

GENERAATORÕLI TERMOPOLÜMERISATSIOON

K. VALLAS

Lähemas tulevikus on ette nähtud põlevkivigaasi tootmise suurendamine. Seoses sellega suureneb ka generaatorite toorõli toodang. Generaatorõlile ei ole aga seni ratsionaalset kasutamist leitud ja see tarvatakse ära kütteõlina. Kuna otseselt generaatorõlist bensiini ega muid hinnalisiprodukte ei saa, tuleb leida meetod, kuidas seda õli osaliseltki ümber töötada rahvamajandusele vajalikumateks saadusteks.

Perspektiivne oleks generaatorõli keskfraktsiooni polümerisatsioon määrdeõlide tootmiseks. Põlevkiviõlist polümerisatsiooni teel kvaliteetsete produktide saamiseks on vaja õli vabastada ebastabiilsetest hapnikuühenditest ja ühenditest, mis protsessi käigus moodustavad kondenseeritud süsteeme. Seda on võimalik saavutada ekstraktsiooni teel, mis on aga seotud kadudega ⁽¹⁾.

ENSV TA Keemia Instituudis uurisid Kõll, Faingold ja Korv ⁽²⁾ tunnelahjude kergeõli katalüütilist polümerisatsiooni ja leidsid, et ebasoovitavate ühendite eraldamisel annab häid tulemusi töötlemine tsinkkloriidiga madalal temperatuuril. Tsinkkloriidi kasutamisel jääb suurem osa olefiinidest muutumatult diiselfraktsiooni, millest edasi polümeriseerides teises astmes saab toota kvaliteetset määrdeõli. Positiivseks küljeks selle meetodi puhul on asjaolu, et ka esimeses astmes saadakse määrdeõli, mille koksiarvule ei esitata kõrgeid nõudeid.

Tunnelahjude kergeõli polümerisatsioonikatsed teostati Faingoldi ja Korvi ^(3,4) poolt lähteainega, mis sisaldas 50% kuni 200° C keevat osa. Stabiilse bensiini kõrval saadi määrdeõlisisid, sealhulgas ka avioõli, mille saagis ulatus 15%-ni.

Nendest katsetest saadud tulemusi ei saa vahetult rakendada generaatorite saadud õlile, sest polümerisatsiooni lähteainena see erineb tunnelahjude õlist. Tuleb märkida, et generaatorõli ei sisalda bensiini; ta sisaldab rohkem hapnikuühendeid.

On alust oletada, et hinnalisi määrdeõlisisid saab generaatorõlist rohkem kui tunnelahjude õlist. Käesoleva uurimuse eesmärgiks oligi optimaalsete tingimuste leidmine generaatorõli ratsionaalseks tööstuslikuks töötlemiseks. Uurimistöö moodustab osa ENSV TA Keemia Instituudi põlevkivisaaduste töötlemise laboratooriumi uurimiste kompleksist.

Lähtematerjali omadused. Katsete lähtematerjaliks võeti Kiviõli kombineeritud generaatorite tsehhi kondensatsioonist nn. keskõli, millest vaakuumdestillatsioonil eraldati fraktsioon keemise algusest kuni 325° C. Saadud

destillaadile lisati veel ca 5% vaakuumjääki üle 325° C, et katsete lähtematerjal vastaks õlile, mida oleks võimalik saada vahetult kondensatsioonist.

Vaakuumdestillaadist ja -jäägist valmistatud segu defenoleeriti 19-protsendilise naatriumhüdroksüüdilahusega. Fenole eraldati ca 25%.

Defenoleeritud lähteõli omadused:

Erikaal d_4^{20}	0,8727
Viskoossus 20° C juures cst	2,9
Koksiarv %	0,44
Broomarv	71
Fraktsioonkoostis	
keemise algus °C	128
kuni 150° C mahu %	2
" 200° C " "	24
" 250° C " "	56
" 300° C " "	85
" 325° C " "	92
" 342° C " "	97
Murdumisnäitaja n_D^{20}	1,4889

Lähteõli eelpuhastus tsinkkloriidiga. Polümerisatsioonikatsed tsinkkloriidiga teostati 5-liitrisel mehaanilisel segajaga varustatud rauast reaktoris. Segaja tegi umbes sada tiiru minutis. Reaktorile oli asetatud püstjahutaja aurustuva osa reaktorisse tagasijuhtimiseks. Protsessi kulgemist kontrolliti broomarvu määramise abil.

