EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. VIII KÖIDE
TEHNILISTE JA FÜÜSIKALIS-MATEMAATILISTE TEADUSTE SEERIA. 1959, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ VIII
СЕРИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК. 1959, № 4

https://doi.org/10.3176/tech.phys.math.1959.4.01

ÜKSIKUTE SÜSIVESINIKE RÜHMADE ERALDAMINE PÕLEVKIVIÕLIST

S. FAINGOLD,
tehniliste teaduste kandidaat

K. VALLAS

Viimastel aastatel on teostatud rida uurimusi määrdeõlide saamiseks põlevkiviõli kergete ja keskmiste fraktsioonide ümbertöötamise teel polümeriseerivate ja alküleerivate katalüsaatoritega [1–5].

Määrdeõlide ja muude sünteesiproduktide tootmisel on oluline teada polümeriseerimiseks ja alküleerimiseks kasutatavate fraktsioonide keemilist koostist ja omadusi. See võimaldab valida optimaalseid reaktsioonitingimusi ja sobivaimat lähteainet. Varem avaldatud töödes on käsitletud laiade keemispiiridega fraktsioone. Käesoleva artikli ülesandeks on aga selgitada polümerisatsiooni ja alküleerimise sõltuvust põlevkiviõli fraktsioonilisest koostisest suhteliselt kitsaste keemispiiridega (25° C piirides) fraktsioonide puhul.

Põlevkiviõli kergete ja keskmiste fraktsioonide ümbertöötamine tsinkkloriid- ja alumiiniumkloriidkatalüsaatoriga teostatakse kahes astmes.

Esimeses astmes polümeriseeruvad tsinkkloriidi toimel tsüklo- ja diolefiinid ning hapnikuühendid ja moodustub kompleks. Selle tulemusena saadakse ebastabiilsetest ühenditest puhtad kerged destillaadid, mis sisaldavad üle 50% monoolefiine ja 30—40% ühetuumalisi alküülaromaatseid süsivesinikke.

Teises astmes alküleeruvad alumiiniumkloriidi manulusel aromaatsed süsivesinikud. Alkülaadi destilleerimisel saadakse kõrge kvaliteediga määrdeõlid. Alküülaromaatseid süsivesinikke sisaldavat destillaati saab kasutada keemilistes sünteesides.

Polümerisatsioon ja alküleerimine on põlevkiviõli fraktsioonide ümbertöötamisel olulise tähtsusega, sest nendest protsessidest sõltuvad määrdeõlide ning sünteesiproduktide saagis ja kvaliteet.

Katsematerjaliks võeti tunnelahjude defenoleeritud kergeõlist ja ahjubensiinist atmosfäärilisel rõhul destilleeritud fraktsioonid: 40—75°, 75—100°, 100—125°, 125—150° ja 150—175° C. Selle destillatsiooni jääki destilleeriti edasi vaakuumis 5—6 mm Hg jääkrõhul ja saadi fraktsioonid 165—205°, 190—230°, 220—260°, 250—280° ja 260—300° C (ümber arvutatud atmosfäärilise rõhu kohta).

Polümerisatsioon tsinkkloriidiga

Polümeriseerimisel oli temperatuur 100—125° C ja tsinkkloriidi võeti 10% lähtefraktsiooni kogusest. Fraktsioonid 75—100° ja 100—125° C polümeriseeriti nende keemahakkamise temperatuuril, kusjuures madalama temperatuuri kompenseerimiseks pikendati protsessi kestust. Fraktsiooni 40—75° C polümeriseeriti autoklaavis 125° C temperatuuril 7-atmosfäärilisel rõhul.

Polümerisatsiooni andmed esitatakse tabelis 1.

Tabel 1

Polümerisatsioon tsinkkloriidiga

Polümerisatsiooni näitajad	Lähtefraktsiooni keemispiirid, °C									
	40—75	75—100	100—125	125—150	150—175	165—205	190—230	220—260	250—280	260—300
Temperatuur, °C	120	80	110	125	125	125	125	125	125	125
Kestus tundides	15	28	22	15	15	15	15	15	15	15
Broomarv enne polümerisatsiooni	113	118	112	106	101	88	81	73	68	59
Broomarv pärast polümerisatsiooni	95	110	88	89	88	72	72	63	56	54
Broomarvu vähenemine	18	8	24	17	13	16	9	10	12	5
Esialgse fraktsiooni saagis, %	65	75	55	55	65	60	70	70	65	60
Sünteetilise fraktsiooni kuni 320°C saagis, %	35	25	45	45	35	40	30	30	35	40
Jääk üle 320°C, %	10,0	5,0	14,8	18,4	9,9	13,5	14,7	16,0	24,4	35,8
Kompleksi orgaaniline osa lähteaine kohta, %	6,2	5,9	12,1	13,6	8,4	8,4	8,1	9,0	11,6	21,0

