

## НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О КРЕКИНГЕ ГЕНЕРАТОРНОЙ СМОЛЫ С ХЛОРИСТЫМ ЦИНКОМ

С. И. ФАЙНГОЛЬД,

кандидат технических наук

К. Р. ВАЛЛАС

В текущем пятилетии предусмотрено увеличение производства сланцевого бытового газа, в связи с чем увеличится и производство генераторной смолы. Генераторная смола до сих пор не нашла рационального применения и используется большей частью лишь в качестве топочного мазута, что является неэкономичным.

Перерабатывать целесообразно лишь фракцию смолы, обладающую необходимым потенциалом водорода, т. е. от начала кипения до  $325^{\circ}\text{C}$ , а остаток с температурой кипения выше  $325^{\circ}$  можно использовать как топочное масло или жидкий битум.

Фракция до  $325^{\circ}$  составляет примерно одну треть генераторной смолы. Одним из перспективных направлений ее использования является полимеризация с целью получения смазочных масел. Изучение нами этого процесса показало, что при полимеризации генераторной смолы можно получить больше высококачественных смазочных масел, чем из легкого масла туннельных печей [1, 2].

С другой стороны, нельзя отказываться от получения бензина из генераторной смолы, учитывая большой объем ее производства.

Так как генераторная смола по фракционному составу тяжелее смол, получаемых в других промышленных агрегатах, и не содержит фракций, выкипающих до  $120^{\circ}$ , получить из нее бензин одной только очисткой и дистилляцией невозможно [3—5]. Поэтому со времени возникновения сланцевой промышленности большой интерес представляет вопрос о крекинге сланцевой смолы, хотя положительных результатов в этом направлении до настоящего времени не было получено.

Во всех опытах термического крекинга сланцевой смолы были получены минимальные выходы бензина при большом коксо- и газообразовании [6—9]. Для осуществления процесса крекинга в Хохтла-Ярве была построена и работала промышленная установка, которая не оправдала своего существования и после войны не была восстановлена [10].

Лучшие результаты были получены при крекинге средних фракций сланцевой смолы с алюмосиликатными катализаторами. Выходы бензина при этом были выше, а потери за счет кокса и газа меньше, чем при термическом крекинге [11, 12]. Подытоживая результаты проведенных исследований, Н. И. Зеленин и С. С. Семенов [13] пришли к выводу о малой эффективности и неэкономичности крекинга сланцевой смолы. Причиной этого являются специфические особенности сланцевой смолы и, в первую очередь, высокое содержание кислородных соединений. Кислородные соединения по водородному потенциалу приближаются к конденсированной ароматике, которая мало пригодна для крекинга. Авторы считают, что большая часть водорода не участвует в реакциях перераспределения, а связывается кислородом с образованием воды.

Учитывая это обстоятельство, для крекинга сланцевой смолы нельзя применять те катализаторы и методы переработки, которые применяются при переработке нефти.

Крекинг сланцевых продуктов целесообразнее проводить с таким катализатором, который способствует перераспределению водорода и одновременно удаляет кислородные соединения без образования воды. Таким катализатором может быть хлористый цинк, который действует мягче, чем хлористый алюминий и алюмосиликаты, образует комплекс с кислородными соединениями и благодаря тому, что при высокой температуре он обладает изомеризующим действием [14—17], дает высококачественный бензин.

В литературе отсутствуют данные о применении хлористого цинка в качестве крекирующего катализатора, поэтому было целесообразным подвергнуть этот процесс детальному изучению.

**Методика опытов и характеристика исходного материала.** Опыты крекинга проводились в жидкой фазе в автоклавах. Методика опытов была следующей: крекируемое сырье помещалось в автоклав, затем прибавляли катализатор и производилась герметизация. Нагрев автоклава до температуры опыта производили всегда с одинаковой скоростью, чтобы избежать влияния низкотемпературных процессов. После охлаждения автоклава образовавшийся газ выпускался через газовые часы и отбиралась средняя проба для детального анализа. Затем автоклав открывали и полимеризат отделяли от твердого комплекса. Так как катализатор воды не содержал, к нему прибавлялось 5% отбеливающей земли, и при атмосферном давлении дистиллировался бензин. Остаток фильтровался, и в вакууме отбиралась фракция тракторного керосина.