Generaatorõli polümeriseeriti tsinkkloriidiga 100°, 120° ja 140° C juures, kusjuures uuriti polümerisatsiooniaja ning temperatuuri mõju saadud produktide hulgal ja kvaliteedile. Katalüsaatoriks oli kõikidel katsetel 10% tsinkkloriidi. Esimese astme polümerisatsioonikatsete tulemused on toodud tabelis 1.

Tabel 1

Tsinkkloriidiga töötlemisel saadud polümerisaatide omadused

	Lähtematerjal	Polümerisaat					
		140	100	100	100	100	120*
Katse temperatuur °C	—	140	100	100	100	100	120*
Aeg tundides	—	5	8	11	14	18	10
Broomarv	71	55	67	64	60	57	61
Erikaal d_4^{20}	0,873	0,882	0,877	0,878	0,883	0,890	—
Viskoossus 20° C juures cst	2,9	4,4	—	—	4,6	5,7	—
Koksiarv %	0,44	0,78	—	—	0,90	1,12	—
Saagis %:							
fraktsioon							
kuni 310° C	—	77,5 (320°)	75,8	74,5	70,0	52,6 (300°)	75,7
fraktsioon							
310—380° C	—	9,7	12,8	13,0	15,3	28,8	15,3
fraktsioon							
üle 380° C	—	12,8	11,4	12,5	14,7	18,6	9,0

* Polümerisatsioonikatsel 120° C juures oli lähtematerjaliks vaakuumdestillaat, millele ei olnud lisatud jääki üle 325° C.

Polümerisaadi saagis kõigub 90—93% vahel. Ülejäänud osa on ebastabiilsetest ühenditest ja tsinkkloriidist moodustunud kompleks, mille veega lõhkumisel saadakse hapnikurikas õli ja tsinkkloriidi vesilahus.

Polümerisaat puhastati filtermullaga ning jagati vaakuumdestillatsioonil fraktsioonidesse.

Fraktsiooni keemise algusest kuni 310°C atmosfäärilisele rõhule arvu-
tatult kasutati teise astme polümerisatsiooni lähtematerjaliks.

Fraktsioon $310^{\circ}\text{--}380^{\circ}\text{C}$ atmosfäärilisel rõhul leiab kasutamist õmblus-
masinaõlina ja vaakuumjääk üle 380°C silindriõlina.

Tuleb märkida, et antud tingimustes on protsessiks vajalik aeg tun-
duvalt väiksem kui bensiini puhastamisel ja polümerisaat sisaldab palju
rohkem fraktsiooni $200^{\circ}\text{--}300^{\circ}\text{C}$.

Fraktsiooni kuni 310°C polümerisatsioon. Polümerisatsioonikatsed tei-
ses astmes teostati segajaga ja termomeetriga varustatud kolmekaelases
kolvis. Protsessi kulgemist jälgiti vaheproovide broomarvu määramise
abil.

Pärast katset eraldati polümerisaat külmalt kompleksist ja puhastati
5% filtermullaga. Mullaga puhastatud ja filtreeritud polümerisaat jagati
vaakuumdestillatsioonil kolme ossa, mida pärast destillatsiooni enam mil-
legagi ei puhastatud.

Teise astme katsete lähtematerjaliks oli tsinkkloriidiga töötlemisel
saadud fraktsioon keemise algusest kuni 310°C atmosfäärilisele rõhule
arvutatult.

Katsete eesmärgiks oli selgitada lähtematerjali küllastumatuse astme,
temperatuuri, aja ning katalüsaatori koostise mõju saadud produktide
omadustele ja leida polümerisatsiooni optimaalsed parameetrid.

Esimeses katsete seerias uuriti lähtematerjali küllastumatuse astme
mõju.

Katsete temperatuuriks oli 100°C ja katalüsaatoriks 8% AlCl_3 . Polü-
merisatsiooni aeg oli selles katsete seerias 13 tundi. Tulemused on esi-
tatud tabelis 2.

