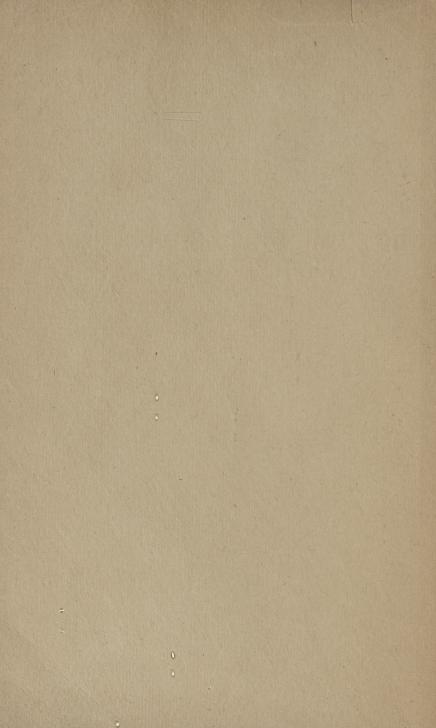
Серия А

№ 97

1953 г

# СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА IV

ЭСТОНСКОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ТАЛЛИН 1958



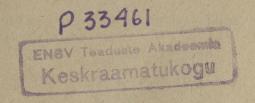
TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

Серия А

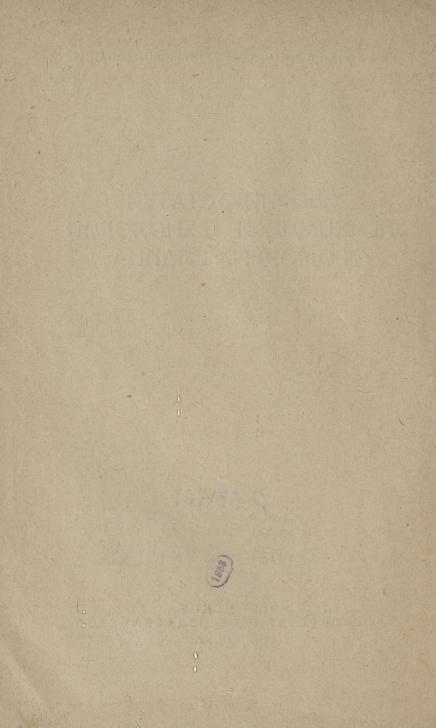
№ 97

1958 г.

# СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА IV



ЭСТОНСКОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ТАЛЛИН 1958



## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

Термическое разложение горючих сланцев является важнейшим методом их химической переработки. Поэтому понятно, что всестороннее исследование этого процесса представляет большой практический интерес. С точки зрения практического проведения полукоксования горючих сланцев важно знать, до какой степени выход и качество продуктов термического разложения можно направить в желательном направлении.

Ввиду сложности процесса термического разложения до настоящего времени мало опубликовано работ, охватывающих эту проблему в целом. Монографии Лутс [1] и Хи-

сина [2] во многих вопросах устарели.

Термическое разложение любого твердого топлива, в том числе и горючих сланцев, является совокупностью многих процессов, протекающих одновременно или в последовательности. Из них наиболее важными являются механизм и химизм разложения органического вещества, скорость протекания процесса и протекание вторичных реакций. Кроме этого необходимо обратить внимание на влияние давления, инертных газов, крупности куска сланца, минеральных и других примесей и т. д.

# І. Общая схема термического разложения сланца

Лутс [1] предлагает следующую схему термического разложения сланца-кукерсита:

$$CO_2$$
,  $H_2$ ,  $H_2O$  газы газы кукерсит  $\rightarrow$  десоксидация  $\rightarrow$  асфальт  $\rightarrow$  смола  $\rightarrow$  газы кокс кокс  $\uparrow$  легкая смола  $\rightarrow$  бензин  $\rightarrow$  газы кокс

Он отрицает возможность протекания термического разложения при 100°C и считает началом процесса 170°C. Такую же схему приводит Добрянский [3]. Он также подчеркивает, что этот процесс является необратимым термолизом, а не деполимеризацией. Добрянский отмечает, что образование битума и смолы являются более или менее самостоятельными процессами. На основании этого он предполагает, что можно найти такой промежуток температуры, при котором битум уже образовался, однако выделение смолы еще не имело место. Максимальное образование битума происходит в узком температурном интервале, примерно 25°, и смола в различных стадиях разложения имеет различный состав. Лутс и Добрянский считают бензин конечным продуктом крекинга. Цейдлер [4] подтверждает, что даже без крекинга паров смолы всегда образуется от 8 до 12% «смоляного бензина» в пересчете на смолу.

Лутс [1] и Гутри [5] категорически отрицают возможность образования такого бензина. Гутри проводил свои опыты на сланце месторождения Юта для проверки тезиса Мак Ки и Лайдера [6] о возможности образования первичного бензина. Опыты показали, что в начале разложения действительно образуется больше бензина, однако

эффект невелик.

История исследования образования первичного и вторичного бензинов интересна. В работах первых исследователей этого вопроса Бэйлби [7], Стейарта [8], Фридмана [9] и Стюарта [10] единодушно высказано мнение, что в начальной стадии термического разложения образуются легкие погоны смолы, а затем, по мере повышения температуры, более тяжелые. Указанные авторы считали такую схему совершенно естественной и рассматривали процесс полукоксования как дестилляцию [сухая перегонка]. Изменение в эту точку зрения ввел Энглер [12], подчеркнув химическую сторону этого явления. Однако он рассматривал процесс термического разложения как деполимеризацию. Последующие исследования заменили деполимеризацию понятием о крекинге, однако основная схема сохранилась. Такая схема получила общее признание. Из более поздних исследователей Хисин [2] не занимался механизмом образования бензина. Он пришел к выводу, что смола эстонских сланцев при протекании всего процесса выделяется с постоянным составом [2, стр. 70]. Этот вывод находится в противоречии с опытами самого Хисина [2, стр. 53]. Такой же ошибочный вывод сделан Хисиным

и относительно кашпирских сланцев.

Один из авторов настоящей статьи [16, 17] на основании экспериментального материала предлагает новую схему термического разложения сланца, противоположную схеме Лутса. Выяснилось, что при повышении температуры выход смолы возрастает, однако 83% от максимального выхода бензина достигается уже при температуре 330°C, а 84% от наибольшего выхода дизельной фракции (200—350°C) при 380°C. Таким образом образование легких фракций смолы имеет место при низких температурах и не может быть никаких сомнений о первичном характере бензина (примерно 11% в пересчете на кероген). Из приведенных опытов вытекает, что все фракции смолы, легкие и высококипящие, образуются независимо друг от друга непосредственно из битума, а не в результате прогрессирующего крекинга смолы в паровой фазе. При этом из системы термического разложения улетучиваются только такие фракции, пределы кипения которых ниже температуры окружающей среды. Бензин низкотемпературного разложения содержит больше парафиновых и меньше олефиновых углеводов, нежели бензин, получаемый при более высоких температурах. Дизельная фракция низкотемпературного разложения также богата парафиновыми углеводородами, при более высоких температурах возрастает содержание ароматических углеводородов. В начальной стадии термического разложения смола образуется с более высоким содержанием серы и меньшим содержанием кислорода [17, 18]. На основании приведенных материалов составлена новая схема термического разложения [16], согласно которой бензин и легкая смола образуются непосредственно из битума. Но в этих опытах не было установлено, до какой степени эта закономерность будет действительной при более высоких температурах (400-500°С).

Известно, что практическое полукоксование происходит в условиях непрерывного повышения температуры сланца. Поэтому был проведен ряд опытов в температурном интервале 425—525°С в изотермических условиях, а также со скоростью нагрева от 2 до 50°С/мин. [19]. В таблице 1 приводятся данные об изменении фракционного состава смолы в зависимости от глубины разложения керогена в

изотермических условиях; в таблице 2 приведены результаты опытов с постоянной скоростью повышения темпера-

туры.

Из приведенных данных вытекает, что при температурах выше 425°С не наблюдается такого селективного выделения легких фракций, как это наблюдалось при низких температурах. Нам кажется, что при более высоких температурах скорости параллельных реакций выравниваются и одновременное выделение широкой фракции смолы становится вероятным. С другой стороны высокая температура среды способствует дестилляции высококипящих погонов смолы. Из вышесказанного следует, что селективное выделение легких фракций при технически приемлемых скоростях полукоксования вряд ли может иметь практическое значение.

Составление единой и универсальной схемы термического разложения сланца кукерсита затруднительно. Однако, исходя из многочисленного экспериментального ма-

Таблица 1
Зависимость фракционного состава смолы от степени разложения керогена в изотермических условиях

	Скорость нагре- вания, °С/мин.	ра	изо-			ав смо. бъемн.	Раство в 10%	Раствор. смолы в 10% NaOH		
№ опыта		Температур опыта, °С	Продолжит. изотерм. обработки мин.	Степень раз-	фр. до 200°С	фр. 200— 340°С	фр. выше 340°С	суммарн.	фр. 200— 340°С	
4 26	50 50	425 425	0 3	12,4 34,1	_	_	=	37,6 41,5	_	
27 28 29	50 50 50	425 425 425	10 25 55	50,8 62,8 72,6	19,8 19,3 19,6	30,7 31,7 32,2	44,2 45,2 44,8	47,9 47,7 51,0	25,2 24,8 26,0	
5 30 31 32 33	50 50 50 50 50 50	450 450 450 450 450 450	0 2 5 21 51	25,2 48,0 69,3 82,1 83,2	19,9 18,3 17,0 17,3 16,3	27,5 28,1 31,6 30,0	48,5 50,2 49,7 49,7	54,1 55,0 46,7 52,8 54,2	27,6 24,5 28,5 30,7	
6 36	50 50	475 475	0 160	48,7 84,6	16,2 16,2	24,4 28,0	51,9	61,8 50,4	29,1	

Зависимость фракционного состава смолы от степени разложения керогена в условиях равномерного нагревания

		THE PERSON NAMED IN				A PRODUCTION OF THE PARTY OF TH				
	нагре-	a, °C	лж. изо- обработки,	разло-		Состав смолы в объемн. %				
Nº Onbitob	Скорость нагр вания, °С/мин.	Температура,	Продолж. и терм. обраб в мин.	Степень раз	фр. до	фр. 200— 340°С	фр. выше 340°С			
15 16 17 18 25	2 2 2 2 2 2	425 450 470 500 525	0 0 0 0 0 5	40,8 67,1 74,2 80,5 83,0	22, <b>6</b> 19,8 19,3 18,4 19.4	34,1 33,2 32,5 34,8 33,2	35,8 42,2 44,0 43,2 42,9			
10 23	10 10	450 525	0 15	43,5 87,1	19,9 16,4	30 <b>,6</b> 28,2	43,3 51,7			
5 6 7 19	50 50 50 50	450 475 510 525	0 0 0 16	25,2 48,7 85,1 87,7	19, <b>9</b> 16,2 15,5 14,9	24,4 27,2 27,4	53,5 53,8			

Примечание: Потери при дестилляции образуются, в основном, за счет высококипящей фракции (выше 340°С), остающейся на насадке колонны. Потери от испарения меньше 0,5%.

териала мы с полной уверенностью можем подтвердить, что образование сланцевой смолы имеет место в результате первичного разложения исходного вещества. При этом кероген в процессе термического разложения непрерывно претерпевает изменения, в результате чего имеют место внутримолекулярные перегруппировки, образование растворимого в органических растворителях битума, летучих веществ и т. д. Каждая молекула, не имеющая возможности улетучиться из системы, подвергается дальнейшим превращениям. В системе термического разложения невозможно зафиксировать неизмененного керогена или термобитума и кокса с постоянными химическими свойствами. Химические свойства этих промежуточных стадий являются функцией условий проведения опыта. Было бы совершенно неправильно утверждать, что только так называемый термобитум является источником образования смолы и других летучих веществ. Нерастворимый в бензоле полукокс дает также смолу, воду и газ [20]. На основании вышесказанного процесс изотермического разложения керогена можно охарактеризовать следующей схемой:

-	The second secon	THE RESIDENCE OF THE PERSON OF	THE RESIDENCE OF THE PARTY OF T		State of the state of the		OF THE PARTY
Паро- газовая фаза	Наиме- нование летучих веществ	газ † †	вода 	бензин ↑	сред смо. †		я
Твердая и жид- кая фаза	Наиме- нование стадии	кероген	кероген/	ф битум'	↓ 6итум"	KOKC'	кокс"
	Растворимость в бен- золе	нерастворим		растворим		нерастворим	
	Агрегат- ное сос- тояние при тем- пературе разло- жения	тверд	ый	жидки	й	твердый	

Примечание: Разновидности керогена, битумов и коксов (кероген', битум' и т. д.) не являются дефинированными веществами. Вышеуказанная схема кероген → кокс показывает непрерывный переход одной формы в другую.

Согласно приведенной схеме выделение летучих веществ может иметь место на различных стадиях превращения керогена (твердой и жидкой фазы) в зависимости от условий проведения опыта. По нашему мнению все летучие вещества образуются независимо друг от друга и являются первичными продуктами разложения. В случае неизотермичности системы (наличие перегретых стенок и т. д.) возможен парофазный крекинг смолы с образованием газа, бензина, воды, кокса и тяжелой смолы.

# 2. Битуминизация керогена

Существенной стадией термического разложения керогена является образование битума. В более ранних работах битум рассматривали как вполне определенное вещество, образование и разложение которого происходит

при твердо установленных температурах. Мак Ки и Лайдер [21] считают температурой образования битума сланцев США 400—410°С, а температурой разложения 410°С. Франкс и Гудиер [22] и Майер и Циммерли [23], наоборот, показали, что битуминизация сланцев Юта возможна и при более низких температурах. При продолжительности опыта до 2160 часов они определили константы скорости и энергию активации реакции в пределах температур от 275° до 365° С. Оказалось, что реакция подчиняется схеме

В ранних работах процесс образования битума рассматривается как переход исходного керогена в растворимое состояние. Фомина [24] предполагает, что небитуминизированный кероген идентичен с исходным керогеном, а битум образуется в результате дегидрогенизации керогена. Такое представление находится в противоречии с результатами исследований других авторов. Кейн [25] отмечает, что торбанит до битуминизации переходит через две стадии, причем во второй образуется так называемый «руберойд», являющимся эластичным и текучим, однако нерастворимым в бензоле. Образование промежуточной стадии сопровождается выделением углекислого газа и сероводорода. Кейн считает «руберойд» малоизмененным керогеном, а в битуме предполагает наличие уже других структурных элементов, в основном циклических соединений. Шнакенберг и Прин [26] выдвигают для колорадского сланца аналогичную схему, однако считают, что «руберойд» образуется в результате деполимеризации.

Работа Аарна и Риккен [26] подтверждает, что в керогене еще до образования растворимого битума происходит значительная перегруппировка с образованием новых углерод-углеродных связей. Доказательством этого вывода является изменение растворимости керогена после обработки его безводным бромистым алюминием при

разных степенях термической обработки.

Из приведенных данных вытекает, что еще до образования битума в керогене протекают реакции синтеза. При более высоких температурах или длительном нагревании начинается и образование летучих веществ и битума.

первого порядка.

Процесс битуминизации исследован Каском [20, 27, 28], Пуксовым [1,15], Караваевым и Венером [29] и другими авторами. Из работ Каска [27] вытекает, что элементарный состав битума зависит от степени и температуры разложения керогена. При одинаковых степенях разложения керогена битум, полученный при более высоких температурах, содержит больше кислорода и меньше углерода нежели битум низкотемпературного разложения. При одинаковой температуре битум с большей степенью разложения содержит больше углерода и меньше водорода, кислорода и серы. Средний элементарный состав битума низкотемпературного разложения керогена следующий: C = 82%, H = 10%, O = 7%. По мере углубления процесса разложения содержание углерода возрастает, а водорода и кислорода падает. Средний молекулярный вес битума в начальной стадии разложения керогена 600-700, затем возрастает до 1000 и выше и снова падает до 600. Битум по своему составу является неоднородным веществом, что подтверждается дестилляцией его в глубоком вакууме [20]. Битум является смесью всевозможных осколков разложения керогена, которые в данных условиях не могут улетучиться из системы. По этой причине в приведенной в п. І настоящей статьи схеме указано условно наличие двух битумов. В действительности таких форм бесконечно много.

Исходя из вышесказанного, нельзя говорить о температуре битуминизации, так как битуминизация эстонского сланца с хорошим выходом происходит в широком температурном интервале от 300 до 475°C. Выход битума при 300°C составляет 69,8% [27], при 475°C — 43,5% [19], въ температурном интервале 330—380°C кероген перехо-

дит полностью в растворимое состояние [17, 27].

Свойства битума по-видимому определяются протеканием ряда параллельных реакций: образованием битума из керогена, разложением битума на смолу, газ и воду и реакциями конденсации и полимеризации и внутримолекулярных перегруппировок в битуме и сланце. Очевидно нет принципиальной разницы между легкими фракциями битума и тяжелыми фракциями сланцевой смолы.

# 3. Химизм термического разложения керогена

Исследование химизма термического разложения керогена представляет большой теоретический и практический интерес. Знание химизма термического разложения

позволяет оценить возможности использования керогена для получения многих химических соединений. Основой исследования химизма термического разложения керогена является знание его химической структуры. Мы не считаем необходимым останавливаться на анализе многочисленных работ по исследованию строения керогена [30—40]. Подробный анализ этого вопроса дан в одной работе авторов этой статьи [41]. По данным нашего исследования определено содержание ароматических циклов в керогене 0,2±0,05 экв/100 г и составлен полный баланс кислорода (рис.1).

В таблице 3 приводится распределение кислорода в керогене и в продуктах его термического разложения.

Таблица 3 Распределение кислорода при термическом разложении керогена Содержание кислорода в г-атомах/100 г керогена

-		22/15/2018	STATE OF THE PARTY									
	e-			Сод	ержа	ние ки	слоро	г-ато	мах/1	00 г к	ерогена	
	нагре мин.	изотерм. этки, °С	ерм.		C	MOJ	ı a					
	-	лте и,	изоте мин,		NIG I	rp.	1b-					и
опыта	OC	емп, изот бработки,		F DOI	рн Си		ониль-	ОД				ОКС
ЭПБ			CLOI	цир	0.11 0.01 0.01	60)	60J	3B.	В			укс
No.	Скорость вания, °С	емп.	Продолж.	Общий кислород	Фенольный гидроксил	Карбок- сильная	Карбониль- ная группа	Неизв. кислород	Вода	CO2	00	Полукок <b>с</b> потери
5	0 8	FO	F 0	N X	4	X 2	王	TX	Ш	0	0	<u> </u>
01	=0	595	15	0.050	0 156	0.0017	0.060	0.020	0 245	0 101	0 020	0.023
21 22	50 20	525 525	15	0,250	0,156	0,0017	0,000	0,032	0,245	0,104	0,036	-0.033 $-0.15$
22	THE PARTY											
23	10	525	15	0,276	0,151	0,0019	-				0,038	+0,015
24	5	525	15	0,250	0,138	0,0020	-		0,279		0,029	-
25	2	525	5	0,178	0,127	0,0020	0,043	0,008	0,320	0,158	0,026	-0,068

Из данных, приведенных на рис. 1, вытекает, что как в керогене, так и в смоле ведущее место занимает фенольный кислород. В керогене он связан в виде эфира и сложного эфира, в смоле в виде свободной фенольной гидроксильной группы. Содержание карбонильной и карбоксильной групп в смоле немного меньше содержания этих групп в керогене. Кажется вероятным их переход из керогена в смолу. Также кажется вероятным, что источником реакционной воды является спиртовая гидроксильная группа в керогене. Значительно более сложен вопрос о происхождении углекислого газа и окиси углерода. Окись углерода частично могла образоваться из кар-

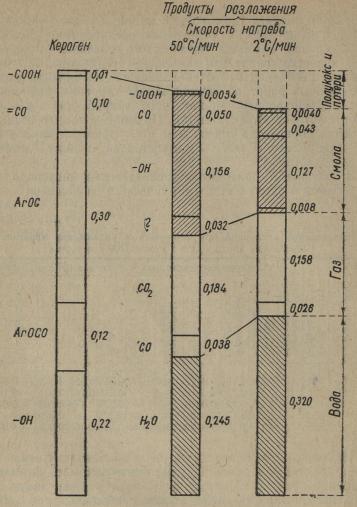


Рис. 1. Распределение кислорода в керогене и в продуктах разложения керогена в экв/100 г керогена.

бонильной группы, однако, для углекислого газа неостается другого источника кроме эфиров фенола.

Подробный анализ этого вопроса показывает, что образование углекислого газа из фенолов вполне возможно. Хагеман [42] при крекинге фенолов получил кислород,

в основном, в форме окиси углерода. Гофман [43] установил, что при крекинге фенолов в присутствии растворителей углекислый газ образуется тем легче, чем больше молекула фенола. Аналогичные результаты получили Джонс и Нюворт [44] при крекинге крезолов и ксиленолов. Косака [45] при крекинге оксибензола получил кислород

в форме окиси углерода. При температуре 450°С резорцин разлагается частично, а гидрохинон полностью с образованием кокса, пека и воды. Фенол и крезолы в этих условиях не разлагаются [46, 47]. При гидрогенизации двухатомные фенолы отдают одну гидроксильную группу и в зависимости от активности катализатора образуют пек или смолу [48]. Нафтолы по стабильности занимают промежуточное место, однако склонны к конденсации с выделением воды [49]. При термическом растворении угля а — нафтол полностью переходит в а—динафтиленоксид с выделением водорода и воды (50).

