

СТАБИЛИЗАЦИЯ И ОЧИСТКА СЛАНЦЕВОГО БЕНЗИНА УСТАНОВОК С ТВЕРДЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

А. Т. КЫЛЛЬ,
кандидат химических наук

С. И. ФАЙНГОЛЬД,
кандидат технических наук

Г. Г. СТЕПАНОВА,
кандидат технических наук

В течение прошедшего пятилетия (1950—1955 годы) Энергетическим институтом Академии наук СССР совместно с институтами Химии и Энергетики Академии наук Эстонской ССР и Проектным и научно-исследовательским институтом Министерства местной и сланцехимической промышленности ЭССР разрабатывался новый метод термической переработки мелкозернистого сланца в установках с твердым теплоносителем.

В настоящее время этот метод проходит опытно-промышленную доработку в городе Кивиыли, на установке производительностью 250 тонн в сутки.

Сущность данного метода термической переработки сланца заключается в том, что тепло, необходимое для разложения сланца, подводится путем смешения сланца с нагретой золой. Нагрев золы, в свою очередь, происходит за счет сжигания полукокса, образовавшегося в результате разложения органической массы сланца.

Условия термического разложения сланца при переработке его с твердым (зольным) теплоносителем значительно отличаются от условий на ныне действующих промышленных установках. Отличие это прежде всего сказывается на общей интенсивности процесса и режиме нагрева. Высокая скорость нагрева, а в некоторой степени и химическая активность теплоносителя (золы), отражаются на выходе и качестве получаемых продуктов (1, 2, 3).

Общий выход полезных продуктов (высококалорийный газ и смола) в установках с твердым теплоносителем достигает 77%. Если получающийся при переработке сланца в туннельных печах и вращающихся ретортах высокотеплотворный газ сжигается для обеспечения части тепла, необходимого на процесс, а в смоле шахтных генераторов почти отсутствует бензиновая часть, то в установках с твердым теплоносителем высококалорийный газ является товарным продуктом, а содержание легких фракций с температурой кипения до 300° достигает 40%. Это легкое масло является наиболее ценной частью сланцевой смолы и может явиться сырьем для производства искусственного жидкого топлива и других продуктов.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований по изучению свойств и выявлению особенностей легкого масла установок с твердым теплоносителем с целью получения стабильного автомобильного бензина.

Характеристика исходного сырья

В качестве исходного сырья применялось легкое масло опытно-промышленной установки переработки сланцевой мелочи с твердым теплоносителем. Проба была отобрана в феврале 1955 года на установке в городе Кивийли. Выход этой фракции составил около 30% от суммарной смолы. Сырое легкое масло, вязкость которого при 20° С была меньше 1° Е, имело темную окраску и содержало 3,6 объемных % «фенолов», выделенных 10% раствором NaOH. Количество сырого бензина в легком масле составляло 86 вес. %. Этот бензин содержал 1,6 объемных % «фенолов», выделенных 10% раствором NaOH. Окраска его, первоначально желтая, при хранении изменялась до красно-бурой, на дне бутыли появлялся осадок, высаживались смолы.

Свойства исходного легкого масла и отогнанного из него сырого бензина приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства исходного сырья

Показатели	Исходное масло	Обесфено- ленное масло	Сырой бензин
Выход, вес. % от исходного сырья	100	94,2	86,0
Удельный вес, d_4^{20}	0,7951	0,7850	0,7733
Коэффициент преломления, n_D^{20}	1,4500	1,4466	1,4368
Фракционный состав:			
начало кипения, °С	55	48	49
10 объемных % выкипает до температуры °С	89	84	83
50 " " " " " "	136	132	126
90 " " " " " "	222	217	189
конец кипения, °С	271	324	217
выход, вес. %	94,2	98	96,5
остаток, вес. %	5,4	1,4	21,5
потери, вес. %	0,4	0,6	1,0
Содержание серы, вес. %	1,18	1,14	0,95
Содержание нейтральных кислородных соединений, объемн. %	—	—	9,0
Содержание фактических смол, мг на 100 мл бензина			
а) в свежеперегнанном бензине	—	—	36,3
б) после хранения в течение 8 месяцев	—	—	52,4

Обесфеноливание легкого* масла производилось 20% раствором щелочи из расчета расхода 15 г твердого NaOH на 1 кг сырого продукта.