Tabel 2

Lähtematerjali küllastumatuse astme mõju määrideõli kvaliteedile

Näitajad	Polümerisatsiooni aeg tsinkkloriidiga (tundides)		
	8	14	18
Fraktsiooni kuni 310°C saagis %	67,6	61,7	52,6
Broomarv	68	62	56
Broomarv pärast II astme protsessi	13	13	11
Määrideõli saagis % lähteõli kohta	30	26	21
Määrideõli viskoossus 100°C juures cst	14,7	14,9	12,9
Määrideõli koksiarv %	0,92	0,86	0,51
Mootoriomadused:			
aurustuvus %	68	71	74
töötav fraktsioon %	12	19	21
lakk %	20	10	5

Optimaalse polümerisatsiooniaja leidmiseks korraldatud katsete seerias
võeti temperatuuriks 100°C ja katalüsaatoriks 8% AlCl_3 .

Tulemused on esitatud tabelis 3.

Katsetel, mis tehti polümerisatsiooni temperatuuri mõju selgitamiseks,
kasutati ZnCl_2 ja AlCl_3 segu, kusjuures kumbagi võeti 5% lähteõlile arvu-
tatult. Kuna protsess erinevatel temperatuuridel kulgeb erineva kiirusega,
siis tuli varieerida ka aega. Katsete tulemused on toodud tabelis 4.

Polümerisatsiooni aja mõju määrdeõli kvaliteedile

Polümerisatsiooni aeg (tundides)	1,5	3	7	13
Näitajad				
Lähtematerjali broomaryv	60	60	60	62
Polümerisaadi broomaryv	30	19	12	13
Polümerisaadi viskoossus 20° C juures cst	7,5	13,7	18,5	—
Määrdeõli saagis % lähteõli kohta	21	26	28	26
Määrdeõli viskoossus 100° C juures cst	9,2	11,9	15,3	14,9
Määrdeõli koksiarv %	0,35	0,43	0,54	0,86
Mootoriomadused:				
aurustuvus %	83	71	72	71
töötav fraktsioon %	5	25	26	19
lakk %	12	4	2	10

Tabel 4

Temperatuuri mõju polümerisatsiooni protsessile

Katse temperatuur °C	100°	120	140
Näitajad			
Polümerisatsiooni aeg tundides	10	6,5	3
Lähtematerjali broomaryv	61	62	61
Polümerisaadi broomaryv	41	22	17
Polümerisaadi viskoossus 20° C juures cst	5,9	—	15,2
Määrdeõli saagis % lähteõli kohta	16,6	24,4	26,5
Määrdeõli viskoossus 100° C juures cst	10,7	11,1	12,4
Määrdeõli koksiarv %	0,74	0,74	0,80
Mootoriomadused:			
aurustuvus %	80	82	78
töötav fraktsioon %	2	7	13
lakk %	18	11	9

Põlevkiviõli grupiline koostis üksikutes fraktsioonides on teatavasti tunduvalt erinev. Arvestades seda, on põhjust eeldada, et polümeriseerides erineva fraktsioonilise koostisega lähtematerjali saadakse ka erinevaid tulemusi. Varasematest uurimustest on teada, et kuigi kergemates fraktsioonides on rohkem olefiine, saadakse määrdeõli siiski vähem kui keskfraktsioonide polümerisatsioonil (Usk, Faingold, Aarna, Dobrjanski). Generaatorõli I astme polümerisatsioonist saadud fraktsioon kuni 310° C jagati kahte ossa: a) kuni 200° C ja b) 200°—310° C, ning polümeriseeriti mõlemad eraldi võrdsetel tingimustel, milleks oli temperatuur 100° C, katalüsaator 8% AlCl₃ ja aeg 6 tundi. Katsete tulemused on toodud tabelis 5.

Tabeli 1 andmetest selgub, et 100° C juures tsinkkloriid polümeriseerib võrdlemisi aeglaselt. Broomarvu järgi otsustades kulgeb protsess 140° C juures umbes neli korda ja 120° C juures umbes kaks korda kiiremini kui 100° C puhul. Arvestada tuleb aga seda, et temperatuuril 140° C on tekkinud kompleks juba tahke ja selle regenereerimine on raskendatud. Optimaalseks esimese astme polümerisatsiooni temperatuuriks oleks 120°—130° C. Polümerisatsiooni aeg mõjub otseselt saadavate produktide hulgal ja küllastumatusel. Liiga pika aja korral väheneb fraktsiooni kuni 310° C saagis ja suureneb vastavalt õmblusmasinaõli ja silindriõli saagis.

