

О СОСТАВЕ ФЕНОЛОВ С УСТАНОВКИ ПЕРЕРАБОТКИ СЛАНЦА ТВЕРДЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

Т. АЛУМЯЭ,
кандидат технических наук

Э. ЛАГЕДА

Переработка сланца в условиях полукоксования с твердым теплоносителем является малоисследованным источником получения специфичных для сланцевой смолы фенолов.

Состав фенолов действующих промышленных систем переработки сланцев изучался целым рядом исследователей. Сопоставление литературных данных по физико-химическим характеристикам узких фракций фенолов, выделенных из генераторной и туннельной смол, указывает на некоторое различие в их групповом составе, выражающееся главным образом в повышенном содержании двухатомных фенолов во фракциях туннельной смолы, кипящих в пределах 260—300°. Предварительные исследования состава фенолов смолы с полупромышленной установки переработки сланца твердым теплоносителем также указывают на повышенное содержание двухатомных фенолов в ней по сравнению с генераторной смолой.

В работе [1] дан анализ некоторых факторов, а именно условий конденсации и количества подсмольной воды, которые, по мнению авторов, оказывают решающее влияние на групповой состав фенолов средних фракций смолы. На основании этого анализа делается вывод, что, исходя из большой растворимости многоатомных фенолов в воде, вопрос о распределении группового состава фенолов отдельных систем переработки сланца можно рассматривать только комплексно, как системы фенолы смолы — фенолы подсмольной воды.

На полупромышленной установке переработки сланца твердым теплоносителем комбината «Кивиыли» парогазовая смесь разделяется дробной конденсацией на тяжелую, среднюю и легкую смолы. При этом последняя выделяется вместе с подсмольной водой, а средняя смола конденсируется практически обезвоженной. Учитывая специфику подготовки сырья, поступающего в реактор на полукоксование в системе переработки сланца твердым теплоносителем (в результате которой образуется минимально возможное количество подсмольных вод), было интересно проследить распределение фенолов между отдельными конденсируемыми фракциями.

Легкая и средняя смолы были отобраны при проведении балансового опыта № 183 на опытно-промышленной установке переработки сланца комбината «Кивиыли» в соотношении, соответствующем действительному соотношению легкой и средней смол, получаемому в процессе конденсации.

Проведенные разгонки легкой и средней смол указывают на взаимное перекрывание обеих фракций, обусловленное недостаточно четкой конденсацией.

Извлечение фенолов из легкой и средней смол проводилось раздельно обработкой 20%-ным водным раствором едкой щелочи. Обесфе-

ноленные смолы дополнительно обрабатывались водным раствором едкой щелочи в метиловом спирте. Фенолят экстрагировался эфиром с целью освобождения от нейтрального масла и разлагался 20%-ной серной кислотой. Образовавшиеся при этом фенолы отделялись отстаиванием и дополнительной экстракцией кислого водного слоя эфиром. При дополнительном экстрагировании выяснилось, что кислый водный слой, образовавшийся при разложении фенолята средней смолы, содержал значительное количество «водорастворимых» фенолов, в то время как водный слой, полученный от легкой смолы, содержал их минимальное количество.

Ввиду того, что фенолы средней смолы выделились при разложении фенолята тяжелыми хлопьями, при отстаивании к ним прибавлялось небольшое количество эфира, которое переводило фенолы в верхний слой. Этот верхний слой, названный нами «фенолы смолы», отбирался и анализировался отдельно.

Фенолы, выделенные при дополнительном экстрагировании водного слоя эфиром, анализировались под названием «водорастворимых» фенолов. После отделения от карбоновых кислот сырые фенолы высушивались азеотропной разгонкой сырых фенолов с *о*-ксилолом. Для отделения от неперегоняющихся и нестойких при высоких температурах соединений фенолы были подвергнуты вакуумной разгонке на широкие фракции, кипящие до 150° при 50 мм рт. ст. и до 250° при 5 мм рт. ст. В табл. 1 приводится материальный баланс вакуумной дистилляции сырых фенолов.

