

О РАСХОДЕ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

С. И. ФАИНГОЛЬД,
кандидат технических наук

И. Г. СТОЛЕР, Р. Д. ШУРАК

В общей схеме каталитической переработки сланцевой смолы, разработанной в Институте химии АН Эстонской ССР, наиболее важным и трудоемким процессом является жидкофазная полимеризация в присутствии хлористого цинка.

Во всех работах, проведенных до настоящего исследования [1-3], длительность процесса хлорцинковой полимеризации составляла 15—25 часов. Вопросы оптимальной концентрации катализатора и способы регенерации его не изучались. Во всех опытах бралось 10% хлористого цинка на исходное сырье. Задача настоящего исследования заключалась в установлении оптимальной концентрации катализатора в первой ступени жидкофазной переработки сланцевой смолы и изыскании способов уменьшения расхода хлористого цинка.

Исходное сырье

В качестве исходного сырья была использована смесь промышленных фракций смолы туннельных печей легкого масла и печного бензина. Сырая смола дефенолировалась 20%-й NaOH. Характеристика исходного сырья приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика исходного сырья

Показатели	Сырая смола	Дефенолированная смола
Удельный вес, d_{4}^{20}	0,8388	0,8226
Бромное число	79	80
Молекулярный вес	—	155
Содержание серы, вес. %	1,48	1,88
Фракционный состав:		
начало кипения, °C	65	75
5 объемн. % выкипает до температуры °C	87	100
10 " " " " "	106	114
50 " " " " "	196	189
90 " " " " "	292	289
конец кипения, °C	295	296
выход, вес. %	92	94
остаток, вес. %	7,8	4,3
потери, вес. %	0,2	1,7

При получении бензина на сланцехимических комбинатах в исходном сырье, кроме печного бензина и дистиллята легкого масла, присутствует также фракция газового бензина, обладающая лучшими показателями по стабильности и антидетонационным свойствам и нуждающаяся в меньшей очистке. Для удобства работы в исходном сырье, взятом для наших опытов, фракция газового бензина отсутствует. При

проведении балансовых опытов на укрупненной лабораторной установке наличие в исходном сырье газового бензина приводит к улучшению качества бензина по сравнению с данными, приведенными в настоящем сообщении.

Методика проведения опытов

Исходное сырье смешивалось с катализатором и при тщательном перемешивании механической мешалкой нагревалось до 100° С. При этой температуре процесс проводился до тех пор, пока в результате полимеризации и комплексобразования катализатор не был очищен от нестабильных составляющих, что контролировалось путем измерения бромного числа катализата по Дюбуа и Скугу. Опытным путем установлено, что бензин удовлетворительного качества получается при значениях бромного числа 60—65. Дальнейшая полимеризация хотя и улучшает качество бензина, но приводит к значительному уменьшению содержания олефиновых углеводородов во фракции 200—325° и уменьшению выхода смазочного масла во второй ступени полимеризации. После прекращения нагревания катализатор отделялся от твердого комплекса и фильтровался. Атмосферной перегонкой отбирался бензин. Отбензиненный остаток очищался в течение двух часов при температуре 120° зикеевской землей, взятой в количестве 3% на сырье, и после фильтрования при помощи вакуумной разгонки разделялся на товарные продукты и фракцию 200—325°. Часть опытов проведена при многократном использовании катализатора в виде твердого комплекса, полученного при разделении катализата. Для усиления каталитической активности этого комплекса к нему в некоторых опытах добавлялся хлористый цинк.