Для изучения группового химического состава обесфеноленное масло путем фракционирования было разделено на три фракции: до 130°, 130—200° и 200—300°.

Определение группового состава производилось для фракций до 130° и 130—200° методом хроматографического проявления, а для фракции 200—300° методом хроматографического промывания. Характерной особенностью изучаемых продуктов является легкая полимеризация их на силикагеле. При применении в качестве адсорбента окиси алюминия полимеризация отсутствует. Однако разделение получается при этом недостаточно четкое. Окись алюминия может быть применена в данном случае только для отделения и разделения кислородных соединений.

В табл. 2 приведены данные группового химического состава фракций смолы установок с твердым теплоносителем. Для сравнения приведены также данные о групповом составе смолы туннельных печей по литературным источникам (4, 5).

Смола установок с твердым теплоносителем отличается от смолы туннельных печей меньшим содержанием парафиновых, нафтеновых и олефиновых углеводов и большим содержанием ароматических соединений. Нейтральных кислородных и сернистых соединений во фракциях, выкипающих до 200°, больше, чем в сыром бензине туннельных печей.

Таблица 2

Групповой химический состав отдельных фракций
обесфеноленной смолы

Групповой компонент	Фракция, выкипающая до 130°, объемн. %		Фракция, выкипающая в пределах 130—200°, объемн. %		Фракция, выкипающая в пределах 200—300°, объемн. %	
	Смола установок с твердым теплоносителем	Смола туннельных печей по данным Л. Я. Рюндана (4)	Смола установок с твердым теплоносителем	Смола туннельных печей по данным Л. Я. Рюндана (4)	Смола установок с твердым теплоносителем	Смола туннельных печей по данным Л. Я. Гуляевой и Н. И. Пышкиной (5)*
Парафиновые и нафтеновые углеводороды	14	29	12	24	10	18
Олефиновые углеводороды	56	60	42	56	20	23
Ароматические углеводороды	18	} 11	26	} 20	38,5	22
Нейтральные кислородные и сернистые соединения	8		16			

* Данные Гуляевой и Пышкиной приведены для фракции смолы, выкипающей в пределах 190—320°.

В средней фракции, выкипающей в интервале температур 200—300°, нейтральных кислородных соединений меньше, чем в смоле туннельных печей. Следует отметить, что несмотря на меньшее содержание олефиновых углеводов, ненасыщенность смолы установок с твердым теплоносителем большая, чем смолы других технологических установок термической переработки сланца. Об этом свидетельствует увеличенное значение бромного числа. Так, например, бромное число бензина серноокислотной очистки установок с твердым теплоносителем равно 108, в то время как бромное число бензина примерно такого же фракционного состава, полученного из смолы туннельных печей, равно 95 (6).

Для определения количества диолефинов с сопряженной связью в 10 мл фракций хроматографического анализа, выкипающих до 200° и обладающих максимальными бромными числами, были произведены анализы при помощи малеинового ангидрида. Содержание диолефинов в отдельных кубиках составило от 5 до 30%. Примерный расчет показывает, что среднее содержание диолефинов с сопряженной двойной связью в широкой бензиновой фракции до 200° составляет более 8%. Общее содержание диолефиновых углеводов значительно больше, так как по данным О. Г. Киррета и Ю. Эйзен в сланцевых бензинах диолефины представлены в основном соединениями с двойной связью в положениях 1—4, 1—5 и 1—6. Хотя эти расчеты носят сугубо ориентировочный характер, можно все же предположить, что суммарное содержание диолефинов в бензине установок с твердым теплоносителем больше, чем в бензинах, полученных в других промышленных агрегатах переработки сланца.