Таблица 1

Материальный баланс вакуумной дистилляции сырых фенолов

Наименование фракции	Содержание фенолов, %			
	легкой смолы	средней смолы	суммарных легкой и средней смол	от легкой и средней смол
Фенолы смолы				
выкипающие до 150° при 50 мм рт. ст.	7,01	3,67	4,92	0,74
выкипающие от 150° при 50 мм рт. ст. до 250° при 5 мм рт. ст.	35,00	34,45	34,65	5,22
Остаток вакуумной дистилляции	55,12	35,06	42,65	6,41
«Водорастворимые» фенолы				
выкипающие до 150° при 50 мм рт. ст.	0,37	0,33	0,34	0,05
выкипающие от 150° при 50 мм рт. ст. до 250° при 5 мм рт. ст.	1,16	10,32	6,86	1,03
Остаток вакуумной дистилляции	0,91	8,45	5,61	0,85
Фенолы, выделенные щелочным раствором метилового спирта				
выкипающие до 250° при 5 мм рт. ст.	0,43	7,72	4,97	0,75
Остаток вакуумной дистилляции	...	4,60	...	...
	...	3,12	...	...

Полученные широкие фракции фенолов фракционировались раздельно в вакууме на эффективных колонках (погоноразделительная способность 25 теоретических тарелок) на более узкие фракции. Легкие фракции фенолов фракционировались при 50 мм рт. ст., средние при

Таблица 2

Физико-химическая характеристика узких фракций фенолов легкой и средней смол и «водорастворимых» фенолов средней смолы

Температура кипения при 8 мм рт. ст., °С	Выход от исходной широкой фракции, %	Молекулярный вес	n_D^{20}	d_{20}^{20}	Содержание —ОН, %	Элементарный состав, %			
						C	H	S	O+N
Фенолы легкой смолы									
До 110	2,3	130	1,5242	0,999	12,05	74,85	8,45	5,23	11,47
110—129	1,8	118	1,5290	1,0007	11,88	77,25	8,65	2,80	11,30
129—131	1,5	122	1,5281	1,0019	11,13	78,20	8,75	2,10	10,95
131—140	3,2	156	1,5305	0,9753	10,16	77,50	8,80	1,25	12,45
165—170	0,2	150	1,5280	...	9,32	76,92	8,87	2,22	11,99
170—180	0,9	157	1,5340	1,016	10,60	76,85	8,63	1,60	12,92
180—185	1,2	163	1,5392	1,0332	12,13	77,50	9,06	1,07	12,37
185—192	0,8	155	1,5443	1,0497	11,75	77,10	8,31	1,44	13,15
192—199	2,2	152	1,5479	1,0589	13,12	77,10	8,28	0,27	14,35
202—205	1,6	149	1,5498	1,0632	14,00	75,60	8,08	0,76	15,56
206—210	1,4	140	1,5550	1,0757	12,85	77,88	8,37	0,67	13,08
210	2,8	142	1,5598	Кристаллы	13,45	78,10	8,01	0,56	13,33
210—214	1,5	...	1,5585		1,0868	...	...	...	...
214—223 ¹	5,1	...	1,5680	...	11,60	76,20	8,05	...	...
223—230 ¹	4,5	...	1,5678	...	9,05	77,30	8,09	...	...
230—238 ¹	7,4	...	1,5670	...	9,01	77,60	8,28	...	...
Остаток ²	54,4	...	...	...	...	79,50	8,45	...	...

