

Х. Я. ТАМВЕЛИУС, Т. И.-В. ВЕСКИОЯ, Л. И. МЕЛЬДЕР

ЭКСТРАКЦИЯ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ ИЗ ФРАКЦИЙ СМОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА ВОДОЙ

Смоляные фракции, получаемые при переработке мелкозернистого сланца-кукерсита в установке с твердым теплоносителем (УТТ), содержат много водорастворимых алкилрезорцинов — ценного сырья для синтеза ряда химических продуктов [1].

Из смолы алкилрезорцины могут быть выделены путем экстракции водой. Вода как экстрагент алкилрезорцинов имеет немало преимуществ перед другими растворителями. Она дешева и сравнительно селективна по отношению к короткоцепочечным алкилрезорцинам. Кроме того, технология рекстракции алкилрезорцинов из воды хорошо освоена сланцеперерабатывающими предприятиями. В принципе процесс экстракции алкилрезорцинов из смолы должен осуществляться в условиях, обеспечивающих достаточную степень извлечения при теоретически минимальном расходе воды (то есть при максимальной концентрации алкилрезорцинов в экстракте). При этом необходимо, чтобы загрязнение водного экстракта смолами и длинноцепочечными алкилрезорцинами было минимальным. Поэтому для оценки целесообразности проектирования промышленного процесса и оптимизации параметров его ведения требуется информация о распределении алкилрезорцинов между фазами при различных температурах, соотношениях фаз сырья и экстрагента и числах теоретических ступеней контакта.

В настоящей работе приводятся данные о противоточной экстракции алкилрезорцинов из газотурбинного и среднего масел, наиболее перспективных для промышленного процесса.

Распределение компонентов в условиях противоточной экстракции

Распределение главных компонентов сланцевых алкилрезорцинов при их противоточной экстракции из фракций смолы УТТ рассчитано для температур 20, 50 и 80 °С, объемных соотношений воды и смолы 0,5:1, 1:1, 1,5:1, 2:1 и 4:1 и числа теоретических ступеней контакта от 1 до 5.

В расчетах использованы исходные концентрации распределяющихся соединений C'_0 и функциональные формы изотерм экстракции (с эмпирическими коэффициентами A и B), рассчитанные отдельно для каждой температуры на основании экспериментальных равновесных данных, полученных при данной температуре. Эти исходные данные в пределах точности эксперимента согласуются с обобщенными величинами C'_0 , A и B , приведенными в [1]. Расчеты провели

для следующих десяти условных компонентов, охватывающих всю массу суммарных водорастворимых фенолов: резорцин (Р), 2-метил- (2-МР), 4-метил- (4-МР), 5-метил- (5-МР), 2,5-диметил- (2,5-ДМР), 5-этил- (5-ЭР), 4,5-диметил- (4,5-ДМР), 2-метил-5-этилрезорцин (2-М5ЭР), одноатомные фенолы и остальные алкилрезорцины (каждую из двух последних групп соединений рассматривали как один условный компонент). Для среднего масла расчеты проводили с учетом разбавления исходного масла сланцевым бензином (1:1 по объему). Принцип расчета изложен авторами в работах [2, 3].

Таблица 1

Результаты двухступенчатой противоточной экстракции водорастворимых фенолов из газотурбинного масла водой

Объемное соотношение воды и сырья	Содержание фенолов в воде, кг/м ³	Извлечено фенолов, % от потенциала в сырье			Расход воды на 1 т извлеченных фенолов, м ³
		Суммарные фенолы	5-Метил-резорцин	8 главных компонентов	
Температура 20 °С					
0,5:1	70,4	42,9	67,8	47,9	14,2
1:1	51,3	62,5	86,5	68,5	19,5
1,5:1	40,2	73,6	93,0	78,9	24,9
2:1	33,0	80,4	95,6	85,1	30,3
Температура 50 °С					
0,5:1	79,2	44,7	74,4	49,1	12,6
1:1	55,5	62,7	88,9	67,3	18,0
1,5:1	43,1	73,2	93,6	77,2	23,2
2:1	35,3	79,9	96,0	82,8	28,3
Температура 80 °С					
0,5:1	92,8	48,7	81,5	57,0	10,8
1:1	61,7	64,6	91,3	73,0	16,2
1,5:1	46,9	73,8	94,6	81,2	21,3
2:1	38,0	79,7	96,2	85,8	26,3

Таблица 2

Результаты противоточной экстракции водорастворимых фенолов из смеси среднего масла и бензина (1:1 по объему) при 50 °С