Сернокислотная очистка

Для оценки качества автомобильного бензина сернокислотной очистки обесфеноленное легкое масло было очищено концентрированной серной кислотой, взятой в количестве 3, 5 и 8% от веса очищаемого продукта.

Смесь обесфеноленного легкого масла с серной кислотой встряхивалась в течение получаса в делительной воронке, после отстаивания сливался кислый гудрон. Масло промывалось водой, слабым раствором щелочи и снова водой до нейтральной реакции. Затем продукт разгонялся из круглодонной колбы и отбиралась бензиновая фракция, выкипающая до 200°. Материальные балансы очистки обесфеноленного масла различными количествами серной кислоты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Материальные балансы сернокислотной очистки легкого масла

Показатели	Концентрация применяемой H ₂ SO ₄ , вес. %		
	92,4	95,6	
Расход H ₂ SO ₄ , вес. % от исходного масла	3	5	8
Выход очищенного бензина с температурой до 200°, вес. %	74,1	71,4	66,3
Количество кислого гудрона, вес. %	6,4	12,3	18,5
Количество полимеров и остатка с температурой кипения выше 200°, вес. %	20,9	20,8	23,0
Потери сернокислотной очистки, вес. %	1,6	0,5	0,2

Суммарный материальный баланс получения бензина путем щелочной и сернокислотной очистки приведен в табл. 4.

Таблица 4

Материальный баланс получения бензина из легкого масла при щелочной и сернокислотной очистке

Расход реагентов и выходы продуктов, вес. % от исходного сырья	Концентрация H ₂ SO ₄ , вес. %		
	92,4	95,6	95,6
20% раствор щелочи	7,5	7,5	7,5
Серная кислота	2,8	4,7	7,5
Очищенный бензин с температурой кипения до 200°	69,8	67,2	62,4
Раствор фенолят	13,1	13,1	13,1
Кислый гудрон	6,0	11,6	17,4
Полимеры	19,7	19,6	21,7
Потери	1,7	0,7	0,4

Как видно из приведенных данных, выход очищенного бензина при увеличении расхода серной кислоты от 3 до 8% уменьшается с 69,8 до 62,4% на исходное сырье, а потери с кислым гудроном увеличиваются от 3,0 до 9,4% (если вычесть расход серной кислоты). Количество полимеров сернокислотной очистки практически одинаково и при увеличении расхода серной кислоты до 8% увеличивается лишь на 2%. При этом количество полимеров составляет около 8%, так как вместе с ними при разгонке отделяется приблизительно 14% легкого масла с температурой кипения выше 200°.

Свойства бензинов сернокислотной очистки

Показатели	Расход H_2SO_4 , вес. %		
	3	5	8
Удельный вес, d_4^{20}	0,7617	0,7614	0,7570
Коэффициент преломления, n_D^{20}	1,4327	1,4315	1,4297
Фракционный состав:			
начало кипения, °С	51	52	52
10 объемн. % выкипает до температуры °С	84	85	86
50 " " " " " "	124	125	123
90 " " " " " "	175	180	180
конец кипения, °С	212	215	219
выход, вес. %	98,5	98,0	98,0
остаток, вес. %	1,1	1,1	1,3
потери, вес. %	0,4	0,9	0,7
Содержание серы, вес. %	0,54	0,39	0,27
Содержание кислородных соединений, объемн. %	1,8	3,1	2,1
Содержание фактических смол, мг на 100 мл бензина			
а) в свежеприготовленном бензине	26	33	6
б) после хранения в течение 8 месяцев	96	99	645

Несмотря на значительные потери при очистке, качество бензина нельзя считать удовлетворительным. Окраска бензина меняется от ярко желтой до слегка желтой при увеличении расхода кислоты.

