5,9	—	2,5
Выход на исходный материал, вес. %	39,9	37,1	24,7	38,2	40,2	15,5	34,5

На основании этих данных следует считать, что оптимальным количеством катализатора является 9% $AlCl_3$. При уменьшении количества катализатора увеличивается коксуемость смазочного масла и повышается содержание лака. Количество последнего устанавливается в условиях окисления масла в тонком слое при температуре 250° и продолжительности определения 30 минут. При использовании смешанного катализатора термоокислительная стабильность масла немного ниже, чем при использовании 9% $AlCl_3$. Преимуществом применения смешанного катализатора является меньшее комплексообразование.

Количество применяемого катализатора влияет на химизм процесса. С увеличением количества катализатора большее количество олефиновых углеводородов участвует в реакции алкилирования. Так, при увеличении количества $AlCl_3$ с 5 до 9% содержание алкилароматики увеличилось на 16%. Алкилирующее действие смешанного катализатора (5% $AlCl_3$ + 5% $ZnCl_2$) почти равноценно действию 9% $AlCl_3$.

Хроматографический анализ полученных смазочных масел показывает, что при оптимальных условиях содержание в маслах алкилароматических соединений достигает 40%. Судя по литературным данным, этот класс соединений обладает высокой термоокислительной стабильностью и низкой температурой застывания [7].

Выводы

1. При проведении первой ступени процесса каталитической переработки легкого масла туннельных печей (катализатор 10% $ZnCl_2$) оптимальной температурой является $100-125^\circ$. Продолжительность нагрева контролируется по бромному числу полимеризата так, чтобы для фракции $205-325^\circ$ оно составляло 60—68 г/100 г.

2. Оптимальными условиями второй ступени процесса полимеризации, при которых получаются смазочное масло и дизельное топливо хорошего качества, являются следующие: температура опыта $100-125^\circ$, количество $AlCl_3$ 8—9%, продолжительность реакции 1—3 часа.

В случае смеси катализаторов следует применять 5% $ZnCl_2$ и 5% $AlCl_3$, температуру 140° и продолжительность процесса 3 часа. В первом случае качество получаемых смазочных масел несколько лучше, во втором случае отделение полимеризата от комплекса происходит легче и стоимость применяемого катализатора ниже.

Автор выражает свою благодарность кандидату технических наук С. И. Файнгольду, под руководством которого была выполнена настоящая работа.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Файнгольд, М. И. Корв, «Горючие сланцы. Химия и технология», вып. 2, Таллин, Эстгосиздат, 1956, стр. 155.
2. А. Т. Кыль, С. И. Файнгольд, М. И. Корв, «Горючие сланцы. Химия и технология», вып. 2, Таллин, Эстгосиздат, 1956, стр. 169.
3. А. Т. Кыль, С. И. Файнгольд, М. И. Корв, Изв. АН ЭССР, т. IV, № 4, 1955, стр. 572.
4. Н. Д. Зелинский, Р. Л. Левина, Ю. К. Юрьев и др., Ученые записки МГУ, вып. 151, книга VIII, 1951, стр. 37—46.
5. П. И. Шуйкин, А. Б. Кучкарев, Н. А. Поздняк, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 1954, стр. 904—910.
6. Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, ИЛ, М., 1949.
7. А. М. Кулиев, Пути улучшения качеств нефтяных смазочных масел, Баку, Азнефтеиздат, 1954.

PÕLEVKIVIÕLI KERGETE FRAKTSIOONIDE KATALUÕUTILISE
TÕÕTLEMISE PROTSESSI OPTIMAALSED PARAMEETRID

M. KORV

Resüme

Põlevkiviõli kergete fraktsioonide kahestmeline töötlemine on vajalik kvaliteetse bensini ja määrdeõli saamiseks. Artiklis esitatakse eksperimentaalse materjali alusel optimaalsed parameetrid tunnelahjustest saadud kergõli kahestmeliseks töötlemiseks. Näidatakse, et protsessi esimeses astmes on optimaalseks temperatuuriks 100—125° C. Protsessiks vajalik aeg on määratud ZnCl₂-ga rafineeritud fraktsiooni 205—325° C broomarvu järgi (60—68 g/100 g õlile).

Optimaalsed tingimused protsessi teise astme jaoks on järgmised: temperatuur 100—125° C, 8—9% AlCl₃, reaktsiooni kestus 1—3 tundi. Katalüsaatorite segu puhul tuleb kasutada 5% ZnCl₂ + 5% AlCl₃, temperatuur 140° C, protsessi kestus 3 tundi.

Optimaalseis tingimuis saadud produktid on hea kvaliteediga.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
16. I 1957

OPTIMAL CONDITIONS FOR THE CATALYTICAL TREATMENT
OF LIGHT FRACTIONS OF SHALE OIL

M. KORV

Summary

A two-stage treatment of the light fractions of shale oil is necessary for the obtaining of high-quality benzine and lubricating oil. Referring to experimental data, the author gives the optimal conditions for a two-stage treatment of light fractions of shale oil obtained in tunnel ovens. It is shown that the optimum temperature for the first stage is 100—125° C. The time necessary for the process is determined by the bromine number (60—68 grams on 100 g oil) of the fraction 205—325° C refined with ZnCl₂.

The optimal conditions for the second stage are the following: temperature — 100—125° C, catalyst — 8—9% AlCl₃, duration of the reaction — 1—3 hours. In case if a mixed catalyst is used, the author advises a mixture of 5 per cent ZnCl₂ and 5 per cent AlCl₃, at the temperature of 140° C, the duration of the process — 3 hours

The products obtained at the optimum conditions described are of a high quality.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry

Received
Jan. 16, 1957