Из этих данных вытекает, что фенолы с более большим молекулярным весом, а также двухатомные фенолы и нафтолы легко разлагаются с выделением окиси угле-

рода, углекислого газа и воды.

Проведенные нами опыты по термическому крекингу сланцевых фенолов подтверждают этот вывод. Опыты проводились при температуре 400—450°С в присутствии воды. Результаты приводятся в таблице 4.

### Таблица 4 Результаты крекинга фенолов сланцевой смолы

Пределы кипения фенолов 94—198°С/12 мм рт. ст. Уд. вес 1,0669 Элементарный состав: С — 76,46%; H — 8,45%; О — 14,69%; S — 0,40%.

Температура опыта 450°С, продолжительность 2,5 часа, соотно-

шение фенола и воды 1:2.

Продукты крекинга	Количество, в вес. <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Взято для опыта фенолов Получено: нейтральное масло фенолы СО2 СО СпH2n С2H4 H2 СпH2n+2 кокс и потери	100,0 33,4 14,5 9,00 0,81 0,68 0,24 0,10 9,72 31,5

При проведении опыта со сланцевыми фенолами, свободными от двухатомных фенолов, при температуре  $400^{\circ}$ С выделяется газ с содержанием углекислого газа 40-46% и окиси углерода 4,5%. Из этих данных следует, что сланцевые фенолы являются термически неустойчивыми и способны к разложению с выделением  $CO_2$ , CO и  $H_2O$ . Интересно отметить, что по нашим данным, примерно, 50% от общего количества кислорода фенолов (свободные от карбоновых кислот) выделяется в виде углекислого газа.

Многие авторы, в том числе и Лутс [1] придают большое значение вторичным, парофазным реакциям. Хисин [2] поддерживает это мнение. Гутри [5] старался объяснить образование фенолов, кетонов и альдегидов смолы сланцев США парофазными реакциями олефинов с кислородом воздуха, а образование аминов действием аммиака на олефины в паровой фазе. Это же мнение разделяет и Прин [51] и Когерман. По Когерману образование фенолов было бы возможно из диенов и альдегидов в паровой фазе. Зеленин [52, 53] считает возможным образование фенолов сланцевой смолы из альдегидов и кетонов.

Все вышеуказанные авторы считают, что в начальной стадии термического разложения образуются маленькие и активные молекулы (олефины, альдегиды), которые в дальнейшем образуют более сложные соединения. Ошибочность такого мнения очевидна. Если первичными продуктами являются соединения с небольшим молекулярным весом, тогда смола полукоксования в вакууме должна быть более легкой, так как в этих условиях протекание вторичных реакций затруднено. Однако практика показывает обратную картину. В изотермических условиях парофазные реакции не могут иметь большого значения, так как время реакции в паровой фазе более чем 80 раз меньше, чем время протекания первичного разложения в твердой и жидкой фазах. Следовательно сформирование летучих веществ происходит в твердожидкой фазе. На рис. 1 приводятся схематически основные направления этих реакций. Согласно этим данным вода разложения образуется за счет гидроксильных спиртовых групп керогена. Это направление вероятно потому, что в сланцевой смоле отсутствуют спиртовые гидроксильные группы, а количество воды немного превышает

количество гидроксильной группы в керогене. Карбоксильная группа керогена образует углекислый газ и карбоновые кислоты сланцевой смолы. Карбонильная группа керогена по всей вероятности участвует в образовании кетонов сланцевой смолы и части окиси углерода. Фенольный кислород в керогене является источником образования фенолов и основной части углекислого газа и окиси углерода.

Возможность образования фенолов из фенольной структуры керогена высказана Раудсеппом [54]. Такая схема образования фенолов не вызывает возражений, однако нам кажется, что структуры приведенных свободных радикалов маловероятны по причине их малой стабильности. Реакции со свободными радикалами протекают обычно с участием свободных метил-, этил- и бензил-

радикалов. •

Нам кажется, что первичный характер фенолов сланцевой смолы и их непосредственная связь со структурой керогена в настоящее время достаточно хорошо доказана. Смола низкотемпературного разложения сланца (275—325°С) содержит значительное количество фенолов. Максимум образования кислородных соединений сланцевой смолы и, в частности, двухатомных фенолов находится в первой стадии разложения керогена (степень разложения 15-20%) [18]. Кажется маловероятным, что образование фенолов и кетонов в таких мягких условиях протекало бы в результате вторичных реакций в паровой фазе. Не представляется также возможным значительная ароматизация керогена в таких мягких условиях термического разложения. Мы не видим существенных различий в химических свойствах узких фракций сланцевой смолы, полученных при низких и высоких температурах. Различия в фракционном составе смолы объясняются физическими условиями выделения парогазовой смеси из системы полукоксования, а не химическими реакциями в паровой фазе.

Если бы вторичные реакции играли существенную роль при термическом разложении керогена, тогда скорость проведения процесса оказала бы существенное влияние на выход и качество сланцевой смолы. Однако, как показывают опыты Липпмаа [19] и Аарна и Риккен [26], такой существенной разницы нет. Продолжительное нагревание сланца при низких температурах приводит,

понятно, к некоторому увеличению выхода газа, однако существенных изменений в химическом составе сланцевой смолы не наблюдается.

Суммируя результаты исследования, приведенные в настоящей главе, мы приходим к выводу, что основная масса летучих веществ термического разложения керогена образовалась из соответствующих группировок керогена. Реакции разложения и синтеза протекают, в основном, в твердо-жидкой фазе, т. е. в керогене и битуме и значение парофазных реакций в условиях изотермического проведения процесса невелико.

# 4. Кинетика разложения

Ряд авторов занимался определением кинетических закономерностей битуминизации керогена [2, 14, 15, 55, 56]. Из этих данных были вычислены константы скорости битуминизации, температурный коэффициент реакции и энергия активации. Лутс [1] установил, что константа скорости битуминизации керогена при  $390^{\circ}$ С  $K_{390} = 0.0151 \frac{1}{\text{мин}}$  и температурный коэффициент реакции 1.75. Отсюда

энергия активации составляет 49956 кал/моль.

Хисин [2] на основании своих опытов нашел для гдовских сланцев температурный коэффициент в температурном интервале 325—400°С равным 1,94—1,18. При этом температурный коэффициент падает при повышении температуры. Автор вычислил константы скорости выделения смолы для кукерских сланцев и нашел постоянную величину. В случае волжских сланцев Хисин наблюдает замедление реакции и объясняет это явление химической неоднородностью этих сланцев. Когерман [1] установил, на основании экспериментальных данных Попова, что температурный коэффициент 1,75 действителен при температурах до 400°С.

Кейн [25] определил константы скорости образования смолы и битума для австралийского торбанита в температурном интервале 340—440°С. Небольшое количество опытов не позволяет установить характер замедления реакции. Торн [58] установил, что константа скорости разложения сланцев США не зависит от содержания ми-

неральной части.

Константа скорости битуминизации эстонских сланцев вычислена Коллеровым [59] на основании экспериментальных данных Каск [27], Аарна [16, 18] и Цыбасова и Григорьева [60]. Константа скорости реакции битуминизации оказалась постоянной в случае протекания реакции не слишком глубоко.

Коллеров приводит расчеты с предположением реакции первого порядка. При вычислении константы скорости реакции выделения смолы он исходит из действительной продолжительности опыта, отняв продолжительность разложения керогена для образования летучих веществ и битума в пределах 99% и добавив время разложения термобитума в период возрастания его концен-

трации  $\tau_k = I_k = \frac{1}{k_{\delta}}$ . Цель последней операции авторам настоящей статьи непонятна.

Целью вышеуказанных работ было определение в первую очередь константы скорости образования битума. Такой подход по нашему мнению односторонен, так как битум не является и вероятно не будет конечным продуктом технологических процессов.

Калюжный [61] исследовал кинетику образования сланцевой смолы в температурном интервале 300—550°C. Результаты опытов представлены графически. Полученные Калюжным графики резко отличаются от наших экспериментальных данных [62, 63]. В опытах Калюжного термическое разложение керогена эстонского сланца протекает от 3 до 10 раз быстрее, чем по данным всех остальных авторов [16, 17, 18, 19, 27, 60, 62, 63, 64]. В работе Калюжного максимальный выход смолы не зависит от температуры, что также не согласуется с результатами других исследователей. Третьей особенностью опытов Калюжного является сверхскоростное разложение сланца при невысокой температуре — 350°С. Как вытекает из материалов настоящей статьи, выход летучих веществ выше при быстром нагревании сланца, однако, как следует из опытов Калюжного, такой эффект наблюдается и при температуре 300°C. Следовательно чувствительный интервал предварительного нагревания сланца должен лежать ниже 300°C, что маловероятно. Нам кажется, что в опытах Калюжного печь для изотермического разложения пробы после достижения температуры реакции не

могла обеспечить истинных изотермических условий и

имел место местный перегрев стенок аппарата.

Согласно результатам наших опытов [18, 19] в температурном интервале 275—475°С термическое разложение сланца протекает с замедлением. Если для определения константы скорости пользоваться уравнением:

 $\tau K = \ln \frac{100}{100 - x}$ ,

где x — степень разложения керогена (общее количество летучих веществ) в %, тогда [65]  $K = K_0 \cdot e^{-bx}$ , где

гогда [65]  $K = K_0 \cdot e^{-bx}$  , где  $K_0$  и b — константы.

Причиной замедления реакций является сложная структура керогена, которая содержит группы с различной термостабильностью, а с другой стороны протекание реакций синтеза [26], которые приводят к стабилизации исходного органического вещества. Этот вопрос более подробно обсужден в другой статье [62].

В таблице 5 приводятся результаты определения энер-

Таблица 5
Энергия активации термического разложения керогена и некоторых высокомолекулярных веществ

Вещество	Темпера- тура °С	Е кал/мол.	Автор
Кукерсит (битумини-	390	49956	Пуксов [1]
зация)	275—350	62100	Аарна [65]
Торбанит (Австрия)	350—400 300—325	48500 41500	Кейн [25] Майер, Цим-
		41500—54600	мерман [23]
Сланец США	355—440		Шнакенберг, Прин [69]
Парафин	425450 430700	59500 53400	Кейн [25] Кейн [25]
Мазут парафинистый	400—450	63000	Саханов, Тили-
Полиэтилен	450	49000	Ван Креве- лен [72]
Полистирол	390	41000	7 (12)
Полиинден	360	41000	***
Полициклогексанон	440	26000	
Целлюлоза	315	20000	,,
Дибензантрон	490	95000	27

гии активации реакции термического разложения керогена и некоторых высокомолекулярных веществ.

Высокая энергия активации термического разложения кукерсита указывает на термический разрыв углерод-

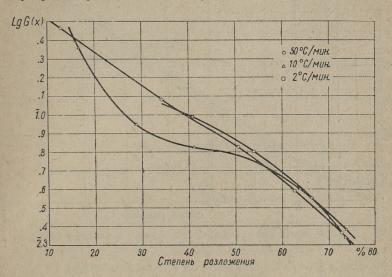


Рис. 2. Зависимость константы скорости  $G(x)_{425}$  от степени разложения и скорости нагрева сланца.

углеродных связей. Однако имеющиеся до сих пор результаты не позволяют сделать твердого вывода, так как энергия активации вычислена для суммарной реакции.

На рис. 2 приводится зависимость константы скорости термического разложения керогена (K<sub>425</sub>) при различных скоростях нагрева. Из этих данных вытекает, что медленное нагревание керогена способствует замедлению скорости реакции. Очевидно за время нагревания керогена протекают реакции синтеза, которые в дальнейшем и определяют скорость разложения вещества. Нами были также проведены опыты по определению критической температуры нагревания керогена, т. е. температуры, достижение которой при различных скоростях нагрева оказывает влияние на выход смолы. Для этого сланец нагревался медленно (2°С/мин.) до определенной температуры (300—400°С), а затем со скоростью нагрева

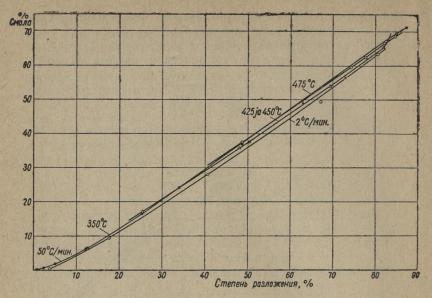


Рис. 3. Зависимость выхода смолы от степени разложения керогена.

50°С/мин до 425°С, при которой его выдерживали 10 мин. Результаты опытов приводятся графически на рис. 3 и 4.

Из этих данных вытекает, что медленное нагревание сланца при температуре 325—350°С оказывает самое существенное влияние на замедление реакций дальнейшего термического разложения. Замедление реакций термического разложения сланца сопровождается уменьшением выхода смолы.

Суммируя вышеприведенные материалы по кинетике термического разложения сланца-кукерсита мы можем вполне обоснованно подтвердить, что термическое разложение керогена протекает не как простое разложение органического вещества с выделением структурных элементов керогена, а является совокупностью двух основных типов реакций: разложения и синтеза. При этом реакции синтеза, в основном, носят характер внутримолекулярных перегруппировок [26], в результате чего происходит увеличение количества углерод-углеродных связей. Кислородсодержащие функциональные группы керогена не подвергаются существенным изменениям и в этом отношении сохраняется генетическая связь между кислород-

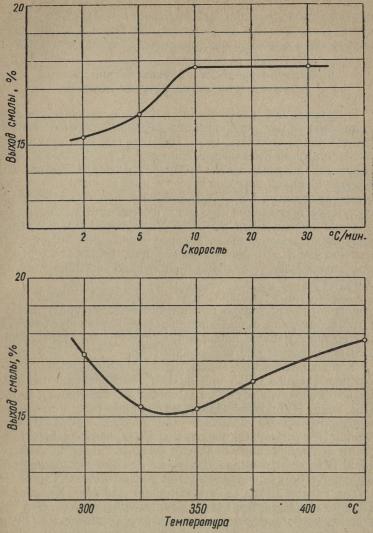


Рис. 4. Зависимость выхода смолы от скорости нагревания и конечной температуры медленного нагревания пробы.

ными группами в керогене и смоле. С кинетической точки зрения следует, что медленное нагревание керогена до

определенной температуры вызывает уменьшение скорости разложения и в дальнейшем при более высоких температурах и обусловливает понижение выхода смолы.

# 5. Влияние скорости полукоксования сланца на выход и качество летучих веществ

В предыдущей главе была показана зависимость выхода смолы от скорости проведения полукоксования сланца. Надо полагать, что и свойства смолы и газа зависят от условий проведения процесса. При более высоких скоростях нагрева сланца температура образования газа, битума и смолы передвигается в направлении более высоких температур [72]. Следовательно, при более высоких скоростях проведения процесса изменяются условия выделения смолы. Если же возможные параллельные реакции имеют неодинаковые энергии активации, то должны измениться и доминирующие реакции. Влияние скорости полукоксования уже давно привлекало внимание исследователей.

Стейарт [8] установил, что шотландский сланец дает хорошую смолу только при низких температурах. Высокотемпературная смола дает большие потери при очистке и содержит меньше парафина. К такому же выводу при-

шли Мансфильд [73] и Симпсон [74].

Кэррик и Яновский [75] рекомендуют проводить полукоксование сланцев США при низких температурах, так как низкотемпературная смола содержит меньше серы и азота [76]. Генце [77] подтверждает, что лучший выход смолы из кукерсита можно получить при низких температурах. Финли [78] установил, что сланцы США при большей скорости полукоксования образуют больше смолы и меньше газа. Полученная смола содержит меньше низкокипящих фракций и богата непредельными соединениями. Такой же вывод сделал Гутри [5] относительно сланцев Колорадо, Шотландии, Юта, Бразилии, Невады и Австралии. Эти закономерности зафиксированы и в случае шведских [79] и будаговских сланцев [2]. Хисин [2] считал, что выход смолы из эстонских сланцев мало зависит от скорости процесса.

Чуханов и сотрудники [66, 80] поддерживают мнение, что в условиях постоянного повышения температуры эстонского сланца со скоростью ниже 30—60° С/мин., свойства продуктов полукоксования не зависят от скорости на-

грева. При скоростях нагрева 103—104 °С/мин. процесс оказывается направляемым и возможно получение необходимых продуктов.

Влияние скорости нагрева на выход смолы хорошо исследовано для каменных углей [80, 81, 82]. При этом уста-

новлено, что

$$x = x_0 + a \log R$$
,

где: х — выход смолы,

x<sub>o</sub> — выход смолы при скорости нагрева 1° С/мин.,

а — константа, R — скорость нагрева °С/мин.

Выход смолы, как правило, выше при более высоких скоростях нагрева. Температуры 350—450°C являются критическими, скорость достижения которых определяет выход смолы.

Хисин [2] исследовал вопрос неравномерного нагревания сланца с остановками повышения температуры в интервале 350—375°C. Он установил уменьшение выхода смолы при 6 часовой остановке нагревания при температуре 350° С. Хисин предполагает, что в этих условиях существенное значение имеют реакции в битуме, в основном конденсация и полимеризация. Такое мнение совпадает с представлениями Уоррена [82]. Очевидно, чем меньше стабильность битума, тем значительнее влияние остановки повышения температуры нагрева.

Таблица 6 Выход газа на органическую массу в %

Ne onbitob	Скорость нагрева, °С/мин.	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	со	H <sub>2</sub>	CnH <sub>2</sub> n+2	Сумма
25 24 23 22 19 20 21	2 5 10 20 50 50 50	3,86 3,67 5,	1,13 74   1,17   1,22 01 86   1,17	1,47 1,47 1,95 2,01 1,93 2,06 2,58	0,31 0,31 0,38 0,36 0,42 0,44 0,46	0,73 0,80 1,07 0,88 0,96 0,92 1,05	0,099 0,084 0,061 0,057 0,069 0,063 0,080	3,73 4,19 3,56 3,54 3,71 4,10 3,86	10,9 11,6 12,0 11,7 12,1 12,4 13,2

Влияние скорости полукоксования на свойства смолы

	нагре-	темпе-	Выход на органическую массу, в%					Удель-		Содержание фенолов, об.%				
Nº Onbita		Конечная т	Смола	фр. до 200°С	фр. 200— 340°С	фр. выше 340°С	Кокс	Вода	фр. 200— 340°С	Сумм.	фр. 200— 340°С	Сумм. смола	С	Н
25	2		59,5*)		19,8									10,70
24	5		65,8	11,6	The second second									10,28
23	10		67,7	11,1										10,24
22 19	20		68,1	10,9									82,90	10,36
	50		71,1						0,951				1	-
20	50		68,7		19,1				0,954				00 10	10.01
21	50	525	67,7*)	10,6	17,1	40,0	15,2	3,9	0,939	0,968	-	-	83,18	10,21

<sup>\*)</sup> Малая навеска сланца; большие потери смолы.

Из приведенного краткого обзора явствует, что вопрос о влиянии скорости нагрева на выход и качество продуктов термического разложения далеко не ясен, особенно в части эстонского горючего сланца. Для внесения в вопрос большей ясности нами были поставлены опыты с различной скоростью нагрева проб. Конечная температура опытов была 525°С, при которой процесс доводили до конца в течение 15 мин. Результаты опытов приводятся в таблицах 6 и 7.

Результаты опытов приводятся и на рис. 5 и 6.

Из результатов опытов вытекает, что при более высокой скорости полукоксования сланца:

- 1. увеличивается выход смолы;
- 2. падает выход бензиновой и дизельной фракций;
- 3. увеличивается выход остатка дестилляции;
- 4. уменьшается выход кокса и воды;
- 5. увеличивается удельный вес смолы и ее фракций;
- 6. увеличивается выход кислых компонентов смолы;
- 7. увеличивается выход газа и содержание в газе олефинов и окиси углерода;
- 8. уменьшается в газе содержание водорода и парафинов.

Кажется, что сланцевая смола, полученная при более высоких скоростях разложения керогена более близка к

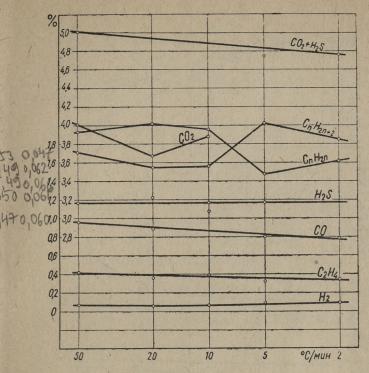


Рис. 5. Зависимость выхода газов разложения от скорости нагрева.

керогену. Характерным является увеличение выхода фенолов с одновременным уменьшением выхода водорода. Этот факт лишний раз доказывает наличие фенольной структуры в керогене. Интересно отметить, что выход окиси углерода и углекислого газа при высоких скоростях

полукоксования возрастает.

При скорости нагревания сланца 2°С/мин. максимальная интенсивность выделения смолы наблюдается при температуре 430°С, при скорости 50°С/мин. соответственно при 490°С. Понятно, что разница в температуре выделения смолы в 60°С способствует дополнительной дестилляции смолы и, в частности, ее высококипящих фракций. При медленном проведении процесса эта высококипящая часть подвергается разложению в жидкой фазе, в результате чего увеличивается выход бензина. Кроме изменения ус-

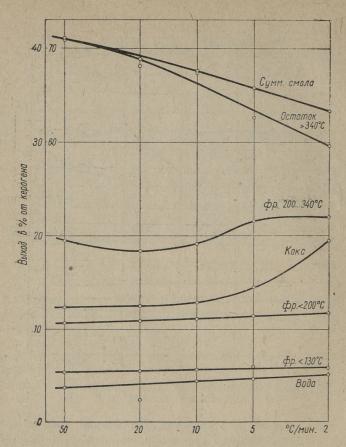


Рис. 6. Зависимость выхода продуктов разложения.