В дальнейшем при хранении цвет не изменяется. Количество кислородных соединений при определении их содержания с насыщенным раствором $FeCl_3$ в концентрированной HCl снижается с 9% в сыром бензине до 2% в очищенном и практически не зависит от расхода серной кислоты. Содержание серы при увеличении расхода серной кислоты удается значительно снизить, так, в сыром бензине оно составляет 0,95 вес. %, а при очистке 3, 5 и 8% H_2SO_4 снижается, соответственно, до 0,54, 0,39 и 0,27%.

Количество фактических смол в очищенном бензине остается значительным. Только в бензине, очищенном 8 процентами H_2SO_4 (с удельным весом 1,84), удается получить 6,3 мг фактических смол на 100 мл, что не превышает количества фактических смол, требуемых по ГОСТ. Однако при хранении в течение 8,5 месяцев количество фактических смол возрастает. Особенно резкое увеличение содержания фактических смол наблюдается в бензине, очищенном 8 процентами серной кислоты, где оно составляет 645 мг на 100 мл бензина.

Столь значительное увеличение количества фактических смол объясняется, по-видимому, удалением естественных ингибиторов, содержащихся в сыром бензине.

Приведенные данные показывают, что при внедрении в промышленность метода термической переработки сланца с твердым теплоносителем не следует ориентироваться на переработку бензина сернокислотным способом.

В Институте химии Академии наук ЭССР разрабатывается комплексный каталитический метод переработки сланцевой смолы на моторные топлива, смазочные масла и химические продукты (6, 7, 8).

Одним из основных элементов этой схемы является стабилизация и частичное обессеривание бензина в присутствии хлористого цинка. В связи

с некоторым отличием легкого масла установок с твердым теплоносителем от аналогичного продукта туннельных печей, представлялось целесообразным исследовать возможность применения этого способа для получения автомобильного бензина из легкого масла установок с твердым теплоносителем.

Очистка хлористым цинком

Опыты полимеризации легкого масла установки с твердым теплоносителем в присутствии хлористого цинка проводились в реакторе емкостью 4,5 л с мешалкой и обратным холодильником. Легкое масло в количестве 4 л загружается в реактор, затем включается мешалка и вводится катализатор. Продукт в течение определенного времени выдерживается при температуре 80—100°, затем отгоняется бензин, а оставшееся масло подвергается дальнейшей полимеризации при температуре 140—200°. По окончании опыта и охлаждении реактора до комнатной температуры выгружается полимеризат и комплекс, образованный хлористым цинком с кислородными и сернистыми соединениями. Полимеризат содержит некоторое количество бензина, который отгоняется и присоединяется к ранее полученному бензину. Отбензиненный полимеризат разгоняется в ва-

Таблица 6

Условия опытов и выходы продуктов при переработке легкого масла установки с твердым теплоносителем

Условия опытов и выходы продуктов	Номер опыта						
	1	2*	3*	4*	5	6	7
Продолжительность нагрева в I стадии, час.	3	8	3	3	4	4	4
Температура в I стадии, °С	90	80	90	90	80—140	80—90	80—90
Продолжительность нагрева во II стадии, час.	8	8	8	7,4	4	20	20
Температура во II стадии, °С	200	200	200	200	140	150	160
Расход катализатора, вес. % на обесфеноленное легкое масло	10	14	14	7	10	10	18,6
Выход бензина, вес. % на обесфеноленное легкое масло	54,5	49,4	54,6	58,8	41,8	44,3	49,2
Выход очищенного бензина от исходного сырого бензина, вес. %	59,7	54,1	59,9	64,5	46,0	48,5	52,7
Выход дизельного топлива 200—350°, вес. % на обесфеноленное легкое масло	18,0	17,9	15,6	14,6	46,4	45,6	48,1
Выход смазочного масла 350—550°, вес. % на обесфеноленное сырье	16,2	11,9	16,7	12,2			
Остаток вакуумной разгонки, вес. % на обесфеноленное сырье	3,5	2,8	1,9	2,6			

* Во втором опыте вначале загружалось 10% катализатора. После отделения комплекса загружалось еще 4% хлористого цинка.

