

## К ВОПРОСУ О ФЕНОЛАХ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ПОЛУКОКСОВАНИИ СЛАНЦА

Т. АЛУМЯЭ,

кандидат технических наук

Э. ЛАГЕДА

Работами, проведенными за последние годы по изучению состава фенолов, получаемых при полукоксовании эстонского сланца, наряду с некоторыми индивидуальными фенолами установлено большинство групп фенолов, выделенных из смолы действующих промышленных установок по переработке сланца. Состав фенолов газогенераторной смолы, кипящих в пределах 189—320°, и фенолов туннельной смолы тех же температурных пределов кипения представлен в основном алкилированными производными карболовой кислоты, метилированными производными резорцина, нафтолами и гомологами нафтолов. Одновременно исследован состав фенолов подсмольных вод, состоящих главным образом из метилированных производных резорцина и простейших представителей алкилированных производных карболовой кислоты [1—4].

Сопоставление литературных данных по физико-химическим характеристикам узких фракций фенолов, выделенных из генераторной и туннельной смол, указывает на различие в групповом составе, которое в основном выражается в повышенном содержании двухатомных фенолов во фракциях фенолов туннельной смолы, кипящих в пределах 260—300°.

По литературным данным [1], различия в групповом составе фенолов выявляются также в отдельных партиях фенолов одной и той же смолы, отобранных в разное время. До настоящего времени не выяснено, вызваны ли эти различия и колебания в групповом составе фенолов различиями технологического режима, начиная от подготовки сырья и кончая условиями конденсации парогазовой смеси, или же другими аналитико-методическими причинами. В опубликованных работах совершенно отсутствует какой-либо анализ указанного явления.

Исходя из большой растворимости многоатомных фенолов в воде, вопрос о распределении группового состава фенолов можно рассматривать только комплексно, как систему фенолы смолы — фенолы подсмольной воды.

Для иллюстрации приведем некоторые литературные данные (табл. 1).

Растворимость высших алкилфенолов в воде падает с увеличением молекулярного веса. Растворимостью фенолов, содержащих более 8 углеродных атомов, можно полностью пренебречь.

В промышленной практике подсмольные воды отделяются от смоляной фазы отстаиванием. При этом на состав подсмольных вод решающее влияние оказывает, во-первых, количество подсмольной воды,

характерное для данных технологических условий переработки горючего ископаемого, и, во-вторых, система конденсации, определяющая равновесное взаимоотношение между смоляной фазой, пределы кипения которой определяют состав фенолов, конденсируемых на данном этапе, и водной фазой.

Таблица 1

## Растворимость в воде многоатомных [5] и одноатомных [6] фенолов

Наименование фенола	100 г воды растворяют фенолов	
	г	при °С
Пирокатехин	45,1	20
4-Метилпирокатехин	388,0	20
Резорцин	229,0	30
Гидрохинон	5,9	15
Пирогаллол	62,5	25
Флороглюцин	1,13	25

Наименование фенола	Содержание фенолов в насыщенной фенолом воде	
	вес. %	мол. %
Фенол	7,9	1,6
п-Крезол	1,7	0,25
м-Крезол	2,2	0,35
о-Крезол	2,05	0,4
3,5-Диметилфенол	0,42	0,05

В литературе имеются некоторые указания на взаимосвязь между выходом фенолов, растворимых в воде, и содержанием влаги в угле [7]. Цифровые показатели указывают на падение концентрации фенолов с увеличением выхода подсмольных вод, хотя в пересчете на сухой уголь абсолютное количество фенолов, извлекаемое из смолы, увеличивается. Интересно здесь указать на промышленное выделение легких фенолов из буроугольной смолы на заводе полукоксования в Оффлебене экстрагированием смолы водой под давлением [8].

Промышленные подсмольные воды действующих сланцеперерабатывающих комбинатов («Кивийли» и «Кохтла-Ярве») содержат, кроме пирогенной воды и вод, вводимых и образующихся в процессе технологической переработки сланца, также и воды из отделов рафинации, ректификации, со склада масел и т. д.