Фенолы средней смолы

До 110	0,82	113	1,5285	1,0206	...	...	...	...	...
110—115	1,41	114	1,5238	1,0054	12,91	77,35	8,91	0,56	13,18
118—140	0,99	135	1,5194	1,0007	12,20	77,25	9,12	0,38	12,25
140—146	1,42	129	1,5250	1,0205	11,80	77,45	8,99	0,32	13,24
150—153	1,36	161	1,5360	1,0470	11,95	76,65	8,21	0,26	14,88
156—157	2,24	143	1,5541	1,0891	13,10	76,25	7,98	0,06	15,71
161—168	3,30	148	1,5713	Кристаллы	17,75	74,28	7,37	0,09	18,32
170,5	5,37	154	1,5732	"	17,80	75,39	7,37	0,02	17,31
174—175	5,76	147	1,5745	"	18,15	71,80	7,32	0,03	20,85
177—178	4,26	140	1,5730	1,1398	16,80	73,30	7,71	0,06	18,93
181—182	4,25	154	1,5711	1,1284	18,02	71,92	7,56	0,01	20,51
182	4,61	153	1,5722	1,1228	17,36	73,70	7,45	0,02	18,83
182—190	3,91	156	1,5718	1,1140	14,18	75,32	7,98	0,18	16,52
190—200	2,55	164	1,5685	1,0931	14,16	76,35	8,71	0,08	14,86
202—212	6,96	177	1,5634	1,0928	13,55	78,25	8,43	0,16	13,16
208—214	5,16	...	1,5550	...	...	...	...	...	...
Остаток ³	40,13	300	...	...	12,52	...	...	0,52	...

«Водорастворимые» фенолы средней смолы

110—143	7,03	142	1,5171	1,0348	6,25	75,63	7,78	0,13	16,46
145—154	2,66	160	1,5441	1,0964	15,21	75,45	7,81	0,13	16,61
156—165	2,52	137	1,5620	1,1162	16,93	74,32	7,34	0,08	18,26
165—171	6,14	148	1,5680	Кристаллы	17,20	73,15	7,37	0,12	19,36
171—175	10,13	125	1,5713	"	19,28	72,82	7,31	0,04	19,83
176—178	11,36	139	1,5651	1,1477	18,15	72,85	7,54	0,52	19,09
180—186	6,14	173	1,5680	1,1071	16,45	74,25	7,98	0,30	17,47
186—195	4,38	186	1,5600	1,0880	15,20	75,88	8,25	0,47	15,40
200—210	2,53	178	1,5600	1,0928	13,85	77,45	8,92	0,08	13,55
210—215	3,06	171	1,5623	1,0933	14,30	77,30	8,56	0,08	14,06
Остаток ⁴	42,05	327	...	...	10,38	...	...	0,22	...

¹ При 14 мм рт. ст.^{2, 3, 4} Потери и промежуточные фракции составили соответственно 7,2, 5,5 и 2,0%.

8 мм рт. ст. Часть фракций выделилась при перегонке в кристаллическом виде, часть выкристаллизовалась при стоянии.

Отдельные фракции характеризовались путем определения коэффициента преломления, удельного веса, молекулярного веса, элементарного состава и содержания гидроксильных групп. Определение гидроксильных групп проводилось методом ацетилирования в растворе пиридина, который был предпочтен методу определения фенолов металлоорганическими соединениями, не реагирующими количественно с многоатомными фенолами. [2]

Физико-химическая характеристика фенолов легкой и средней смол, выкипающих выше 150° при 50 мм рт. ст., дана в табл. 2. Фенолы, выкипающие до 150° при 50 мм рт. ст., судя по элементарному составу и общим характеристикам полученных фракций, представлены одноатомными фенолами (в основном крезолы и ксиленолы). Во фракциях, кипящих при более высокой температуре, содержание кислорода превышает количество, характерное для одноатомных фенолов, что говорит о присутствии в составе этих фракций многоатомных фенолов. Повышенное содержание многоатомных фенолов, выкипающих в пределах $270-305^{\circ}$, наблюдается в основном во фракциях фенолов средней смолы. Аналогичные характеристики для тех же температурных пределов были получены и для так называемых «водорастворимых» фенолов средней смолы. Соответствующий отрезок почти полностью отсутствует на кривой дистилляции фенолов легкой смолы. Отмеченный факт находится в полном соответствии с соображениями о повышенной растворимости многоатомных фенолов в подсмольных водах при наличии в смоляной фазе низкокипящих парафиновых, нафтенowych иолефиновых углеводородов. [1]