ловий дестилляции влияние оказывает и различие в энергиях активации отдельных реакций. В качестве доказательства можно привести факт, что при медленном проведении процесса низкокипящие фракции выделяются в начале полукоксования, при высоких температурах такой селективности не наблюдается. Из приведенных материалов следует, что постулат о малой зависимости свойств смолы от скорости процесса (при скоростях ниже 60° С/мин.) не нашел экспериментального подтверждения. Наоборот, наблюдается существенная зависимость от ско-

рости нагрева и в этом отношении эстонский сланец по сравнению с другими сланцами ничем не отличается.

В таблице 8 приводятся результаты изотермического разложения сланца в условиях, при которых температура разложения была достигнута с различными скоростями нагрева сланца.

Таблица 8

Зависимость выхода смолы от скорости предварительного
нагревания сланца

		naip	свания сланца		
№ опытов	Скорость нагревания, оС/мин. Темпера- тура разло- жения, оС		Продол- жит. опыта при темпе- ратуре раз- ложения, мин.	Выход смо- лы-на ке- роген, %	Степень разлож. керогена, %
29	50	425	55	56,4	72,6
40	10	425	55	54,1	73,7
45	2	425	55	54,5	73,8
33	50	450	51	67,9	83,2
41	10	450	55	64,6	81,0
36	50	475	16	68,4	84,6
42	10	475	16	66,0	81,8
46	2	475	16	61,8	79,4
20 22 23 24 25	50 20 10 5 2	525 525 525 525 525 525	15 15 15 15 15	68,7 68,1 67,7 65,8 59,5	86,4 87,5 <b>8</b> 7,1 85,5 83,0

Результаты опытов показывают, что выход смолы и степень разложения керогена будут тем меньшими, чем ниже скорость предварительного нагревания пробы.

Изложенные в настоящей главе материалы подтверждают, что эстонский горючий сланец с точки зрения влияния скорости полукоксования подчиняется тем же закономерностям, что и другие горючие сланцы. При высоких скоростях полукоксования увеличивается выход смолы и полученная смола имеет более первичный характер.

# 6. Термическое растворение керогена

Растворимость керогена в органических растворителях не превышает 2,20% [93]. Некоторые авторы сообщают о

значительной растворимости керогена в хлорсодержащих растворителях, в хлороформе и дихлорэтилене [84,85]. При более высоких температурах растворимость керогена кукерсита достигает 8% [55, 83]. Растворимость керогена становится заметной, если в качестве растворителя пользоваться тяжелыми минеральными маслами. Начиная с 1920 г. на этот метод взят ряд патентов [86—96]. В качестве растворителей применяли сланцевую смолу, керосин, тетралин и др. Однако скоро выяснилась малая перспективность применения этого процесса в промышленном масштабе.

Уже в 1924 г. Свиннертон отмечает, что процесс термического растворения непрактичен, так как бензин образуется за счет растворителя. Пецольд [83] установил, что термическое растворение сланца-кукерсита начинается уже при 200°С и при этом выход бензина возрастает по сравнению с обычным полукоксованием. В подходящих условиях удалось получить чрезвычайно высокий выход битума.

Термическое растворение кукерсита подробно исследовано Дьяковой [98, 99]. По данным Дьяковой гдовский сланец дает при термическом растворении до 97% смолы, с содержанием бензиновой фракции до 40%. В качестве растворителей применяли антраценовое масло, гидрогени-

зированную сланцевую смолу и нефтяной мазут.

Селективное действие растворителя хорошо видно из опытов Копвиллема [102]. Он нагревал эстонский сланец с водой (соотношение до 4:1) при температуре 370—410°С и под давлением 165—287 атм. и получил до 20% легкой, выкипающей до 190°С смолы в пересчете на кероген. Фридман [101] в аналогичных опытах показал, что торф и бурый уголь под давлением и в среде паров воды

склонны к битуминизации.

Ряд авторов объясняют влияние растворителей улучшением условий теплопередачи. Однако такое объяснение вопроса кажется односторонним. Ускорение реакции термического разложения в присутствии растворителей скорее всего можно объяснить цепной реакцией битуминизации керогена, когда молекулы растворителя способствуют разветвлению этой реакции. Наличие растворителя несомненно замедляет реакции конденсации и полимеризации, противодействующие образованию смолы. Вода оказывает противоположное влияние потому, что она не способствует

протеканию цепных реакций с участием свободных радикалов.

Из опытов Дьяковой и Шнакенберга вытекает, что лучшими растворителями являются соединения, способные легко отдавать водород. Следовательно действие раствори-

теля объясняется его гидрирующим действием.

Мы не считаем необходимым останавливаться на анализе метода термического растворения как самостоятельного процесса переработки топлива. С точки зрения наших исследований термическое растворение сланца представляет интерес как возможная стадия термического разложения керогена. В любой системе полукоксования сланца происходит битуминизация в меньшей или большей степени. Поэтому важно знать, до какой степени битуминизированный сланец оказывает влияние на скорость термического разложения небитуминизированного сланца.

Нами были поставлены опыты с добавлением к сланцу предварительно битуминизированной пробы. Соотношение свежего керогена к битуму было, примерно, как 2:1. В таблице 9 приводятся результаты опытов [19].

тице э приводятся результаты опытов [19].

Таблица 9 Полукоксование сланца с прибавкой битума

- 9		ry-	,	Выход по опыту в%			Выход по расчету в%		
Ne onbita	опыт срос грева /мин.	Темпера ра опыта в °С	Продолж опыта в мин.	смола	полу-	вода	смола	полу-кокс	вода
58 59	50 50	425 425	10 55	14,7 21,0	80,0 73,2	2,5 2,8	13,63	80,43 72,84	2,59 2,94

Прибавление битума к свежему сланцу не увеличивает конечного выхода смолы, однако оказывает небольшое влияние на ускорение процесса. Каском [20] были проведены опыты диференцированного полукоксования термобитума и нерастворимого в бензоле остатка. Эти опыты показывают, что диференцированное термическое разложение сланца дает, примерно, на 10% меньше смолы, чем полукоксование сланца. В соответствии с уменьшением выхода смолы возрастает выход полукокса. Из приведенного материала можно сделать вывод, что жидкая фаза термического разложения оказывает влияние на процесс.

# 7. Вторичные реакции в паровой фазе

Парогазовая смесь термического разложения горючих сланцев пребывает некоторое время в системе полукоксования, где возможны вторичные реакции разложения, а также конденсации. Лутс [1] считает парофазный крекинг важным фактором образования бензина и легких фракций смолы. В приведенной в настоящей статье схеме эти реакции не играют существенной роли. Хисин [2] объясняет увеличение выхода смолы при быстром полукоксовании меньшим крекингом парогазовой смеси. В настоящей статье приведены ссылки на работы, в которых вторичными реакциями объясняют образование фенолов, высококипящих фракций смолы и т. д.

Если крекинг или синтез в паровой фазе играют существенную роль в образовании сланцевой смолы и различий в ее свойствах, тогда парогазовая смесь должна находиться в системе не меньше самого сланца. Для установления времени пребывания парогазовой смеси в системе полукоксования используем данные балансовых испыта-

ний туннельных печей [103]:

```
содержание органической массы в сланце — 31,7%
                                           7,0%
содержание влаги в сланце
анализ в алюминиевой реторте:смолы
                                           20,72%
                                            2,07%
                              воды
                                            5,05%
                              газа
                              полукокса — 72,16%
                                        - 20,1%
технический выход смолы
                                         - 207
средний молек. вес смолы
выход свободного от азота газа
                                        -22,3 нм^3/т
насыпной вес сланца
                                          0,9 кг/л
                                           1,524 г/см3
удельный вес сланца
```

При полукоксовании 1 л сланца при температуре 400° С

образуется продуктов разложения:

 $\frac{0.0,9 \cdot 673}{273}$   $\left(\begin{array}{c} 0.2072 \cdot \frac{22,4}{207} + \mathbf{0},0207 \cdot \frac{22,4}{18} + \frac{22,3}{1000} \end{array}\right) = 156 \text{ л}$ 

Здесь не учитывается содержание влаги. Если агрегат заполнен сланцем только на одну треть от общего его объема, тогда объем паров будет  $\frac{156}{3-1}=80$  раз больше объема сланца. Таким образом для реакции в паровой

фазе остается 80 раз меньше времени, чем в твердо-жид-кой фазе разложения и в изотермических условиях роль-

парофазных реакций не может быть значительной.

Совершенно другие условия парофазного крекинга имеются в неизотермических условиях, когда температура паровой фазы значительно превышает температуру в сланце или если парогазовая смесь вынуждена соприкасаться с перегретыми стенками аппарата или катализатором. Учитывая кратковременное пребывание парогазовой смеси в системе полукоксования, для достижения глубокого крекинга необходима значительная неизотермичность системы, порядка десятков или сотен градусов или активный катализатор.

Для протекания парофазных реакций было бы значительно больше возможностей, если бы сланцевая смола выделялась в виде тумана. В этом случае увеличивается количество смолы в паровой фазе и при полукоксовании кускового сланца возможно осаждение тумана в слое полукокса. В последнем случае наблюдалась бы зависимость выхода и качества смолы от размеров куска сланца

и содержания минеральной части.

Для выяснения этого вопроса нами проводилась дестилляция в вакууме трех типичных, свежих и неокислившихся сланцевых смол так, чтобы температура разгонки никогда не превышала 200° С. Дестилляцию проводили в двух этапах: в начале в колонне при остаточном давлении 760, 60 и 10 мм рт. ст. до конечных температур соответственно 130, 120 и 200°С и затем в вакууме 0,5 и 0,006 мм рт. ст. до температур 175° и 200°С. Результаты опытов приводятся в таблице 10.

Таблица 10 Результаты дестилляции смолы в глубоком вакууме

	Режи	им полуков сланца		естия-	Оста <b>т</b> о дестилля	к после	1 % B %
№ onыта	скорость нагрева, оС/мин.	температ. изотерм. разложе- ния, в °С	продолж. изотерм. разложе- ния, в мин.	Взято для дестил ляции, в мг	при 0,5 мм рт. ст. и 175°С	при 0,006 мм рт. ст. 200°С	Всего выход дестиллата, и
25 21 28	2 50 50	525 525 425	5 15 25	163,2 158,1 135,4	22,7 43,3 13,6	0,8 2,4 1,4	99,5 98,2 99,2

Для пересчета температур кипения дестиллатов на атмосферное давление использована зависимость температуры кипения от давления таких веществ, которые показывают наиболее сильную зависимость температуры кипения от давления, как например бензантрон, атрахинон и др. 1105].

Из этих данных вытекает, что неокислившуюся смолу можно разгонять практически безостаточно. Предпосылкой безостаточной дестилляции является быстрое проведение процесса. На основании результатов дестилляции составлены истинные кривые разгонки сланцевой смолы (рис. 7).

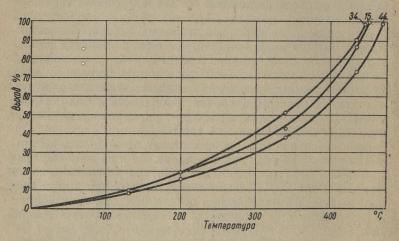


Рис. 7. Истинная кривая разгонки сланцевой смолы.

Из данных дестилляции следует, что в сланцевой смоле нет фракций, не способных дестиллироваться при температуре полукоксования. Смола с концом кипения 500°С способна разгоняться безостаточно, так как газы и водяной пар снижают парциальное давление паров. На основании этих данных можно заключить, что сланцевая смола не выделяется в виде тумана даже при быстром проведении полукоксования.

Известно, что обычно считают сланцевую смолу безостаточно неперегоняемой. Нам кажется, что остаток дестилляции сланцевой смолы образуется при длительном нагревании смолы в неглубоком вакууме. В промышленных агрегатах возможно, конечно, при доступе воздуха и окис-

ление смолы, в результате чего образуются высокомолекулярные соединения окислительной конденсации. В промышленных агрегатах полукоксования сланца возможно образование тумана в результате локального охлаждения парогазовой смеси. Известно, что в туннельных печах крайние перегреватели коксуются значительно быстрее средних. Коксование перегревателей туннельных печей было особенно заметно при работе печей под вакуумом. Вероятной причиной образования кокса было поступление холодного воздуха и пара в систему. В результате образовывался смоляной туман, способствовавший закоксовыванию перегревателей.

Из вышеприведенного материала следует, что реакции в паровой фазе в изотермических условиях разложения не имеют существенного значения. При наличии перегретых зон известное значение имеет парофазный крекинг. Реакции синтеза в паровой фазе играют подчиненную роль.

Так как сланцевая смола не выделяется в виде тумана, отпадает и адсорбция последнего на поверхности полу-кокса

# выводы

На основании приведенных в настоящей статье материалов можно отметить следующие основные закономерности термического разложения слазца-кукерсита:

1. При термическом разложении кукерсита газ, вода и все фракции смолы образуются независимо друг от друга.

2. При низких температурах (ниже 350°С) бензин и легкая смола образуются в начальной стадии разложения. При быстром нагревании сланца до 425°С и выше, селективности выделения фракций не наблюдается.

3. Свойства сланцевой смолы диктуются условиями выделения летучих веществ и относительными скоростями

протекания отдельных реакций.

- 4. Термическое разложение и процессы внутримолекулярных перегруппировок в керогене начинаются до его битуминизации и продолжаются и в полукоксе. Промежуточная стадия разложения, термобитум, не имеет постоянного состава и является смесью молекул различной величины.
- 5. Одновременно с реакциями термического разложения керогена протекают реакции синтеза и перегруппировки. Эти реакции протекают в керогене, битуме и полукоксе.

3 TPI nr. 97

6. Реакции синтеза приводят к стабилизации керогена

еще до битуминизации последнего.

7. Реакции синтеза приводят к замедлению процесса термического разложения керогена. Вообще термическое разложение протекает тем медленнее, чем медленнее была достигнута данная температура разложения.

8. Продукты термического разложения керогена имеют непосредственную генетическую связь со структурой керогена. Вода разложения образуется из спиртовых гидроксильных групп, фенолы смолы из сложно- и простоэфирных фенольных группировок керогена, кетоны из карбонилсодержащих и карбоновые кислоты из карбоксилсодержащих групп керогена. Окись углерода и углекислый газ образуются, в основном, из фенольных группировок керогена.

9. Парофазные вторичные реакции в изотермических условиях разложения керогена не имеют существенного значения и не оказывают влияния на химические свойства смолы. Вторичные реакции разложения имеют значение при наличии химически активных веществ (алюмосиликатные катализаторы, окись кальция золы, и т. д.) или сильно перегретых поверхностей.

10. Сланцевая смола выделяется всегда в виде пара, а не тумана. Около 99% сланцевой смолы можно разогнать, при этом конец кипения не превышает конечной температуры перегонки сланца.

11. Полукокс сланца в условиях полукоксования не ока-

зывает каталитического воздействия на процесс.

12. Скорость термического разложения керогена не зависит от содержания минеральной части.

. 13. Кинетику термического разложения керогена можно выразить уравнением реакции первого порядка с учетом

замедления реакции.

14. При быстром проведении процесса полукоксования сланца увеличиваются выход смолы, выход остатка дестилляции смолы, удельный вес суммарной смолы и ее фракций, выход растворимых в щелочи веществ, содержание гидроксильной и карбонильной групп в смоле, выход газа и содержание в нем непредельных углеводородов, углекислого газа и окиси углерода, и уменьшаются выход первичного бензина и дизельной фракции смолы, выход кокса и воды, содержание в газе водорода и предельных углеводородов. Таким образом при быстром проведении

процесса полукоксования, полученная смола более близка по химическим свойствам к керогену.

15. Добавление битума ускоряет процесс полукоксова-

ния, однако не увеличивает выхода смолы.

16. При термическом разложении сланца-кукерсита не наблюдается диффузионного сопротивления. Крупность кусков сланца и содержание в нем минеральной части оказывают на скорость разложения и выход и качество летучих продуктов только косвенное влияние, изменяя температурный режим процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Luts. Der estländische Brennschiefer-Kukersit, seine Chemie, Technologie und Analyse, Tallinn 1944. 2. Я.И.Хисин, Термическое разложение горючих сланцев, Ле-

нинград, Гостоптехиздат 1948.

3. А. Ф. Добрянский, Горючие сланцы СССР, Москва, Гостоптехиздат 1947.

4. R. Zeidler, Neue Wege der Verwertung des Ölschiefers und seiner Umwandlung in Ole, Tallinn, F. Kluge 1933.

5. B. Guthrie, Bulletin Nr. 415. United States Dept. of the Interior. Bureau of Mines. Gov. Pr. Off., Washington 1938.
6. R. H. McKee, E. E. Lyder, Columbia Univ. Eng. and Sci.

Paper, 6, 6 (1921).
7. G. T. Beilby, J. Soc. Chem. Ind., 6, 316—324 (1884). tsit.

McKee, loc. cit.

8. D. Steuart, J. Soc. Chem, Ind., 8, 100-110 (1889). tsit. Mc-Kee, loc. cit.
9. N. H. Freeman, C. A., 15, 3391

10. R. J. G. Stewart, J. Treuchard, Quart. Colo. School of Mines, 18, 6 (1923). C. A., 18, 1048. 11. R. H. McKee, Shale Oil, Chem. Cat. Comp., New York 1925. 12. Engler. Das Erdöl, I, 30 (1913).

13. А.В. Кожевников, Горючие сланцы, Teaduslik Kirjandus, Tartu 1947.

14. Н. Лопов, Горючие сланцы, 1, 23 (1931).15. Пуксов, Горючие сланцы, 3,3 (1934).

16. А.Я. Аарна, ЖПХ., 28, 1138 (1955). 17. А.Я. Аарна, Труды ТПИ, 63, 65 (1955). 18. А.Я. Аарна, ЖПХ., 28, 606 (1956).

19. Э. Т. Липпмаа, см. наст. сборник, стр. 39. у-20. К. А. Каск, см. наст. сборник, стр. 21. R. H. МсКее, Е. Е. Lyder, С. А. 16, 825

22. A. J. Franks, B. D. Goodier, Quart. Colo. School of Mines, 17, 4 (1922). C. G. Maier, S. R. Zimmerly, Bull. Univ. Utah, 14, 62°

23. (1924). tsit. McKee, loc. cit.

24. А. С. Фомина, Eesti NSV TA Toimetised, Tehn. Seeria 42 (1956).

- 25. R. F. Cane, Oil Shale and Cannel Coal, vol. 2, p. 592. Inst. of Petroleum, London 1951.
- А. Я. Аарна, Ю. Риккен, см. наст. сборник, стр. 53. 26.

27. К А. Каск, Труды ТПИ А 63, 51 (1955). 28. К. А. Каск, Труды ТПИ А 73, 23 (1956).

Н. М. Караваев, И. Н. Венер, Труды ИГИ АН СССР, II, 285 (1950).

Х. Т. Раудсепп, Изв. АН СССР ОТН, 3, 130 (1954).

J. Hüsse, Tehnika Ajakiri, 10, 115 (1931).

- H. A. Орлов, О. А. Радченко, XTT, 5, 506 (1934).
- 33. С. С. Семенов, Ю. И. Корнилова, Труды ВНИИПС, 3, 5 (1955).
- 34. С. С. Семенов, Ю. И. Корнилова, Б. Е. Гуревич, Н. С. Орлова, Труды ВНИИПС, 3, 11 (1955). П. К. Когерман, Изв. АН ЭССР, 1, 108 (1952).

35.

- А. В. Ланин, М. В. Пронина, Изв. АН СССР, ОТН № 10—11 (1944).
- 37. А.С. Фомина, Л. С. Побуль, Изв. АН ЭССР, 2, 91 (1953). 38. А.С. Фомина, Л. С. Побуль, Изв. АН ЭССР, 2, 551 (1953). 39. А.С. Фомина, Л. С. Побуль, Изв. АН ЭССР, 4, 48 (1955).

40. А. С. Фомина, Изв. АН ЭССР, 3, 538 (1955). 41. А.Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, Труды ТПИ, А63, 3 (1955). 42. А. Надешапп, Z. Angew. Chemie, 44, 221 (1931).

- 43. F. Hoffmann, L. Boenthe, W. Steck, J. Amende, Chem. Zentr., 1932, II 1435.
- B. W. Jones, M. B. Neuworth, Ind. Eng. Chem., 44, 2872 (1952). 44.

Yosaburo Kosaka, Chem. Zentr., 1929, I, 1069. C. M. Cawley, Fuel, 11, 217 (1932). C. M. Cawley, Fuel, 12, 29 (1933).

H. H. Lowry, Chemistry of Coal Utilization I, John Wiley, Inc., New York 1945.

C. C. Hall, Fuel, 12, 419 (1933).

M. W. Kiebler, Ind. Eng. Chem., 32, 1389 (1940). C. H. Prien, Oil Shale and Carnel Coal, vol. 2, p. 76, Inst. of Petroleum, London 1951.

52. Н. И. Зеленин, О. С. Куратова, Труды ВНИИПС, II, 15 (1954).

53. Н. И. Зеленин, Н. А. Қузьмина, Труды ВНИИПС, V 225 (1956).

54. Х. Т. Раудсепп, Труды ТПИ А 73, 126 (1956).

H. Klever, K. Mauch, Über die estländische Schiefer Kukersit, Karlsruhe 1927.

56. В. П. Цыбасов, Горючие сланцы 1, 146 (1931). 57. Н. Попов, цит. Кожевников (13, IV, 21). 58. Н. М. Thorne, W.J.R. Murphy, K.E. Stanfield, J.S. Ball, J. W. Horne, Oil Shale and Cannel Coal, vol. 2, p. 301. Inst. of Petroleum, London 1951.