Tabel 2

Tsinkkloriidiga polümeriseerides saadud destillatsioonijääkide omadused

Üle 320° C keemispiiriga destillatsioonijäägi omadused	Lähtefraktsiooni keemispiirid, °C									
	40—75	75—100	100—125	125—150	150—175	165—205	190—230	220—260	250—280	260—300
Broomarv	81	121	105	105	114	100	92	85	62	61
Kinemaatiline viskoossus 50° C temperatuuril, cst	83,5	78,0	36,4	46,4	96,5	21,3	44,1	59,5	56,1	45,5
Kinemaatiline viskoossus 100° C temperatuuril, cst	9,9	9,0	5,7	6,7	10,5	4,4	6,6	8,4	7,9	6,7
Viskoossuste suhe $\frac{\nu 50}{\nu 100}$	8,4	8,7	6,4	6,9	9,2	4,8	6,7	7,1	7,1	6,8
Koksiarv, %	0,66	0,97	0,22	0,25	0,67	0,27	0,47	0,81	1,39	1,73
Mootoriomadused: aurustuvus, %		89		95	89		91	87	83	80
töötav fraktsioon, %		—		—	—		—	—	—	—
lakk, %		11		5	11		9	13	17	20
Erikaal d_4^{20}	0,9333	0,9508	0,9371	0,9342	0,9543	0,9353	0,9545	0,9540	0,9528	0,9570
Lähtefraktsiooni väävlisisaldus enne polümerisatsiooni, %	—	0,40	0,84	1,20	1,26	1,30	—	—	—	—
Lähtefraktsiooni väävlisisaldus pärast polümerisatsiooni, %	—	0,05	0,07	0,20	0,32	0,40	—	—	—	—

Kõige reaktsioonivõimelisemateks osutusid fraktsioonid 100—125° ja 125—150° C, sest nende polümeriseerimisel väheneb nende küllastamatus maksimaalselt ja moodustub kõige rohkem sünteetilisi fraktsioone. Tekkinud sünteetiliste, üle 320° C keevate destillatsioonijääkide omadused esitatakse tabelis 2. Sealt selgub, et tsinkkloriidiga polümeriseerimisel saadud destillatsioonijääke iseloomustavad suured koksiarvud ja broomarvud (60—120), tingitud diolefiinidest ja hapnikuühenditest.

Lähtefraktsiooni keemistemperatuuri tõustes suurenevad lakisisaldus destillatsioonijäägis ja väävlisisaldus destillaatfraktsioonides.

Kuni 125° C keevates fraktsioonides ei ületa väävlisisaldus pärast polümerisatsiooni 0,07%, kusjuures hapnikuühendid puuduvad täielikult.

Katsed näitavad, et tsinkkloriidiga polümeriseerimist tuleb vaadelda eeskätt monoolefiinide rafineerimisena. Kõrgekvaliteediliste määrdeõlide tootmine sel viisil ei ole võimalik.

Polümerisatsioon alumiiniumkloriidiga

Katsed vältasid 8 tundi 100° C temperatuuril. Alumiiniumkloriidi võeti 10% lähteaine kogusest. Lähteaineteks valiti kolm fraktsiooni: 100—125°, 190—230° ja 250—280° C. Paralleelselt polümeriseeriti defenoleeritud lähtefraktsioonid ja tsinkkloriidiga polümeriseerimisel saadud destillaadid, milledel olid lähtefraktsiooniga võrdsed keemispiirid. Nende katsete tulemused esitatakse tabelis 3.

Tabel 3

Polümerisatsioon alumiiniumkloriidiga

Polümerisatsiooni näitajad	Lähtefraktsiooni keemispiirid, °C					
	100—125		190—230		250—280	
	Tsinkkloriidiga					
	rafineerimata	rafineeritud	rafineerimata	rafineeritud	rafineerimata	rafineeritud
Broomarv enne polümerisatsiooni	112	72	81	69	68	51
Broomarv pärast polümerisatsiooni	36	3	40	11	38	7
Broomarvu vähenemine	76	69	41	58	30	44
Destillatsioonijääk üle 320° C, %	15,4	12,0	13,7	14,7	19,6	11,7
Kompleksi orgaaniline osa lähteaine kohta, %	44,4	19,6	52,9	35,0	44,0	46,0

Tabelist 3 nähtub, et polümerisatsioonile avaldab olulist mõju lähteaine eelnev rafineerimine tsinkkloriidiga. Sel viisil läks korda alandada lähteaine broomarvu väärtust kolmeni, kuna rafineerimata lähteaine puhul saadi broomarvu minimaalseks väärtuseks 30. Ka teiste rafineerimismeetodite kasutamisel (näit. solventidega ekstraheerides) sõltub polümerisatsiooni sügavus monoolefiinide rafineeritusest.