За последние годы состав сланцевых фенолов, кипящих в пределах $180-320^{\circ}$, был достаточно изучен. В результате проведенных исследований выяснилось, что главным затруднением в применении сланцевых фенолов является их неоднородная смесь. Раздельное выделение фенолов из полупромышленных фракций легкой и средней смол с установки переработки сланца твердым теплоносителем и определение физико-химических характеристик узких фракций дает право сделать вывод, что при определенных условиях конденсации водорастворимые фенолы легкой смолы могут быть почти полностью вымыты подсмольными водами, находящимися в непосредственном контакте со смолой. С другой стороны, вследствие специфичных условий подготовки сланца при полукоксовании с твердым теплоносителем и благодаря существующему режиму конденсации, многоатомные фенолы сконцентрированы в средней смоле. Повышенное содержание многоатомных фенолов в средней смоле и определяет физико-химическую характеристику средних фракций фенолов, отличающую их от приведенных в литературе соответствующих характеристик фенолов генераторной и туннельной смол.

С целью выяснения природы фенолов подсмольных вод, образующихся при переработке сланца в системе с твердым теплоносителем, при проведении балансового опыта № 227 на комбинате «Кивийили» были отобраны соответствующие пробы.

В табл. 3 приведены характерные показатели подсмольных вод, отделенных от легкой смолы в системе конденсации. Суммарные фенолы подсмольных вод определялись по методу конденсации с формальдегидом; летучие фенолы (простейшие одноатомные фенолы) — по видоизмененному Крессом способу Коппешара водным раствором бромид-бромата.

Ацетон отгонялся из подсмольной воды из расчета, что при перегонке 5% подсмольной воды практически весь ацетон переходит в дистиллят.

Таблица 3

Характеристика подсмольных вод с установки переработки сланца твердым теплоносителем

Цвет	Светлый, темнеющий при соприкосновении с воздухом
рН	6
Суммарные фенолы, г/л	14,45
Летучие фенолы, г/л	0,95
Аммиак, г/л	1,40
Ацетон, г/л	3,33
Сухой остаток, г/л	36,55
в том числе:	
органическая часть	21,5
неорганическая „	15,05

Летучие основания, рассчитанные для табл. 3 с пересчетом на аммиак, определялись перегонкой отдельной пробы подщелоченной подсмольной воды и улавливанием дистиллята в замеренное количество кислоты.

Сухой остаток получен из подсмольных вод после выделения из них фенолов экстракцией бутилацетатом, упариванием и последующей сушкой остатка до постоянного веса при 105°. Разделение сухого остатка на неорганическую и органическую части производилось прокаливанием остатка.

Извлечение летучих и нелетучих с водяным паром фенолов подсмольных вод проводилось отдельно.

Подсмольные воды предварительно экстрагировались узкой фракцией петролейного эфира для удаления смоляных продуктов. После извлечения ацетона подсмольные воды упаривались до остатка, равного 8% от первоначального объема. Из дистиллята извлекались летучие с водяным паром фенолы, из остатка — нелетучие с водяным паром фенолы.

Нелетучие с водяным паром фенолы экстрагировались из упаренного остатка бутилацетатом. После исчерпывающего экстрагирования бутилацетатом рафинат повторно упаривался и экстрагировался. Все экстракты бутилацетата объединялись, рафинировались серной кислотой и насыщенным раствором бикарбоната натрия. Нелетучие с водяным паром фенолы освобождались от растворителя отгонкой бутилацетата до 220°. Выделенные фенолы были подвергнуты вакуумной разгонке при давлении 14 мм рт. ст. В табл. 4 приведены материальный баланс разгонки и физико-химическая характеристика нелетучих с водяным паром фенолов.

При сравнении балансовых данных разгонки фенолов подсмольных вод комбината «Кохтла-Ярве» и фенолов с полупромышленной установки переработки сланца твердым теплоносителем наблюдается принципиальная аналогия цифровых величин. В обоих случаях около 80% фенолов перегоняется без разложения, основная масса перегоняется в интервале 274—300°.