Средняя концентрация летучих и нелетучих с водяным паром фенолов в суммарных подсмольных водах обоих комбинатов практически одинакова и равна соответственно 1—1,3 и 6—7,3 г/л. При сравнении же химического состава подсмольных вод отдельных конденсаций различных сланцеперерабатывающих систем видно, что наиболее богаты фенолами подсмольные воды туннельных печей и на последнем месте стоят воды газогенераторных цехов.

Одно из объяснений такого различия в содержании фенолов подсмольных вод туннельных печей и газогенераторов лежит в самом технологическом режиме обеих сланцеперерабатывающих систем. По данным М. Губергрица и Л. Паальме [9], на 100 кг сухого сланца образуется около 40 кг газогенераторной подсмольной воды, состоящей из пирогенной воды, воды от влаги сланца и воды от пара на дутье и пропарки.

Согласно данным В. Шелоумова и С. Эпштейна<sup>[10]</sup>, в туннельных печах комбината «Кивиыли» образуется при расходе на 100 кг сухого сланца около 9,4 кг подсмольной воды, состоящей из остаточной влаги, выделенной в камере перегонки, пирогенной воды и водяных паров, подаваемых через третий шлюз. Таким образом, в газогенераторах образуется почти в четыре раза больше подсмольных вод, чем в туннельных печах, что оказывает соответствующее влияние на степень вымывания фенолов из смолы.

С другой стороны, решающее влияние на распределение фенолов между смоляной и водной фазой оказывает режим всей системы конденсации.

На основании опубликованных литературных данных<sup>[2, 4]</sup> и по данным исследований в нашей лаборатории можно утверждать, что многоатомные фенолы сланцевой смолы и подсмольных вод представлены в основном метилзамещенными гомологами резорцина, температура кипения которых находится в пределах 260—290°.

При промышленном решении вопроса конденсации смоляных фракций на сланцеперерабатывающих заводах при разделении парогазовой смеси дробной конденсацией вместе с подсмольной водой конденсируются легкие фракции смолы, от которой подсмольная вода и отделяется отстаиванием. При установлении режима дробной конденсации на распределение водорастворимых фенолов между смоляной и водной фазой оказывает влияние четкость разделения фракции, кипящей в пределах 260—290°. При условиях, обеспечивающих конденсацию всех компонентов смолы, кипящих до 290—300° вместе с водой и легкими фракциями, можно предполагать максимальный переход метилзамещенных гомологов резорцина в подсмольные воды.

Здесь необходимо упомянуть о влиянии полярности неэлектролитов на их взаимную растворимость. Наличие в системе конденсации некоторого количества легких углеводородов смолы (парафиновых нафтеновых и олефиновых), являющихся неполярными или обладающих наименьшими дипольными моментами, благоприятствует сдвигу равновесия растворимости в направлении растворения фенолов в подсмольной воде<sup>[11]</sup>.

Все эти взаимосвязи, установленные при анализе распределения фенолов между смоляной и водной фазой на действующих сланцеперерабатывающих установках, можно было конкретно наблюдать при изучении распределения суммарных фенолов между легкой и средней смолой и подсмольными водами, образующимися в процессе переработки сланца твердым теплоносителем на полупромышленной установке комбината «Кивиыли».

При переработке сланца твердым теплоносителем сланец перед поступлением во вращающийся барабан-реактор пропускается через сушилку аэрофонтанного типа, где он во взвешенном состоянии высушивается горячими дымовыми газами до желаемого содержания влаги. В составе парогазовой смеси в системе конденсации отделяется вода, состоящая в основном из пирогенной воды, образовавшейся в процессе полукоксования, и воды, оставшейся в сланце после проведения процесса сушки. Таким образом, изменения в количестве подсмольной воды, выделяемой в процессе термической переработки сланца твердым теплоносителем, определяются интенсивностью процесса сушки. Система дробной конденсации, действующая в настоящее время на опытно-промышленной установке комбината «Кивиыли», разделяет парогазовую смесь на тяжелую, среднюю и легкую смолу. Вся вода, образующаяся в процессе переработки, конденсируется только с легкой смолой.