Polümerisatsioonikatsed erinevat fraktsioonkoostist omava lähtematerjaliga

Näitajad	Lähtematerjali keemispäärid °C	
	200	200 — 310
Lähtematerjali broom arv	71	61
Võetud fraktsioon moodustab lähteõlist %	13,6	62,1
Määrdeõli saagis võetud fraktsioonist %	33	50
Määrdeõli saagis lähteõlist %	3,3	22
Määrdeõli viskoossus 100°C juures cst	19,3	14,4
Määrdeõli koksiarv %	0,21	0,48
Mootoriomadused:		
aurustuvus %	72	68
töötav fraktsioon %	28	30
lakk %	0	2

Kuna fraktsioon kuni 310° C läheb polümeriseerimisele teises astmes hinnaliste saaduste tootmiseks, siis on soovitatav seda saada võimalikult rohkem. Teisest küljest on tingimata vajalik, et õlist eraldataks ebasoovitavad ühendid, mida ei ole võimalik kõrvaldada destillatsiooni abil. Õlisse peab jääma küllaldaselt olefiine, sest määrdeõli saagis teises astmes on otseses sõltuvuses olefiinide sisaldusest (2.8). Leiti, et polümeriseerides esimeses astmes broom arvuni 55—60 on rahuldatud mõlemad tingimused.

Tabeli 2 andmetest on selgelt näha, et mitteküllaldane kahjulike ühendite eraldamine esimeses astmes halvendab määrdeõli kvaliteeti.

Teise astme polümerisatsiooni aja pikenedes paranevad esmalt määrdeõli omadused ja suureneb saagis, nagu on näha tabelist 3. Väike koksiarvu suurenemine on põhjustatud suuremast viskoossusest. Optimaalse aja ületamisel, milleks on 100° C ja 8% AlCl₃ puhul umbes 5—7 tundi, hakkavad aga määrdeõli omadused halvenema, kusjuures ka saagise suurenemist ei ole märgata.

Katsete andmetest, mis on toodud tabelis 4, on näha, et 140° C juures protsess kiireneb umbes 3,5 korda ja 120° C juures umbes 2 korda, võrreldes kiirusega 100° C temperatuuril. 100° C juures ei kulge polümerisatsioon üldse vajaliku sügavuseni, mida näitab ka suur broom arv, määrdeõli saadakse vähe ja see on madala kvaliteediga. Temperatuuril üle 120° C on võimalik saada rahuldavate omadustega määrdeõli, kasutades katalüsaatoriks segu 5% ZnCl₂+5% AlCl₃. Väärrib märkimist, et segukatalüsaatori kasutamisel tekib vähem kompleksi, mistõttu määrdeõli saagis lähteõli kohta on suurem.

Nagu eespool nimetatud, jagati polümerisaadid pärast teise astme protsessi kolme ossa: a) keemise algusest kuni 120° C 4 mm Hg juures; b) 120°—165° C 4 mm Hg juures ja c) jääk üle 165° C 4 mm Hg juures. Atmosfäärilisele rõhule arvatatult Kollerovi (9) järgi oleksid need fraktsioonid sellised: a) kuni 270° C, b) 270°—330° C ja c) jääk üle 330° C.

Nendest esimese võiks leida kasutamist diiselkütusena, teine fraktsioon lisatakse õmblusmasinaõlile, kuna destillatsioonijääk on kõrgekvaliteediline määrdeõli.

Generaatorite summaarse toorõli kohta toodud bilansi koostamisel on arvestatud, et keskõli moodustab kogu toorõlist 85% ja fraktsioon keemise algusest kuni 325° C omakorda keskõlist 33%.