В качестве исходного сырья применялось среднее масло генераторной смолы, из которого выделялась и обесфеноливалась фракция до 325°. При обесфенолировании получено около 25% фенолов. Физико-химические показатели обесфеноленного исходного масла следующие:

Удельный вес $d_4^{20}$ . . . . .	0,860
Коксуемость, вес. % . . . . .	0,26
Бромное число, г брома на 100 г продукта . . . . .	70
Фракционный состав:	
начало кипения . . . . .	133°
до 200° выкипает, объемн. % . . . . .	26
„ 250° „ „ „ % . . . . .	66
„ 300° „ „ „ % . . . . .	95
„ 312° „ „ „ % . . . . .	98

**Влияние температуры.** Термическое разложение сланцевой смолы начинается около 400°<sup>[5]</sup>, а в присутствии катализаторов, уменьшающих энергию активации, разложение начинается уже при значительно более низких температурах.

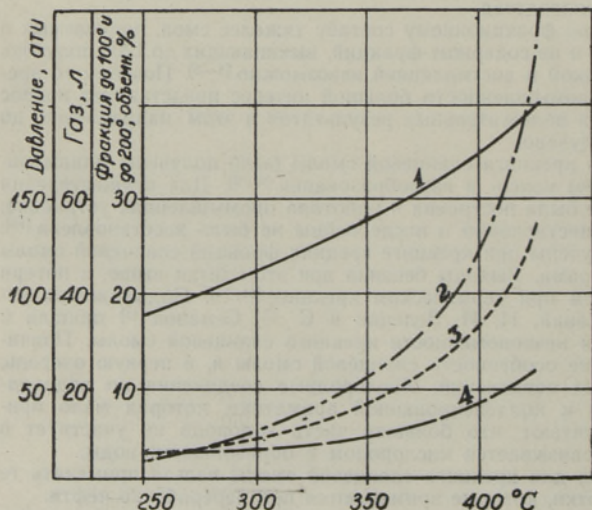


Рис. 1. Влияние температуры на процесс крекинга с хлористым цинком: 1 — содержание фракции до 200°; 2 — давление; 3 — количество газа; 4 — содержание фракции до 100°.

Начиная с 250° в присутствии  $ZnCl_2$  происходит крекинг всей смолы.

При изучении влияния температуры применялось 10% хлористого

При температурах от 100 до 140° в присутствии хлористого цинка процесс полимеризации идет относительно медленно. В интервале температур 140—230° полимеризация интенсифицируется и наблюдаются первые признаки крекинга (температура начала кипения смолы ниже, чем у исходного материала). Сначала крекируются кислородные и сернистые соединения, обладающие минимальной энергией активации. Крекинг парафиновых и нафтеновых углеводородов при этой температуре еще не происходит. Начи-

Таблица 1

Влияние температуры на процесс крекинга с хлористым цинком

Показатели \ Температура опыта, °C	250	300	330	355	380	425
Время, час.	8,5	6	3	3	2	40 мин.
Количество ZnCl <sub>2</sub> , %	10	10	10	10	10	10
Давление в конце опыта, ати	16,5	33	39	—	82	260
Выход газа, л	3	4,5	6	—	21	58
Выход комплекса, вес. %	8,1	5,8	11,0	12,2	12,5	17,2
Свойства катализата:						
Удельный вес $d_4^{20}$	0,888	0,883	0,888	0,883	0,856	0,858
Фракционный состав:						
начало кипения, °C	63	38	51	50	42	27
до 100° выкипает, объемн. %	2	3,5	3	3	5,5	11
" 150° " "	7	9	8,5	10,5	13	22
" 200° " "	19	23,5	24	28	29	40
" 250° " "	39	38	40	47,5	48	59
" 300° " "	50,5	56	59	65	69	74
" 325° " "	64	64	67	71	75	78
Коксуемость, %	1,75	1,70	1,65	1,68	1,92	3,7
Бромное число	24	24	18	16	13	11
Молекулярный вес	190	172	180	166	—	—

цинка на исходное сырье. Полученные данные представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Приведенные данные показывают, что при температуре от 250 до 355° процесс крекинга происходит недостаточно интенсивно. При температурах выше 380° начинается значительное разложение, сопровождающееся газообразованием. Вместе с повышением температуры уменьшается неупредельность катализата, а также его молекулярный и удельный веса.