При разгонке нелетучих с водяным паром фенолов фракция, выкипающая при температуре 192—198° при 14 мм рт. ст., сразу же выкристаллизовалась. Кристаллизация фракции, кипящей в интервале 110—192° при 14 мм рт. ст., наступила через несколько дней. Во фракции, кипящей выше 198° при 14 мм рт. ст., кристаллы начали образовываться по истечении месяца (при комнатной температуре).

Таблица 4

Материальный баланс разгонки и характеристика нелетучих с водяным паром фенолов подсмольных вод

Температура кипения при 14 мм рт. ст., °C	Выход фракций в расчете на нелетучие с водяным паром фенолы, %	d_{20}^{20}	n_D^{20}	Молекулярный вес	Содержание —OH, %	Элементарный состав, %			
						C	H	S	O+N
45—110	1,1	0,935	1,4203	—	—	61,0	9,85	0,04	29,11
110—192	27,8	1,168	1,5387	129	22,4	67,7	7,78	0,06	24,46
192—198	31,6	1,185	1,5665	122	26,5	68,6	7,20	0,03	24,17
198—204	16,2	1,152	1,5615	143	24,4	69,1	7,47	0,29	23,14
Остаток	23,3	...	—	...	...	...	...	...	...

По данным физико-химического анализа, нелетучие с водяным паром фенолы относятся в основном к замещенным представителям двухатомных фенолов.

Двухатомные фенолы, выделенные из смолы, а также из подсмольной воды с установки переработки сланца твердым теплоносителем, сконцентрированы во фракциях, выкипающих в пределах 270—300°.

Эти двухатомные фенолы устойчивы при перегонке в нормальных условиях и при выделении их из узких фракций сравнительно легко кристаллизуются. Одноатомные фенолы, выкипающие в том же температурном диапазоне, неустойчивы при перегонке при нормальном давлении, быстро окисляются и сохраняют жидкую консистенцию. Устойчивость двухатомных фенолов относительно окисления наблюдалась также при хроматографическом разделении узких фракций на окиси алюминия.

Учитывая, что двухатомные фенолы в большинстве случаев сравнительно плохо растворяются в бензоле, отделение их от одноатомных проводилось разбавлением узких фракций бензолом и вымыванием водой. Предварительное выделение фенолов в виде устойчивой кристаллической формы удавалось только при кристаллизации их из сильно разбавленных растворов бензола (толуола, ксилола). Выделенная смесь кристаллических фенолов подвергалась далее ступенчатой кристаллизации из бензола, толуола, дихлорэтана, воды и этилового спирта.

Таким образом, из фенолов смолы и подсмольной воды было выделено и идентифицировано три индивидуальных фенола, которые по физико-химическим показателям относятся к классу двухатомных фенолов. Окисление железосинеродистым калием не дало хинона, что указывает на то, что выделенные фенолы относятся к производным резорцина.^[3] Свойства выделенных индивидуальных фенолов приведены в табл. 5.

Одновременно был выделен кристаллический двухатомный фенол с молекулярным весом 152. Этот фенол также относится к классу замещенных резорцинов. Судя по его характеристикам, он, вероятнее всего, является 2, 4, 5-триметилрезорцином.

Интересно подчеркнуть, что определенные индивидуальные фенолы были выделены как из фенолов подсмольных вод, так и из фенолов смолы. 5-метилрезорцин установлен впервые в составе сланцевых фенолов. На наличие двухзамещенных представителей резорцина в составе фенолов промышленных установок переработки сланца указывается в ряде опубликованных работ. ^[4—6]

Таблица 5

Свойства индивидуальных фенолов, выделенных из подсмольной воды и из смолы с установки переработки сланца твердым теплоносителем