Kõrgema keemistemperatuuriga lähteainest saab rohkem määrdeõli, vaatamata olefiinidesisalduse vähenemisele kõrgemates fraktsioonides.

Tabelis 4 esitatakse alumiiniumkloriidiga polümeriseerimisel saadud määrdeõlide omadused.

Tabelis 4 avaldatud andmetest selgub, et määrdeõlide küllastatus sõltub lähteaine rafineeritusest, kusjuures tsinkkloriidiga eelnevalt rafineerimata fraktsioonidest saadud määrdeõlide broomarvud ei ole alla 25.

Määrdeõlide viskoossuse indeks sõltub oluliselt nende keemispiiridest. Et tabelis 4 toodud määrdeõlide viskoossused ei ole ühesugused, on tabeli andmete põhjal raske teha järeldusi lähteaine fraktsioonilise koostise mõju kohta viskoossuse indeksile.

Tabel 4

Alumiiniumkloriidiga polümeriseerides saadud määrdeõlide omadused

Määrdeõlide omadused	Lähtefraktsiooni keemispiirid, °C					
	100—125		190—230		250—280	
	Tsinkkloriidiga					
	rafineerimata	rafineeritud	rafineerimata	rafineeritud	rafineerimata	rafineeritud
Broomarv	41	2	43	11	25	11
Viskoossus 50° C temperatuuril, cst	62,0	28,3	71,9	68,4	164,0	134,0
Viskoossus 100° C temperatuuril, cst	9,4	6,05	10,3	11,0	18,7	16,1
Viskoossuse indeks Dean'i ja Davis'e järgi	+40	+100	+40	+70	+50	+50
Viskoossuste suhe $\frac{\nu 50}{\nu 100}$	6,6	4,7	7,0	6,2	8,8	8,3
Koksiarv, %	0,083	0,012	0,67	0,60	1,82	0,88
Mootoriomadused:						
aurustuvus, %	91	95	81	78	62,5	70
töötav fraktsioon, %	—	—	—	5	—	16
lakk, %	9	5	19	17	37,5	14
Erikaal d_4^{20}	0,8966	0,8506	0,9328	0,8684	0,9412	0,9212

Lähteaine eelpuhastus tsinkkloriidiga vähendab määrdeõlide erikaalu. Koksiarv suureneb lähtefraktsiooni keemistemperatuuri tõustes ja väheneb lähtefraktsiooni efektiivse eelpuhastuse tagajärjel. Destillaatmäärdeõlide tootmine pole aga otstarbekohane, sest väiksema koksiarvu kõrval on väiksemad ka nende õlide termostabiilsus ja saagis.

Sellest kõigest järeldub, et määrdeõlide kvaliteet sõltub nende fraktsioonilisest koostisest ja rafineeritusest.

Parimate omadustega määrdeõli polümeriseeritakse fraktsioonist 250—280° C, kui viimast eelnevalt rafineerida tsinkkloriidiga. Edasine lähteaine molekulkaalu suurenemine mõjub juba negatiivselt määrdeõli kvaliteedile. Mida täielikumalt on lähteainet võimalik vabastada hapnikuühenditest ja diolefiinidest, seda kõrgem on saadava määrdeõli kvaliteet. Fraktsioonides üle 280° C on hapnikuühendite osatähtsus aga nii suur, et nende fraktsioonide eelnev rafineerimine kaotab oma efektiivsuse.

Polümerisatsiooni- ja alküleerimissaaduste keemiline rühmkoostis

Lähteainete saamiseks tuleks süsivesinike rühmad eraldada põlevkiviõlist. Kuna pole mõeldav tööstuslik menetlus, mis võimaldaks saada üksikuid komponente 100%-liselt puhtalt, siis tuleks välja töötada vähemalt niisugune meetod, mis võimaldaks saada 80—90% puhtusega produkte, kusjuures nende väävliühendite- ja hapnikuühenditesisaldus oleks minimaalne.

Uurides põlevkivi polümeriseerimise ja alküleerimise sõltuvust tema

fraktsioonilisest koostisest, leiti süsivesinike rühmade kontsentraatide saamiseks meetod, mis on lihtne ja sobiv tööstuses rakendamiseks.

Tabelis 5 esitatakse fraktsiooni 100—125° C ümbertöötamisel saadud produktide rühmkoostise andmed.