Д. К. Коллеров, Химия и технология топлива 1, 55 (1956). 59.

В. П. Цыбасов, Григорьев, Материалы ВНИИПС. Доклад 60. на Всесоюзной конференции по переработке сланцев в 1952 г. Цит. Коллеров (59).

В. В. Калюжный, Горючие сланцы, АН ЭССР, II, 59 (1956).

Э. Липпмаа, см. наст. сборник, стр. 4.

63. Э. Липпмаа. О динамике выделения продуктов термиче-

ского разложения эстонских горючих сланцев. Автореферат диссертации, Таллин 1956.

64. Н. Л. Луцковская, Е. И. Козаков, Eesti NSV TA Toimeti-

sed, V, 129 (1956).

65. А.Я. Аарна, ЖПХ, 28, 606 (1956). 66. А.П. Қашуричев, З.Ф. Чуханов, ДАН, 101, 115 (1955). 67. А.М. Николаев, З.Ф. Чуханов, ДАН, 78, 267 (1951). 68. Е.А. Мапатина, В.В. Калюжный, З.Ф. Чуханов, ДАН, 72,

869 (1950).

69. W. D. Schnackenberg, C. H. Prien, Ind. Eng. Chem, 45, 313 (1953).

70. Д. И. Орочко, Теоретические основы ведения синтезов жидких топлив, Москва, Гостоптехиздат 1951.

71. В. В. Кор шак, С. Р. Рафиков, Синтез и исследование высо-

комолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949. D. W. van Krevelen, C. van Heerden, F. J. Huntjens, Fuel,

- 72. 30, 253 (1951). H. Mansfield, J. Inst. Petr. Techn., 2, 162 (1916). tsit. Mc-
- Kee, loc. cit. 74. L. Simpson, Bull. Can. Mining. Inst., 38, 310 (1919). tsit. Mc-
- 75.

Kee, loc. cit.
L.C. Karrick, J. J. Janowsky, C. A., 15, 943
L.C. Karrick, C. A., 17, 1885
E. Hentze, C. A., 16, 2598; C. A., 17, 1325
W. L. Finley, J. W. Horne, W. D. Gould, A. D. Bauer, C. A., 18, 3711. Bur. of Mines Rept. Invest., Nr. 2603 (1924). 78.

79.

G. Salomonsson, Oil Shale and Cannel Coal, vol. 2, p. 260, Inst. of Petroleum, London 1951.
W. B. Warren, Ind. Eng. Chem., 27, 72 (1935).
W. B. Warren, Ind. Eng. Chem., 27, 1350 (1935).
W. B. Warren, Ind. Eng. Chem., 30, 136 (1938).
P. Kogerman, The Chemical Composition of the Estonian 80. 82.

83. Ordovician Oil Bearing Mineral «Kukersite», Tartu 1922.

84. F. M. van Tuyl, C. O. Blackburn, Bull. Amer. Assoc. Petrol.

Geol., 9, 1127 (1925). E. J. Schabelitz, BP 654, 753 (1951). 85.

E. J. S C n a D e 111 Z, BP 604, 705 (1901).

H. D. R y a n, USP, 1, 327, 572. Jan. 6, 1920.

H. D. R y a n, USP, 1, 672, 231. Aug. 23, 1927.

W. H. Hampton, USP, 1, 668, 898. May. 8, 1928.

W. H. Hampton, USP, 1, 687, 763. Oct. 16, 1928.

A. M.A. Struben, USP, 1, 706, 468. March. 26, 1929.

W. H. Hampton, USP, 1, 707, 759. Apr. 2, 1929.

W. H. Hampton, USP, 1, 778, 515. Oct. 14, 1930. 87. 88. 89.

90. 91.

92.

J. G. Farbenindustrie A. G., BP, 301, 946. Sept. 1, 1927. J. L. Strevens, BP, 323, 773. Oct. 6, 1928. 93. 94.

Universal Oil Products Co., BP, 409, 969. Aug. 29, 1933. 95. 96.

E. Bert, DRP, 411, 540. Mai 7, 1922. A. A. Swinnerton, Summary Report, Dept. of Mines, Canada, 97. 210 (1924). tsit. McKee, loc. cit.

М. К. Дьякова, ЖПХ, I (1946). tsit. Хисин. loc. cit.

М. К. Дьякова, А. В. Лозовой, В. П. Кардасевич, ЖПХ, 12, 545 (1939).

100. K.E. Stanfield, H.M. Thorne, Ind. Eng. Chem., 43, 16 (1951).

101. Г. Е. Фридман, ДАН СССР, 77, 5 (1951).

102. J. Kopwillem, Acta et Comm. Univ. Tartuensis, A XVI, 6 (1927).

103. А. Аарна, Аналитическая характеристика продуктов балансного испытания туннельной печи № 1 комбината «Кивиыли». Таллинский политехнический институт, 1952 г.

104. А. Аарна, Е. Петухов, Распределение элементов по продуктам перегонки при полукоксовании эстонских сланцев в туннельной печи. Таллинский политехнический институт,

1952 r

105. Ch. D. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics. Chemical Rubber Publ. Co, Cleveland 1951.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЭСТОНСКОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

Целью настоящего исследования являлось выяснение природы первичных реакций термического разложения эстонского горючего сланца. Опыты проводились по возможности в строго изотермических условиях. Следует отметить, что такие лабораторные установки полукоксования, как алюминиевая реторта Фишера, не обеспечивают изотермичности при проведении эксперимента. Даже при проведении стандартного полукоксования (скорость нагревания 5°С/мин.) разница температур в самом сланце достигает до 50°С. Проведение нагревания сланца со скоростью выше 20°С/мин. вообще невозможно, так как скорость нагрева в алюминиевой реторте определяется температурой и теплопроводностью сланца.

При проведении кинетических исследований важным фактором является быстрое охлаждение сланца. При полу-коксовании пылевидного сланца можно обеспечить быстрое нагревание пробы, однако ее быстрое охлаждение и измерение температуры частиц и выхода продуктов полу-

коксования осложняется.

Исходя из вышеуказанных соображений, нами была сконструирована специальная установка, где высота слоя сланца не превышала 2-3 мм. Нагревание сланца до  $525^{\circ}$ С было возможно со скоростью до  $50^{\circ}$ С/мин., а охлаждение со скоростью  $100^{\circ}$ С/мин. Наибольшая разность температур в слое сланца не превышала  $\pm$  6° С.

Установка была изготовлена из нержавеющей стали 18/8 Cr—Ni в виде плоской трубы с размерами 185×  $\times\,800\, imes\,10$  мм. Нагревание аппарата проводилось непосредственно переменным током до 2000 A (мощность до 6.6 kW). Регулирование температуры опыта проводилось изменением напряжения в пределах 2,16 до 4,32 вольт. Чем больше тепловые потери в такой установке, тем более равномерной будет в ней температура. По этой причине были покрыты изоляцией только края трубы. Так как тем-

# Балансы опытов полукоксования

	1.	3-0	M.	4 .	1-0	Z Zc	1 6	П	OWNIIA	HO B	FDAMM	27
Nº onbita	Скорость нагрева, оС/мин.	Температура изотермического разложения, оС	Продолж. изо-	Скорость второй ста- дии нагрева, °С/мин.	Темп. второй сталии изотерм. разлож., °C	Продолж. второй стадии разлож., м	Взято сланца в	Смолы	Воды	Газа л	Полукокса	Потери %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1 2 3 4 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 33 34 33 34 35 36 36 37 38 38 38 38 38 38 38 38 38 38 38 38 38	50 50 50 50 50 50 10 10 10 10 10 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 50 50 50 50 50 50 50 50 50 50 50 50 50	350 375 400 425 450 475 510 400 425 450 475 500 350 400 525 525 525 525 525 525 425 425 425 425	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0			HELLING THE PROPERTY OF THE PR	269,7 263,7 272,1 279,8 222,9 249,0 238,3 282,2 284,6 261,9 277,1 271,3 263,0 255,7 240,1 278,2 269,5 288,0 268,6 241,0 269,0 268,6 241,3 265,9 272,1 269,0 268,6 241,3 269,5 269,5 269,5 269,0	0,0 0,7 2,5 8,3 18,3 44,6 78,4 3,7 13,0 571,2 83,5 77,6 77,6 71,0 51,2 84,5 76,2 26,2 44,8 62,0 82,9 81,4 73,9 66,5 22,2 37,9 58,6	6,7 7,7,8 8,7 10,4 8,1 10,0 10,5 9,8 10,7 11,3 12,7 11,3 12,7 11,3 10,0 11,5 12,9 11,3 10,6 11,5 11,7 10,1 11,7 11,6 11,7 11,7 10,1 11,7 11,7 11,7 11,8 11,7 11,5 11,7 11,7 11,5 11,7 11,7 11,8 11,7 11,5 11,7 11,7 11,7 11,7 11,7 11,7	2,9 3,9 4,9 5,5 5,8 8,5 11,5 5,4 6,8 8,6 11,5 13,0 5,7 6,6 8,6 11,1 13,0 15,6 12,8 12,7 11,0 14,4 15,0 7,2 9,3 10,3 12,2 11,2 11,2 7,7 8,6 11,1 11,2 11,2 11,2 11,2 11,2 11,2 11	261,1 253,3 258,3 190,1 184,3 135,2 264,4 254,1 1200,6 180,1 158,2 251,1 226,7 187,2 181,7 166,7 127,0 121,2 90,3 147,5 134,3 155,4 181,9 170,3 155,2 155,4 144,7 149,0 132,0 116,0 213,4 203,0 166,3	-0,2 0,0 -0,1 -0,6 -0,7 -0,9 -1,2 -0,3 -0,6 -2,1 -0,3 -1,3 -0,4 -0,6 -1,3 -0,4 -0,3 -1,1 0,0 -2,4 -1,3 -1,6 -4,3 -1,6 -1,6 -1,3 -1,0 -1,0 -1,0 -1,0 -1,0 -1,0 -1,0 -1,0

1	2	3	4	5	6	7	8	9	1.0	11	12	13
40	10	425	55	_	_	-	257,5	66,3	11,9	12,2	159,7	-3,3
41	10	450	55	_	_	_	237,1	73,0	11,2	12,6	139,2	-0.7
42	10	475	16	_	_		249,6	78,5	11,1	13,2	145,3	-0,6
43	2	425	7	_	_	-	266,7	49,0	13,0	10,3	190,8	
44	2	425	25	-	-	-	260,6		13,1	11,4	171,7	-1,0
45	2.	425	55	-	-	-	232,7	60,5	11,2	11,6	144,2	-2,7
46	2	475	16	-	-	_	247,1	72,9	12,0	13,4	146,9	
47	5	525	0	-	_	-	259,0	78,4	11,3	14,5	149,5	-2,1
48	50	350	0	2	425	0	254,2	32,2	11,6	8,8	198,3	
49	2	300	0	50	425	10	249,1	43,0	10,8	8,9	185,1	-0.8
50	2	325	100	50	425	10	255,5		11,1	9,3	193,9	
51	2	350	0	50	425	10	244,5	37,3	10,6	9,1	185,3	
52	2	375	0	50	425	10	243,8	39,8	11,2	8,7		-1,7
53	2	350	0	50	425	55	246.7	63,7	11,8	11,1	156,3	
54	10	350	0	50	425	10	257,5	45,8	10,6	9,6	190,7	
55	5	350	0	50	425	10	262,8	42,1	11,8	9,4	198,4	
56	2	350	0	50	475	16	259,3		11,3	12,6		-0.7
571)		425	10	-	-	-	256,5	24,2	2,2	6,2	225,9	
58 <sup>2</sup> )	50	425	10	-	-	-	260,9		6,5	7,9	208,8	
592)		425	55	-	-	-	217,6		6,1	8,7	159,1	+0,1
$60^3$ )		475	16	-	-	-	242,0		7.1	10,3		-0,4
614)	1 50	475	16	-		-	244,4	42,4	9,9	8,8	185,5	-0,3

Примечания: 1) Смесь остатков полукоксования от опытов 50, 51, 52 и 55 в отношении 1:1:1:1.

2) Смесь остатков полукоксования (как в опыте № 57) и сланца (50,25% сланца, 49,75% остатка полукоксования).

3) Смесь сланца (60,6%) и полу-

кокса от опыта № 36 (39,4%).

4) Смесь сланца (59,8%) и сланцевой золы (с установки с твердым теплоносителем в Кивиыли, 34,46% СаО, 4% свободного CaO).

пература на концах установки была ниже, то в опытах сланец загружали в среднюю часть трубы длиной, примерно, 70 см. При проведении опытов конденсации смолы в трубе не наблюдалось. Крекинг паров смолы на поверхности трубы был ничтожен. После 70 опытов на поверхности трубы накопился слой кокса не больше 0,3 мм.

Температуру замеряли в четырех точках на поверхности трубы и в двух точках на поверхности сланца. Подсмольную воду отделили от смолы центрифугированием. Полученные смолы разгоняли на фракции в дестилляционном аппарате с высотой насадки (кольца из проволоки) 16 см,

Состав газа в процентах											1)
№ onbita	Объем газа в л при 0°С, 760 мм рт. ст.	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	СО	H <sub>2</sub>	$C_nH_{2n+2}$	N <sub>2</sub>	п (парафиновые углеводороды)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1 2 3 4 4 5 6 6 7 8 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27	2,92 3,91 4,92 5,53 5,75 8,50 11,46 5,43 6,77 8,55 11,54 13,01 5,67 6,55 8,61 11,14 12,98 15,64 12,83 12,69 11,02 14,75 13,67 14,40 15,00 7,20 9,30	6,5 10,4 11,3 16,6 2 20,4 2 14,7 16,2 21,0 20.6 16,3 9,6 19,2 18,0 21,7 15,1 2 2 2 14,1 16,0 16,5 2 15,1 18,6 17,7	2,6 2,7 4,1 5,5 4,1 4,7 3,9 5,4 6,6 6,7 7,2 7,4 3,4 7,7 6,2 6,4 9,0 2,8 1,5 1,5 1,5 3,0 6,5 3,0 6,5 3,0 6,5 3,0 6,5 3,0 6,5 4,1 6,5 6,7 6,7 6,7 6,7 6,7 6,7 6,7 6,7 6,7 6,7	1,3 0,9 1,5 3,1 4,4 5,7 8,6 2,9 4,0 5,7 7,9 7,8 0,5 3,5 4,9 6,7 6,7 6,7 6,7 6,5 7,5 7,6 8,1 7,9 7,5 6,0 6,0 6,0 6,0 6,0 6,0 6,0 6,0 6,0 6,0	0,0 0,1 0,3 0,9 1,4 4,0 3,2 0,6 0,6 0,7 1,9 2,3 0,2 1,1 1,0 1,8 1,8 2,4 2,9 2,9 2,5 2,4 2,5 2,3 1,5 1,1 1,6	2,3 1,6 1,2 1,7 2,7 1,1 1,9 2,5 2,6 2,1 2,0 1,5 2,2 1,8 1,4 1,5 1,3 1,0 1,5 1,3 1,0 1,1 1,1 1,1 1,1 1,1 1,1 1,1 1,1 1,1	1,3 1,8 3,6 5,0 6,0 7,4 6,2 4,0 5,6 5,8 6,5 6,4 0,9 4,1 5,5 5,4 6,6 6,0 7,2 5,7 5,9 7,9	0,4 0,0 0,1 0,9 1,1 1,6 2,6 2,0 1,3 0,9 1,8 3,3 0,5 1,9 3,4 4,3 6,9 8,9 6,5 5,7 6,2 5,7 6,2 5,7 6,2 6,4 8,9 8,9 8,9 8,9 8,9 8,9 8,9 8,9 8,9 8,9	1,3 2,0 5,6 6,3 11,3 13,8 24,5 3,9 8,2 14,0 18,9 22,5 2,5 8,0 13,2 20,0 21,9 27,6 25,8 26,8 23,0 26,8 25,8 30,6 41,8 11,8	84,3 80,5 74,3 60,0 49,0 40,7 29,9 65,6 55,0 42,6 33,1 32,0 80,9 52,3 46,3 31,6 25,3 27,1 28,5 33,5 26,9 22,9 27,2 47,4 41,2	3,08 3,05 2,52 2,08 2,09 1,99 1,51 2,41 2,01 1,93 1,82 2,36 2,10 2,00 1,90 1,87 1,79 1,86 1,70 1,67 1,72 1,79 1,66 1,90 1,85
28 29	10,28 12,19	18,3 14,9	8,2	7,3 7,3	1.0	1,6	6,5	4,8	18,8 20,9	33,5	1,84
30	8,72 10,41	17,8	8,7	6,4	1,8	1,6	6,4 7,3	1,9 2,8	15,3 17,7	37,9 <b>3</b> 5,6	2,00 1,91
<b>32 3</b> 3	12,50 12,17	2	4,4 4,8	8,3 8,2	2,2 2,6	1,8	5,9 5,3	5,2 6,6	23,9 26,0	28,3 23,7	1,96 1,83
34 35 36	11,15 11,10 11,16	17,2 15,2 14,6	7,8 7,6 6,3	8,9 8,6 8,5	2,6 2,3 2,6	1,3 1,6 1,4	6,1 7,0 5,7	3,4 4,4 4,9	20,8 21,9 24,4	31,9 31,4 31,6	1,88 1,85 1,78

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
NATE OF									7		
37	7,74	14,9	8,6	4,4	1,1	2,3	6,1	2,1	9,7	50,8	1,86
38	8,64	18,2	7,9	5,5	1,2	2,2	6,4	2.2	12,1	44,3	1,99
39	10,49	15,9	10,6	6,4	1,5	1,2	6,4	4,2	18,9	34,9	1,87
40	12,20	13,5	9,1	6,2	1,4	1,2	6,4	5,0	22,0	35,2	1,85
41	12,60	14,2	8,6	7,4	2,0	1,4	5,5	7,4	23,9	29,6	1,80
42	13,15	15,1	8,1	7,9	2,2	1,0	5,8	5,6	22,5	31,8	1,81
43	10,31	15,3	8,2	5,6	1,0	3,2	5,3	4,0	16,6	40,8	1,93
44	11,39	16,8	8,3	6,5	1,4	1,7	5,4	5,0	20,3	34,6	1,88
45	11,58	14,0	8,3	6,1	1,4	1,2	4,1	6,3	24,0	34,6	1,81
46	13,36	13,0	8,1	6,9	2,1	1,6	5,1	9,2	25,2	28,8	1,75
47	14,51	2:	2,7	6,8	2,3	1,2	5,9	6,9	26,0	28,2	1,80
48	8,83	17,8	8,9	5,2	1,2	1,5	4,8	3,7	13,1	44,9	2,12
49	8,90	7,5	9,8	6,3	1,4	1,6	6,4	3,5	12,7	41,0	2,06
50	9,27	7,6	8,7	5,8	1,2	1,9	5,8	3,1	14,2	43,0	1,99
51	9,05	17,3	8,4	5,2	1,3	2,0	5,3	2,9	12,6	46,2	2,03
52	8,65	10,8	8,3	6,0	1,5	1,7	5,4	2,4	13,9	41,7	1,98
53	11,10	5,2	9,4	7,3	1,8	1,2	6,1	6,6	20,8	32,2	1,83
54	9,60	7,6	7,5	6,5	1,3	1,5	6,3	3,4	15,3	43,1	1,95
55 56	9,39	4,7	9,4	5,6	1,1	1,4	5,5	3,2	13,5	46,2	1,96
57	12,61	9,0	6,8	9,2	2,4	1,3	6,1	5,2	22,8	30,4	1,83
58	6,21 7,85	3,0 6,6	2,7 6,2	<b>4,4</b> 5,9	1,3	1,3	2.1	4,8	17,0 15,9	60,7 47,8	1,89
59	8,67	6,6	4,9	5,8	1,3	1,0	4,6	7,1	20,9	42,4	1,81
60	10,28	8,7	4,9	7,2	2,1	1,0	5,1	6,4	20,9	40,2	1,69
61	8,75	3,2	2,1	8,1	2,6	1,0	5.7	8,5	21,1	45,6	1,81
2000 V	0,10	,,2	2,1	,,	2,0	1,0		0,01	,-	10,0	1,501

рефлюкс 1:6, с отбором фракций до 130°C при 760 мм рт. ст., до 120°C при 60 мм рт. ст. и до 200°C при 10 мм рт. ст. Газ анализировался в аппарате ВТИ. Для смолы определяли удельный вес, растворимость в щелочи, элементарный состав и кислородсодержащие функциональные группы.

Результаты опытов приводятся в таблицах 1, 2 и 3. Обсуждение и обобщение результатов приводится в других статьях [1, 2].

Анализ сланца (средняя проба из шахты «Кивиыли»):

Порошок, крупность зерна ниже 2 мм

Влага 2,67% Ac 39,68% CO<sub>2</sub>c 12.75%

SO4c 3,38%

Истинная органическая масса Ос 49,02%.

Выход смолы на истинную органическую массу 67,1% (68,9% без коррекции).

Элементарный состав керогена С 78,40%, Н 9,51%, О 9,93%,

N 0,20%, S 1,37%, Cl 0,59%.