Bilanss generaatorõli kohta kujuneb järgmiseks:

Generaatorite toorõli katalüütilise töötlemise bilanss

Võetud	Saadud		
	Toote nimetus	Arvestatult defenoleeritud fraktsiooni 130°—325° C kohta %	Arvestatult generaatorite summaarse toorõli kohta %
Summaarne toorõli ehk defenoleeritud fraktsioon 130°—325° C 100,0%	diiselmootor	25,2	5,5
	avioõli	28,8	6,1
	õmblusmasinaõli	18,9	3,9
	silindriõli	8,0	1,7
	hapnikuühendid	15,7	3,3
	fenoolid	—	7,0
	kütteõli	—	72,0
	kadu	3,4	0,5
Kokku	100,0	100,0	

Kuna tunnelahjude ja generaatorite toorõlid erinevad niihästi fraktsioonilise kui ka keemilise koostise poolest, siis peavad need erinevused leidma kajastust katalüütilise töötlemise tulemustes. Avioõli saagis on generaatorite õlist ligi kaks korda suurem kui tunnelahjude kergetõlist, milles peamiseks komponendiks on bensiin. Arvestades generaatorite õlitoodangu suurt mahtu, mis ületab kümneid kordi tunnelahjude õlitoodangu, oleks sellest võimalik toota aastas suurel hulgal väärtuslikke määrdeõlisid.

Saaduste omadused. Saadav diiselmootor on stabiilne ja tõenäoliselt kõrge tsetaanarvuga, sisaldades 50% parafiinseid süsivesinikke. Koksiarv diiselmootoril on 0,02% ja faktiliste vaikude sisaldus pärast 6-kuulist seismist 5 mg 100 ml kohta. Määrdeõlide omadused võrrelduna GOST-i normidega on toodud tabelites 7 ja 8.

Tabel 7

Silindriõli omadused

Näitajad	GOST 6411-52	Generaatorõlist
Viskoossus		
a) 100° C juures cst	32—44	37,6
b) " " " °E	4,5—6,0	5,18
Koksiarv % mitte üle	3	3,8
Tuhasisaldus % mitte üle	0,015	ei ole
Leektäpp lahtises tiiglis °C mitte alla	300	238
Veesisaldus % mitte üle	0,05	ei ole
Mehaanilised lisandid % mitte üle	ei ole	ei ole
Hangumistäpp °C mitte üle	+17	alla 17
Vees lahustuvad happed ja leelised	ei ole	ei ole

Generaatorõlist saadud avioõli vastab tehnilistele tingimustele, kusjuures mootoromaduste poolest isegi ületab tarvitusel olevaid õlisid.

Silindriõli koksiarvu on võimalik vähendada, võttes lähtematerjaliks raskest jäägist vabastatud õli. Nõue, et silindriõli leektäpp oleks üle 300° C, ei ole küllaldaselt põhjendatud. Auru ülekuumendustel auruturbinaid 300°—330° C piires võib igasuguse hädaohuta kasutada silindriõli, mille leektäpp on isegi 180°—200° C (11).

Avioõli omadused

Näitajad	GOST 1013-49		Generaatorõlist	
	MC 14	MC 20		
Viskoossus 100° C juures cst mitte alla	14	20	14,4	19,3
Viskoossuse suhe $\frac{50^\circ}{100^\circ}$ mitte üle	6,55	7,85	7,9	9,5
Happearv mg KOH/g õli mitte üle	0,25	0,05	0,017	—
Koksiarv % mitte üle	0,45	0,3	0,48	0,21
Tuhasisaldus % mitte üle	0,003	0,003		ei ole
Vees lahustuvad happed ja leelised		ei ole		ei ole
Mehaanilised lisandid		ei ole		ei ole
Veesisaldus		ei ole		ei ole
Leektäpp lahtises tiiglis °C mitte alla	220	245	220	—
Hangumistäpp °C mitte üle	— 30	— 18		alla — 24
Värv mm mitte alla	16	—		üle 16
Erikaal d_4^{20} mitte üle	0,890	0,895	0,931	—
Termostabiilsus Papoki järgi minutites 250° C juures mitte alla	20	17	20	25
Aurustuvus % *	—	59	68	72
Töötav fraktsioon %	—	27	30	28
Lakk %	—	14	2	0

* Kuna mootoriomaduste määramine ei ole tehnilistes tingimustes ette nähtud, kasutati võrdluseks kirjanduse andmeid (10).