Tabel 5

Keemilise rühmkoostise muutused fraktsiooni 100—125° C polümeriseerimisel $ZnCl_2$-ga ja $AlCl_3$-ga

Lähtefraktsioonist polümeriseeritud fraktsioonid	Süsivesinikud, %			Hapniku- ja väävliühendid, %
	küllastatud	küllastamata	aromaatsed	
Defenoleeritud lähtefraktsioon 100—125° C	20	60	12	8
Fraktsioon kuni 130° C, saadud pärast polümeriseerimist $ZnCl_2$-ga	32	56	12	—
Fraktsioon kuni 130° C, saadud pärast $ZnCl_2$-ga ja $AlCl_3$-ga järjestikku polümeriseerimist	92	—	8	—
Fraktsioon kuni 130° C, saadud pärast polümeriseerimist $AlCl_3$-ga	84	—	16	—
Sünteetiline fraktsioon 170—320° C, saadud pärast polümeriseerimist $ZnCl_2$-ga	—	88	12	—
Sünteetiline fraktsioon 130—320° C, saadud pärast polümeriseerimist järjestikku $ZnCl_2$-ga ja $AlCl_3$-ga	80	—	20	—
Sünteetiline fraktsioon 130—320° C, saadud pärast polümeriseerimist $AlCl_3$-ga	24	32	40	4

Tabelis 5 toodud andmetest selgub, et defenoleeritud fraktsiooni tsink- ja alumiiniumkloriidiga ümber töötades saadi fraktsioon kuni 130° C, mis sisaldas 92% parafiinseid ja nafteenseid süsivesinikke. Kasutades tsinkkloriidiga rafineerimata lähtefraktsiooni töötlemiseks alumiiniumkloriidi, saadi küllastatud süsivesinikke 84%. Siinkohal tuleb märkida, et parafiinsete ja nafteensete süsivesinike saamine väävelhappega rafineerides ei ole otstarbekohane süsivesinike suurte kadude tõttu.

Joonistel 1—4 tuuakse tabelis 5 käsitletud saaduste kromatogrammid. Nende järgi on arvutatud tabelis esitatud rühmkoostised.

Tabelis 5 esitatakse ka sünteetiliste fraktsioonide rühmkoostise andmed. Selgub, et defenoleeritud fraktsiooni 100—125° C tsinkkloriidpolümerisatsioonil saadud destillaat, keemispiiridega 170—320° C, kujutab endast monoolefiinide kontsentraati. Võib eeldada, et sobivate polümeriseerimistingimuste puhul on võimalik saada kontsentraate monoolefiinidesisaldusega üle 88%. Selle fraktsiooni kromatogramm on esitatud joonisel 5.

Fraktsiooni 100—125° C otsesel polümeriseerimisel alumiiniumkloriidiga saadakse kõiki süsivesinike rühmi sisaldav segu, mille kromatogramm antakse joonisel 6.

Joonisel 7 tuuakse fraktsiooni 130—320° C kromatogramm. See fraktsioon saadi kuni 130° C keeva, tsinkkloriidiga rafineeritud destillaadi polümeriseerimisel alumiiniumkloriidiga. Ta sisaldab 80% küllastatud ja 20% aromaatseid süsivesinikke.

Analüüside tulemused näitavad, et põlevkiviõli monoolefiinide töötlemisel alumiiniumkloriidiga toimub polümerisatsiooni kõrval ka vesiniku ümberasendus ja moodustuvad küllastatud ühendid. Tsinkkloriidiga polü-

meriseerides leiavad seevastu aset ainult dimerisatsiooni- ja trimerisatsioonireaktsioonid koos liitumisreaktsioonidega, mille tagajärjel tekivad kõrgema molekulkaaluga monoolefiinid.

Tabel 6

Keemilise rühmkoostise muutused fraktsiooni 190—230° C polümeriseerimisel $ZnCl_2$-ga ja $AlCl_3$-ga

Lähtefraktsioonist polümeriseeritud fraktsioonid	Süsivesinikud, %			Hapniku- ja väävliühendid, %
	küllastatud	küllastamata	aromaatsed	
Defenoleeritud lähtefraktsioon 190—230° C	20	40	28	12
Fraktsioon kuni 230° C, saadud pärast polümeriseerimist $ZnCl_2$-ga	24	40	32	4
Fraktsioon kuni 230° C, saadud pärast polümeriseerimist järjestikku $ZnCl_2$-ga ja $AlCl_3$-ga	76	—	24	—
Fraktsioon kuni 230° C, saadud pärast polümeriseerimist $AlCl_3$-ga	40	20	32	8
Sünteetiline fraktsioon 230—320° C, saadud pärast polümeriseerimist $ZnCl_2$-ga	20	44	28	8
Sünteetiline fraktsioon 230—320° C, saadud pärast polümeriseerimist järjestikku $ZnCl_2$-ga ja $AlCl_3$-ga	44	—	56	—
Sünteetiline fraktsioon 230—320° C, saadud pärast polümeriseerimist $AlCl_3$-ga	24	24	48	4

Võrdluseks tuuakse tabelis 6 ja joonistel 8—14 fraktsiooni 190—230° C tsink- ja alumiiniumkloriidiga ümbertöötamisel saadud produktide rühmkoostis ja kromatogrammid.