В третьем опыте исходное сырье очищалось 3% зикеевской земли.

В четвертом опыте исходное сырье очищалось 3% концентрированной H₂SO₄.

кууме с отбором фракций дизельного топлива и смазочного масла (дистиллатного).

По данной методике было проведено 7 наладочных опытов, которые позволили установить принципиальную возможность и целесообразность очистки легкого масла установок с твердым теплоносителем в присутствии хлористого цинка.

В табл. 6 приведены технологические параметры опытов и выходы полученных продуктов.

Данные табл. 6 показывают, что при переработке легкого масла в присутствии хлористого цинка, наряду с получением очищенного бензина, в ходе опыта за счет процессов полимеризации синтетируются дизельное топливо и смазочное масло. Поэтому изменение условий опытов преследовало также цель получения дизельного топлива и смазочного масла удовлетворительного качества.

Стабильность очищенных продуктов ухудшается по мере повышения температуры кипения фракций. С целью получения стабильного смазочного масла в третьем и четвертом опытах изучалась целесообразность предварительной очистки легкого масла активированной глиной и концентрированной серной кислотой.

Предполагалось, что в результате действия этих реагентов исходное сырье будет очищено от диеновых углеводородов, которые, полимеризуясь, являются причиной высокой ненасыщенности масел. Во втором опыте между двумя стадиями полимеризации был отделен комплекс и добавлено 4% свежего катализатора, что было вызвано желанием устранить вредное влияние разложения комплекса кислородных и сернистых соединений при повышении температуры до 200°.

В седьмом опыте в качестве катализатора был использован комплекс шестого опыта с целью выяснения вопроса о том, обладает ли он при повторном использовании каталитической активностью.

С увеличением температуры во II стадии полимеризации выход бензина увеличивается за счет разложения комплекса. Об этом свидетельствуют также данные опыта, проведенного с промежуточным отделением комплекса, в котором, несмотря на высокую температуру, выход бензина был меньше, чем в аналогичных опытах без отделения комплекса.

Качество полученных бензинов приведено в табл. 7.

Бензины, очищенные хлористым цинком, бесцветны и не имеют резкого запаха. Бензины, полученные при температуре до 160° (опыты 5, 6, 7), при хранении в течение года не изменили цвета. Октановое число бензина шестого опыта было определено моторным способом после хранения в течение одного года и оно оказалось равным 67. Можно предположить, что октановое число свежеприготовленного бензина достигает 70.

Сравнение свойств бензинов, очищенных хлористым цинком, со свойствами бензинов сернокислотной очистки, приведенными в табл. 5, показывает, что переработка легкого масла хлористым цинком при температурах 140—160° позволяет получить бензины вполне удовлетворительного качества с незначительным содержанием фактических смол и содержанием около 0,2% серы. При использовании в качестве катализатора комплекса предыдущего опыта также может быть получен хороший бензин. Это свидетельствует о возможности снижения расхода катализатора.

Увеличение температуры процесса отрицательно сказывается на качестве бензина: ухудшается цвет при хранении, увеличивается содержание серы. Кроме того, комплекс, полученный при более низких температурах, легко разрушается водой. С увеличением температуры регенерация катализатора осложняется, комплекс не только не разлагается водой, но и не растворяется в органических растворителях.

Дизельные топлива, полученные при очистке легкого масла хлористым

цинком, слабо желтого цвета, при стоянии в первые дни изменяют свою окраску до ярко-желтой, затем в течение года стабильны. Содержание серы составляет примерно 0,4—0,5%. Характерной особенностью дизельных топлив является низкая температура застывания (— 50— — 60°). Остальные показатели соответствуют требованиям ГОСТ.