Резкое увеличение коксового числа катализата наблюдается при температуре 400°, причем коксовое число остатка дистилляции с точкой кипения выше 320° достигает 19,5%. Причиной такого увеличения коксового числа являются реакции конденсации, в результате которых выделяющийся водород расходуется для насыщения образовавшихся легких фракций. Выходы крекинг-продуктов при различных температурах процесса приведены в табл. 2.

Таблица 2

Выходы крекинг-продуктов при разных температурах (в вес. %)

Наименование продукта \ Температура опыта, °C	250	330	380	425
Бензин	19,5	22,0	22,4	30,4
Моторный керосин	33,6	33,5	35,8	29,5
Топочное масло	36,1	30,0	22,0	15,1
Газ	2,5	4,5	7,0	8,0
Кокс	8,1	10,0	12,5	17,0

**Характеристика крекинг-бензина.** Бензин, полученный при крекинге с ZnCl<sub>2</sub>, по своим свойствам (табл. 3) соответствует требованиям ГОСТ.

Таблица 3

## Выход и качество крекинг-бензина

Показатели	ГОСТ 2084—51 А-70	Температура опыта, °С			
		300	330	380	425
Выход бензина из катализата, %	—	22	23	31	41
Этиловой жидкости Р-9, мл на 1 кг бензина	1,5	—	—	—	—
Октановое число не менее	70	—	—	67	67
Удельный вес $d_4^{20}$	—	0,776	0,767	0,740	0,734
Фракционный состав:					
начало кипения, °С	—	38	44	42	27
10% перегоняется при температуре не выше °С	79	—	—	77	65
50% перегоняется при температуре не выше °С	145	—	—	161	142
90% перегоняется при температуре не выше °С	195	—	—	195	189
Бромное число	—	4	3	4	2
Фактических смол* в мг на 100 мл, не более	10	—	3	5	—
Кислотность в мг КОН на 100 мл, не более	3	ниже 3			
Серы в %, не более	0,15	0,19	0,14	0,18	0,12
Испытание на медной пластинке	выдерживает	выдерживает			
Водорастворимых кислот и щелочей	отсутствуют	отсутствуют			

\* Содержание фактических смол определено после шестимесячного хранения.

Крекинг-бензин по своему запаху напоминает нефтяной бензин и совершенно бесцветен. Октановое число бензина, определенное после двух месяцев хранения, равнялось 67, но если учесть низкое содержание серы (0,12%) и групповой состав бензина, то можно предположить, что при добавлении 1,5 мл этиловой жидкости октановое число увеличится не менее чем на 10 единиц. По фракционному составу полученный бензин полностью соответствует техническим требованиям. Бензин содержит достаточное количество легкокипящих компонентов, что обеспечивает хорошую испаряемость, необходимую при запуске мотора в условиях низкой температуры окружающей среды.

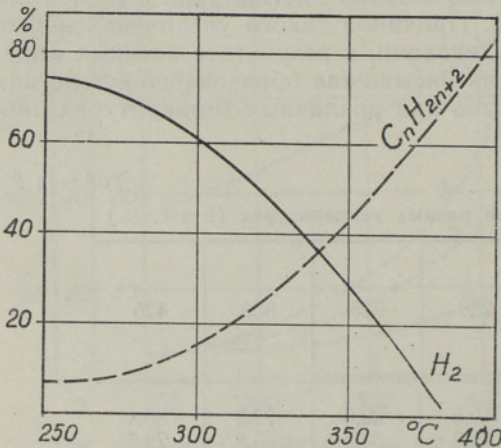


Рис. 2. Зависимость состава газа крекинга от температуры опыта.

**Характеристика тракторного керосина.** Фракция с температурой кипения 180—290°, полученная при крекинге сланцевого масла с  $ZnCl_2$ , является пригодной для использования в качестве тракторного керосина, так как она стабильна и содержит более 60% ароматических соединений, обладающих высоким октановым числом.