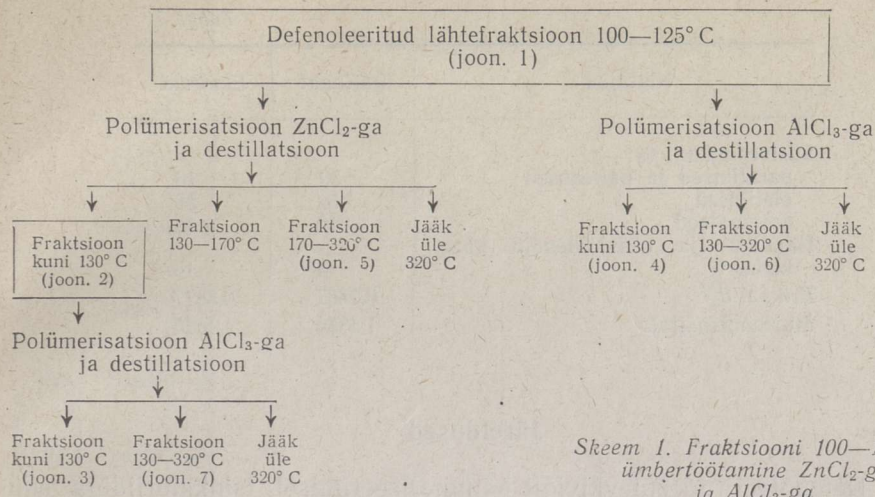
Skeemidel 1 ja 2 näidatakse fraktsioonide 100—125° ja 190—230° C ümbertöötamise käik, et kergemini üksikuid kromatogramme mõista.

Esitatud andmetest selgub, et ka fraktsioonist 190—230° C on võimalik saada parafiinsete ja nafteensete süsivesinike poolest rikastatud segusid, kusjuures aromaatsete ühendite osatähtsus on siin suurem. Ka tsinkkloriidiga polümeriseerides saadud sünteetiline fraktsioon 230—320° C sisaldab rohkesti monoolefiine, kuigi nende protsent ei tõuse kergemate fraktsioonide polümeriseerimisel saadud tasemeni.

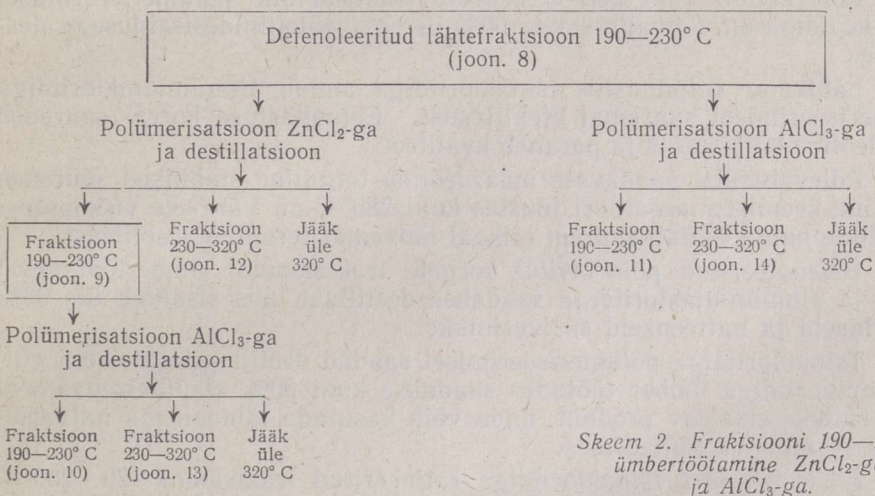
Katsetest selgub veel, et kõrgemate keemispiiridega lähteaine puhul sisaldab lõppsaadus küllastatud süsivesinikke vähem, kuid alküülaromaatseid rohkem. Selle põhjuseks on asjaolu, et tsinkkloriidiga polümeriseerides läheb osa aromaatseid ühendeid kõrgemal temperatuuril keevatesse fraktsioonidesse, sest suurema molekulkaaluga ühendite alküleerimine toimub kergemini.