# Свойства продуктов полукоксования

	о-	В %	на к	epore	Н		Уде.	льный ои 20°	вес			
№ опыта	Степень разло- жения керогена в %	Газ	Смола	фр. до 130°С	фр. до 200°С	фр. 200 — 340°С	фр. выше 340°С	Вода	Битум	Смола	Бензин	фр. 200 — С 340°С
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1 2 3 4 5 6 7 8 9 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39	0,8 2,3 5,1 12,4 25,2 48,7 85,1 7,4 16,9 81,1 3,9 17,7 40,8 67,1 74,2 80,5 87,7 86,4 84,8 87,5 87,1 85,5 87,1 85,5 87,1 85,6 48,0 69,3 82,1 83,2 77,8 81,1 83,2 77,8 81,1 83,2 77,8 81,1 83,2 83,2 84,0 84,0 84,0 84,0 84,0 84,0 84,0 84,0	0,6 1,0 1,6 2,7 4,4 6,5 10,1 2,2 3,5 6,2 9,1 10,0 1,4 4,1 12,4 11,7 12,4 11,7 12,4 11,7 12,6 6,9 8,3 9,3 6,9 9,0 10,3 10,8 9,7 11,4 14,7 15,9 8,4	0,0 0,6 1,9 6,3 17,2 37,6 68,7 2,6 29,2 53,9 64,6 0,4 9,2 27,9 63,3 71,1 68,7 67,7 65,8 59,5 24,5 37,3 49,3 56,4 43,5 67,9 62,5 66,9 61,9 62,5 66,9 61,9 61,9 61,9 61,9 61,9 61,9 61,9	3,3 5,4 2,9 3,1 4,7 5,9 5,8 5,5 5,5 5,5 5,7 6,0 5,9 3,7 4,9 5,5 5,5 5,5 5,5 5,5 5,5 5,5 5,5 5,5 5	3,4 6,1 10,6 5,8 6,3 9,8 11,4 11,7 10,6 10,9 11,1 11,6 11,5 7,4 9,5 11,0 6,6 6,9,2 11,3 11,0	9,2 18,7 8,9 9,5 16,4 19,1 22,0 19,5 11,7,1 18,4 19,1 21,6 19,8 11,4 15,6 18,1 9,8 15,1 20,6 20,4	22,3 39,4 14,5 12,1 23,1 23,4 29,6 41,0 38,9 40,0 38,8 37,5 32,6 28,2 18,5 24,2 27,3 19,4 29,6 33,5 36,5 36,5	0,0 0,6 1,1 2,2 2,0 2,8 3,6 1,7 2,3 3,3 4,0 4,3 1,5,1 4,0 4,3 5,1 1,3,1 4,5 3,1 4,5 3,3 4,4 4,5 3,3 4,1 5,5 4,5 4,5 4,5 4,5 4,5 4,5 4,5 4,5 4,5	20,5 35,8 43,5 2,5 45,2 45,0 22,0 2,8	0,926 0,922 0,956 0,960 0,977 0,906 0,918 0,951 0,943 0,935 0,930 0,934 0,950 0,990 0,968 0,958 0,959 0,933 0,937 0,933 0,937 0,946 0,959	0,774 0,767 0,755 0,757 0,765 0,773 0,771 0,768 0,765 0,766 0,764 0,778 0,768	0,946 0,934 0,922 0,924 0,927 0,939 0,951 0,936 0,942 0,934 0,935 0,928 0,936 0,942 0,948

	- a,		Вы	ход	в %	на к	ероген		NE SE	Уде	льный	вес
№ OHBITA	Степень разло- жения керогена, в %	Газ	Смола	фр. до 130°С	фр. до 200°С	фр. 200 — 340°С	фр. выше 340°С	Вода	Битум	Смола	ри 200	фр. 200 —   О 340°С
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59		9,1 10,7 10,7 6,8 8,6 9,4 10,4 11,6	54,1 64,6 66,0 38,6 50,3 54,5 61,8 63,3	5,4 6,1 6,1 5,4 5,8	10,9 11,9 11,6 10,5 11,5	19,8 18,9 18,2 19,6	25,4 32,9 35,5 25,8 32,2	4,1 4,3 3,8 4,6 4,9 4,5 3,5		0,932 0,945 0,952 0,921 0,925 0,937 0,931 0,933 0,931 0,926 0,930 0,926 0,930 0,926 0,930 0,936 0,936 0,938	0,760 0,765 0,765 0,771	0,926 0,936 0,936 0,928 0,935
60 61		11,9	65,5 60,8	5,8	11,3	17,1	37,1 32,9	4,8	101	0,955 0,945	0,768 0,768	

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, см. настоящий сборник, стр. 3. 2. Э. Т. Липпмаа, см. настоящий сборник, стр. 46.

# ГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД НАХОЖДЕНИЯ ТРЕБУЕМОГО ВРЕМЕНИ НА ПРОВЕДЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУКОКСОВАНИЯ КУКЕРСИТА

Кинетические закономерности термического разложения твердого вещества сложны. Только в некоторых редких случаях на первой стадии термического разложения ход реакции можно отразить схемой первого порядка. Но такая простая схема реакции не может отражать ход термического разложения вещества в широком диапазоне температур и при большой глубине процесса. Это зависит от следующих моментов:

1. При термическом разложении органического вещества непрерывно увеличивается количество участвующих в реакции молекул, что обусловливает замедление реакции, а в конечной стадии ее относительное ускорение [1]. Между константой скорости и глубиной реакции наблюдается почти линейная зависимость при крекинге углеводородов [2] и термическом разложении эстонского горючего сланда [3].

2. Исходное вещество в большинстве случаев является смесью многих соединений, причем каждому индивидуальному соединению или структурному элементу макромолекулы соответствует своя константа скорости разложения. Уже при небольшом количестве параллельных или последовательных реакций кинетика разложения становится

сложной [4, 5].

3. Реакции разложения сопровождаются реакциями синтеза. Для кинетики и химизма таких реакций имеется мало данных и их влияние возможно учесть только применяя эмпирические константы.

4. Химически однородное вещество разлагается через определенные промежуточные стадии и поэтому возни-

кают все указанные в пунктах 2 и 3 осложнения.

5. Термическое разложение органического вещества происходит с участием свободных радикалов [6, 7]. Вещества, склонные к образованию или присоединению свободных радикалов, сильно влияют на скорость реакции.

- 6. При термическом разложении высокомолекулярных веществ с плотной структурой (например полистирол) возникает диффузионное сопротивление выделению летучих веществ, что оказывает определенное влияние на кинетику разложения вещества [8]. В случае твердых топлив этот эффект по-видимому отсутствует, вероятно из-за битуминизации последних.
- 7. Каталитически активные примеси оказывают влияние на скорость термического разложения органического вещества.

8. Зависимость константы скорости реакции от температуры не подчиняется точно закону Аррениуса. Истинная зависимость значительно сложнее [9]. При протекании параллельных реакций с различными энергиями активации, зависимость энергии активации от температуры особенно велика [5].

Из вышесказанного следует, что описание суммарной реакции термического разложения органического вещества с применением простой формулы для реакций определенного порядка оказывается невозможным. Поэтому необходимо согласиться с хорошими приближенными решениями в определенном интервале температуры и степени разло-

жения органического вещества.

# Кинетика термического разложения

# Обозначения:

x — степень разложения, в долях единицы;

t — время разложения до достижения степени разложения х, в минутах;

 $t_o$  — поправка времени за счет предварительного нагрева пробы, в минутах;

T — температура разложения, в  ${}^{\circ}$ K; K — константа скорости, мин $^{-1}$ ;

 $\widehat{E}$  — кажущаяся энергия активации, кал/мол.; R — газовая константа 1,9865 кал/ $^{\circ}$ С мол;

а — скорость нагрева, в °С/мин.;

 $K_o$ , a, b, c — константы;

n — положительное целое число;

A(x), B(x), C(x), G(x) — «константы скорости» (функции), зависящие от степени разложения.

В общем случае скорость термического разложения выражается формулой

$$-\frac{d(1-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = A(x) \tag{1}$$

По вышеупомянутым причинам (пункт 1) почти никогда не имеет места соотношение:

$$A(x) = K \cdot (1-x)^n \tag{2}$$

Однако А (х) всегда можно выразить в виде:

$$A(x) = B(x) \cdot (1 - x)$$
 (3)

$$A(x) = C(x) \cdot (1-x)^2$$
 и т. д. (4)

При этом n определяет степень реакции и B(x), C(x) и т. д. соответствующий фактор замедления. Так как из экспериментальных данных можно найти только A(x), то при термическом разложении твердого топлива говорить об истинной степени реакции нельзя. Порядок реакции в данном случае целесообразно выбрать так, чтобы он облегчил проведение дальнейших расчетов. С точки зрения математического выражения наиболее просто применение реакции первого порядка и поэтому выбираем:

$$\frac{dx}{dt} = B(x) \cdot (1-x) \tag{5}$$

и соответственно 
$$t \cdot G(x) = \ln \frac{1}{1-x}$$
 (6)

Здесь B(x) «константа скорости» замедляющейся реакции в данный момент, а G(x) средняя константа скорости для всего процесса до степени разложения x.

$$B(x) = \frac{1}{\left\{-\frac{G'(x)}{G^2(x)} \ln \frac{1}{1-x} + \frac{1}{G(x) \cdot (1-x)}\right\} (1-x)}$$
(7)

Опыты Аарна [3] показывают, что в температурном интервале 275—350° С термическое разложение эстонского горючего сланца подчиняется уравнению:

$$t K_0 e^{-bx} = \ln \frac{1}{1-x}$$
 (8)

Следовательно для керогена

$$G(x) = K_0 e^{-bx} \tag{9}$$

$$B(x) = \frac{K_o \cdot e^{-bx}}{b (1-x) \ln \frac{1}{1-x} + 1}$$
 (10)

В узком температурном интервале (50° C) кажущаяся энергия активации практически постоянна. В таком случае

$$K_o = c \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \tag{11}$$

Уравнения 8 и 11 позволяют провести расчет процесса полукоксования в изотермических условиях (определение промежутка времени для достижения определенной степени разложения керогена). Если разложение происходит в условиях постепенного повышения температуры, то необходимо пользоваться формулами:

$$\int_{0}^{t} dt = \frac{1}{a} \int_{0}^{T} dT = \int_{0}^{x} \frac{dx}{B(x) \cdot (1-x)}$$
 (12)

$$\frac{c}{a} \int_{0}^{T} e^{-\frac{E}{RT}} dT = \int_{0}^{x} \frac{b(1-x) \ln \frac{1}{1-x} + 1}{e^{-bx} \cdot (1-x)} dx$$
 (13)

$$e^{bx} \cdot \ln \frac{1}{1-x} = \frac{cE}{aR} \left\{ \frac{RTe^{-\frac{E}{RT}}}{E} - \left[ -Ei\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] \right\}$$
(14)

Полученное трансцендентное уравнение для практических расчетов непригодно. Отсюда методом алгебры дать явные выражения для неизвестных x и T невозможно.

# Графический метод расчета.

Приведенные расчеты показывают, что аналитический метод расчета не может применяться в реальных, неизотермических условиях термического разложения. Использование экспериментальных данных для степени разложения в виде графика x=f(t) позволяет определить время, потребное для достижения определенной степени разложения керогена и в неизотермических условиях. Так как время реакции в технически применимом температурном интервале  $300-500^{\circ}$ С изменяется до  $10^{6}$  раз, то время реакции необходимо выразить в логарифмическом масштабе. Для интерполирования и экстрополирования пригодна формула (6). Из экспериментальных данных [3, 10] найдены значения для  $\log G(x)$ , где x означает количе-

49

ство летучих веществ и вычислено по выходу полукокса. Из уравнения (6) вытекает:

$$G(x) = \frac{2,303}{t+t_0} \log \frac{100}{100-x} \tag{15}$$

где х дается в процентах.

Значения  $\log^2 G(x)$  были нанесены на график в виде Таблица 1

«Константа скорости» G(x) термического разложения керогена

				O(st) Tep		No. of Concession, Name of Street, or other Persons, Name of Street, or ot			
°C	t час.	t <sub>o</sub> час.	x %	$\frac{\log}{G(x)}$	°C	t мин.	$t_{\rm O}$ мин.	x %	$\log G(x)$
275	72 119 166 192 572	0	2,53 3,44 4,65 5,33 12,02	-5,339 -5,3 <b>8</b> 7 -5,375 -5,370 -5,432	425	0 3 10 25 55	0.45 0.45 0.45 0.45 0.45	12,4 34,1 50,8 62,8 72,6	$\begin{array}{c c} -0,533 \\ -0,916 \\ -1,169 \\ -1,410 \\ -1,631 \end{array}$
300	20 50 77 99 120	0	4,55 8,77 12,52 14,44 15,86	-4,416 -4,513 -4,539 -4,582 -4,620	450	0 2 5 21 51	0.55 0.55 0.55 0.55 0.55	25,2 48,0 69,3 82,1 83,2	$\begin{array}{ c c c c c } -0.277 \\ -0.591 \\ -0.671 \\ -1.097 \\ -1.461 \end{array}$
39 39 39 39 30 30 30 30 30 30 30 30 30 30 30 30 30	150 166 190 214 238 262 310 358 387	7 ×	17,89 18,54 19,46 20,52 21,67 22,87 24,77 26,44 27,67	-4.642 -4,684 -4,721 -4,750 -4,770 -4,772 -4,815 -4,845 -4,854	475	0 2 5 16	0.65 0.65 0.65 0.65	48,7 77,8 81,1 84,6	+0,012 -0,245 -0,529 - <b>0</b> ,951
325	5 8 25 52 74 123 170	0	8,89 12,86 23,21 31,03 35,27 42,01 46,97	-3,509 -3,542 -3,752 -4,015 -4,015 -4,135 -4,210					
350	0,6 1,5 3,5 7 12 24 48 79	0	10,03 18,31 26,68 33,51 40,78 52,48 62,95 66,91	-2,532 -2,648 -2,833 -3,013 -3,138 -3,274 -3,462 -3,633	No.				

изотерм для температур 275, 300, 325, 350, 425, 450 и  $475^{\circ}$ С и из этих изотерм интерполированием найдены новые изотермы через  $10^{\circ}$  С.

Из последних вычислялись изотермы  $\log t = f(x)$  через

каждые 10° С и наносились на график 1.

При этом:

$$\log(t+t_o) = \log 2{,}303 + \log\log\frac{100}{100-x} - \log G(x)$$
 (16)

График 1 может быть применен для определения степени разложения керогена горючего сланца, если известен режим термической обработки. Для этого температурный график полукоксования сланца разбивается на изотермические участки через каждые 10° С, т. е. температурная кривая заменяется ступенями. После этого для каждой ступени из графика 1 находят соответствующую степень

разложения.

Для проверки применимости предложенного графического метода проводились опыты в неизотермических условиях в алюминиевой реторте со сланцем различного качества. Применяемые для опытов пробы сланца содержали минерального вещества  $A^c + CO_2^c = 76$ ; 67 и 51%. Для измерения температур в реторту были помещены 4 термопары \*). Опыты проводились до степеней разложения 10-70%. Разница между экспериментальными и расчетными результатами составляла в среднем 5.2 абс. %, максимальное расхождение 9.6 абс. %.

Луцковская и Казаков [11] определяли зависимость степени разложения керогена от температуры при полукоксовании эстонского горючего сланца в условиях постоянного подъема температуры со скоростью 12° С/мин. В таблице 2 приводятся для сравнения данные этих авто-

ров и наши расчетные данные.

Совпадение вычисленных и полученных экспериментальным путем степеней разложения керогена сравнительно хорошее, тем более, что условия перегонки сланца не были полностью изотермическими.

<sup>\*)</sup> Для разделения перегоняемого сланца в зоны нужно принимать во внимание, что средняя энергия активации термического разложения керогена равна 63 ккал/мол в интервале 300—325° С и 55 ккал/мол в интервале 425—475° С.

Выделение летучих в условиях стандартного термографирования образца сланца шахты «Кява-2» (при скорости нагревания 12° мин.).

	Эксперимента.	льные данные	Расчетные	данные
Темпера- тура °С	Летучие % на сухой сланец <sup>1</sup> )	Степень разложения %	Летучие % на сухой сланец	Степень разложения %
233 274 356 420 442 444 457 472 486 531 660	0,6 1,7 3,4 12,0 25,3 27,1 31,0 40,6 44,2 46,1 49,4	1,7 3,0 6,1 21,4 45,2 48,4 55,4 72,6 79 0 82,3 88,2		0,5 1,6 21,4 — 37,8 47,7 67,0 76,3 —

1) Содержание органического вещества 56%.

# выводы

Разработан графический метод расчета степени термического разложения сланца-кукерсита в зависимости от продолжительности опыта и режима нагрева. Метод применим при условии, когда продолжительность процесса превышает 5 мин. и температура ниже 475° С.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Д. И. Орочко, Теоретические основы введения синтезов жидких топлив, Гостоптехиздат 1951.

- 2. А.И.Динцес, А.В. Фрост, ДАН СССР, 3, 510 (1934). 3. А.Я. Аарна, ЖПХ, 28, 606 (1956). 4. О. А. Hougen, K. M. Watson, Chemical Process Principles III, John Wiley, New York 1948.
- A. Eucken, L. Jakob, Der Chemie-Ingenieur Bd. II, I Teil, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1937.
- 6. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, ИЛ 1948.

- 7. С. М. Ргієп, Ind. Eng. Chem. 48,1653 (1956). 8. Ј. Вуwater, J. Phys. Chem. 57, 879 (1953). 9. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакции, ИЛ 1948.
- Э. Т. Липпмаа, см. наст. сборник, стр. 39.
   Н. Л. Луцковская, Е. И. Казаков, Известия АН ЭССР, V 129 (1956).
- 12. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, см. наст. сборник, стр. 3.

# О МЕХАНИЗМЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

#### Введение

Механизм термического разложения горючих сланцев до настоящего времени исследован недостаточно. В литературе можно найти немного статей, освещающих химические изменения, протекающие в керогене в процессе его

термической обработки.

По нашему мнению характер комплекса реакций, протекающих в начальной стадии термического распада керогена, наиболее удачно сформирован А. Ф. Добрянским [1]: «Основной принцип всяких пирогенных реакций состоит в том, что малоустойчивые вещества переходят в более устойчивые при используемых температурах», и «Поэтому начальные формы термического воздействия на кероген не носят еще слишком глубокого характера и масса керогена изменяется в общем незначительно, хотя природа его приобретает совершенно иной характер»...

Ряд экспериментальных наблюдений подтверждают правильность этих высказываний. Один из авторов настоящей статьи установил, что термическое разложение керогена протекает с замедлением [2]. Э. Т. Липпмаа [3], исследуя влияние скорости нагрева на выход и качество летучих продуктов при термическом разложении горючих сланцев пришел к выводу, что медленное нагревание сланца приводит к уменьшению выхода смолы в результате протекания в керогене стабилизирующих реакций.

Из вышесказанного следует, что процесс термического разложения керогена нельзя рассматривать как реакцию деполимеризации с образованием термобитума и с последующим образованием из него сланцевой смолы. Кероген еще в начальной стадии термического разложения его должен подвергаться большим изменениям, которые невозможно зафиксировать выделением заметного количества летучих веществ или переходом керогена в пластическое состояние — термобитум. Эти изменения в начальной стадии разложения должны иметь характер внутримолекулярных перегруппировок с переходом керогена в

более устойчивые формы. Из вышесказанного следует, что совершенно неоправдано говорить о переходе керогена в термобитум. В образовании термобитума принимает участие не исходный кероген, а продукт его первичной термической обработки. По этой причине один из авторов настоящей статьи [4] предлагал назвать промежуточную стадию керогена до образования термобитума первичным битумом.

В свете вышесказанного становится ясным, что решение проблем кинетики термического разложения керогена с предположением протекания реакции первого порядка не может привести к правильным результатам. Наряду с разложением исходной молекулы керогена (A) в термобитум (B) и летучие продукты (C), идет образование твердого остатка с новыми свойствами (A'), разложение которого подчиняется другим закономерностям.

1) 
$$A \xrightarrow{K_1} A' + B + C$$

2) 
$$A' \xrightarrow{K_2} A'' + B' + C'$$

3) 
$$A'' \xrightarrow{K_3} A''' + B'' + C''$$
 и д. т.

Скорость реакции, по мере ее углубления постепенно падает, что является результатом постепенной стабилизации исходного вещества. Следовательно:

$$K_1 > K_2 > K_3$$
 и д. т.

Отсюда вытекает, что авторы настоящей статьи поддерживают мнение об образовании сланцевой смолы как продукта последовательного превращения от больших молекул к малым. Наряду с этим И. Н. Зеленин и О. С. Куратова [5] и Н. И. Зеленин и Н. А. Кузьмина [6] рассматривают продукты термического разложения керогена как результат синтеза на основе более или менее простых веществ. Авторы настоящей статьи не могут согласиться с этим предположением. Опыт показывает, что химические свойства сланцевой смолы мало зависят от скорости и условий эвакуации парогазовой смеси [3]. Основными кислородсодержащими соединениями в сланцевой смоле являются фенолы [7], образование которых связано с их наличием уже в строении керогена [8, 9]. Мы далеко не отрицаем влияния вторичных реакций, однако считаем, что основные свойства сланцевой смолы диктуются строением молекулы керогена, а не условиями проведения тер-

мического разложения.

В общем цикле термического разложения керогена кужерситного сланца наименее изученной частью являются реакции, протекающие в твердой фазе и, в частности, в начальной стадии термического разложения керогена. Известно, что достижение температуры интенсивного разложения керогена возможно при постепенном прохождении всего температурного интервала, начиная от комнатной температуры. В некоторых случаях, как например, при сушке сланец выдерживается при температуре лежащей ниже температуры его интенсивного разложения более длительный период. По нашему мнению такой предварительный период термического разложения связан не только с выделением влаги и небольшого количества газов, но и с существенными изменениями в структуре исходного керогена.