Показатели	2,5-диметил-резорцин		4,5-диметил-резорцин		5-метилрезорцин	
	Найдено для выделенного фенола	По литературным данным ^[7]	Найдено для выделенного фенола	По литературным данным ^[7]	Найдено для выделенного фенола	По литературным данным ^[7]
Температура кипения фракций, °С	...	277	...	284	289—296	287 — 290
Температура плавления, °С	159—160	163	135—136	136—137	102—104	106 — 108
Молекулярный вес	137	138	138	138	122	124
Содержание —ОН, вес. %	24,0	24,6	24,2	24,6	26,8	27,4
Элементарный состав, %						
С	69,45	69,5	69,55	69,5	67,70	67,7
Н	7,35	7,35	7,25	7,25	6,60	6,45
О	23,2	23,25	23,20	23,25	25,7	25,85

Выводы

1. Средние фракции фенолов средней смолы с установки переработки сланца твердым теплоносителем содержат больше многоатомных фенолов, чем соответствующие фракции фенолов генераторной и туннельной смол.

2. Подсмольные воды с установки переработки сланца твердым теплоносителем богаче многоатомными фенолами, чем подсмольные воды действующих установок. Выделенные многоатомные фенолы относятся к классу метилзамещенных представителей резорцина.

3. Из индивидуальных фенолов, полученных как из смолы, так и из подсмольной воды, были выделены 2,5- и 4,5-диметилрезорцины и 5-метилрезорцин. Монозамещенный резорцин установлен впервые в составе сланцевых фенолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Алумяэ, Э. Лагеда, К вопросу о фенолах, получаемых при полукоксовании сланца, Изв. АН ЭССР. Серия техн. и физ.-мат. наук, т. VIII, № 2, 1959.
2. Е. Т. Липпмаа, Ацидометрическое определение фенолов, Ж. аналит. химии, т. X, вып. 3, 1955.
3. В. Я. Михельсон, Определение пара-двухатомных фенолов железосинеродистым калием, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, вып. II, серия А, № 63, Таллин, 1955.
4. Х. Т. Раудсепп, Исследование фенолов сланцевой смолы. Докторская диссертация, ЛГУ, 1955.
5. Н. И. Зеленин, Е. А. Антропьянская, Е. Б. Калашникова, О возможности раздельного выделения фенолов из сланцевой смолы, Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, Тр. ВНИИПС, вып. 5, 1956.
6. Б. И. Иванов, Л. Ф. Шаронова, Химический состав подсмольной воды сланцев прибалтийского месторождения, Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, Тр. ВНИИПС, вып. 2, 1954.
7. Словарь органических соединений, Изд-во иностр. лит., М., 1949.

TAHKE SOOJUSKANDJAGA UTTESEADME PÕLEVKIVI FENOOLIDE KOOSTISEST

T. Alumäe,
tehniliste teaduste kandidaat

E. Lageda

Resümee

Uueks, väheuuritud allikaks põlevkivi spetsiifiliste fenoolide tootmisel on põlevkivi ümbertöötamine tahke soojuskandjaga utteseadmises.

Uurimisele võeti «Kiviõli» kombinadi tahke soojuskandjaga utteseadmises toodetud põlevkivi fenoolid. Nimetatud uttseadmel jaotatakse auru ja gaasi segu järk-järgult kondenseerides raske-, keske- ja kergeõiliks. Uttevesi kondenseerub koos kergeõliga.

Arvestades tahke soojuskandjaga uttseadme töö omapära, mis seisneb väheses uttevee tekkimises (utteveena eraldub peamiselt ainult pürogeenne vesi), eraldati ja analüüsiti kergeõli, keskõli ja uttevee fenoolid. Fenoolide eraldamiseks kasutati 20%-list leelist. Lisandite eemaldamiseks töödeldi fenolaati üldiselt tavalisel viisil, ainult pärast väävelhappega lõhkumist ekstraheeriti veeikiht täiendavalt eetriga. Ilmnes, et keskõli puhul saadi veest suurel hulgal täiendavalt nn. «vees lahustuvaid» fenooli. Eraldatud fenoolid fraktsioneeriti efektiivsel kolonnil (umbes 25 teoreetilist taldrikut) kitsasteks fraktsioonideks ja määrati nende füüsikalise-keemilised näitajad. Kerge- ja keskõli fenoolide füüsikalise-keemiliste näitajate võrdlemisel selgus, et võrdsetes keemispisirides on keskõli fenoolid rikkamad mitmealuselitest fenoolidest, võrreldes kergeõli fenoolidega, samuti ka generaatoriõli ja tunnelahjuõli fenoolidega. Tahke soojuskandjaga uttseadme fenoolide destilleerimisel tekib umbes 50% destilleerimata jääki.