Esitatud arvulised näitajad üksikute süsivesinike rühmade sisalduse kohta polümerisatsioonisaadustes ei ole optimaalsed, vaid ainult osutavad neile tegureile, millede abil võib saada soovitud keemilise rühmkoostisega produkte.

Käesolevas töös esitatakse meetod 56%-lise alküülaromaatikasisaldusega diiselfraktsiooni saamiseks. Selle rakendamisel on põlevkiviõli katalüütilise ümbertöötamise abil võimalik saada peale määrdeõlide ka alküülaromaatsete süsivesinikega rikastatud destillaati, mida saab kasutada lähteainena mitmesugustes keemilistes sünteesides.



Skeem 1. Fraktsiooni 100—125° C ümbertöötamine $ZnCl_2$-ga ja $AlCl_3$-ga.



Skeem 2. Fraktsiooni 190—230° C ümbertöötamine $ZnCl_2$-ga ja $AlCl_3$-ga.

Fraktsiooni 120—260° C ekstraheerimine dietüleenglükooliga

Uurimistöö käigus jälgiti dietüleenglükooli efektiivsust aromaatsete ühendite eraldamisel põlevkiviõlist.

Lähtematerjaliks võeti tsinkkloriidiga rafineeritud fraktsioon, keemispiiridega 120—260° C, ja ekstraheeriti teda vastuvooluprintsiibil 120° C juures kuuekordse koguse dietüleenglükooliga. Ekstrakt eraldati dietüleenglükoolist vee abil. Arvestamata kadusid saadi rafinaati 79% ja ekstrakti 21%.

Andmed rafinaadi ja ekstrakti rühmkoostise kohta esitatakse tabelis 7.

On ilmne, et teatavat efekti võib saavutada ka aromaatsete süsivesinike, hapniku- ja väävliühendite eraldamisel dietüleenglükooliga. Rafinaat sisaldab üle 50% monoolefiine ja suhteliselt vähe hapniku- ja väävliühendeid.

Tabel 7

Näitajad	Rafinaat	Ekstrakt
Süsivesinikud, %:		
parafiinsed ja nafteensed	32	16
olefiinsed	52	28
aromaatsed	12	40
Hapniku- ja väävliühendid ning kadu, %	4	16
Erikaal d_4^{20}	0,7857	0,8317
Murdumisnäitaja	1,4380	1,4630

Järeldused

1. Defenoleeritud põlevkiviõli polümeriseerimisel tsinkkloriidiga suurenevad lähteaine keemistemperatuuri tõustes destillatsioonijääkide koksiarv ja küllastatus.

2. Põlevkiviõli kuni 200° C keevate fraktsioonide polümeriseerimisel tsinkkloriidiga on võimalik saada 90%-lise monoolefiinidesisaldusega destillaate.

3. Lähteaine eelpuhastus tsinkkloriidiga annab alumiiniumkloriidiga polümeriseerimisel suuremat efektiivsust. Eelpuhastuse korral suureneb määrdeõlide küllastatus ja paraneb kvaliteet.

4. Põlevkiviõlist saadavate määrdeõlide termiline stabiilsus suureneb lähteaine keemistemperatuuri tõustes kuni 280° C-ni. Võrdsete viskoossustega õlide puhul näitab suurem erikaal halvemat termilist stabiilsust.

5. Defenoleeritud põlevkiviõli kergete fraktsioonide ümbertöötamisel tsink- ja alumiiniumkloriidiga saadakse destillaat, mis sisaldab üle 90% parafiinseid ja nafteenseid süsivesinikke.

6. Tsinkkloriidiga polümeriseerimisel saadud destillaatfraktsiooni alumiiniumkloriidiga ümber töötades saadakse kuni 60% alküülaromaatseid süsivesinikke sisaldav produkt, mida võib kasutada lähteainena mitmesugustes keemilistes sünteesides.

7. Ekstraheerides tsinkkloriidiga rafineeritud fraktsiooni 120—260° C dietüleenglükooliga, saadakse 80% rafinaati, mis sisaldab üle 50% monoolefiine ja alla 4% hapniku- ja väävliühendeid.