Целью настоящего исследования является более глубокое изучение процесса термического разложения керогена в температурном интервале от 200 до 350° С. Мы считаем, что в этих условиях реакции протекают с такой скоростью, которая позволяет зафиксировать отдельные стадии хими-

ческих превращений.

## Методика исследования

Опыты по термическому разложению горючего сланца проводились в массивной стальной реторте с электрическим обогревом. Регулирование температуры проводили при помощи термоэлементов и терморегулятора. Параллельным включением двух термопар, помещенных в верхней и нижней части реторты, достигалось регулирование средней температуры реторты с точностью до  $\pm 0.5^{\circ}$ С. Продукты разложения отводились по отводной трубке и конденсировались при температуре  $+10^{\circ}$ С. Газ собирали в градуированный газометр над раствором поваренной соли.

Некоторые серии опытов были проведены в аппарате другой конструкции. Сланцевый концентрат помещался в стеклянных ампулах, емкость, примерно, 10 мл. Нагревание ампул проводили в массивном алюминиевом блоке с электрическим обогревом. Летучие продукты разложения керогена собирали в стеклянные приемники, припаянные к ампулам с навеской сланца.

После окончания опыта твердый остаток взвешивался и экстрагировался кипящим бензолом до получения бесцветного фильтрата. По разности весов исходного материала и остатка экстракции определяли содержание термобитума. Газы термического разложения анализировали в аппарате ВТИ.

Особое внимание было уделено анализу твердого остатка. Для анализа твердого остатка применяли, в основном, разработанную А. Я. Аарна и Э. Т. Липпмаа [8] методику определения функциональных групп керогена эстон-

ского сланца.

Содержание сложноэфирной группы в остатке определяли омылением с применением спиртового раствора едкого калия. Карбоксильную группу определяли методом ионного обмена с применением уксуснокислого бария. Содержание карбонильной группы определяли по реакции Лейкарта с применением формамида по следующей схеме:

# $RR'C = O + HCONH_2 \rightarrow RR'CH \cdot NH_2 + CO_2$

Определение проводили при температуре 160°С. По окончании опыта продукт отмывался водой для удаления формамида, высушивался при 105°С и в нем определя-

лось содержание азота по Кьельдалю.

Определение содержания общей гидроксильной группы проводили методом ацетилирования в растворе пиридина и в присутствии безводного уксуснокислого натрия. Фенольную гидроксильную группу определяли прямым титрованием в основном растворителе по разработанному

Э. Т. Липпмаа [10] методу.

Для определения изменений в углеродном скелете керогена при его термическом разложении нами был выбран метод хлорметилирования. Хлорметилирование ароматических углеводородов впервые было осуществлено Грасси и Мазелли [11] и в настоящее время получило широкое применение как препаративный метод введения хлорметильной группы в ароматическое ядро. Вавон, Болле и Калин [12] установили, что кетоны мало реакционноспособны при хлорметилировании. Реакция с фенолами протекает глубоко с образованием полимерных продуктов. Однако сложные эфиры и эфиры фенолов реагируют нормально [13]. Реакция хлорметилирования в большинстве случаев протекает с хорошим выходом. Интересно отметить, что введение одной хлорметильной группы в молекулу

настолько сильно дезактивирует молекулу, что дальнейшее хлорметилирование не удается. Метод хлорметилирования был использован А. Я. Аарна и Э. Т. Липпмаа [8] для установления содержания ароматических ядер в ке-

рогене эстонского сланца.

Мы не считаем, что метод хлорметилирования должен давать абсолютные данные о содержании ароматических ядер в исследуемом веществе. Однако проведение хлорметилирования керогена на различной степени его термической обработки безусловно даст сравнимые данные, позволяющие сделать некоторые выводы об изменениях в

химической структуре керогена.

Х. Т. Раудсепп [8] и А. Я. Аарна и Э. Т. Липпмаа [9] установили в структуре керогена наличие простых эфиров фенолов. В целях установления изменений в простоэфирных связях керогена мы проводили обработку твердого остатка термической обработки его безводным бромистым алюминием. Твердый остаток термической обработки смешивали с десятикратным по весу количеством безводного бромистого алюминия и обрабатывали при температуре водяной бани в течение 4 часов. Затем реакционную смесь выливали на лед для разложения безводного алюминия. Остаток отфильтровывали и кипятили в воде для гидролиза производных брома. После фильтрования и сушки остатка, его подвергали экстракции пиридином. Таким образом определяли растворимую в пиридине часть остатка. Так как разрыв фенольных эфирных связей приводит к образованию свободной фенольной гидроксильной группы, то содержание последней после обработки безводным бромистым алюминием определяли титрованием в основном растворителе.

# Результаты эксперимента

Для исследования применяли концентрат сланца, полученный центрифугированием из раствора хлористого кальция. Свежий сланец из шахты Кивиыли измельчали в жаровой мельнице до получения крупности зерен, проходящих через сито 900 отверстий на см². Затем сланец обработали 10% раствором уксусной кислоты для разложения карбонатов и центрифугировали из раствора хлористого кальция с удельным весом 1,25. Анализ концентрата приводится в таблице 1.

#### Анализ сланцевого концентрата

		ми-	Содержа-	Элементарный анализ, в %						
Влага в %	Зола в %	СО, 1	ние ор- ган. мас- сы в %	С	Н	S	N.	O+CI		
0,00	9,80	0,00	90,20	76,90	9,62	1,08	0,28	12,12		

Выход продуктов термического разложения из концентрата керогена при различных температурах приводятся в таблицах 2, 3, 4, 5 и 6.

Таблица 2
Выход продуктов разложения концентрата керогена при 200°С и продолжительности опыта 220 часов.

Продукты разложения	Количество, в %
Вода	0,32 99,0 0,00

 ${\rm T}\,{\rm a}\,{\rm f}\,{\rm л}\,{\rm h}\,{\rm L}\,{\rm a}\,\,{\rm 3}$  Выход продуктов разложения концентрата керогена при 250°C

	Продо	лжительно	сть опыта	-			
Продукты разложения	72	140	270	450			
Смола, в %	0,10 97,98 2,02	0,30 97,10	0,10 96,82 3,18	0,60 94,83 5,17			

Таблица 4 Выход продуктов разложения концентрата керогена при 275°C

Продужения	Продолжите.	льность опыта	а в часах
Продукты разложения	24	192	360
Смола, в %	0,40 0,30 0,17 98,13 	1,04 1,00 0,35 97,51 0,50 2,49	5,50 2,08 0,65 91,12 2,00 8,88

Продукты разложения	Продолжительность опыта в часах						
	12	24	210	420			
Смола, в %	0,60 1,00 0,20 98,05 3,05 1,95	1,75 1,60 0,82 95,10 9,48 4,90	15,30 3,02 1,65 79,28 15,17 20,72	21,65 3,30 1,95 72,21 22,11 27,79			

Таблица 6

## Выход продуктов разложения концентрата керогена при 325 и 350°C

		ратура 5°С	Темпер 350				
Продукты разложения	Продо	лжительно	сть опыта в	часах			
	24	168	18	72			
Смола, в %	16,05 3,00 2,50 76,89 19,90 23,11	38,26 3,70 3,50 54,09 30,80 45,91	36,0 3,50 5,0 52,10 30.90 47,86	50,00 3,95 7,04 35,75 35,00 64,25			

 $\Pi$  р и м е ч а н и е: Степень разложения выражает общее количество летучих веществ в % на органическую массу.

В таблице 7 приводятся результаты анализов газов для опытов, проведенных при температурах 275, 300, 325 и 350° С

Таблица 7

	r	CSYMBI	albi and	ализов	Газов			
	7	Гемпера	атура и	и продо	лжите.	льность	опыта	
Компоненты газа	275°	300°	300°	<b>3</b> 00°	325°	325°	350°	350°
	360 ч.	24 ч.	210 ч.	420 ч.	24 ч.	168 ч.	18 ч.	72 ч.
CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> S C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> CO H <sub>2</sub> C <sub>n</sub> H <sub>2</sub> n+ <sub>2</sub>	18,3	35,0	25,8	24,0	27,9	23,3	22,3	16,6
	1,3	9,7	7,3	6,5	20,2	14,9	13,4	10,7
	4,4	5,4	6,0	5,6	8,8	8,2	7,8	7,5
	6,3	2,5	1,9	1,7	1,2	0,9	0,4	0,5
	18,1	18,5	16,3	15,7	11,2	11,7	22,2	19,7
	71,6	28,8	42,7	46,5	30,7	41,0	34,0	45,0

	Анал	Анализ твердого остатка разложения	дого ос	татка	разлож		керогена			6	000	
KG-	2000		2	2:00			2750			3	3000	
Nexo;	роген 220 ч.	72 ч.	140 ч.	270 ч. 490 ч.	490 ч.	24 ч.	192 ч.	360 ч.	12 ч.	24 ч.	210 ч.	420 ч.
00,00	0 1,02	2,02	2,90	3,18	5,17	1,57	2,49	8,88	1,95	4,90	20,72	27,79
76,90			77,15	77,28	77,80	79,87	80,00	81,50	9,21	80,28 9,12	82,90	86,04 5,83
13,48	8 13,44 9 8,96	13,40 8,00	13,35	13,38	13,00	12,11	11,76	11,50	13,00	10,60	9,41	8,12
4,61	1 8,00	6,28	8,92	9,05	06'6	7,68	13,20	15,00	5,60	9,11	9,11 15,8	22,0
0,001	1	68,2	1	41,1	37,5	2,50	0,05	0000	00,0	0000	00,00	000
0,136	6 0,137		0,140 0,138	0,136	0,137	0,131	0,123	0,109	0,133	0,132	0,127	0,117
0,300	0 0,311	908'0	0,360	0,390	0,430	0,315	0,390	0,439	0,357	986,0	0,554	0,728
0,006	6 0,007 0,10	0,007	0,006	0,006	0,006	0,005	0,004	0,002	0,004	0,003	0,002	0,003
90,0	0,060 0,100 0,102 0,114 0,132	0,102	0,114	0,132	1	0,159	0,227	0,159 0,227 0,257 0,130 0,185 0,230	0,130	0,185	0,230	

Результаты анализов твердого остатка термического разложения керогена приводятся в таблице 8.

# Обсуждение результатов

Результаты опытов подтверждают правильность наших предположений о стабилизации керогена при сравнительно низких температурах. При температурах ниже 250°С выделение летучих веществ из керогена ничтожно и также внешний вид керогена при длительном нагревании не изменяется. Однако, уже в этих условиях первоначальный химический характер керогена изменяется существенно. Наблюдается значительный прирост присоединения хлорметильной группы к керогену, что является доказательством о повышении ненасыщенности углеродного скелета. Этот вывод также подтверждается результатами элементарного анализа, где наблюдается повышение соотношения углерода к водороду в завиеимости от степени разложения керогена.

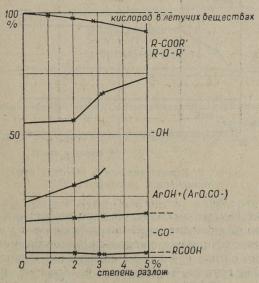


Рис. 1. Баланс кислорода керогена при термическом разложении 250°C.

Весьма интересным является результат об изменении растворимости керогена в пиридине после обработки его безводным бромистым алюминием. Уже при сравнительно мягких условиях термической обработки керогена наблюдается резкое снижение его растворимости. Нам кажется, что в начальной стадии термического разложения керогена имеют место значительные внутри-молекулярные перегруппировки с образованием новых типов связей, более устойчивых к термическому воздействию.

На рисунках 1, 2 и 3 приводятся балансы кислорода керогена при различных степенях разложения и в условиях

различных температур.

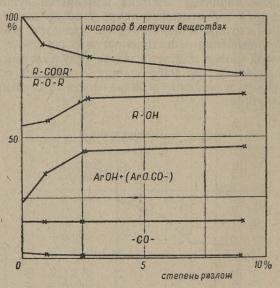


Рис. 2. Баланс кислорода керогена при термическом разложении 275°C.

Из этих данных вытекает, что при низких степенях термического разложения керогена наблюдается уменьшение содержания эфирного и сложноэфирного кислорода и в соответствии с этим увеличение содержания фенольной гидроксильной группы. Термическое разложение фенольных эфирных связей обычно приводит к образованию фенольной гидроксильной группы по схеме:

$$0 - CH_2 - CH_2 - OH + CH_2 = CH - CH_2$$

Термическое разложение по такой схеме может привести или к образованию летучих веществ, или растворимого в органических растворителях термобитума, в зависимости от молекулярного веса осколков разложения. Мы проводили определение фенольной гидроксильной группы в смолах низкотемпературного разложения керогена. Результаты опытов приводятся в таблице 9.

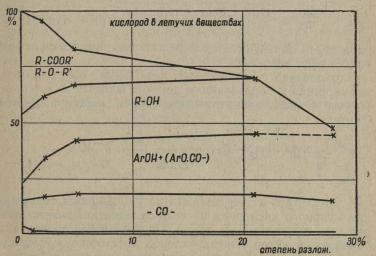


Рис. 3. Баланс кислорода керогена при термическом разложении 300°C.

Из этих данных видно, что смола низкотемпературного разложения керогена содержит значительное количество фенольной гидроксильной группы. Содержание кислорода в фенольной гидроксильной группе превышает также 50% от общего количества кислорода в смоле. Мы считаем невероятным образование фенолов в этих условиях из нефенольной структуры. Следовательно фенолы в смоле низкотемпературного разложения керогена имеют первичный

# Содержание фенольной гидроксильной группы в смоле низкотемпературного разложения керогена

емпера- ура разло- сения в °С	Продолжи- тельность опыта, в ч-х	тепень азлож. ке- эгена, в %		ементарн в смолы			гидрог	льной ссиль-
Темпе тура жени	Прод тельн опыт	Степен разлож рогена,	С	Н	S	0+N	ной гр экв. 100 г.	1011
275 300 325	24 192 360 12 210 420 168	0,87 2,49 8,88 1,95 20,72 27,79 45,91	81,54 82,76 81,25 81,64 82,02 82,98	11,42 11,37 11,84 11,70 11,42 11,32	0,90 0,87 1,78 1,23 1,07 0,74	6,14 5,00 5,18 5,43 5,49 5,02	0,122 0,143 0,159 0,105 0,137 0,157 0,153	2,07 2,43 2,70 1,79 2,33 2,67 2,60

характер и образуются непосредственно при термическом

разложении керогена.

Параллельно с разложением фенольных эфирных связей керогена и образованием летучих веществ или термобитума возможно внутримолекулярная перегруппировка по схеме:

В результате в твердом остатке уменьшается содержание эфирного кислорода и увеличивается количество фенольных гидроксильных групп. Одновременно происходит образование связи углерод-углерод вместо связи углерод-кислород. Уменьшение растворимости твердого остатка в пиридине после обработки его безводным бромистым алюминием, а также результаты определения кислородных функциональных групп в остатке (рис. 1, 2, и 3) подтверждают этот вывод.

Отсюда вытекает, что кероген в начальной стадии его термического разложения и без существенного выделения летучих веществ подвергается значительным структурным изменениям. Параллельно с выделением летучих веществ происходит углубление структурных изменений исходного органического вещества. Исходя из строго теоретических соображений, кероген только в первый момент его термического разложения является идентичным из-

вестным нам природным веществом, а далее мы не имеем право говорить о разложившемся и неразложившемся керогене. Весь кероген претерпевает известные структурные изменения и в любой момент выделения летучих веществ мы имеем дело с новым исходным материалом,

более устойчивым по сравнению с предыдущим.

С точки зрения практического проведения процесса термического разложения кукерсита было бы интересно установить, до какой степени такой процесс стабилизации керогена оказывает влияние на выход и качество продуктов термического разложения. Э. Т. Липпмаа [3] установил, что медленное нагревание сланца приводит к уменьшению выхода смолы. Мы считаем на основании опытов настоящей работы, что описанные нами структурные изменения керогена протекают и при нормальных скоростях термического разложения сланца. Следовательно существенные изменения в выходе и качестве смолы должны стано-

Таблица 10 Зависимость выхода летучих продуктов от режима предварительного нагревания сланца

нагревания сланца									
Показатели	Без предва- рительного	Сланец после обра <b>б</b> отки при 250°C							
	нагревания	72 часа	144 часа						
Выход при предварительном нагревании сланца на органическую массу в %:  смолы		0,0 2,2 2,0	0,0 2,3 3,1						
ганическую массу в %:     смолы     воды газа Суммарный выход летучих веществ на орга-	69,5 6,2 15,2	68,8 4,7 12,7	67,3 1,2 10,9						
ническую массу в % смолы	69,5- 6,2 15,2	68,8 6,9 14,7	67,2 4,3 14,0						

виться заметными при больших скоростях проведения процесса. Однако длительное нагревание при низких температурах должно оказать определенное, хотя-бы и небольшое влияние на выход смолы. Для проверки этого вывода мы проводили нагревание рядового сланца в специальной аппаратуре при температурах 250 и 300° С, а затем остаток подвергали полукоксованию в стандартной алюминиевой реторте. Для опытов использовали сланец с содержанием влаги 1,82%, золы 38,50% и минеральной углекислоты 13,36%. Результаты опытов приводятся в таблице 10.

Из приведенных данных видно, что предварительная термическая обработка сланца приводит к небольшому уменьшению выхода смолы из газа за счет большего перехода органической массы в кокс.

## выводы

1. Исследовано термическое разложение керогена в температурном интервале от 200 до 325° С. Определено содержание кислородсодержащих функциональных групп в твердом остатке термического разложения, растворимость его в пиридине после обработки безводным бромистым алюминием и способность присоединения хлорметильной группы к остатку.

2. Показано, что в начальной стадии термического разложения керогена имеет место разрыв фенольных простоэфирных связей и образование фенольной гидроксильной группы. При этом разрыв этих связей в керогене приводит к образованию летучих веществ и, в частности, фенолов, а также к внутримолекулярным перегруппировкам с об-

разованием связей углерод-углерод.

3. Показано, что внутримолекулярные перегруппировки и увеличение цикличности приводят к стабилизации керогена. В результате разложение керогена протекает с замедлением, поэтому трактовать его по схеме реакции первого порядка будет неправильно.

4. Показано, что смола низкотемпературного разложения керогена содержит фенолы. Образование фенолов принизких температурах указывает на их первичный харак-

тер.

5. Показано, что стабилизация керогена при предвари-

тельном нагревании приводит к уменьшению выхода смолы и газа и большему переходу органической массы сланца в кокс.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. А. Ф. Добрянский, Горючие сланцы СССР, Ленгостоптехиздат, 1947 г.
- А. Я. Аарна, ЖПХ 28, 606 (1956).
- 3. Э. Т. Липпмаа, О динамике выделения продуктов термического разложения эстонских горючих сланцев. Автореферат диссертации, ТПИ, 1956 г. 4. А. Я. Аарна, Труды ТПИ, серия А, № 57, 1954 г., стр. 32.
- 5. Н. И. Зеленин, О. С. Куратова, Труды ВНИИПС, выпуск И, 1954 г., стр. 15.
- 6. Н. И. Зеленин, Н. А. Кузьмина, Труды ВНИИПС, выпуск V, 1956 г., стр. 225.
- А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя, Труды ТПИ, серия А, № 63, 1955 г., стр. 134.
- Х. Т. Раудсепп, Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 130 (1954).
   А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, Труды ТПИ, серия А, № 63, 1955 г., стр. 3.
- 10. Э. Т. Липпмаа, ЖАХ, 10, 3 (1955).
- II. Grassi, Maselli, Gazz. 28, II, 477 (1898). 12. Vavon, Bolle, Cobin, Bull. Soc. Chim., 6, 1025 (1939). 13. Статья Р. К. Фюзонаи Мак-Кивера в сборнике I «Органические реакции», Изд. И-Л. 1948 г., стр. 84-114.

# О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ТЕРМОБИТУМА СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

Термобитум, получаемый при термолизе сланца-кукерсита, весьма разнороден как по своему фракционному, так и по химическому составу. Наряду с легкими фракциями в термобитуме в значительных количествах содержатся соединения, молекулярный вес которых значительно превышает тысячу.

Исследованию химического состава смеси с таким большим молекулярным весом должно предшествовать разделение ее на фракции по пределам кипения или по химиче-

скому составу.

Для разделения высокомолекулярных соединений на фракции за последние годы с успехом нашли применение молекулярная дестилляция, хроматографическая адсорбция и селективная экстракция. Например, молекулярная дестилляция применялась для разделения на фракции природных озокеритов, нефтяных битумов, каменноугольного пека и других высокомолекулярных смесей [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Фракционирование отдельными исследователями проводилось в различных условиях. Так, А. И. Бакладин [1] при молекулярной дестилляции озокеритов брал фракции до 320° С. Г. О. Доннел [7] фракционировал нефтяные битумы в вакууме 0,004-0,01 мм рт. ст. при температуре до 200°С С. Л. Вуд и Г. Филипс [3] отмечают, что каменноугольный пек вертикальных реторт в условиях молекулярной дестилляции начинал разлагаться при 285° С. По данным С. Р. Сергиенко [8] в нефти уже при 265° идет образование асфальто-подобных соединений, поэтому для разделения нефти на компоненты он применил хроматографическую адсорбцию. У. Престинг и К. Стейнбах [9] при исследовании буроугольной смолы отмечают, что проводить ректификацию при 0,01 мм. рт. ст. нецелесообразно вследствие протекания процессов разложения с выделением H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>S и неустойчивости из-за этого вакуума. Поэтому ими фракционирование проводилось при 2 мм рт, ст. с отбором фракций до 336° С.