Mõningaid andmeid protsessi kemismist. Õli rühmkoostises toimuvate muutuste uurimiseks fraktsioon 200°—300° C kromatografeeriti niihästi pärast esimese kui ka teise astme polümerisatsiooni. Kromatografeerimisel kasutati väljatõrjumismeetodit. Silikogeel margiga HICM kuivatati pärast jahvatamist 3—4 tundi 150° C juures ja võeti 8-kordne hulk õli kohta. Väljatõrjumislahustajaks kasutati etanooli ja butanooli. Kromatografeeriti kuni 2 at rõhu all.

Analüüsiandmed on toodud tabelis 9.

Tabel 9

Kromatograafilise analüüsi tulemused

(Õli protsentuaalne koostis)

Süsivesinike rühmad	Defenoleeritud lähteõli	Pärast I astet ZnCl ₂ -ga	Pärast II astet AlCl ₃ -ga
Parafiinid ja nafteenid	12	16 (10)	48 (15)
Olefiinid	28	32 (20)	0
Aromaatsed ühendid	28	32 (20)	44 (13)
Hapniku- ja väävliühendid	28	16 (10)	4 (1)
Kadu ja polümeerid	4	4 (2,5)	4 (1)

Sulgudes toodud arvud on saadud pärast ümberarvutamist vastavalt fraktsioonkoostise muutumisele polümerisatsiooni käigus. Fraktsioon 200°—300° C moodustab pärast esimest astet 68% ja pärast II astet 30% lähteõlist.

Tsinkkloriid kõrvaldab õlist diolefiinid täielikult, hapnikuühendid ja kondenseerunud aromaatika osaliselt. Osa nendest ühenditest moodustab tsinkkloriidiga kompleksi, kuna osa läheb silindriõli fraktsiooni. Parafiinid ja nafteenid süsivesinikud ei võta osa polümerisatsioonist. Olefiinide

sisaldus väheneb diolefiinide ja tsüklo-olefiinide arvel, kuna sirge ahelaga mono-olefiinid tsinkkloriidi toimel vähe polümeriseeruvad. Aromaatsete ühendite alküleerimist antud tingimustes ei toimu, sest tsinkkloriid alküleerib alles kõrgemal temperatuuril ^(12, 13, 14).

Alumiiniumkloriidi toime on tsinkkloriidi omast erinev. Toptšijev jt. näitavad, et $AlCl_3$ alküleerib juba temperatuuridel 20° – $50^{\circ}C$ ⁽¹⁵⁾. Mono-olefiinide polümerisatsiooni ja alküleerimise tõttu suureneb parafiinsete ja naftensete süsivesinike hulk. Olefiinide sisaldus langeb nullini, kusjuures need, alküleerides aromaatseid ühendeid, tekitavad kõrgema molekulaaruga alkülaromaatikat, mis ongi saadava määrdeõli hea kvaliteedi põhjuseks ⁽¹⁶⁾. Nii väheneb aromaatika sisaldus fraktsioonis 200° – $300^{\circ}C$.

Hapnikuühendid seotakse alumiiniumkloriidi poolt täielikult, nende sisaldus langeb peaaegu nullini. Vähesel määral jääb õlisse stabiilseid väävliühendeid.

Arvestades alumiiniumkloriidi alküleerivat toimet, võib oletada, et aromaatsete ühendite lisamisel polümeriseeritavale õlile suureneb määrdeõli saagis. Selle selgitamiseks lisati mõnede katsete puhul õlile toluooli ja ksülooli. Selgus, et lisatud toluooli ja ksülooli võis pärast polümerisatsiooni peaaegu täielikult destillatsioonil eraldada. Ka määrdeõli saagis arvutatult lähteõlile ei olnud suurem. Määrdeõli mootoriomadused olid veidi paremad. Katsed näitavad, et määrdeõli saagis sõltub ainult olefiinide sisaldusest, kuna lähteõli sisaldab ülehulgas reaktsioonivõimelisi aromaatseid süsivesinikke.

Järeldused

1. Optimaalseteks parameetriteks generaatorite õli eelpuhastusel tsinkkloriidiga on temperatuur $120^{\circ}C$, aeg 10 tundi ja $ZnCl_2$ hulk 10%. Protessi kestuse pikenedes väheneb määrdeõli tootmiseks mineva fraktsiooni saagis ja halvenevad selle omadused.