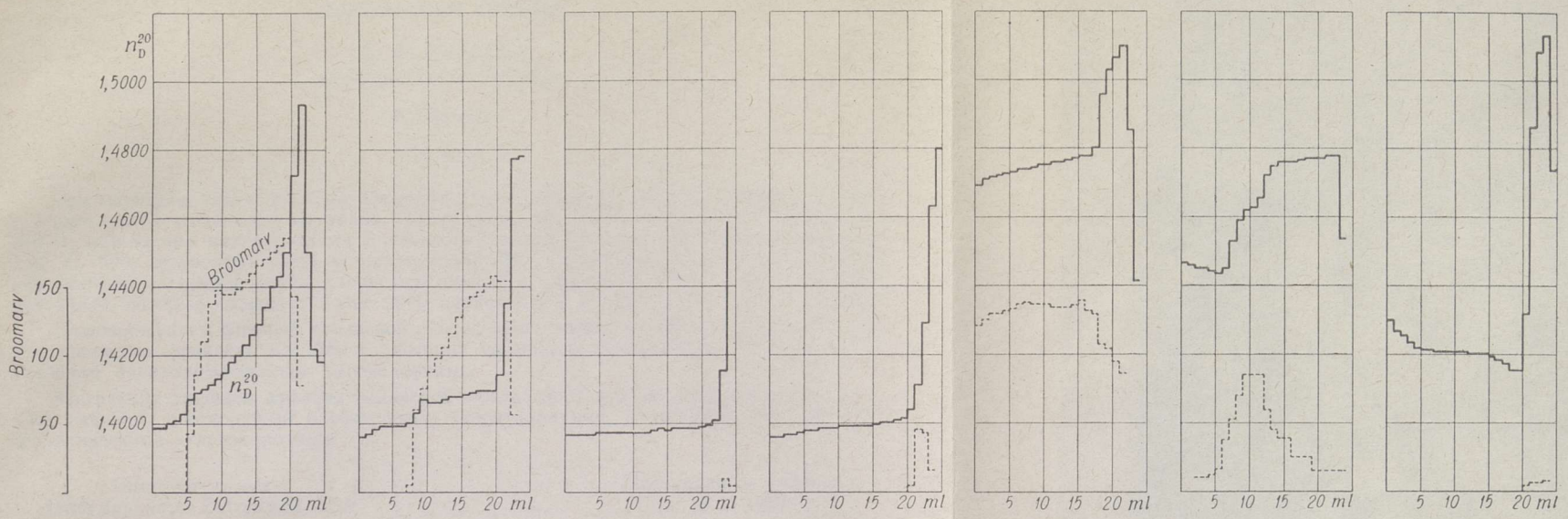
KIRJANDUS

1. А. Т. Кылль, С. И. Файнгольд, М. Ю. Корв, Изв. АН ЭССР, т. IV, № 4, 1955, lk. 572.
2. K. Vallas, ENSV TA Toimet., Tehn. ja Füüs.-Mat. Seer., kd. V, nr. 4, 1956, lk. 286.
3. М. И. Корв, Изв. АН ЭССР. Серия техн. и физ.-мат. наук, т. VI, № 1, 1957, lk. 90.
4. Р. К. Платонов, Тр. ВНИИПС, вып. IV. Гостоптехиздат, 1955.
5. А. Я. Аарна, К. А. Каск, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, сер. А, № 73, 1956, lk. 179.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
9. V 1959

DEFENOLEERITUD LÄHTEFRAKTSIOONI 100—125° C JA TEMAST POLÜMERISEERITUD FRAKTSIOONIDE KROMATOGRAMMID



Joon. 1. Lähtefraktsioon 100—125° C.

Joon. 2. Fraktsioon kuni 130° C, polümeriseeritud $ZnCl_2$-ga.

Joon. 3. Fraktsioon kuni 130° C, polümeriseeritud järjestikku $ZnCl_2$-ga ja $AlCl_3$-ga.

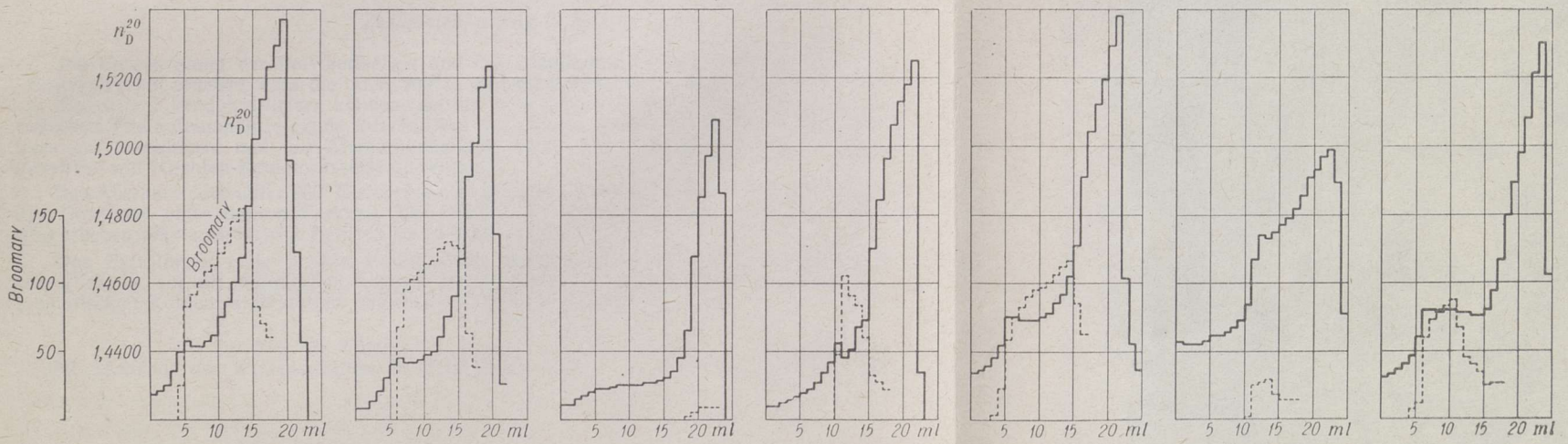
Joon. 4. Fraktsioon kuni 130° C, polümeriseeritud $AlCl_3$-ga.