Влияние количества катализатора

Опыты проводились при использовании 5, 10, 15 и 25 весовых процентов $ZnCl_2$ на исходное сырье. Продолжительность процесса и выходы продуктов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Продолжительность нагрева и выходы продуктов при различной концентрации катализатора

Концентрация катализатора, вес. %	5	10	15	25
Показатели				
Продолжительность процесса, час.	24	18	12	10
Выход полимеризата, вес. %	88,2	87,8	83,9	85,1
Выход органической составляющей твердого комплекса, вес. %	8,0	11,4	13,4	11,5
Выход бензина, вес. %	23,2	21,1	16,5	21,0
Выход фракции 200—325° С, вес. %	38,2	45,8	40,0	45,6
Выход швейного масла, вес. %	10,9	6,1	5,0	3,4
Выход цилиндрического масла, вес. %	10,0	10,0	8,3	13,0

Количество применяемого катализатора оказывает влияние в основном на продолжительность процесса. С увеличением концентрации катализатора сокращается время, необходимое для завершения процесса очистки. При этом направление химических реакций изменяется незначительно и выходы отдельных фракций колеблются в малых пределах.

В табл. 3 приведены техникохимические показатели бензинов, полученных при различной концентрации хлористого цинка.

С увеличением количества применяемого катализатора качество бензина улучшается. Особенно это сказывается на содержании в бензине

Таблица 3

Технохимические показатели бензинов

Показатели	Концентрация катализатора, вес. %			
	5	10	15	25
Удельный вес d_4^{20}	0,7488	0,7338	0,7467	0,7339
Показатель преломления n_D^{20}	1,4205	1,4181	1,437	1,426
Содержание серы, вес. %	0,4	0,27	0,21	0,18
Содержание фактических смол, мг/100 мл бензина	3,0	3,0	2,4	отсутствует
Проба на медную пластинку	в ы д е р ж и в а е т			
Фракционный состав:				
начало кипения, °С	74	68	59	75
10% перегоняется при температуре °С	99	90	117	100
50% " " "	127	120	137	131
90% " " "	166	156	185	173
конец кипения, °С	212	207	214	223
выход, вес. %	98,5	98,4	99,0	98,5
остаток и потери, вес. %	1,5	1,6	1,0	1,5

серы, которое при концентрации катализатора 25% достигает 0,18%. Если учесть, что продолжительность процесса при этом почти в два раза меньше, чем в опытах с 10% катализатора, и что с увеличением продолжительности нагрева содержание серы снижается [3], то можно прийти к заключению, что в определенных оптимальных условиях времени, температуры, расхода катализатора и эффективности перемешивания содержание серы в бензине может быть снижено до 0,1%. Содержание в бензине фактических смол также снижается с увеличением концентрации катализатора. При применении исходного сырья более легкого фракционного состава фактические смолы будут отсутствовать при всех исследованных концентрациях катализатора. В данном случае этот показатель свидетельствует о том, что с увеличением концентрации катализатора стабильность бензина повышается.

Показатели качества средней фракции каталитической термополимеризации при различной концентрации хлористого цинка приведены в табл. 4.

Эта фракция нестабильна, содержит большое количество сернистых соединений и олефиновых углеводородов. Отличительной особенностью ее является пониженное содержание нейтральных кислородных соединений и конденсированных ароматических углеводородов. Изменение концентрации катализатора не оказывает значительного влияния на ее качество. При увеличении продолжительности нагрева возможно несколько снизить содержание серы и, особенно, повысить стабильность этой фракции. Однако, как было отмечено выше, последнее не является целесообразным, так как эта фракция используется в качестве сырья для синтеза автомобильных смазочных масел.

В табл. 5 и 6 приведены показатели качества дистиллятов фракции 320—380° и остатка вакуумной дистилляции с температурой кипения выше 380° (в пересчете на атмосферное давление).