Следует отметить, что дизельные топлива, полученные при более низкой температуре, содержат значительное количество непредельных соединений и могут служить сырьем для дальнейшей переработки в смазочные масла и химические препараты. Так, бромное число дизельного топлива пятого опыта было равно 51, в то время как бромные числа дизельных топлив первого, второго, третьего и четвертого опытов не превышали 30.

Данные табл. 7 показывают, что выход фракций с температурой начала кипения выше 350° составляет от 15 до 20%. При полимеризации бензиновой фракции туннельных печей примерно в таких же условиях получается 13—17% смазочного масла, несмотря на то, что содержание олефинов в исходном сырье немного больше (8).

В связи с тем, что образование масла, по-видимому, идет за счет полимеризации диолефинов, оно обладает высоким бромным числом (до 43) и может быть использовано в качестве машинных и веретенных масел.

Таблица 7

Качество бензинов хлорцинковой очистки

Номер опыта	1	2	3	4	5	6	7
Удельный вес d_4^{20}	0,7475	0,7497	0,7535	0,7506	0,7968	0,7436	0,7454
Показатель преломления n_D^{20}	1,4221	1,4250	1,4260	1,4270	1,4200	1,4209	1,4195
Бромное число, г брома на 100 г бензина	87	91	99	107	80	63,6	74,0
Фракционный состав:							
температура начала перегонки, °C	50	54	54	53	50	55	53
10% перегоняется при температуре °C	80	83	81	81	72	80	77
50% перегоняется при температуре °C	112	114	112	113	104	111	110
90% перегоняется при температуре °C	158	157	155	155	154	167	168
конец кипения, °C	188	202	198	191	200	214	224
остаток в колбе, %	1,5	1,0	1,5	—	1,0	1,5	1,5
потери, %	0,5	0,5	1,0	—	1,0	0,4	0,5
Содержание серы, вес. %	0,42	0,32	0,61	0,50	0,21	0,19	0,33
Содержание фактических смол, мг на 100 г бензина	5,2	нет	8,9	10	5,2	2,2	нет
Содержание кислородных соединений, объемн. %	2,64	0,63	2,6	1,8	2,1	3,5	4,5

Предварительная очистка исходного сырья активированной глиной и серной кислотой не улучшает в сколько-нибудь значительной степени качества получающегося смазочного масла (содержание рабочей фракции не увеличивается).

Автомобильные и авиационные смазочные масла могут быть получены из дизельной фракции хлорцинковой очистки путем полимеризации в присутствии $ZnCl_2$ и $AlCl_3$ по схеме Института химии Академии наук ЭССР (6).

В последнее время опытно-промышленная установка в городе Кивиули улучшила свою работу, в связи с чем представляется возможным получение обеспыленного легкого масла более широкого фракционного состава, т. е. с большим содержанием фракций, выкипающих в пределах 200—300°. Это, по-видимому, позволит при осуществлении процесса каталитической переработки получать более высокие выходы смазочных масел.

В настоящем сообщении приведены результаты первого этапа работ, направленных на изыскание способа очистки и стабилизации сланцевого бензина установок с твердым теплоносителем. При этом установлено, что наиболее перспективным является полимеризация сырого продукта в присутствии хлористого цинка, при которой получают также дизельные топлива и смазочные масла. Дальнейшие исследования будут посвящены выяснению оптимальных условий и влиянию фракционного состава исходного сырья для получения удовлетворительных выходов дизельных топлив и смазочных масел.

Выводы

1. Смола установок переработки сланцевой мелочи с твердым теплоносителем отличается от смол других промышленных агрегатов по переработке сланцев меньшей стабильностью и большей реакционной способностью. Она содержит больше ароматических углеводородов и их производных, меньше парафинов и отличается высокой ненасыщенностью, несмотря на меньшее количество моноолефинов.

2. Особенности легкого масла установок с твердым теплоносителем не позволяют получить из него удовлетворительного бензина при использовании метода сернокислотной очистки. Несмотря на значительные потери при сернокислотной очистке (доходящие до 25%), получаемые бензины являются нестабильными, содержание фактических смол превышает требования ГОСТ.