2. Optimaalseteks parameetriteks teise astme polümerisatsiooni on 8% $AlCl_3$ kasutamise korral temperatuur $100^{\circ}C$ ja aeg 5–7 tundi, ning kasutades katalüsaatorina 5% $ZnCl_2$ +5% $AlCl_3$, temperatuur $120^{\circ}C$ ja aeg 7 tundi.

3. Parameetrite optimaalsete väärtuste puhul on generaatorõli keskfraktsioonist võimalik saada kuni 30% avioõli, 19% õmblusmasinaõli ja 8% silindriõli. Peale selle saadakse 25% kõrgevaliteedilist diiselkütust.

4. Defenoleeritud õli tsinkkloriidiga puhastusel avalduvad keemilise koostise muutused diolefiinide, hapnikuühendite ja kondenseerunud tuumadega aromaatika sisalduse vähenemises.

Polümerisatsiooni teises astmes saadakse määrdeõli polümerisatsiooni ja alküleerimise tulemusel. Lõppsaaduses ei esine küllastumatuid süsivesinikke ja hapnikuühendeid. Diiselfraktsioon sisaldab 48% parafiinseid süsivesinikke ja 44% alkülaromaatikat, mis moodustub kergemates fraktsioonides olevate olefiinide alküleerumisel.

Autor avaldab tänu keemiategaduste kandidaadile S. Faingoldile, kelle juhendamisel on teostatud käesolev uurimistö.

1. Р. К. Платонов, Полимеризация олефиновых углеводородов рафинатов средних фракций сланцевой смолы, Труды ВНИИПС, вып. 4, Гостоптехиздат, 1955.
2. А. Т. Кыльль, С. И. Файнголд, М. Ю. Корв, Каталитический метод переработки сланцевой смолы, Изв. АН ЭССР, т. IV, № 4, 1955.
3. С. И. Файнгольд, М. Ю. Корв, Парофазная очистка сланцевого бензина, Сб. «Горючие сланцы. Химия и технология», вып. 2, Таллин, 1956.
4. А. Т. Кыльль, С. И. Файнгольд, М. Ю. Корв, Жидкофазная стабилизация сланцевого бензина, Сб. «Горючие сланцы. Химия и технология», вып. 2, Таллин, 1956.
5. Л. И. Гуляева, Н. И. Пышкина, О составе фракции 180—330°C генераторной и туннельной смолы сланцев прибалтийского месторождения, Труды ВНИИПС, вып. 4, Гостоптехиздат, 1955.
6. А. Т. Кыльль, И. А. Уск, К. Р. Валлас, Исследование суммарного смоляного продукта и промышленных фракций действующих сланцеперерабатывающих установок, Сб. «Горючие сланцы. Химия и технология», вып. 2, Таллин, 1956.
7. В. А. Ланин, М. В. Пронина, М. К. Карнаева, Исследование химического состава углеводородной части средней фракции дегтя прибалтийских сланцев, Труды ВНИИГ, вып. V, 1955.
8. F. W. Sullivan, Ind. Eng. Chem., 23, 604, 1931.
9. Д. К. Коллеров, Физико-химические свойства жидких сланцевых и каменноугольных продуктов, Гостоптехиздат, 1951.
10. К. К. Папок и Е. Г. Семенидо (под ред.), Моторные топлива, масла и жидкости, т. II, Гостоптехиздат, 1953.
11. Технические нормы на нефтепродукты, Гостоптехиздат, 1952, стр. 141.
12. И. П. Цукерваник, Алкилирование ароматических соединений в присутствии хлористого цинка, «Журнал общей химии», т. XVII, вып. 5, 1947.
13. Bromby, Peters, and Rowe, J. Chem. Soc., 144, 1943.
14. Н. И. Шуйкин, А. Б. Кучкаров и Н. А. Поздняк, Контактное-каталитическое алкилирование бензола в присутствии хлористого цинка, нанесенного на окись алюминия, в условиях повышенного давления, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 1954.
15. А. В. Топчиев, М. В. Курашев и Б. А. Кренцель, Синтез изопропилбензола по реакции алкилирования с помощью $AlCl_3 \cdot H_2SO_4$, «Журнал прикладной химии», т. XXVIII, вып. 9, 1955.
16. А. М. Кулиев, Пути улучшения качеств нефтяных смазочных масел, Азнефтеиздат, Баку, 1954.