Приведенные таблицы показывают, что качество товарных продуктов, полученных из фракций с температурой кипения выше 320°, мало

Таблица 4

Технохимические показатели дизельной фракции

Показатели	Концентрация катализатора, вес. %			
	5	10	15	25
Удельный вес d_4^{20}	0,8391	0,8459	0,8513	0,8511
Показатель преломления n_D^{20}	1,4655	1,4705	1,473	1,478
Молекулярный вес	173	178	177	—
Содержание серы, вес. %	0,67	0,7	0,68	0,8
Коксумость, %	0,018	0,0026	—	—
Бромное число	60	60	58	58
Вязкость, сст				
при 20° С	2,9	3,1	3,3	3,2
„ 50° С	1,8	2,0	2,1	2,2
Фракционный состав:				
начало кипения, °С	183	185	185	196
10% перегоняется при температуре °С	197	199	209	212
50% „ „ „	232	244	250	255
90% „ „ „	306	325	342	339
конец кипения, °С	319	306	—	—

Таблица 5

Характеристика фракции 320—380° С

Показатели	Концентрация катализатора, вес. %			
	5	10	15	25
Удельный вес d_4^{20}	0,9171	0,9312	0,9373	0,9314
Показатель преломления n_D^{20}	1,507	1,516	1,5170	1,516
Бромное число	64	63	64	63
Вязкость, сст				
при 50° С	8,3	13,9	12,4	15,3
„ 100° С	2,7	4,07	3,6	5,2

Таблица 6

Характеристика остатка вакуумной дистилляции

Показатели	Концентрация катализатора, вес. %			
	5	10	15	25
Удельный вес d_4^{20}	0,9981	0,9943	0,9861	0,9782
Бромное число	55	50	46	51
Молекулярный вес	374	340	446	446
Вязкость, °Е				
при 100° С	6,0	4,85	7,17	2,87
Коксумость, %	5,48	5,89	6,09	2,6

зависит от концентрации катализатора. Изменения в химическом составе этих фракций, связанные с увеличением концентрации катализатора, недостаточны для получения автомобильного смазочного масла удов-

летворительного качества (высокая неопределенность продукта) и не являются препятствием для использования их в качестве индустриальных масел. Коксуемость цилиндрических масел может быть снижена доочисткой отбензиненного катализатора активными глинами.

Многократное использование катализатора

Исходя из предположения, что каталитические превращения органических соединений в присутствии солей галоидных металлов во многом зависят от каталитических свойств образующегося в процессе катализа комплекса галоидного металла с неопределенными и кислородными соединениями, представилось целесообразным исследовать динамику изменения активности комплекса хлористого цинка с соединениями сланцевой смолы. Активность комплекса исследовалась при концентрациях 10, 15 и 25%. При концентрации свежего катализатора в 5% содержание в катализате циклоолефинов и диолефинов снижается медленно. Поэтому повторное его использование по техническим причинам нецелесообразно. При повторном использовании в качестве катализатора комплекса, полученного при концентрации катализатора в 10%, может быть получен стабильный и бесцветный бензин [4]. Однако, как показали наши исследования, в этом случае комплекс не может быть использован более двух раз и время, необходимое для завершения процесса, относительно велико. Более положительные результаты получаются в условиях многократного использования комплекса, полученного при концентрации катализатора в 15 и 25%.

В табл. 7 приведены выходы продуктов и продолжительность процесса в условиях многократного использования комплекса при различных концентрациях катализатора.

Таблица 7

Выход продуктов при многократном использовании комплекса

Показатели	Концентрация катализатора, вес. %						
	10		15		25		
	Использование комплекса						
	2-кратное	2-кратное	3-кратное	4-кратное	2-кратное	3-кратное	4-кратное
Продолжительность процесса, час.	21	11	11	11	11	11	11
Выход полимеризата, вес. %	97,1	95,3	96,0	95,4	88,7	87,1	87,4
Выход органической составляющей твердого комплекса, вес. %	0,2	2,0	2,0	2,0	8,7	8,7	8,4
Выход бензина, вес. %	23,7	24,7	28,6	27,0	22,6	27,0	25,6
Выход фракции 200—325° С, вес. %	44,1	43,3	43,3	41,5	48,2	51,3	43,3
Выход швейного масла, вес. %	6,5	6,8	8,3	7,8	4,1	3,0	5,2
Выход цилиндрического масла, вес. %	14,5	10,7	10,1	12,1	11,8	12,4	14,5

При повторном или многократном использовании комплекса катализатора с соединениями сланцевой смолы характерным является больший выход суммарного полимеризата и меньший привес катализатора в результате полимеризации.