3. При каталитической переработке легкого масла в присутствии хлористого цинка в жидкой фазе получается стабильный бензин удовлетворительного качества. Одновременно с получением около 50% автомобильного бензина получается около 40% дизельного топлива и смазочного масла. Таким образом, потери при очистке не превышают 10%.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
28 VI 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Кыльль, Термическое разложение сланца-кукерсита в условиях переработки с твердым теплоносителем, Сообщение первое, Сб. «Горючие сланцы. Химия и технология», вып. I, Таллин—Москва, 1954.
2. А. Т. Кыльль, Термическое разложение сланца в условиях переработки с твердым теплоносителем, Сообщение второе, Сб. «Горючие сланцы. Химия и технология», вып. I, Таллин—Москва, 1954.
3. С. И. Файнгольд и А. А. Мильк, О влиянии относительного содержания органического вещества сланца в процессе полукоксования, Изв. АН ЭССР, Серия технич. и физ.-матем. наук, т. V, № 1, 1956.

4. Л. Я. Рюндал, Исследование химического состава и физико-химических свойств бензина кукерситных сланцев, Диссертация, Таллинский политехнический институт, 1956.
5. Л. И. Гуляева и Н. И. Пышкина, О составе фракций 180—330° генераторной и тоннельной смол сланцев Прибалтийского месторождения, Труды ВНИИПС МНП СССР, Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, вып. 4, Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, Ленинград, 1955.
6. А. Т. Кыль, С. И. Файнгольд и М. Ю. Корв, Каталитическая переработка сланцевой смолы, Изв. АН ЭССР, т. IV, № 4, 1955.
7. С. И. Файнгольд и М. Ю. Корв, Парофазная стабилизация сланцевого бензина, Сб. «Горючие сланцы. Химия и технология», вып. 2, Таллин, 1956.
8. А. Т. Кыль, С. И. Файнгольд и М. Ю. Корв, Жидкофазная стабилизация сланцевого бензина, Сб. «Горючие сланцы. Химия и технология», вып. II, Таллин, 1956.

TÄHKE SOOJUSEKANDJAGA SEADMEST SAADAVA PÕLEVKIVI-BENSIINI PUHASTAMINE JA STABILISATSIION

A. KÖLL,
keemiateaduste kandidaat
S. FAINGOLD,
tehniliste teaduste kandidaat
G. STEPANOVA,
tehniliste teaduste kandidaat

Resümee

Peenpõlevkivi töötlemise uus meetod tahke soojusekandjaga seadmetes on praegu tööstuslike katsete staadiumis. Põlevkivi töötlemisel selle meetodi järgi ulatub õli ja gaasi saagis 77%-ni orgaanilisest ainest. Pooltööstusliku seadme eksploatatsioonil saadakse kondensatsioonisüsteemist kuni 40% kergõli, mille keemistemperatuur on kuni 300° C.

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida tahke soojusekandjaga seadmetes saadava kergõli koostist ja sellest autobensiini saamise võimalust.

Uurimiseks kasutatud kergõlil määrati füüsikalise-keemilised näitajad ja rühmkoostis adsorptsioonilis-kromatograafilise meetodi abil. Tehti kindlaks, et uuritud kergõli erineb teiste utteagregaatide õlide analoogilistest fraktsioonidest suurema reaktsioonivõime poolest. Ta sisaldab rohkem aromaatsid süsivesinikke ja nende derivaate, vähem parafiiniseid süsivesinikke kui teised õlid ja omab suuremat küllastamatust vaatamata väiksemale mono-olefiinide sisaldusele.

20%-lise leelise defenoleeritud kergõli puhastati, lisades sellele 3, 5 ja 8% kontsentreeritud väävelhapet, segati, eraldati happegudroon ja pärast pesemist destilleeriti. Määrati saadud bensiini, mille keemispärid on kuni 200° C, põhilised näitajad, mis on autobensiinide kohta nõutud GOST-i järgi.