Характеристика тракторного керосина

Таблица 4

Показатели	ГОСТ 1842—52	Получено в Инсти- туте химии АН ЭССР
Октановое число не менее	40	—
Фракционный состав:		
10% перегоняется при температуре не ниже °С	110	195
10% " " " " выше "	180	
50% " " " " ниже "	190	228
90% " " " " " "	240	266
90% " " " " выше "	275	
98% " " " " " "	300	285
Фактических смол в мг на 100 мл, не более	40	14,2
Кислотность в мг КОН на 100 мл, не более	4,5	1,2
Зольность в %, не более	0,005	отсутствуют
Серы в %, не более	1,0	0,27
Испытание на медной пластинке	выдерживает	выдерживает
Водорастворимых кислот и щелочей	отсутствуют	отсутствуют
Механических примесей	отсутствуют	отсутствуют

Свойства указанной фракции в сравнении с требованиями ГОСТ приведены в табл. 4.

**Состав газа крекинга.** В табл. 5 приведены данные по составу газов крекинга с  $ZnCl_2$ . Они показывают, что при повышении температуры процесса увеличивается содержание тяжелых углеводородов и уменьшается содержание водорода. Эта зависимость представлена графически на рис. 2.

Реакции полимеризации и конденсации сопровождаются, по-видимому, образованием водорода, причем продукты полимеризации и конденсации являются основными донорами последнего. Ясно, что образование водорода увеличивается при более высоких температурах, но это не сказывается на составе газа, так как он сразу же расходуется на гидрирование образующихся осколков молекул.

Ненасыщенных углеводородов в газе практически не содержится. Насыщенные углеводороды представлены, главным образом, пропаном и бутаном. Метана и этана мало, что соответствует общим закономерностям каталитического крекинга.

Состав газов крекинга

Таблица 5

Показатели	Температура опыта, °С				
	250	300	330	380	425
Количество газа, л	3	4,5	5	21,5	58,5
Давление в конце опыта, ати	16,5	33	43	82	260
$CO_2 + H_2$ в объемн. %	1,5	3,3	2,6	4,5	3,0
CO	1,6	5,4	1,8	2,0	2,0
$C_nH_m$ " " "	0,0	0,5	0,6	0,5	0,2
$H_2$ " " "	73,3	60,7	43,8	2,0	5,5
$C_nH_{m+2}$ " " "	8,0	13,8	44,6	70,7	81,5
$O_2$ " " "	1,6	0,0	1,6	1,1	0,3
$N_2$ " " "	14,0	16,3	5,0	19,2	7,5
$n$ (вычисленное)	—	—	2,2	3,2	—

**Групповой состав бензина и дизельных фракций.** Групповой состав бензина и дизельных фракций определялся хроматографическим методом. В качестве адсорбента применялся силикагель марки КСМ в соотношении 1:9 — 1:10 по весу. Вытеснителями служили этиловый и бутиловый спирт.

Групповой химический состав бензина приведен в табл. 6. Для сравнения в этой же таблице приведены данные химического группового состава бензина сернокислотной очистки, полученные Л. Рюндалом [18].

Таблица 6

## Групповой состав крекинг-бензина и дизельной фракции (в %)

## А. Бензин

Группы углеводородов	Температура опыта, °С		Данные Л. Рюндала [18]
	300	425	
Парафины и нафтены	60	66	31
Олефины	0	0	56
Ароматические углеводороды	36	34	}13
Кислородные и сернистые соединения	4	0	

## Б. Дизельная фракция (205—320° С)

Группы углеводородов	Температура опыта, °С		Исходная фракция
	300	425	
Парафины и нафтены	20	24	12
Олефины	0	0	28
Ароматические углеводороды	68	60	28
Кислородные и сернистые соединения	4	}16	28
Полимеры	8		4

Для обычного сланцевого бензина характерно высокое содержание олефинов и сравнительно низкое содержание ароматических соединений. При крекинге с  $ZnCl_2$  получается абсолютно насыщенный и сильно ароматизированный продукт. Интересно отметить отсутствие существенной разницы в групповом составе продуктов, полученных при 300 и 425°. Продукты, полученные при 300°, содержат даже больше ароматических углеводородов. Причиной этого, по-видимому, является то, что часть ароматики с боковыми цепями при расщеплении дает легкие фракции с алифатическими углеводородами. В легких продуктах совсем отсутствуют кислородные соединения и содержится лишь некоторое количество сернистых соединений.