Минимальное количество подсмольных вод, образующихся в процессе переработки сланца твердым теплоносителем, содействует сохранению фенолов в смоляной фазе. С другой стороны, при проведении процесса конденсации таким методом, с помощью которого с легкой смолой конденсировалась бы только некоторая доля водорастворимых фенолов, можно достичь почти полного извлечения их из легкой смолы. Средняя смола при таких условиях конденсации должна быть богата двухатомными водорастворимыми фенолами. Такое распределение фенолов и было установлено при раздельном исследовании фенолов легкой и средней смолы.

Фенолы легкой и средней смолы с установки переработки сланца твердым теплоносителем извлекались раздельно 20%-ной щелочью и обрабатывались обычным способом с целью очистки от жирных кислот, оснований и нейтрального масла. При разложении фенолята серной кислотой кислые растворы дополнительно обрабатывались серным эфиром с целью полного извлечения фенолов, растворимых в воде и входящих в состав эмульсии. Дополнительная экстракция дала значительное количество фенолов только в случае средней смолы (около 30% от всех фенолов средней смолы). В случае легкой смолы при такой обработке было выделено только около 3% дополнительных фенолов.

Сырые фенолы были подвергнуты предварительно вакуумной разгонке на широкие фракции с температурой кипения до 150° при 50 мм рт. ст. и до 250° при 5 мм рт. ст. При этом остатка, не поддающегося перегонке, было около 50%. Разделение фенолов на более узкие фракции осуществлялось на эффективных колонках при 8 мм рт. ст.

На рис. 1 изображены данные фракционирования широкой фракции фенолов, выкипающих при 5 мм рт. ст. в пределах 150—250°. Количества фенолов даны в соотношениях, получаемых при дробной конденсации легкой и средней смолы.

Вследствие недостаточной четкой работы конденсационной системы наблюдается перекрытие фракционного состава легкой и средней смолы. В результате этого в составе обеих смол, а также и фенолов можно в равных температурных пределах кипения ожидать присутствия одних и тех же компонентов. В рассмотренном нами конкретном случае мы этого не наблюдаем (рис. 1). В составе фенолов легкой смолы почти полностью отсутствуют фенолы, кипящие в пределах 160—180° при 8 мм рт. ст., которыми особенно богаты фенолы средней смолы. Для выяснения распределения двухатомных фенолов по фракционному составу между фенолами легкой и средней смол узкие фракции были разделены 26%-ным раствором метилового спирта на двухатомные фенолы и остаток. Экстрагирование метиловым спиртом проводилось ступенчато. Количественное выделение двухатомных фенолов устанавливалось путем определения физико-химических показателей экстрактов и остатка.

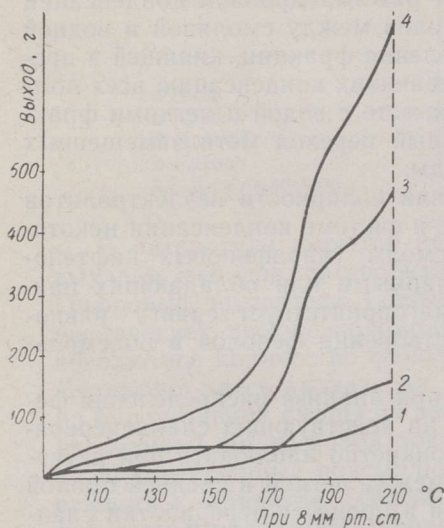


Рис. 1. Кривые разгонки фракций фенолов при 8 мм рт. ст.: 1 — легкой смолы; 2 — средней смолы, «водорастворимых»; 3 — средней смолы; 4 — средней и легкой смолы.