Joon. 5. Fraktsioon 170—320° C, polümeriseeritud $ZnCl_2$-ga.

Joon. 6. Fraktsioon 130—320° C, polümeriseeritud $AlCl_3$-ga.

Joon. 7. Fraktsioon 130—320° C, polümeriseeritud järjestikku $ZnCl_2$-ga ja $AlCl_3$-ga.

DEFENOLEERITUD LÄHTEFRAKTSIOONI 190—230° C JA TEMAST POLÜMERISEERITUD FRAKTSIOONIDE KROMATOGRAMMID



Joon. 8. Lähtefraktsioon 190—230° C.

Joon. 9. Fraktsioon 190—230° C, polümeriseeritud $ZnCl_2$-ga.

Joon. 10. Fraktsioon 190—230° C, polümeriseeritud järjestikku $ZnCl_2$-ga ja $AlCl_3$-ga.

Joon. 11. Fraktsioon 190—230° C, polümeriseeritud $AlCl_3$-ga.

Joon. 12. Fraktsioon 230—320° C, polümeriseeritud $ZnCl_2$-ga.

Joon. 13. Fraktsioon 230—320° C, polümeriseeritud järjestikku $ZnCl_2$-ga ja $AlCl_3$-ga.

Joon. 14. Fraktsioon 230—320° C, polümeriseeritud $AlCl_3$-ga.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРУППОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

С. И. Файнгольд,
кандидат технических наук

К. Валлас

Резюме

При изучении узких фракций продуктов полимеризации и алкилирования в присутствии солей галоидных металлов установлено, что из фракций, выкипающих до 200° С, можно при полимеризации с хлористым цинком получить продукты, содержащие до 90% моноолефиновых углеводородов. При последовательной обработке легких фракций сланцевой смолы хлористым цинком и хлористым алюминием получается дистиллят, который содержит более 90% парафиновых и нафтеновых углеводородов.

Алкилированием фракций сланцевой смолы, выкипающих до 200° С, возможно получить широкую фракцию 200—360° С, которая полностью сульфируется и содержит в основном алкиларомaтические углеводороды.

Экстракция широкой фракции сланцевой смолы диэтиленгликолем позволяет получить рафинат, обогащенный олефиновыми углеводородами, и экстракт, обогащенный ароматическими углеводородами.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9 V 1959

DAS GEWINNEN CHEMISCHER GRUPPENKOMPONENTE DES BRENNSCHIEFERTEERS

S. Faingold, K. Vallas

Zusammenfassung

Die Untersuchung der Polymerisation und des Alkylierens in Gegenwart von Metallhalogeniden hat ergeben, dass die unter 200° C siedenden Fraktionen durch Polymerisation mit Zinkchlorid Produkte liefern können, die bis 90% monoolefinische Kohlenwasserstoffe enthalten. Die aufeinanderfolgende Bearbeitung der leichten Fraktionen des Brennschieferteers mit Zinkchlorid und mit Aluminiumchlorid ergibt ein Destillat, das über 90% Paraffin- und Naphten-Kohlenwasserstoffe enthält.

Das Alkylieren der unter 200° C siedenden Fraktionen des Brennschieferteers ermöglicht das Gewinnen einer breiten Fraktion 200—360° C, die gänzlich sulfoniert wird und im wesentlichen alkylaromatische Kohlenwasserstoffe enthält.

Das Extrahieren einer breiten Fraktion des Brennschieferteers mit Diäthylenglykol ermöglicht es, ein mit olefinischen Kohlenwasserstoffen aufbereitetes Raffinat und ein mit aromatischen Kohlenwasserstoffen aufbereitetes Extrakt zu gewinnen.

Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR

Eingegangen
am 9. Mai 1959