Тем не менее, качество дистиллятных фракций при этом не ухудшается. Кислородные и сернистые соединения переходят в более высококипящие фракции и, в основном, в остаток вакуумной дистилляции. Об этом свидетельствуют данные элементарного анализа остатка вакуумной дистилляции, приведенные в табл. 8.

Таблица 8

Элементарный состав вакуумных остатков

Элементарный состав, вес. %	Концентрация катализатора, вес. %							
	10				15			
	Использование комплекса							
	свежий катализатор	2-кратное	3-кратное	4-кратное	свежий катализатор	2-кратное	3-кратное	4-кратное
С	84,47	83,85	84,28	83,17	85,00	84,68	84,21	84,35
Н	10,60	10,65	10,34	10,37	10,87	10,67	10,32	11,00
О + S	4,93	5,50	5,38	6,46	4,13	4,65	4,87	4,65

Содержание кислородных и сернистых соединений в остатке дистилляции с увеличением концентрации катализатора уменьшается. Это свидетельствует о том, что вначале нестабильные составляющие соединяются с хлористым цинком в комплекс, а затем полимеризуются и конденсируются.

Активность комплекса, полученного в опытах с концентрацией хлористого цинка в 10%, при повторном использовании несколько снижается, так как время, необходимое для достижения одинаковой степени полимеризации, увеличивается. Четырехкратное использование комплекса, полученного при концентрации хлористого цинка в 15 и 25% не приводит к сколько-нибудь значительной потере его активности. Продолжительность процесса и выходы продуктов остаются примерно одинаковыми.

В табл. 9 приведены техникохимические показатели бензинов, полученных при многократном использовании комплекса.

С увеличением кратности использования комплекса качество бензина снижается. Основное значение при решении вопроса о целесообразности дальнейшего применения комплекса имеет содержание в бензине серы. Так, уже при повторном использовании комплекса, полученном при концентрации катализатора в 10%, содержание серы составляет 0,5%, т. е. повышается почти в два раза. Поэтому повторное использование комплекса в этом случае следует считать нецелесообразным. В опытах с 15 и 25% катализатора при четырехкратном использовании комплекса содержание серы увеличивается всего до 0,34%. Наиболее выгодным в данном случае является применение хлористого цинка в количестве 15% на исходное сырье и четырехкратное использование полученного комплекса. В этом случае расход катализатора до его регенерации составляет 3,75%.

В табл. 10 приведены техникохимические показатели средней фракции, полученной в опытах с многократным использованием каталитического комплекса.

Во всех опытах бромное число средней фракции соответствует содержанию моноолефинов 35—40%, т. е. вполне достаточно для получения удовлетворительного выхода смазочных масел. Содержание серы во

Таблица 9

Технохимическая характеристика бензинов, полученных при многократном использовании комплекса

Показатели	Концентрация катализатора, вес. %						
	10	15		25			
	Использование комплекса						
	2-кратное	повторное	3-кратное	4-кратное	2-кратное	3-кратное	4-кратное
Удельный вес d_4^{20}	0,7303	0,7447	0,7510	0,7518	0,7418	0,7526	0,7397
Показатель преломления n_D^{20}	1,4183	1,4250	1,4230	1,4240	1,4250	1,4260	1,4200
Содержание серы, вес. %	0,5	0,28	0,34	0,34	0,18	0,28	0,34
Содержание фактических смол, мг/100 мл бензина	2	3,0	3,6	4,4	отсутствует	2,4	2,4
Бромное число	50	72	74	71	53	70	54
Проба на медную пластинку	в ы д е р ж и в а е т						
Фракционный состав:							
начало кипения, °С	72	57	70	74	74	85	55
10% перегоняется при температуре °С	90	85	95	103	99	104	81
50% перегоняется при температуре °С	118	123	128	127	129	130	126
90% перегоняется при температуре °С	158	168	172	171	173	172	182
конец кипения, °С	200	214	224	228	216	223	229
выход, вес. %	98,8	99,0	99,0	99,0	98,0	98,0	98,0
остаток и потери, вес. %	1,2	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0