Анализ дизельной фракции показывает, что при высокой температуре ароматические соединения реагируют в двух направлениях. За счет отщепления боковых цепей одна часть ароматики дает алифатические соединения. Другая часть образует ароматические соединения с конденсированными ядрами. При хроматографировании дизельной фракции, полученной при 425°, получено более 50% хроматографических фракций с показателем преломления выше 1,500. Это показывает, что при увеличении температуры в процессе перераспределения водорода участвует также та часть дизельной фракции, которая не подвергается глубокому расщеплению и конденсации и остается в пределах кипения 200—300°.

## Выводы

1. Возможно применять  $ZnCl_2$  для получения легких моторных топлив из сланцевой смолы.
2. Крекинг сланцевой смолы с  $ZnCl_2$  начинается при 230—250° и интенсивно протекает при температуре выше 400—425°.
3. Из фракции генераторной смолы, выкипающей до 325°, при крекинге получается более 30% бензина, который по качеству превосходит сланцевый бензин серноокислотной очистки.
4. При крекинге с хлористым цинком не наблюдается образования воды. Происходит перераспределение водорода и ароматизация продуктов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. Vallas, Generaatorõli termopolümerisatsioon, ENSV TA Toimetised. Tehnil. ja füüs.-mat. teaduste seeria, kd. V, nr. 4, 1956.
2. А. Т. Кыль, С. И. Файнгольд и М. Ю. Корв, Каталитический метод переработки сланцевой смолы, Изв. АН ЭССР, т. IV, № 4, 1955.
3. Н. И. Зеленин и О. С. Куратова, О составе и свойствах сланцевой смолы, Труды ВНИИПС, вып. II, Гостоптехиздат, 1954.
4. Д. К. Коллеров, Физико-химические свойства жидких сланцевых и каменноугольных продуктов, Гостоптехиздат, 1951.
5. А. Т. Кыль, И. А. Уск и К. Р. Валлас, Исследование суммарного смоляного продукта и промышленных фракций действующих сланцеперерабатывающих установок, Сб. «Горючие сланцы. Химия и технология», вып. 2, Таллин, 1956.
6. М. Д. Тиличев и Г. Н. Селеджиев, «Химия твердого топлива», № 1, 1931, стр. 17; № 2, 1931, стр. 3.
7. Н. И. Зеленин и С. С. Семенов, Пиролиз средних фракций сланцевой смолы, Труды ВНИИПС, вып. I, Гостоптехиздат, 1948.
8. А. В. Кожевников, Горючие сланцы, т. III, Тарту, 1947.
9. М. М. Герасимов и В. Е. Глушнев, Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, № 4, 1940, стр. 29—35.
10. K. Luts, Der Estländische Brennschiefer-Kokersit, seine Chemie, Technologie und Analyse, Tallinn, 1934.
11. В. Ф. Полозов и М. В. Кобыльская, Каталитический крекинг средней фракции генераторной смолы прибалтийских сланцев; Труды ВНИИПС, вып. I, Гостоптехиздат, 1948.
12. З. Т. Зонова, Исследование химического состава продукта каталитического крекинга средней фракции дегтя прибалтийских сланцев, Автореферат диссертации, ИГТИ АН СССР, Москва, 1954.
13. Н. И. Зеленин и С. С. Семенов, К вопросу о крекинге сланцевой смолы и ее фракций, Труды ВНИИПС, вып. IV, Гостоптехиздат, 1955.
14. А. Д. Петров и М. А. Чельцова, Доклады АН СССР, 15, 1937, стр. 79—84.
15. А. Д. Петров и В. И. Щукин, Журнал общей химии, № 9, 1939, стр. 506.
16. А. Д. Петров, А. П. Мещеряков и В. Н. Андреев, Журнал общей химии, № 5, 1935, стр. 972.
17. H. N. Dunning, Ind. Eng. Chem., 45, No. 5, 1953.
18. Л. Я. Рюнда, Исследование химического состава и физико-химических свойств бензина кукерситных сланцев, Автореферат диссертации, Таллинский политехнический институт, 1956.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
20 II 1957