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СМОЛЫ ШАХТНЫХ ГЕНЕРАТОРОВ

К. Р. ВАЛЛАС

Резюме

В Институте химии АН ЭССР в настоящее время разрабатывается каталитический метод переработки смолы туннельных печей на бензин, дизельное топливо и смазочные масла. До настоящей работы данные по каталитической переработке смолы шахтных генераторов, которая по химическому и фракционному составу отличается от туннельной смолы, отсутствовали вообще. В работе показано, что при оптимальных условиях ведения процесса катализа выход смазочных масел из генераторной смолы может достигать до 60%, в то время как при переработке туннельной смолы максимальный выход смазочных масел составляет 30%. Выход наиболее ценного авиационного смазочного масла также, примерно, в два раза выше и составляет 30%.

Процесс полимеризации проводился в две стадии. В первой стадии исходное сырье очищалось от смолистых веществ хлористым цинком.

Продуктами первой стадии являются индустриальные смазочные масла и фракция, выкипающая до 325°, являющаяся исходным сырьем для второй стадии полимеризации.

В статье приведены экспериментальные данные, показывающие, что оптимальными условиями ведения первой стадии полимеризации являются: температура процесса 120° и продолжительность нагрева 10 часов. То обстоятельство, что для полимеризации генераторной смолы необходимо меньше времени, чем при аналогичной переработке смолы туннельных печей, объясняется отсутствием в генераторной смоле бензиновой фракции. Весьма важным показателем первой стадии процесса является содержание в исходной фракции пековых частей. Для того, чтобы цилиндрическое масло соответствовало по коксовому числу требованиям ГОСТ, исходное сырье не должно содержать пековых частей.

Во второй стадии полимеризации катализатором служит хлористый алюминий или смесь хлористого алюминия с хлористым цинком.

При применении 8% хлористого алюминия оптимальными условиями являются: температура 100° и продолжительность обработки от 5 до 7 часов. Увеличение продолжительности нагрева ухудшает свойства смазочного масла, причем выход масла не увеличивается.

При применении смеси из 5% хлористого цинка и 5% хлористого алюминия оптимальными условиями являются: температура 120° и продолжительность нагрева 7 часов. С увеличением температуры несколько увеличивается выход масла, но свойства его ухудшаются. Положительной стороной процесса, в котором применяется смесь хлористого алюминия и хлористого цинка, является меньшее комплексобразование.

При двухступенчатой каталитической переработке генераторной смолы получается 25% дизельного топлива, 30% авиационного масла, 20% швейного масла и 8% цилиндрического масла. Остальная часть содержит в основном кислородные соединения.

Химизм первой стадии процесса заключается в удалении диолефинов, кислородных соединений и конденсированных ароматических углеводородов.

Во второй стадии смазочное масло синтезируется путем полимеризации и алкилирования. Дизельное топливо не содержит ни непредельных ни кислородных соединений.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
17 IX 1956

THERMOPOLYMERIZATION OF SHAFT GENERATOR TAR

K. VALLAS

Summary

The article describes the results of investigations concerning the process of catalytic polymerization of a light distillate of generator tar in the presence of haloid metal salts. It is stated that a two-stage polymerization of a light distillate of generator tar boiling down within the limits of 130—325°C allows to obtain 25% of Diesel fuel, 30% of aviation-lubricating oil, 20% of sewing-machine oil and 8% of cylinder oil. These commercial products satisfy the requirements of GOST (State Standards of the USSR).

Experimental data are being quoted which show that the optimum conditions for carrying through the first stage of polymerization are as follows: a temperature of process of 120°C and a duration of 10 hours.

In the second stage of polymerization either aluminium chloride or a mixture of aluminium chloride with zinc chloride serves as catalyst. At the application of 8% aluminium chloride the optimum conditions are: a temperature of 100°C and a duration of 5—7 hours. At the application of a mixture of 5% aluminium chloride and 5% zinc chloride the optimum conditions are: temperature — 120°C and duration — 7 hours. A positive feature of the process with a zinc chloride and aluminium chloride mixture is a less complex formation.

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

Received
September 17, 1956