Материальный баланс распределения двухатомных фенолов по узким фракциям дан в табл. 2. Данные о распределении двухатомных фенолов в исследуемых широких фракциях представлены соответствующими заштрихованными площадями на рис. 2.

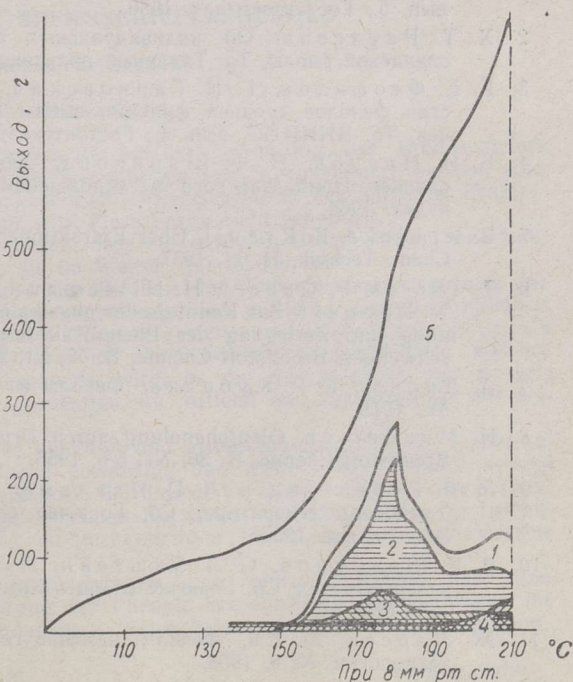
Таблица 2

Распределение одно- и двухатомных фенолов по узким фракциям

Фенолы средней смолы		Фенолы средней смолы, «водорастворимые»		Фенолы легкой смолы	
Температура кипения фракции при 8 мм рт. ст., °С	Выход двухатомных фенолов от фракции, %	Температура кипения фракции при 8 мм рт. ст., °С	Выход двухатомных фенолов от фракции, %	Температура кипения фракции при 8 мм рт. ст., °С	Выход двухатомных фенолов от фракции, %
156—157	19,6	156—157	34,9	131—140	16,3
161—168	32,9	165—171	59,8	140—180	4,2
170,5	56,4	171—175	66,2	180—185	5,1
174—175	67,9	176—178	76,6	192—199	8,4
177—178	72,2	180—186	29,4	202—205	18,7
181—182	69,2	186—195	15,3	206—210	31,9
182	48,0	200—210	13,5	210	32,7
182—190	38,6	210—215	9,0	210—214	22,0
190—200	17,9	—	—	—	—
202—212	11,4	—	—	—	—
208—214	12,1	—	—	—	—

Графическое изображение распределения фенолов по классам дает возможность наглядно проследить действие подсмольной воды на состав фенолов смолы. Фенолы легкой смолы, находясь в конденсационной системе в контакте с подсмольными водами, переходят в подсмольную воду в количестве, зависящем в основном от константы распределения, концентрации фенолов и количества подсмольных вод. В подсмольные воды переходят в первую очередь водорастворимые фенолы. Водорастворимые фенолы средней смолы сохраняются при конденсации в смоляной фазе и при извлечении их едкой щелочью и разложении кислотой имеют тенденцию переходить в кислую водную фазу.

Рис. 2. Распределение двухатомных фенолов: 1 — средней и легкой смолы; 2 — средней смолы; 3 — средней смолы, «водорастворимых»; 4 — легкой смолы; 5 — кривая разгонки средней и легкой смолы.



Проведенное исследование фенолов легкой и средней смолы, полу-

ченной с установки переработки сланца твердым теплоносителем, дает возможность более сознательно относиться к анализу различий в составе фенолов различных сланцеперерабатывающих систем. Даже без учета влияния конструктивных особенностей и самого технологического режима отдельных систем можно предвидеть некоторые существенные направления в изменении состава фенолов смолы в зависимости от количества подсмольной воды и режима конденсационной системы.