Число теоретических ступеней контакта	Содержание фенолов в воде, кг/м ³	Извлечено фенолов, % от потенциала в сырье			Расход воды на 1 т извлеченных фенолов, м ³
		Суммарные фенолы	5-Метил-резорцин	8 главных компонентов	
Соотношение вода — сырье 0,5:1 по объему*					
1	23,4	16,8	39,9	24,1	42,7
2	28,9	20,6	53,0	30,4	34,6
3	31,1	22,3	59,3	33,0	32,2
Соотношение вода — сырье 1:1 по объему*					
1	18,5	26,5	56,1	36,8	54,1
2	23,2	33,2	74,4	47,4	43,1
3	25,1	35,9	83,1	51,8	39,8
Соотношение вода — сырье 2:1 по объему*					
1	13,7	39,1	70,9	51,4	73,0
2	17,0	48,6	88,9	65,8	58,8
3	18,3	52,3	95,2	71,7	54,6
Соотношение вода — сырье 4:1 по объему*					
1	9,5	54,4	82,2	66,1	105,3
2	11,6	66,4	96,0	82,0	86,2
3	12,3	70,5	99,1	88,1	81,3

* В пересчете на неразбавленное сырье.

Коэффициенты уравнения (1) при экстракции фенолов из газотурбинного масла водой

Коэффициент	Суммарные фенолы	8 главных компонентов	5-МР	2,5-ДМР	5-ЭР	4,5-ДМР
b_0	1,027	1,171	0,862	1,016	1,985	1,386
b_1	-0,772±0,033	-0,873±0,062	-0,696±0,061	-0,984±0,093	-1,309±0,132	-1,007±0,113
b_2	0,207±0,011	0,257±0,020	0,475±0,020	0,142±0,030	0,135±0,043	0,548±0,037
b_3	-0,112±0,013	-0,180±0,024	-0,219±0,023	-0,387±0,036	-0,344±0,051	-0,115±0,044
b_4	0,059±0,008	0,046±0,015	-0,128±0,015	0,166±0,022	0,164±0,032	0,207±0,027
b_5	0,068±0,009	0,092±0,017	0,119±0,017	0,032±0,026	0,154±0,037	0,067±0,032
b_7	0,120±0,005	0,136±0,010	0,104±0,009	0,200±0,014	0,177±0,020	0,154±0,018
Коэффициент корреляции r	0,998	0,994	0,990	0,992	0,984	0,988
Стандартное отклонение φ	0,010	0,019	0,018	0,028	0,040	0,034

Коэффициенты уравнения (1) при экстракции фенолов из смеси среднего масла и бензина (1:1 по объему) водой

Коэффициент	Суммарные фенолы	8 главных компонентов	5-МР	2,5-ДМР	5-ЭР	4,5-ДМР
b_0	1,319	1,558	2,109	1,352	1,549	1,694
b_1	-0,582±0,032	-0,556±0,049	-0,866±0,118	-0,574±0,046	-0,408±0,050	-0,424±0,045
b_2	0,067±0,013	0,131±0,020	0,343±0,047	0,014±0,018	0,020±0,020	-0,030±0,018
b_3	-0,139±0,024	-0,243±0,038	-0,518±0,092	-0,115±0,036	-0,182±0,039	-0,219±0,035
b_4	0,058±0,005	0,062±0,008	-0,014±0,019	0,121±0,008	0,118±0,008	0,118±0,007
b_5	0,092±0,010	0,057±0,015	0,152±0,037	0,042±0,015	-0,007±0,016	0,024±0,014
b_7	0,029±0,002	0,045±0,002	0,064±0,006	0,045±0,002	0,044±0,003	0,027±0,002
Коэффициент корреляции r	0,998	0,996	0,974	0,998	0,997	0,997
Стандартное отклонение φ	0,014	0,021	0,051	0,020	0,022	0,020

По полученным равновесным (C') и исходным (C'_0) концентрациям в смоляной фазе легко рассчитать степени извлечения отдельных условных компонентов i φ_i , группы восьми главных компонентов φ_8 и суммарных фенолов $\varphi_{\text{сум}}$:

$$\begin{aligned}\varphi_i &= 1 - C'_i / C'_{i0}, \\ \varphi_8 &= 1 - \sum_{i=1}^8 C'_i / \sum_{i=1}^8 C'_{i0}, \\ \varphi_{\text{сум}} &= 1 - \sum_{i=1}^m C'_i / \sum_{i=1}^m C'_{i0},\end{aligned}$$

где m — общее число условных компонентов в суммарных водорастворимых фенолах ($m=10$).