Наряду с высоковакуумной и молекулярной дестилляцией для исследования высокомолекулярных смесей успешно применяются экстракция селективными растворителями и хроматографическая адсорбция на силикагеле или окиси алюминия. Но раздельное применение этих методов не всегда обеспечивает необходимой степени разделения (например, адсорбционная активность компонента зависит от его химических свойств и молекулярного веса). Поэтому для разделения сложных смесей часто применяют комбинации из различных методов разделения, при этом необходимо считаться с возможностью протекания процессов разложения и полимеризации при высоких температурах дестилляции и на поверхности активного адсорбента.

Химический состав термобитумов более подробно изучался Н. М. Караваевым и И. М. Венером [33]. Исследователи получали термобитум из гдовского сланца в автоклаве при температуре 350—360° С. Некоторые результаты их исследований приведены в таблице 1 и 2.

Таблица 1 Анализ битума и его фракций

	Выход	Элеме	ентарнь	ій сост	ав, %	ку-
Вещество	на керо-	С	Н	0	N	Молеку. лярный вес
Битум гдовского сланца	71,3	81,8	8,7	9,13	0,37	350
Растворимая в спирте часть битума	27,6	81,2	9,1	8,9	0,76	27,4
Не растворимая в спирте часть битума	43.7	84,0	7,98	7,6	0,42	550

Из этих данных видно, что Н. М. Караваев и И. М. Венер имели дело с относительно низкомолекулярным и богатым кислородом термобитумом, содержащим карбоксильные, гидроксильные, метоксильные и омыляемые группы. По данным элементарного анализа термобитум содержал 9,13% O+S, а по сумме функциональных групп значительно больше — 14,14%. Расхождение авторы объясняют тем, что некоторые кислородные соединения могут

				THE RESERVE	Company of the last of the las	CERENT IN	STATE OF THE PARTY	THE REAL PROPERTY.
	)e		4bi-		Функцио	нальн	ые групп	ы, %
Вещество	Кислотное число	Эфирное	Число омы- ления	Гилро- ксильное число	НО	ОСН	00	Нактив
Битум гдовско-	9,5	54,1	63,6 O=3,64	147,5	4,5 O=4,2	0,14	11,0 O=6,3	0,5
Растворимая в спирте часть битума	10,3	37,3	47,2 O=2,72	174,3	5,3 O=5,0	0,25	12,67 O=7,24	0,5
Не раствори- мая в спирте часть битума	5,4	57,2	62,6 O=3,58	93,6	2,8 O=2,6	0,23	11,4 O=6,5	0,4

при определении функциональных групп реагировать многозначно.

Если битуминизацию вести при атмосферном давлении, когда образующиеся при высокой температуре легкие продукты непрерывно улетучиваются, то получается термобитум со значительно большим молекулярным весом и меньшим содержанием кислорода, чем при битуминизации в автоклаве.

Проведенные ранее исследования показали, что термобитумы наравне с высокомолекулярными соединениями содержат и компоненты с более низкой температурой кипения; выяснилось также, что термобитумы состоят, в основном, из кислородных соединений [12, 13]. В настоящей работе термобитум был подвергнут фракционированию в глубоком вакууме, так как, учитывая химический состав термобитума, нельзя было надеяться, что хроматографическая адсорбция приведет к желательным результатам. Учитывая весьма неблагоприятные свойства исследуемых битумов (широкая фракция, высокая температура плавления, большая вязкость в расплавленном состоянии, термическая нестабильность), нами была разработана специальная аппаратура для глубоковакуумной и молекулярной разгонки термобитумов.

Разгонку производили в два приема: 1) отгонка «легкой» фракции в глубоком вакууме; 2) молекулярная пере-

гонка остатка.

Глубокую вакуумную перегонку вели из фракционной колбочки с низкоприпаянной широкой (Ø 12 мм) отводной трубкой. Холодильник помещался непосредственно в горле колбы так, что дестиллат стекал в припаянную отводную трубку. Колба целиком погружалась в металлическую баню, температуру которой во время перегонки постепенно доводили до 170° С и выдерживали при этой температуре до прекращения перегонки. Вакуум поддерживали ртутным диффузионным насосом. Остаточное давление в начале перегонки составляло около 1 мм рт. ст., в конце

около 0,01 мм рт. ст.

Остаток, освобожденный от легких фракций и растворенных газов, загружался в куб прибора для молекулярной перегонки. Куб представлял из себя круглодонную колбу емкостью в 500 мл, по оси которой с противоположных концов припаяны шейки (Ø 30 мм; длиной — нижняя 150 мм, верхняя 80 мм). К нижней шейки был припаян отросток для приемника дестиллата, конец присоединялся к вакуумной коммуникации Ø 25 мм. В верхний отросток вставлялся пальчиковый холодильник, диаметром в колбе 29 мм. Суженный конец холодильника (Ø 10 мм) входил в нижнюю шейку на 100 мм и оканчивался отростком для стекания капель в приемник дестиллата. Куб ставился в воздушную баню под углом около 30° так, что отростки выступали из бани и поэтому соединения не подвергались воздействию высокой температуры. Воздушной баней служил железный ящик, футерованный изнутри асбестом, с прорезями для шеек куба и окнами для наблюдения за процессом перегонки. Электронагреватель бани был экранирован, во избежание перегрева стенок куба вследствие излучения. За температурой разгонки следили по температуре бани. Вакуум в системе поддерживали с помощью форвакуумного и ртутного диффузионного насоса (РДН-50). Ловушка охлаждалась охлаждающей смесью снег-соль. Вакуум замеряли с помощью изготовленного нами теплового манометра из полупроводника, с пределами чувствительности 0,0001—1 мм рт. ст., калиброванного по стандартной тепловой манометрической лампе. Такой тепловой манометр, в отличие обычных приборов данного типа, выгодно отличался тем, что температура чувствительного элемента его была всего около 50°С (у платиновых порядка нескольких сот), этим избегался крекинг имеющихся в системе паров углеводородов.

Манометр помещался в дюаровский сосуд с водо-ледяной смесью. (Подробности по устройству установок для моле-

кулярной дестилляции см. литературу [10, 11, 22]).

Разгонку вели так. Под разряжением форвакуумного насоса (около 1 мм рт. ст.) загрузка расплавлялась и выдерживалась до прекращения выделения газов. Для ускорения выделения газов куб проворачивали вокруг оси. Затем включали диффузионный насос. Во время разгонки время от времени проворачивали колбу, размазывая загрузку по стенке куба и этим увеличивая поверхность испарения. По мере необходимости выключали охлаждающую воду, давая стечь дестиллату с холодильника (дестиллат представлял из себя высоковязкую массу без определенной температуры размягчения). При уменьшении скорости разгонки постепенно повышали температуру бани. Молекулярную перегонку прекращали, когда дальнейшее повышение температуры приводило к ухудшению вакуума (меньше 0,001 мм рт. ст.). Во время перегонки остаточное давление поддерживалось в пределах 0,001-0,0005 мм. рт. ст.

Молекулярной дестилляции подвергали термобитум, полученный битуминизацией при 360° С в течение 5 часов обогащенного центрифугированием керогена. Битуминизацию провели в цилиндрической реторте Ø 50 мм, емкостью

0,5 л.

Данные анализа термобитума:

°C 78
0,6
65,4
0,1
783
84,10
8,94
0,54
0,26
6,18

Выход фракций и данные их анализа приведены в таблице 3.

Скорость дестилляции термобитума была удовлетворительной до тех пор, пока вещество в кубе сохранило текучесть. Поэтому выбор температуры перегонки зависел от температуры размягчения кубового остатка. Всего было

Анализ фракций термобитума, полученных глубоковакуумной дестилляцией

Фракции	pa-	п на би-	ку-	Эл	состав		
	Темпера- тура, °С	Выход на термоби- тум, в %	Молекулярный	С	Н	S	0+N +C1
головка	до 160	4,8	234	83,33	10,23	0,76	5,68
І фракция	160-220	17,1	394	83,30	9,61	0,74	6,35
II фракция	220—260	12,8	557	83,21	9,22	0,58	6,99
остаток	выше 260	63,9	_	84,68	8,20	0,49	6,63

получено фракций 34,7% от исходного термобитума. При отгонке легких фракций наблюдались потери около 1,4%. Количество остатка дестилляции соответствует количеству асфальтенов в исходном термобитуме. Такое же явление наблюдалось при разгонке битумов, полученных из сланцевой смолы. Отсюда напрашивается вывод, что перед молекулярной дестилляцией битумов целесообразно из них удалить асфальтены, и тогда скорость дестилляции можно значительно увеличить. Дестиллат, полученный при предварительной отгонке, по показателям соответствует средним фракциям сланцевой смолы. Дестиллат молекулярной перегонки красно-коричневого цвета, при комнатной температуре твердый. Остаток дестилляции черное хрупкое вещество, не растворимое в обычных растворителях, в пиридине набухает и только частично растворяется. Выход фракций из нашего исходного термобитума был низким. Из термобитумов с более низкой температурой размягчения, т. е. полученных в более мягких условиях, выход дестиллатов будет большим. Но поскольку выход термобитума в мягких условиях мал, их исследование представляет меньший интерес.

## Химический состав термобитума

Определение кислородных функциональных групп проводилось по методике, уточненной А. Я. Аарна и В. Т. Палуоя для сланцевых смол [13, 14].

Наличие карбоксильной группы в термобитуме доказано уже ранее [21]. Количественное определение ее проводили кондуктометрически в этанол-нитробензольной смеси.

Гидроксильную группу определяли ацетилированием уксусным ангидридом в пиридине. Поскольку термобитум хорошо растворяется в пиридине, этот метод дает хорошо сходящиеся результаты.

Карбонильную группу определили этанольным раствором солянокислого гидроксиламина [13], предварительно растворив термобитум в бензоле. Глухой опыт проводился

в присутствии такого же количества бензола.

Определение метоксильной группы проводили по Прегглю [15]. Нами в термобитуме не было обнаружено опре-

деляемого количества метоксильных групп.

Сложноэфирная группа, определяемая омылением раствором едкого калия в бутиловом спирте без доступа кислорода воздуха [14], присутствует в термобитуме и его фракциях в незначительном количестве. Число омыления оказалось около 1 мг КОН/г и ниже.

Э. Т. Липпмаа [23] расщеплял кероген безводным бромистым алюминием с целью определения спиртовых и фенольных эфирных связей. Мы так же обрабатывали термобитум 4-кратным количеством AlBr<sub>3</sub> при температуре килящей водяной бани и получили следующие продукты:

Термобитум Растворимые в воде Углеводородный газ		95,2 % 0,8 % 2,1 %
nety to a search a	Bcero	98,1%

Элементарный состав обработанного термобитума: С -84,34%; Н -8,46%; S -0,27%; Вг -2,35%. Данные по определению гидроксильной группы приведены в таблице 4.

После расщепления термобитума безводным AlBr<sub>3</sub> содержание гидроксильных групп практически не изменилось, поэтому из этих опытов делать заключения о наличии или

Гидроксильное число термобитума до и после расщепления безводным AlBr<sub>3</sub>

Вещество	По методу ацетилиро- вания, экв/100 г.	По Чугаеву- Церевитино- ву, экв/100 г.		
Термобитум	0,182	0,203		
Термобитум после рас- щепления AlBr <sub>3</sub>	0,183	0,17		

отсутствии эфирных связей в термобитуме нельзя. Содержание кислорода в термобитуме уменьшилось. Этим частично объясняются и имевшиеся потери при обработке.

Х. Т. Раудсепп [16] расщеплял эфирные связи сверхконцентрированной иодистоводородной кислотой и получил из керогена сланцев до 93,1% растворимых продуктов. Расщепление термобитума сверхконцентрированной иодистоводородной кислотой ( $d\!=\!1,\!98$ ) в ранней работе [17] привело к получению насыщенных углеводородов с молекулярным весом 400—500. Предполагая, что иодистоводородная кислота расщепляет только кислород-углеродные связи, из результатов опытов можно рассчитать сумму эфирных и сложноэфирных связей в исходном термобитуме. Однако опыты с некоторыми чистыми веществами показали, что при воздействии иодистоводородной кислоты расщепляются также углерод-углеродные связи [17]. С другой стороны, расщепление кислородного мостика не всегда приводит к расшеплению молекулы, например, если кислородный мостик замыкает цикл. Наличие гетероцик-лических фенолов в сланцевой смоле доказано Х. Т. Раудсеппом [18]; вполне вероятно, что соединения этого типа имеются и в термобитумах.

В таблице 5 приведены данные по расщеплению термобитума различным количеством иодистоводородной кислоты. Результаты опытов показывают, что с увеличением избытка кислоты молекулярный вес полученных углеводородов постепенно возрастает до 480. В дальнейшем даже 50 кратный избыток иодистоводородной кислоты мало изменяет состав получаемых углеводородов, обусловливая только некоторое увеличение отношения Н/С. Если бы

Расщепление	термобитума	(300°С, кислотой	5	час.)	иодистоводородной
-------------	-------------	---------------------	---	-------	-------------------

ep-	Полученное при расщеплении масло							
Соотноше ние кис- лоты к те мобитуму	Выход в %	Элементарный состав, в %						
		С	Н	s	J	0	Молен лярны вес	C
18:1 23:1 33:1 50:1	70.5 82,0 83,4 84,9	85,5 86,2 86,93 85,4	12,32 12,93 13,0 12,9	0,1 <b>2</b> 0,24 —	1,4 0.8 0,2 1,7	0,6	428 435 487 478	1,72 1,74 1,79 1,8

нодистоводородная кислота расщепляла углерод-углеродные связи или существенно обусловливала реакции конденсации, это должно было бы заметно изменить состав получаемых углеводородов. Получаемое масло, как и исходный термобитум имеют широкие пределы кипения, данные приведены в таблице 6. Перегонку термобитума и продуктов его расщепления проводили в одинаковых условиях при остаточном давлении 1 мм рт. ст. Из термобитума удалось отогнать при этом 10%, остальные данные для термобитума рассчитаны по результатам молекулярной перегонки.

Таблица 6 Пределы кипения термобитума и полученного при расщеплении масла, при остаточном давлении 1 мм рт. ст.

Вещество	Начало	Выкипает				
	кипения в °С	10%	20%	30%	40%	
Термобитум Полученное при рас- щеплении масло	180	255	330	360	380	
	100	155	195	230	265	

Если предположить, что иодистоводородная кислота расщепляет только кислород-углеродные связи, то простым расчетом можно найти, что термобитум содержал 0,63 моля на моль эфирных связей, за исключением входящих в цикл. В таблице 7 сведены результаты определений функциональных групп в термобитуме и в суммарном дестиллате молекулярной перегонки.

Распределение кислорода по функциональным группам в термобитуме

Вещество	Содеря	кание груп экв/100		Содержание кислорода в %			
	карбок- сильной	гидрок- сильной	карбо-	карбок-	гидрок- сильной	карбо- ниль- ной	
Термобитум Дестиллат	0,004 0,0033	0,182 0,201	0,051 0,082	0.13 0,11	2,92 3,22	0,62	

Учитывая молекулярный вес и элементарный состав, получим для термобитума эмпирическую формулу:  $C_{54,8}$   $H_{69,4}$   $O_3$ . Кислород распределяется по функциональным группам так:

Таким образом около 0,5 атома на моль кислорода остается неопределенной. Наиболее вероятно, что приведенное количество кислорода в эфирной связи занижено, так как здесь не учтены эфирные связи, входящие в цикл, расщепление которых не приводит к расщеплению молекулы. Возможно также, что результаты определения гидроксильной и карбонильной группы несколько занижены, вследствие плохой растворимости термобитума в растворителях.

Применив для исследования структуры термобитума разработанный А. Я. Аарна и Э. Т. Липпмаа [19] графостатистический метод и сравнив результаты с показателями для керогена [20], видим (таблица 8), что средняя степень конденсации молекулы у термобитума значительно выше, чем у керогена. Большое число «лишних» углеродных связей показывает, что более половины углеродных атомов термобитума находится в ароматических циклах, причем высшие фракции имеют и высшую степень конденсации.

Характерные показатели для термобитума и керогена, рассчитанные графостатическим методом

Payragena	Фактор	В' число связей в	п <sub>с</sub> степень	
Вещество	A'	экв/100 г.	экв/мол.	конденси- рованности
Кероген (20)	1,244	1,75	_	18,5
Дестиллат термобитума Термобитум	1,31 1,61	3,36 4,2	15,9	29,8 34,5

# О применении термобитума для дорожных покрытий

Уже в ранний период использования кукерситного сланца делались попытки применить получаемый при термолизе кукерсита битум для дорожных покрытий. Химический завод Р. Мейера и Якоби [24] в Таллине запатентовал два способа битуминизации сланца. По первому способу битуминизацию проводят в автоклаве под давлением до 12 атм. Второй способ предусматривает битуминизацию при атмосферном давлении с добавкой к сланцу тяжелого масла. Производство битума по этим способам не было организовано, так как дорожные покрытия из них были низкого качества. Условия битуминизации кукерсита и свойства получаемых термобитумов детальнее изучал А. Пуксов [25]. К сожалению автор не охарактеризовал получаемые битумы с точки зрения получения дорожных покрытий. В. П. Цыбасов (ВНИИПС) в сотрудничестве с Ленинградским филиалом ДОРНИИ [26, 31] получал битумы при термолизе молотого (60—80% < 0,074 мм) мелкого гдовского сланца в горизонтальной вращающейся реторте при 380—390°С в течение 5 часов и испытал их в качестве дорожного покрытия. Для понижения температуры размягчения получаемого битума к исходному сланцу прибавлялось тяжелое сланцевое масло. Так, при битуминизации смеси 79,4% сланца и 20,4% тяжелого масла получили 89,41% битума и 3,93% масла. Битум представлял из себя гомогенную массу с температурой размягчения 48—50°С (по кольцу и шару) и содержал 48,22% органических компонентов с элементарным составом: С — 82,26%, Н — 8,77%, О+N+S — 8,97%. Групповой состав органической части битума был следующий:

карбены — 1,89 % асфальтены — 49,99 % смолы — 27,20 % масла — 20,70 %

По данным С. И. Гельфанд [26] битуминизированный на опытной установке ВНИИПС сланец с температурой размягчения 55°С (к. и ш.) оказался слишком вязким, и при проведении дорожных работ на опытных участках к нему пришлось добавить 23% жидкого сланцевого битума.

А. Пуксов [25] получил при битуминизации кукерсита (390°С, 2 часа) 65,17% термобитума с температурой размягчения 180°С по Крамер-Сарнову (в дальнейшем К.-С.). Лишь добавление 25% сланцевого масла понизилотемпературу плавления битума до 42°С по К.—С.

А. С. Фомина [28] получала из гдовского сланца термобитумы, температура размягчения которых сильно колебалась в зависимости от температуры битуминизации. Данные приведены в таблице 9.

Таблица 9 Выход и температура плавления термобитумов по данным А. С. Фоминой 1281

Температура обработки	Выход битума на	Температура
сланца,	органическое вещество	плавления по К.—С,
°С	в %	в °С
350	8,9	28,5
375	45,5	95,0
400	64,3	124,0
425	10,3	77,5
450	1,6	

Высокая температура размягчения, вероятно, является наибольшим препятствием к применению битуминизированного сланца для получения дорожных покрытий.

Одним из нас уже раньше было показано, что, в зависимости от условий битуминизации — температуры, времени и конструкции реторты, из кукерсита можно получить термобитум с различным составом и свойствами

[21]. Для выяснения условий получения термобитумов с различной температурой размягчения, были проведены дополнительные опыты, а также анализы ранее полученных термобитумов. Результаты приводятся в таблице 10.

Таблица 10 Выход и температура размягчения термобитумов сланца-кукерсита

	Услов битум низац	и-	термоби.	гура ния в °С		Усло биту низа	ми-	термоби- а кероген,	атура ения ., в °С
№ onbita	Темпе- ратура в °С	Время, в час.	Выход тума на в %	Температура размягчения по КС., в ч	№ OПЫТА	Температура в °С	Время, в час.	Выход т тума на в %	Температура размягчения по КС., в о
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	275 300 330 340 340 340 360 360 360 360 360	456 387 132 4 8 12 16 1 2 3 5	17,92 69,83 48,2 24,8 38,9 56,0 64,1 33,2 47,4 67,6 70 68,1	45 128 102 39 70 128 118 45 82 120 84 97	13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24	360 360 380 380 380 380 400 400 425 450	7 8 0,5 1 1,5 2 0,33 0,5 0.83 50°/3 M. 40°/3 M.	64,1 57,2 69,9 72,8 68,1 60,7 54,6 63,2 45,4 31,1 25,2	94 119 71 88 83 69 42 50 63 97 105

Опыты с продолжительным периодом битуминизации (1-3) выполнены в толстостенной стальной реторте и заимствованы из работы А. Я. Аарна [29]. Опыты 4—21 проводились в малой трубчатой реторте (Ø 20 мм), причем температуру замеряли лишь в металлической бане [21]. Опыты 22 и 23 выполнены Э. Т. Липпмаа [23] в специальной реторте, позволяющей поднимать температуру сланца с очень большой скоростью. В приведенных опытах 22 и 23 нагрев проводился со скоростью 50°/мин, выдержка при конечной температуре 3 мин. Из всех этих данных можно заключить, что продолжительная битуминизация при относительно низкой температуре (около 300°C) или кратковременная при высокой (выше 400°С) способствуют получению термобитума с низкой температурой размягчения. Однако ни один из температурных интервалов не может считаться приемлемым с производственной точки зрения, так как при низкой температуре период битуминизации

слишком продолжителен, при повышенных температурах на промышленных установках затруднена регулировка степени битуминизации вследствие большой скорости процесса битуминизации по сравнению с теплопроводностью. При низкой степени термолиза выход битума низок, так как не весь кероген превратится в битум, высокая степень термолиза связана также с малым выходом термобитума вследствие образования значительного количества летучих продуктов. Только в строго ограниченных условиях (температура, время) можно получить значительный выход термобитума (60-70% от керогена), но температура размягчения термобитума при этом будет высокой. Температуру размягчения получаемого битума можно понизить, возвращая в реторту образующиеся при битуминизации масляные фракции, но качество получаемого таким образом битума будет невысоким вследствие содержания низких фракций, выветривающихся из битума в процессе изготовления и эксплуатации асфальтобетонного покрытия. Покрытие при этом становится хрупким и быстро изнашивается. Практически в качестве материала для изготовления покрытия можно применить не термобитум, имеющий лишь исследовательское значение, а битуминизированный сланец, температура размягчения которого, вследствие присутствия минеральных примесей, превысит

Производство из сланца битумов с более низкой температурой размягчения можно осуществить или битуминизацией в автоклаве, или прибавлением к сланцу, в процессе битуминизации, тяжелой сланцевой смолы. При битуминизации в автоклаве понижение температуры размягчения обусловливается тем, что в битуме остаются легкие масляные фракции, что нежелательно. Битуминизация с добавкой тяжелой смолы связана со значительной затратой смолы. Для получения битума с температурой размягчения 40°С (к. и ш.) требуется 30—40% смолы от веса сланца, относительное количество битума, полученного непосредственно из керогена, невелико и стоимость полученного таким образом битума может оказаться слишком высокой, при невысоком качестве.