всех опытах примерно одинаково, за исключением тех, в которых имеются резкие отличия в качестве бензина. По-видимому, резкое изменение содержания серы в зависимости от условий опыта наблюдается в бензинах и остатке вакуумной разгонки. Качество продуктов дистилляции с температурой кипения выше 320° при изменении количества применяемого катализатора также существенно не изменяется. Характерным показателем для сланцевых продуктов является изменение содержания нейтральных кислородных соединений. Ряд авторов нашел, что нейтральные кислородные соединения сланцевой смолы представлены в основном алифатическими кетонами нормального строения [5].

В табл. 11 приведены данные о содержании кетонов в светлых фракциях катализатора при различных расходах катализатора, определенные методом оксимирования [6]. В сыром дефенолированном бензине содержание кетонов доходит до 6%.

С увеличением температуры кипения фракций содержание кетонов снижается несмотря на то, что общее количество нейтральных кислородных соединений при этом увеличивается. При повторном использовании катализатора количество кетонов в катализате несколько повышается. По-видимому, кетоны наиболее легко образуют комплекс с хлористым цинком и в меньшей степени, чем олефины, переходят в более высококипящие фракции.

Таблица 10

Технохимические показатели средней фракции

Показатели	Концентрация катализатора, вес. %						
	10		15		25		
	Использование комплекса						
	2-кратное	2-кратное	3-кратное	4-кратное	2-кратное	3-кратное	4-кратное
Удельный вес d_4^{20}	0,8454	0,9505	0,8529	0,8476	0,8619	0,8614	0,8635
Показатель преломления n_D^{20}	1,469	1,474	1,474	1,474	1,477	1,479	1,479
Бромное число	56	58	61	56	58	58	53
Содержание серы, вес. %	0,74	0,91	0,95	0,75	0,80	0,96	0,93
Молекулярный вес	181	178	177	175	—	—	—
Фракционный состав: начало кипения, °С	178	189	180	195	191	189	198
10% перегоняется при температуре °С	195	205	203	205	203	205	220
50% перегоняется при температуре °С	238	247	244	242	252	252	259
90% перегоняется при температуре °С	288	299	294	292	315	319	316
конец кипения, °С	320	329	327	315	340	341	343
Вязкость, сст при 20° С	2,9	3,4	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
„ 50° С	1,9	1,9	2,1	2,0	2,1	2,0	2,0

Таблица 11

Содержание карбонильной группы в светлых фракциях катализата

Концентрация и кратность применения катализатора	Содержание карбонильной группы, вес. %		
	Бензин	Фракция, °С	
		200 — 325	322 — 380
10% катализатора: свежий	0,47	0,1	0,04
2-кратное использование	0,43	0,4	0,41
15% катализатора: свежий	0,52	0,16	0,1
2-кратное использование	0,79	0,23	0,1
3-кратное „	0,66	0,21	0,06
4-кратное „	0,55	0,26	0,03
25% катализатора: свежий	0,36	—	—
2-кратное использование	0,64	—	—
3-кратное „	0,82	—	—

Многokратное использование комплекса с подпиткой свежим катализатором

Активность комплекса хлористого цинка с соединениями сланцевой смолы при многократном использовании снижается постепенно. По мере снижения активности комплекса возможно добавление малых количеств