## MÕNINGAID ANDMEID GENERAATORÕLI KRAKKIMISE KOHTA TSINKKLORIIDIGA

S. Faingold,

tehniliste teaduste kandidaat

K. Vallas

*Resümee*

Generaatorõli-toodangu maht on meil juba küllalt suur ja tõuseb 1960. aastaks ühe miljoni tonnini. Tuleb leida meetodeid, mis võimaldaksid seda õli töödelda rahvamajandusele vajalikeks produktideks. Käesoleval ajal katab põlevkivibensiini-toodang ainult osa Eesti NSV bensiinitarvidusest. Krakkimise teel oleks võimalik bensiini toota ka generaatorõlist.

Põlevkiviõli kõrge hapnikuühenditesisaldus ja suhteliselt madal vesinikusisaldus, mis krakkimisel põhjustab rohket gaasi ja koksi tekkimist, ei võimalda edukalt kasutada naftasaaduste krakkimismeetodeid ja -katalüsaatoreid.

Käesolevas artiklis on esitatud mõningaid andmeid generaatorõli krakkimise kohta tsinkkloriid-katalüsaatoriga. Krakkimine teostati vedelfaasis mitmesugustes reaktsiooni-tingimustes. Leiti, et tsinkkloriidi manusel algab põlevkiviõli krakkimine temperatuuril 230—250° C, kusjuures koos temperatuuri tõusuga suureneb kergete fraktsioonide saagis.

Optimaalseks osutus temperatuur 400—425° C, kusjuures vajalik katalüsaatori hulk oli 10%.

Nendes tingimustes saadi generaatorõli defenoleeritud fraktsioonist kuni 325° C juures üle 30% bensiini ja 30% mootoripetrooleumi. Krakkbensiini oktaanarv on ilma etüülvedelikuta 67. Arvestades aga selle bensiini väikest väävlisisaldust (0,12%) ja keemilist koostist, võib kirjanduse andmete teetudes arvata, et etüülvedeliku lisamisel tõuseb oktaanarv kuni 80-ni. Saadud bensiin on täiesti stabiilne ja värvusetu. Väävelhappega rafineerides ei ole võimalik saada sellise kvaliteediga põlevkivibensiini.

Produktide keemilise koostise uurimine näitas, et krakkimisel tsinkkloriidiga toimub vesiniku ümberasetus ja raskemate fraktsioonide aromatisatsioon. Tsinkkloriidiga krakkimisel vee tekkimist ei olnud märgata.

Krakkgaas koosneb peamiselt propanaanist ja butaanist, kusjuures vesinikusisaldus temas on alla 10%.

Katsed näitavad, et kasutades põlevkiviõli krakkimisel tsinkkloriidi on võimalik generaatorõlist toota kõrge kvaliteedilist bensiini.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Keemia Instituut

Saabus toimetusse  
20. II 1957

## SOME DATA ON THE CRACKING OF GENERATOR OIL WITH ZINC CHLORIDE

S. Faingold, K. Vallas

*Summary*

The article quotes some data on the cracking of oil shale generator oil with a zinc chloride catalyser. The cracking was effected in the fluid phase under various reaction conditions.

The tests revealed that the use of zinc chloride as catalyser enables — at 400—425° C — to derive from the above mentioned fraction over 30% of benzine and 30% of motor petrol. The cracked benzine obtained thus exceeds in quality the refined oil shale benzine. Without ethyl fluid its octane number is 67; by admixture, however, of ethyl fluid the octane number can be raised up to 80.

The chemical analysis of the products has proved that shale oil cracking with a zinc chloride catalyser involves a shifting of hydrogen and an aromatization. No water formation has been detected during the cracking process.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,  
Institute of Chemistry

Received  
Feb. 20, 1957