Изучение влияния технологического режима и конструктивных особенностей отдельных установок полукоксования сланца на состав образующихся фенолов возможно только при комплексном анализе распределения фенолов в системе смола—подсмольная вода.

### Выводы

1. На примере фенолов, полученных с полупромышленной установки переработки сланца твердым теплоносителем, показано влияние условий конденсации на распределение двухатомных фенолов между легкой и средней смолой.

2. При анализе различий и влияния технологического режима отдельных сланцеперерабатывающих систем на состав сланцевых фенолов состав последних необходимо рассматривать комплексно, как систему фенолы смолы — фенолы подсмольной воды.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Г. Н. Зеленин, Е. А. Антропьянская, Е. Б. Калашникова, О возможности раздельного выделения фенолов из сланцевой смолы, Тр. ВНИИПС, вып. 5, Гостоптехиздат, 1956.
- 2 Х. Т. Рaudсепп, Об индивидуальных соединениях в суммарных фенолах сланцевой смолы, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, вып. II, № 63, 1955.
- 3 Е. Е. Феофилов, Г. Н. Гарновская, Е. П. Паршина, Химический состав фенолов средней фракции смолы полукоксования прибалтийских сланцев, Тр. ВНИИПС, вып. 4, Гостоптехиздат, 1955.
- 4 Б. И. Иванов, Н. Ф. Шаронова, Химический состав подсмольной воды сланцев Прибалтийского месторождения, Тр. ВНИИПС, вып. 2, Гостоптехиздат, 1954.
- 5 R. Kubicka, K. Krapil, Über Extraktionen mit Brenzcatechinen und Resorcinen, Chem. Technik, H. 11, 1957.
- 6 T. Terres, F. Gebert, H. Hilsemann, H. Petercit, H. Toepsch und W. Ruppert, Zur Kenntnis der physikalisch-chemischen Grundlagen der Gewinnung und Zerlegung der Phenolfractionen von Steinkohlen und Braunkohlenschwelteer, Brennstoff-Chemie, B. 36, Nr. 21/22, 1955.
- 7 А. Дирикс и Р. Кубичка, Фенолы и основания из углей, Гостоптехиздат, М., 1958.
- 8 Н. Munderloh, Ölentphenolung durch Druckextraktion im Schwelwerk Offleben, Brennstoff-Chemie, B. 36, Nr. 5/6, 1955.
- 9 М. Я. Губергриц и Л. П. Паальме, Процесс газообразования в шахтном сланцевом генераторе, Сб. Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 2, Эстгосиздат, 1956.
- 10 В. В. Шелоумов, С. Л. Эпштейн, Полукоксование горючих сланцев в туннельных печах, Сб. Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 2, Эстгосиздат, 1956 стр. 41.
- 11 Ж. Ларсен, М. Си, Фенолы каменноугольной смолы, Химия и химическая технология, № 9, 1958.

## PÕLEVKIVI POOLKOKSISTAMISEL SAADAVATEST FENOOLIDEST

T. Alumäe,  
tehniliste teaduste kandidaat

E. Lageda

Resümee

Viimastel aastatel tehtud uurimistööde tulemusena on läinud korda selgitada põlevkiviõli fenoolide põhilised klassid ja eraldada individuaalseid fenooli.

Generaator- ja tunnelahjude õlist eraldatud fenoolide füüsikalise-keemiliste näitajate võrdlemisel ilmnes mõningaid erinevusi, eriti keskmiste fraktsioonide mitmealuseliste fenoolide koostise osas. Sellele nähtusele ei ole kirjanduses seni antud mingit seletust.