свежего катализатора для восстановления его каталитических свойств. Для выяснения дальнейшей возможности снижения расхода катализатора на единицу перерабатываемого сырья часть опытов была проведена при начальной концентрации хлористого цинка 10% на исходное сырье и добавке 2% свежего катализатора при каждом последующем использовании комплекса. Таким образом, общий расход катализатора до его регенерации составил 3,33% на исходное сырье. Опыты проводились до достижения бромного числа 60 в катализате. Выходы продуктов во всех опытах примерно одинаковы. По мере увеличения концентрации катализатора в комплексе, т. е. с каждой последующей подпиткой комплекса свежим катализатором, время, необходимое для завершения процесса, сокращалось. При использовании 10% свежего катализатора время, необходимое для завершения процесса, составляет 23 часа. После пятикратной подпитки комплекса 2% свежего катализатора продолжительность процесса снижается до 13 часов. Средняя продолжительность процесса — 15 часов. Это время не является оптимальным, а характеризует лишь относительное снижение продолжительности процесса в результате многократного использования комплекса.

Исследованиями установлено, что при переработке легкой смолы туннельных печей с использованием 10% катализатора оптимальными условиями являются температура 125° и продолжительность процесса 15 часов. Таким образом, можно считать, что при многократном использовании комплекса в оптимальных условиях продолжительность процесса снизится до 8—9 часов.

Таблица 12

Технохимические показатели бензинов, полученных в опытах с подпиткой комплекса

Показатели	Концентрация катализатора 10%	Использование комплекса с подпиткой 2% свежего катализатора				
		повторное	3-кратное	4-кратное	5-кратное	6-кратное
Удельный вес d_4^{20}	0,7371	0,7520	0,7473	0,7464	0,7500	0,7492
Показатель преломления n_D^{20}	1,4150	1,4230	1,4230	1,4220	1,4225	1,4270
Содержание серы, вес. %	0,2	0,34	0,29	0,32	0,33	0,31
Содержание фактических смол, мг/100 мл бензина	3	2	3	1	6,4	1,2
Бромное число	65	71	68	66	69	67
Проба на медную пластинку		в ы д е р ж и в а е т				
Фракционный состав: начало кипения, °С	61	67	70	66	61	70
10% перегоняется при температуре °С	83	95	93	93	90	95
50% перегоняется при температуре °С	89	133	132	128	125	132
90% перегоняется при температуре °С	180	181	174	181	165	181
конец кипения, °С	208	205	203	205	200	205

Как видно из приведенных данных (табл. 12), все бензины являются малосернистыми. Содержание серы, несмотря на многократное использование катализатора, не превышает 0,34%. В бензине серноокислотной очи-

стки содержание серы составляет 0,54—0,56%. После 150-дневного хранения все образцы содержали фактических смол менее 8 мг/100 мл бензина. В результате шестикратного использования катализатора с незначительными добавками свежего хлористого цинка перед каждым последующим опытом активность его не снизилась. Таким образом, число циклов может быть увеличено, а расход катализатора снижен.

В табл. 13 приведена характеристика фракций, выкипающих в пределах 200—320°.

Таблица 13

Физико-химические показатели фракции 200—320°С

Показатели	Концентрация катализатора 10%	Использование комплекса с подпиткой 2% свежего катализатора				
		2-кратное	3-кратное	4-кратное	5-кратное	6-кратное
Удельный вес d_4^{20}	0,8442	0,8530	0,8501	0,8588	0,8558	0,9531
Показатель преломления n_D^{20}	1,470	1,473	1,473	1,477	1,475	1,477
Содержание серы, вес. %	0,7	0,81	0,82	0,91	0,9	0,88
Коксуемость, %	0,001	0,014	0,011	0,014	0,015	0,014
Бромное число	78	69	56	58	59	56
Вязкость, сст при 20°С	2,9	3,2	3,6	4,3	3,6	3,7
„ 50°С	2,0	2,1	2,0	2,4	2,2	2,2

Эти данные показывают, что при многократном использовании катализатора и подпитке его качество фракции, идущей на дальнейшую переработку, не ухудшается. Хотя более высококипящие фракции и обогащаются незначительно сернистыми и кислородными соединениями, но практически это не снижает качества промышленных смазочных масел.