Некоторые результаты приведены в таблицах 1 и 2.

Влияние условий экстракции на степень извлечения фенолов

Для нахождения эмпирической зависимости между степенью извлечения фенолов из смолы и условиями процесса экстракции расчетные значения φ подвергали регрессионному анализу. Регрессионное уравнение включало в качестве коррелирующих параметров объемное соотношение фаз воды и сырья α^* , число теоретических ступеней противоточной экстракции n и температуру экстракции T , К, а также парные произведения этих параметров и квадраты α^2 и $1/n^2$:

$$\begin{aligned}1 - \varphi &= b_0 + b_1 \alpha + b_2 n^{-1} + b_3 T / 100 + b_4 \alpha n^{-1} + \\ &+ b_5 \alpha T / 100 + b_6 n^{-1} T / 100 + b_7 \alpha^2 + b_8 n^{-2}.\end{aligned}\quad (1)$$

Анализ полученных коэффициентов регрессии b_0, b_1, \dots уравнения (1) показал, что вклад входных параметров $n^{-1}T/100$ и $1/n^2$ несуществен, а достоверность связанных с ними коэффициентов b_6 и b_8 относительно низка. Это значит, что исключение этих членов из уравнения (1) не должно приводить к сколь-нибудь существенному ухудшению корреляции. Повторные расчеты, проведенные с исключением параметров $n^{-1}T/100$ и $1/n^2$, подтвердили это предположение.

Коэффициенты регрессии b_0, b_1, \dots для четырех основных индивидуальных соединений, суммы восьми главных компонентов и суммарных фенолов приведены в таблицах 3 и 4.

Они дают возможность прогнозировать степени извлечения водорастворимых фенолов из фракций смолы в широкой области варьирования соотношения фаз воды и сырья, числа теоретических ступеней контакта и температуры экстракции. Уравнения регрессии аналогичной формы могут быть получены для концентрации фенолов в водном экстракте, а также для доли отдельных компонентов в извлеченных фенолах.

Результаты настоящей работы применимы в качестве исходных данных при технико-экономическом сравнении различных вариантов процесса извлечения короткоцепочечных алкилрезорцинов из сланцевых смол.

* Выражено как соотношение объемов воды и неразбавленного бензином масла.

1. Вескиоя Т. И.-В., Маргусте М. А., Мельдер Л. И., Тамвелиус Х. Я. Определение содержания и закономерностей межфазового распределения водорастворимых фенолов, образующихся при переработке мелкозернистого сланца // Горючие сланцы. 1987. Т. 4. № 3. С. 275—280.
2. Мельдер Л. И., Пурре Т. А., Тамвелиус Х. Я., Халлик Э. К. Экстракция водорастворимых фенолов из фракций смолы сланца-кукерсита // Химия тв. топлива. 1981. № 2. С. 76—81.
3. Мельдер Л. И., Тамвелиус Х. Я., Тийкма Л. В. Экстракция фенолов из сланцевой смолой воды смешанным экстрагентом // Химия тв. топлива. 1987. № 2. С. 82—87.

Представил А. Я. Аарна

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

Поступила в редакцию
19.01.1987

H. J. TAMVELIUS, T. I.-V. VESKIOJA, L. I. MÖLDER

WATER EXTRACTION OF ALKYL RESORCINOLS FROM SHALE OIL FRACTIONS

Distribution data were calculated for countercurrent flow extraction of water-soluble phenols (mainly alkyl resorcinols) from gas turbine and middle fractions of oil derived in processing fine-grained kukersite shale within the range of the extract to the raffinate phase α from 0.5 to 4.0, temperature from 20 to 80 °C and the number of theoretical stages n from 1 to 5. The regression equation showing the dependence of the extracted quantity of alkyl resorcinols φ on the parameters varied is as follows:

$$1 - \varphi = b_0 + b_1\alpha + b_2n^{-1} + b_3T/100 + b_4\alpha n^{-1} + b_5\alpha T/100 + b_6n^{-1}T/100 + b_7\alpha^2 + b_8n^{-2}$$

where T is the temperature in K. The regression coefficients b_0, b_1, \dots calculated for the sum of water-soluble phenolic compounds, the sum of 8 main alkyl resorcinols (resorcinol, 2-methyl-, 4-methyl-, 5-methyl-, 2,5-dimethyl-, 5-ethyl-, 4,5-dimethyl- and 2-methyl-5-ethylresorcinols) and for 5-methylresorcinol, 2,5-dimethylresorcinol, 5-ethylresorcinol and 4,5-dimethylresorcinol separately are tabulated (Tables 3 and 4).

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