Vaatamata suurele kaole väävelhappega puhastamisel (kuni 25%), on saadud bensiin ebastabiilne ja tema faktiliste vaikude sisaldus on kõrgem lubatud normist. Väävelhappe hulga suurendamine 8%-ni võimaldas saada bensiini faktiliste vaikude sisaldusega 8 mg/100 ml (GOST-i järgi on lubatud 10 mg/100 ml), kuid seismisel suurenes vaikude hulk kiiresti.

Uuriti kergõlist autobensiini saamise võimalusi Eesti NSV Teaduste Akadeemia Keemia Instituudi meetodil, töödeldes seda vedelas faasis ZnCl₂-ga 80°—200° C juures. Temperatuuridel 140°—160° C saadi värvuseta ja hoidmisel stabiilne bensiin väävlisisaldusega 0,2—0,3%. Samaaegselt saadi koos umbes 50% autobensiiniga ligikaudu 40% diisel- ja määrdeõli (masina- ja värtnaõli tüüpi).

Kadu puhastusel ei ületa seega 10%. Diiselfraktsioon sisaldab pärast

puhastamist olefiine (broomarv 51) ja teda võib kasutada lähtematerjaliks auto- ja aviomäärdeõlide ning pindaktiivsete ainete tootmiseks.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut*

Saabus toimetusse
28. VI 1956

STABILIZATION AND REFINING OF OIL SHALE BENZINE OF PLANTS WITH A SOLID HEAT CARRYING AGENT

A. KÖLL, S. FAINGOLD, G. STEPANOVA

Summary

A new fine-grained oil shale treatment method of installations with a solid heat carrier goes at present through a checking period on an experimental-industrial scale. At the treatment by this method the yield of tar and gas reaches 77% of the organic matter of oil shale. When working this experimental-industrial installation about 40% of light oil, with a limit of the boiling away temperature of 300° C, is obtained in the condensation system.

The aim of the present work is to investigate the composition of light oil and the possibility of working up light oil of installations with a solid heat carrier into auto benzine.

For a sample of light oil under investigation physico-chemical indexes and chemical group composition were fixed by the adsorption-chromatographic method. It was proved that this light oil differs from analogical tar fractions of other industrial aggregates by a greater reactivity. It contains more aromatic hydrocarbons and their derivatives, less paraffin hydrocarbons and is characterized by a greater unsaturation, despite a smaller quantity of monoolefines.

The light oil, dephenoled by a 20% alkali solution has been purified by 3, 5 and 8% concentrated sulfuric acid, separated from acidic goudron, washed and distilled.

For the obtained benzine, which has a boiling away limit temperature of 200°, basic indexes have been determined, required by GOST (The USSR State Standards) for auto benzine.

Despite considerable losses at the sulfuric-acid purification (reaching up to 25%) the obtained benzine is unstable, the content of actual tar surpasses the requirements of GOST.

An increase of consumption of sulfuric acid up to 8% allowed to obtain benzine with a content of actual tar 8 mg per 100 ml (according to GOST 10 mg per 100 ml is admissible) but during the storage of the obtained benzine this quantity rapidly increased.

The possibility of obtaining auto benzine from light oil by the method of treating it in the fluid phase with presence of zinc chloride at temperatures of 80—200° according to the methods of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of the ESSR, has also been investigated. At temperatures up to 140—160° a colourless and storage-stable benzine was obtained with a sulfur content of 0.3—0.2 weight percentage. Simultaneously with the yield of about 50% of auto benzine about 40% of Diesel fuel and lubricating oil (engine and spindle oil) is obtained. Thus the losses caused by the refining process do not exceed 10%. After the refining the Diesel-fuel fraction still contains olefines (its bromine value is 51) and may represent a rawmaterial for working up into automobile- and aviation lubricating oils and surface-active substances.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry*

Received
June 28, 1956