Использование отработанного катализатора

Полученный при полимеризации комплекс хлористого цинка с соединениями сланцевой смолы разрушается действием воды при температуре 50—60°. При этом маслянистый слой всплывает, а хлористый цинк переходит в водный раствор, увлекая с собой некоторую часть кислородных соединений. Маслянистый слой содержит почти все классы органических соединений, присутствовавшие в сырой смоле. Характерным отличием его от сырой смолы является увеличенное содержание кислородных и сернистых соединений. Водный раствор был исследован на содержание хлористого цинка. Количество последнего было рассчитано по иону хлора, определенному по методу Фольгарта. Оказалось, что при общем расходе катализатора в 3,3% после шестикратного использования водный раствор содержит 1,8% хлористого цинка. Таким образом, расход хлористого цинка составляет 1,5% на исходное дефенолированное масло. По-видимому, расход цинка обуславливается образованием сернистого цинка, а хлор в ходе процесса дистиллируется в виде хлороводородной кислоты. Неиспользованный катализатор получается в виде водного раствора, содержащего 43 г хлористого цинка в литре. Такой раствор может быть использован для антисептирования древесины.

Выводы

1. Химизм процесса жидкофазной хлорцинковой очистки сланцевой смолы в зависимости от применяемой концентрации катализатора изменяется незначительно. Увеличение концентрации катализатора приводит в основном к сокращению продолжительности процесса и к уменьшению содержания серы в очищенном бензине.

2. Увеличение концентрации катализатора до 15—25% дает возможность использовать его четыре раза. При этом продолжительность процесса снижается, а качество продуктов улучшается. Общий расход катализатора до его регенерации уменьшается по сравнению с применением 10% катализатора до 3,75—4%.

3. Наиболее экономичным способом ведения процесса хлорцинковой очистки является применение 10—15% катализатора и многократное его использование с добавкой перед каждым последующим циклом 2% свежего катализатора. Качество получаемых продуктов при этом удовлетворительное, а расход хлористого цинка до его регенерации снижается до 3%.

4. Отработанный катализатор извлекается в виде водного раствора хлористого цинка в количестве 55% от первоначально взятого. Таким образом, расход хлористого цинка составляет 1—1,5% на дефенолированное исходное сырье.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Кылль, С. И. Файнгольд, М. Ю. Корв, Каталитическая переработка сланцевой смолы, Изв. АН Эст. ССР, т. IV, № 4, 1955.
2. С. И. Файнгольд, М. Ю. Корв, Парофазная стабилизация сланцевого бензина, Сб. «Горючие сланцы. Химия и технология», вып. 2, Таллин, 1956.
3. А. Т. Кылль, С. И. Файнгольд, М. Ю. Корв, Жидкофазная стабилизация сланцевого бензина, Сб. «Горючие сланцы. Химия и технология», вып. 2, Таллин, 1956.
4. А. Т. Кылль, С. И. Файнгольд, Г. Г. Степанова, Стабилизация и очистка сланцевого бензина установок с твердым теплоносителем, Изв. АН Эст. ССР. Серия техн. и физ.-мат. наук, т. V, № 3, 1956.
5. А. Т. Кылль, З. А. Дегтерева, О природе нейтральных кислородных соединений легкой фракции сланцевой смолы, Изв. АН Эст. ССР, т. III, № 4, 1954.
6. Е. Н. Новикова, А. Н. Петрова, Количественное определение кетонов методом оксимирования, ЖПХ, № 12, 1950.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
3 VIII 1957

*Проектный и научно-исследовательский институт
Министерства местной и сланцехимической промышленности
Эстонской ССР*

TSINKKLORIIDI KULUST PÕLEVKIVIÖLI KATALÜÜTILISEL TÖÖTLEMISEL

S. Faingold,

tehniliste teaduste kandidaat

I. Stoler, R. Surak

Resüme

ENSV TA Keemia Instituudi meetodil kasutatakse põlevkiviöli töötlemisel katalüsaatorina peamiselt tsinkkloriidi. Siiani tehtud katsetes lisati lähteainele 10% tsinkkloriidi. Käesolevas töös esitatakse katalüsaatori hulga mõju uurimise tulemused ja tema kulu vähendamise võimalused.