Varasematest uurimistöödest on teada vees lahustuvate fenoolide fraktsioonide keemispäärid. Samuti on tuntud mitmealuseliste fenoolidele iseloomulik kõrgendatud lahustuvus vees. Neid tõsiasju arvestades on käesolevas töös analüüsitud uttevete hulga ja kondensatsioonüsteemi režiimi mõju põlevkiviõli fenoolide keskmiste fraktsioonide koostisele. Generaatorõli kondenseerumisel eralduv uttevee hulk on ligikaudu neli korda suurem tunnelahjude tekkivast uttevee kogusest. Seepärast on ka arusaadav vees lahustuvate kahealuseliste fenoolide vähesus generaatorõli fenoolides ja utteveega välja pestud fenoolide absoluutse koguse suurus, võrreldes tunnelahjude õliga.

Tahke soojuskandjaga utteseadmest saadud fenoolide puhul analüüsiti nimetatud seoste kehtivust nende rühmkoosseisu jaotuse kohta kergeõli ja keskõli vahel.

Tahke soojuskandjaga utteseadme kondensatsioonüsteemis kondenseerub uttevesi koos kergeõliga. Keskõli kondenseerub praktiliselt ilma utteveeta. Kerge- ja keskõli fenoolid analüüsiti eraldi, määrates kitsastes fraktsioonides sisalduvate kahealuseliste fenoolide hulgad 26%-lise metüülalkoholiga ekstraheerimise teel.

Määramine näitas, et kergeõli on võimalik kondenseerida praktiliselt vabana kahealuselistest fenoolidest. Seejuures kontsentreerub suurem osa kahealuselisi fenooli keskõlisse.

Käesoleva töö tulemuste põhjal võib järeldada, et erinevatest uttesüsteemidest saadavate fenoolide koosseisu tuleb vaadelda kui «õli fenoolide ja uttevee fenoolide» süsteemi.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Keemia Instituut

Saabus toimetuses  
11. III 1959

## ZUR FRAGE DER BRENNSCHIEFERPHENOLE

T. Alumäe, E. Lageda

Zusammenfassung

Beim Vergleich der Ölphenolfractionen, die bei der Schwelung des Brennschiefers in Gasgeneratoren und Tunnelöfen mittels Natronlauge aus Öl ausgelautet werden, sind einige Unterschiede in den physikalisch-chemischen Eigenschaften der mittleren Fraktionen festgestellt worden. In der Literatur wird diese Frage nicht behandelt.

Frühere Untersuchungen haben erwiesen, dass die mittleren Brennschieferphenolfractionen mehrwertige Phenole enthalten, die im Wasser gut löslich sind.

In der vorliegenden Mitteilung wird der Einfluss der Schwelwassermenge und der Kondensationsbedingungen auf die Zusammensetzung der mittleren Ölphenolfractionen behandelt. Da die Schwelwassermenge der Gasgeneratoren etwa viermal grösser ist, als die der Tunnelöfen, und bei der Schwelung auf der Schwelanlage mit festem Wärmeträger am wenigsten Schwelwasser abgetrennt wird, ist die Konzentration der wasserlöslichen Phenole im Generatoröl am geringsten, im Mittelöl der Schwelanlage mit festem Wärmeträger aber am grössten.

Man hat die feinen Fraktionen der Leichtöl- und Mittelölphenole von der Schwelanlage mit festem Wärmeträger einzeln in einwertige und mehrwertige Phenole zerlegt (Extraktion mittels 26%-igem Methylnalkohol). Bei diesem Verfahren stellt es sich heraus, dass durch eine richtige Wahl der entsprechenden Kondensationsbedingungen die Leichtölphenole praktisch vollkommen frei von mehrwertigen Phenolen gewonnen werden können.

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen kann behauptet werden, dass man die Unterschiede in der Zusammensetzung der Phenole der einzelnen Schwelanlagen im Rahmen des Gleichgewichtsystems «Ölphenole — Schwelwasserphenole» analysieren kann.

Institut für Chemie  
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR

Eingegangen  
am 11. März 1959