Uttevee fenoolid eraldati vee aurutamise ja butüülatsaadiga ekstraheerimise teel. Eraldatud fenoolide fraktsiooniline koosseis sarnaneb «Kohtla-Järve» kombinadi uttevee fenoolide fraktsioonilise koosseisuga. Uttevee fenoolide kitsad fraktsioonid kristallusid kergesti.

Tahke soojuskandjaga uttseadme õli ja uttevee kristalsed fenoolid lahutati kromatograafiliselt ja astmelise kristallisatsiooniga. Kõik eraldatud fenoolid kuulusid resortsiini homologide klassi. Individuaalsetest fenoolidest eraldati 2,5- ja 4,5-dimetüülresortsiin ja 5-metüülresortsiin. Esmakordselt tõestati põlevkivi fenoolide koosseisus ühelis-asendatud-metüülresortsiini esinemine.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
27. III 1959

ÜBER DIE ZUSAMMENSETZUNG DER BRENNSCHIEFERPHENOLE VON SCHWELANLAGEN MIT FESTEM WÄRMETRÄGER

T. Alumäe, E. Lageda

Zusammenfassung

Die Verarbeitung des Brennschiefers auf Schwelanlagen mit festem Wärmeträger ist ein weniguntersuchtes Gebiet der Gewinnung und Verarbeitung spezifischer Brennschieferphenole.

In dieser Mitteilung wird die Untersuchung der Phenole einer Schwelanlage mit festem Wärmeträger des Kombinats «Kiviõli» behandelt. Das Dampfsgemisch der genannten Anlage wird bei der Kondensation in drei Teile zerlegt: Schweröl, Mittelöl und Leichtöl. Das Schwelwasser wird mit Leichtöl abgetrennt.

Da bei der Schwelung mit festem Wärmeträger getrockneter Brennschiefer gebraucht wird, ist die Schwelwassermenge gering. Die Eigenart der Phenole, im Wasser beschränkt löslich zu sein, bedingt ihre Verteilung auf Grund der Löslichkeit zwischen Öl und Wasser. Dabei hängt die Zusammensetzung der Brennschieferöle von der Schwelwassermenge ab.

Die Gewinnung der Phenole aus den Ölen wurde durch Extraktion mit 20%-ger Natronlauge durchgeführt. Nach Zerlegung des Phenolates mit Säure wurden die Phenole mehrmals mit Aether extrahiert. Die Behandlung mit Aether ermöglichte es, eine beträchtliche zusätzliche Menge von «wasserlöslichen» Phenolen zu gewinnen. Die rohen Phenole wurden fein fraktioniert und analysiert. Der undestillierbare Destillationsrückstand betrug etwa 50%. Die Untersuchung der Resultate zeigte, dass die Mittelölphenole an mehrwertigen Phenolen reich sind. Die mehrwertigen Phenole des Leichtöls werden praktisch vollkommen vom Schwelwasser ausgelaugt. Die mittels Butylacetat extrahierten Schwelwasserphenole sind den mehrwertigen Phenolen aus «Kohtla-Järve» ähnlich.

Die Phenole der Schwelanlage mit festem Wärmeträger, die kristallinisch gewonnen wurden, wurden chromatographisch zerlegt und stufenweise umkristallisiert. Von den reinen Phenolen wurden 2,5- und 4,5-dimethylresorcin und 5-methylresorcin identifiziert.

5-methylresorcin wurde in den Brennschieferphenolen erstmalig entdeckt.

*Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR*

Eingegangen
am 27. März 1959