Lähteinaena kasutati tunnelahjudest saadud õli tööstuslikkude fraktsioonide — kerge-õli ja ahjubensiini segu.

Katsetel soojendati toorainet koos katalüsaatoriga 100° C juures kuni broomarvu vähenemiseni 60—62-le. Moodustunud kompleks eraldati katalüsaadist, mille destilleerimisel saadi bensiini, diiselkütuse fraktsiooni, õmlusmasina õli fraktsiooni ja destillatsiooni jääki.

Katsed näitasid, et tsinkkloriidi hulga suurenedes lüheneb protsessi kestus ja paraneb produktide kvaliteet. Suurendades katalüsaatori hulka 15—25%-ni on võimalik sedasama katalüsaatorit kasutada 4 korda, kusjuures tema üldkulu väheneb 3,75—4% võrra.

Kõige ökonoomsemaks osutub, kui võtta 10—15% katalüsaatorit ning kasutada teda mitu korda, kusjuures iga järgneva tsükli puhul lisatakse 2% värsket katalüsaatorit. Sel teel saadud produktide omadused on rahuldavad ja tsinkkloriidi kulu väheneb kuni 3% võrra. Kasutatud katalüsaator eraldatakse tsinkkloriidi vesilahusena, mis esialgselt hulgast moodustab 55%. Seega on tsinkkloriidi summaarne kulu 1—1,5% defenoleeritavast lähteainest.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut*

Saabus toimetusse
3. VIII 1957

*Eesti NSV Kohaliku-, Põlevkivi- ja Keemiatööstuse Ministeriumi
Projekteerimise ja Teadusliku Uurimise Instituut*

ON THE CONSUMPTION OF ZINC CHLORIDE AT CATALYTIC TREATMENT OF OIL SHALE TAR

S. Faingold, I. Stoler, R. Shourak

Summary

Zinc chloride constitutes the basic catalyst for catalytic treatment of oil shale tar by the method of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of the Estonian S.S.R. So far, when carrying out tests, 10 per cent of zinc chloride had been used per starting raw material. The present paper elucidates the results of tests on the influence of the quantity of catalyst as well as the possibility of diminishing its consumption.

A mixture of industrial tar fractions from tunnel oven light oil and oven benzine has been used as starting raw material.

The test procedure consisted in heating the raw material together with catalyst at 100° C up to a fall of the bromine number to 60—62, followed by a separation of the formed complex from the catalysate and a distillation of the catalysate into benzene, a fraction of Diesel fuel, a fraction of sewing oil and a residue of vacuum distillation.

The tests have proved, that an increase of the concentration of zinc chloride results in a shortening of the process and in an improvement of the quality of the refined products. An increase of the catalyst concentration up to 15—20 per cent enables to use the catalyst four times. This results in a 3.75—4 per cent decrease of the total consumption of the catalyst.

The most economical way of carrying out the process of zinc chloride-refining is the use of a 10—15 per cent catalyst and its repeated use with an addition of a 2 per cent fresh catalyst preceding every subsequent cycle. The quality of the obtained products is satisfactory, while the consumption of zinc chloride before its regeneration is reduced up to 3 per cent. The exhausted catalyst is extracted in the form of an aqueous solution of zinc chloride amounting to 55 per cent of the originally taken. Thus the total consumption of zinc chloride amounts to 1—1.5 per cent per the dephenoled starting raw material.

*Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Chemistry*

Received
Aug. 3, 1957

*Ministry of Local, Oil Shale and Chemical Industry
of the Estonian S.S.R.,
Institute for Projection and Scientific Research*