Исследование термобитума, как материала для дорожных покрытий показало, что его качество значительно ниже, как по сравнению с остаточным битумом, полученным при вакуумной перегонке сланцевой смолы, так и

6 TPI nr. 97

с битумом, полученным из тяжелой сланцевой смолы окислением. С. И. Гельфанд [26] также отмечает, что при отгонке растворителей из экстрактов термобитума происходят изменения вещества, ухудшающие его качества.

Для сравнения качества сланцевых битумов различного происхождения мы нагревали пробы в медной чашке диаметром 128 мм при температуре 160°С в течении 5 часов. Многие исследователи советуют вести нагрев сланцевых битумов в чашке диаметром 55 мм при 130°С в течении 5 часов, но при этих условиях даже битумы плохого качества дают приемлемые результаты. Поэтому мы испытывали битумы в более жестких условиях.

Таблица 11 Сравнение термобитума, как асфальта, с другими сланцевыми битумами

Показатели	Термобитум (условия би- туминизации 360°С, 5 час.)	Окисленный сланцевый битум по И. Уск [30]	Вакуумный остаток генератор-
Температура размягчения по КС., в °С	78	28,9	22
Потери в весе при нагревании при 163°C, 5 часов, в %	2,4	1,9	0,9
Пенетрация при 25°C	при 70°C 57	115	176
Температура размягчения по КС. после нагревания, в °С	141	38 <b>,3</b>	30,7
Повышение темп. размягчения, вызванное нагреванием, в °C	62	9,4	8,3
Остающаяся после нагревания пенетрация от первоначальной, в %	-	37,4	53

Из данных, приведенных в таблице 11, видно, что термобитум дает относительно большую потерю в весе при нагревании, что обусловлено улетучиванием более легких фракций смолы. После нагрева термобитум превращался в твердую хрупкую массу. Не малое влияние ока-

зывают также и процессы окисления под влиянием кислорода воздуха. Ясно, что такой битум не может дать дорожного покрытия удовлетворительного качества.

### выводы

1. Показано. что основными кислородсодержащими функциональными группами в термобитуме являются гидроксильные, карбонильные и эфирные группы. Содержание карбонильной группы незначительное и составляет всего 2% от имеющегося в термобитуме кислорода.

2. Показано, что получаемый при непосредственной битуминизации горючего сланца битум имеет высокую температуру плавления, термически мало стабилен и является низкокачественным материалом для дорожных

покрытий.

#### ЛИТЕРАТУРА

 А. И. Баклагин, Н. Н. Полякова, Применение молеку-лярной перегонки к исследованию битумов, ЖПХ, XXVIII 6, 622 (1955).

 А. И. Баклагин, Исследование церезинов и парафинов озокеритов, ЖПХ, XXVIII 11, 1225 (1955).
 L. Wood, G. Philips, Zusammensetzung u. Aufbau englischer Steinkohlenteerpeche, Bitumen, Teere, Asphalte, Peche v. S., 2, 41 (1955).

4. G. Schultze, J. Moos, O. Kastner. Über d. chemische Zusammensetzung des Osokerits, Brennstoff-Chemie, 36, 21/22.

348 (1955).

5. H. G. Frank, Die wahre Natur d. Steinkohlenteerpechs, Brennstoff-Chemie, 35, 1/2, 12 (1955).
6. M. Bestougeff, Third World Petroleum Congress. The Hague,

Proceedings, Section VI, 116 (1951). 7. G. O Donner, Separating Asphalt into its Chemical Contituents,

Anal. Chem., 23, 894 (1951). 8. С. Р. Сергиенко, Б. Э. Давыдов, И. О. Делоне, М. П. Тетерина, Состав и свойства высокомолекулярных соединений нефти, Изд. Акад. наук СССР, 1955, стр. 10.

9. W. Presting, K. Steinbach, Isolierung und Identifizierung polv-cyclischer Aromaten aus Brennkohlenteerpechen, Chem. Techn. 11,

649 (1956).

10. С. И. Вольфкович отв. ред., Методы и процессы химиче-ской технологии, Изд. Акад. наук СССР, 1955, стр. 5—43.

11. Методы исследования нефти и нефтепродуктов, Гостоптехиздат,

1955 г., стр. 88. 12. А. Я. Аарна, К. А. Каск, О свойствах термобитума прибалтийского горючего сланца, ЖПХ, XXVIII, 7, 768 (1956).

13. А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя. Вопросы определения кислородсодержащих функциональных групп в сланцевой смоле, Труды ТПИ, № 63, 1955, стр. 134—144.

14. А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя, Вопросы определения кислородсодержащих функциональных групп в сланцевой смоле, Труды

ТПИ, № 73, 1956, стр. 99—108.

К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии III.

ИЛ, Москва, 1951 г., стр. 89-94.

16. Х. Т. Раудсепп, О новом методе исследования химического строения горючих ископаемых и химической структуре эстонского горючего сланца-кукерсита, Известия АН СССР, ОТН, № 3, 1955, стр. 130—136.

17. К. А. Каск, О битуминизации керогена сланца-кукерсита, Труды

ТПИ, № 73, 1956, стр. 23—42.

Х. Т. Раудсепп, О фенолах сланцевой смолы, Горючие сланцы

химия и технология, вып. 2, Таллин, 1956, стр. 107-115.

19. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, О некоторых усовершенствованных формах графостатистического метода изучения строения органических соединений и, в частности, твердых горючих ископаемых, Труды ТПИ, № 63, 1955, стр. 160—167. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, О структуре керогена прибал-

тийского горючего сланца, Труды ТПИ, № 63, 1955, стр. 44-46.

К. А. Каск, О битуминизации керогена сланца-кукерсита, Труды ТПИ, № 63, 1955, стр. 51—63.

22. Р. Яккель, Получение и измерение вакуума, ИЛ, Москва,

1952 г.

23. Э. Т. Липпмаа, О динамике выделения летучих веществ термического разложения эстонских горючих сланцев, Автореферат диссертации, ТПИ, 1956, стр. 4.

24. R. Мауег ја Јакову, эстонский патент № 471 и № 570,

А. Пуксов, Термическое разложение кукерсита, Горючие сланцы, 3 (1934). 26. С. И. Гельфанд, М. А. Зелейщиков, Дорожный битум

из прибалтийских сланцев, Дориздат, 1950 г., стр. 66-99.

В. М. Цыбасов, Битуминизация горючих сланцев, Автореферат, Ленинград, 1950.

28. А. С. Фомина, О некоторых свойствах сланца-кукерсита, Из-

вестия Акад. наук ЭССР, л. 42-43 (1956).

29. А. Я. Аарна, О динамике выделения летучих веществ термического разложения горючего сланца, Труды ТПИ, № 63, 1955, стр. 65-81.

30. И. А. Уск, Об изготовлении битума из тяжелой смолы туннельных печей сланцеперегонного завода Кивиыли, ГИЗ Научная

Литература, Тарту, 1949, стр. 35.

31. В. П. Цыбасов, М. Б. Коган, Дорожные строительные материалы из битуминированного сланца, Труды ВНИИПС, вып. 1,

1948, стр. 140.

32. Д. М. Гоппель и Д. Кнотперус, Основы производства окисленных битумов, IV Международный нефтяной конгресс, Технология переработки нефти и сланцев, Гостоптехиздат, 1955, стр. 436.

33. Н. М. Караваев, И. М. Венер, О битуме гдовского сланца,

Труды ИГИ АН СССР, 285 (1950).

### О РАСПРЕДЕЛЕНИИ СЕРЫ В ПРОДУКТАХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА

Установлено, что в диктионемовом сланце сера содержится в виде пирита, сульфатов и органических сернистых соединений [1]. При термическом разложении диктионемового сланца эти формы серы претерпевают ряд изменений и распределяются между продуктами термического разложения. По данным наших предыдущих опытов сера распределяется между продуктами разложения следующим образом (см. табл. 1):

Таблица 1 Распределение серы в продуктах термического разложения диктионемового сланца

		Сера в продуктах разложения сланца, вес. %							
-y-	а, се-		ола	Г	аз	ВС	рда	полукокс	
Температу ра опыта, оС	Содерж. серы в исходн сланце, в %	на про- дукт	на ис- ход. сланец	на про- дукт	на ис- ход. сланец	на про- дукт	на ис- ход. сланец	на про- дукт	на ис- ход. сланец
400 450 500 600	2,81 2,81 2,81 2,81	2,85 2,72 2,62 2,43	0,03 0,05 0,08 0,08	17,5 30,0 28,0 34,3	0,28 0,63 0,69 0,88	0,43 0,42 0,43 0,43	0,01 0,01 0,01 0,01	2,58 2,19 2,22 2,01	2,49 2,12 2,03 1,84

Из этих данных вытекает, что примерно 70% от общей серы остается в коксе. Благодаря низкому содержанию органической массы в сланце, концентрация серы в летучих продуктах получается значительная.

Сера в минеральной части диктионемового сланца связана в виде пирита и сульфатов. Диссоциация пирита в зависимости от условий опыта происходит при температуре 550—800°С. Разложение протекает по формуле:

$$2FeS_2 = 2FeS + S_2$$
.

<sup>\*</sup> Научный руководитель А. Я. Аарна.

Свободная сера восстанавливается до сероводорода:

$$S_2 + 2H_2 = 2H_2S$$
.

При условии полукоксования восстановление пирита протекает по схеме:

$$FeS_2 + 2H_2 = Fe + 2H_2S$$
.

Восстановление сульфатов в присутствии углеводородов при повышенных температурах возможно по следующей схеме:

$$CaSO_4 + CH_4 = CaS + CO_2 + 2H_2O$$
  
 $CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$ .

В целях более точного установления закономерностей термического разложения сернистых соединений диктионемового сланца проводился ряд опытов с составлением полного баланса серы. Опыты проводились при температурах 400°, 450°, 500° и 550°С.

Аппаратура проведения опытов показана на рис. 1.

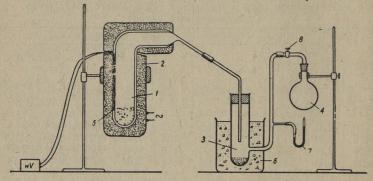


Рис. 1. Аппаратура определения распределения серы: 1- стеклянный ампул; 2- алюминиевый блок; 3- приемник; 4- приемник для газа; 5- навеска сланца; 6- лед; 7- манометр; 8- кран для регулирования давления.

Вся аппаратура была изготовлена из тугоплавкого стекла. Пробу сланца поместили в стеклянный ампул. Приемник для жидких продуктов помещался в ледяной воде. Газ собирался в эвакуированную стеклянную колбу по мере выделения газа. Давление в системе регулировалось краном при помощи манометра. Выход газа определяли по весу взвешиванием колбы до и после опыта.

Серу в смоле определяли по Гроте. В газе содержание сероводорода определялось иодометрически. Общее содержание серы в твердом остатке определяли стандартным методом по Эшка. Содержание сульфидной серы определяли по ГОСТ-5382-50 вытеснением из пробы сероводо-

Таблица 2 Балансы серы при полукоксовании диктионемового сланца

Темпе- ратура в оС	Содержание серы в исходном сланце	Колич. в г	Сера в продуктах разло- жения сланца	Колич. в г
400	Сера пиритная Сера органическая Сера сульфатная	2,06 0,27 0,48	Сера органическая в смо- ле Сера органическая в воде Сера органическая в коксе Сера сульфатная в коксе Сера сульфидная в коксе Сера в газе, образован- ная при разложении орган. серн. соедине- ний Сера в газе, образован- ная при разложении пирита	0,03 0,01 0,19 0,48 1,82 0,04
	всего	2,81	всего	2,81
450	Сера пиритная Сера органическая Сера сульфатная	2,06 0,27 0,48	Сера органическая в смо- ле Сера органическая в воде Сера органическая в кок- се Сера сульфатная в коксе Сера сульфидная в коксе Сера в газе, образован- ная при разлож, орган, сернист, соедин. Сера в газе, образован- ная при разложении пирита Сера в газе, образован- ная при восстановле- нии сульфатов	0,05 0,01 0,15 0,41 1,56 0,06 0,50
	всего	2,81	всего	2,81

Contract of the last of the la	THE RESIDENCE OF STREET, SAN THE RESIDENCE OF STREET, SAN THE RESIDENCE OF STREET, SAN THE RESIDENCE OF STREET,	THE RESERVE AND ADDRESS OF THE PERSON NAMED IN		MANUAL DISTRICT
500	Сера пиритная Сера органическая Сера сульфатная	2,06 0,27 0,48	Сера органическая в смоле Сера органическая в воде Сера органическая в коксе Сера сульфатная в коксе Сера сульфидная в коксе Сера в газе, образованная при разлож. орган. Сера в газе, образованная при разложении пирита Сера в газе, образованная при разложении пирита Сера в газе, образованная при восстановлении сульфатов	0,08 0,01 0,10 0,40 1,53 0,08
	всего	2,81	всего	2,81
550	Сера пиритная Сера органическая Сера сульфатная	2,06 0,27 0,48	Сера органическая в смо- ле Сера органическая в воде Сера органическая в кок- се Сера сульфатная в коксе Сера сульфидная в коксе Сера в газе, образован- ная при разлож. орган. сернист. соедин. Сера в газе, образован- ная при разложении пирита Сера в газе, образован- ная при восстановле- нии сульфатов	0,08 0,01 0,09 0,40 1,45 0,09 0,61
	всего	2,81	всего	2,81

рода соляной кислотой. Содержание органической серы

определялось по разности.

На основании опытов составлены балансы серы в продуктах полукоксования диктионемового сланца (таблица 2).

Распределение разновидностей серы между продуктами термического разложения графически изложено на рис. 2.

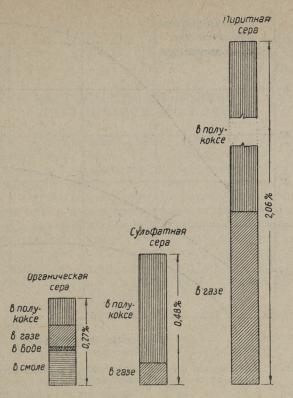


Рис. 2. Распределение серы при термическом разложении диктионемового сланца при 500°C.

вого сланца в зависимости от температуры опыта показана на рис. 3.

Из опытных данных вытекает, что разложение сернистых соединений начинается при сравнительно низких температурах. До 400°С разложение органических сернистых соединений достигает уже 30%. Разложение и восстановление пирита и сульфатов начинается при температуре 450—500°С. Восстановление сульфатов протекает незначительно, так как при 550°С степень разложения сульфатов не превышает 15%. Из опытных данных вытекает, что основная масса сероводорода образуется в ре-

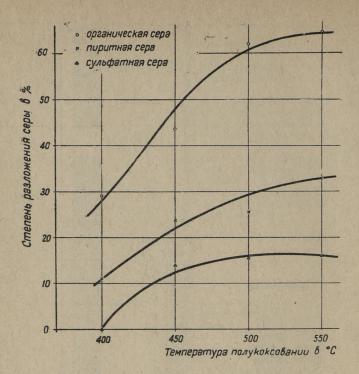


Рис. 3. Зависимость степени разложения разновидностей серы от температуры полукоксования.

зультате разложения пирита. По экспериментальным данным трудно установить, образуется ли сероводород в результате диссоциации пирита или восстановлением его, так как содержание сульфидной серы в обоих случаях одинаково. Исходя из термодинамического исследования равновесия реакции разложения пирита, можно считать более вероятным протекание в условиях полукоксования сланца только восстановление его.

#### ЛИТЕРАТУРА

А. К. Сийрде, Некоторые новые данные о диктионемовом сланце, Труды ТПИ, серия А, № 73, 1956 г.

# ХАРАКТЕРИСТИКА СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА

Смола диктионемового сланца до настоящего времени исследована очень мало. В литературе имеются только некоторые данные о физических свойствах диктионемовой смолы [1,2]. Полностью отсутствуют данные об элементарном и химическом групповом составе смолы и ее более узких фракций. Однако, всестороннее исследование свойств смолы диктионемового сланца дает возможность оценить этот продукт как жидкое топливо или сырье для химической переработки. В настоящей работе проведено детальное исследование химических и физических свойств диктионемовой смолы и, в частности, ее более узких фракций.

# Экспериментальная часть

Для полукоксования использовали диктионемовый сланец из Маарду со следующими свойствами: влага — 2,5%

содержание органической массы — 15,14%

содержание общей серы — 4,2%

элементарный состав органической части:

C = 63.75%, H = 7.78%, S = 1.25%, N = 2.35%, 0 + C1 - 24.84%

Полукоксование в алюминиевой реторте:

- 3,31% смола

смола вода разложения — 3,22% — 90,12%

газ и потери 3,45%

Схема аппарата полукоксования приведена на рис. 1. По принципу работы настоящий аппарат является миниатюрной секции туннельной печи. Установка полукоксования состоит из четырех секций. Из них три секции предназначены для обогрева парогазовой смеси, а четвертая секция является камерой полукоксования. Нагреватель-

<sup>\*</sup> Научный руководитель А. Я. Аарна.

ные секции имели электрический обогрев. Циркуляцию парогазовой смеси достигли при помощи специального вентилятора. Конденсационная система состояла из трех холодильников. Количество газа измерялось с помощью газовых часов. Температура полукоксования была 487—510°С, продолжительность опыта от 3 до 4 часов.

Таблица 1

	Davidice Teplan teckoro passionenna Ankthonemosoro estanda						
brra -	Температу-	олыта сах			лученных продуктов ия на сухой сланец		
№ OПЫТА	ра опыта,	Продол жит. оп в часах	смола, в %	вода, в %	полукокс,	газ, в %	
	1 1 1 10 11		TO SEC. IN	E919-0-0	SALE SALE SALES	(A) (A) (A)	
1	485	3,5	2,83	2,34	92,26	2,57	
2	490	3,0	2,92	2,22	92,02	2,84	
2 3	510	3,0	3.05	2,33	91,02	2,61	
4 5	595	3,5	3,13	2,81	91.63	2,43	
	500	3,0	2,99	2,32	91,58	3,11	
6	495	4,0	2,91	2,19	91,58	2,95	

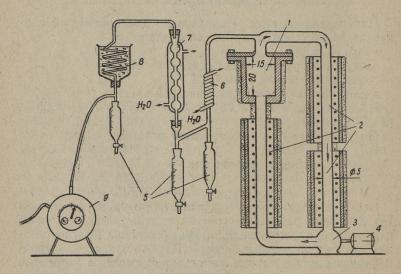


Рис. 1. Опытная установка полукоксования диктионемового сланца: I — камера полукоксования; 2 — секция нагревания; 3 — венгилятор; 4 — электромотор; 5 — приемники; 6 — металлический холодильник; 7 — стеклянный холодильник; 8 — холодильник с льдом; 9 — газовые часы.

Материальные балансы отдельных опытов приводятся в таблице 1.

Смола высушивалась с применением безводного сернокислого натрия. Смола была характеризована определением следующих показателей:

1. Удельный вес при 20°С,

- 2. показатель преломления при 20°C на рефрактометре Абе,
- 3. кинематическая вязкость при 20°C на вискозиметре Оствальда-Пинкевича,
- 4. элементарный состав по Денштедту и сера по методу Гроте; содержание азота определялось по Кьельдалю [3],
- 5. растворимые в 30% растворе серной кислоты компоненты,
- 6. растворимые в 10% растворе едкого натра компоненты,

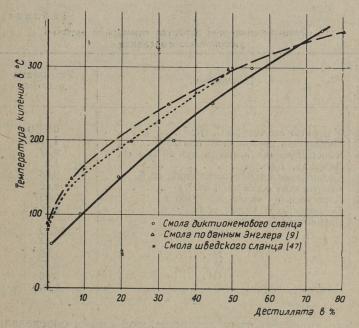


Рис. 2. Кривые разгонки смол: **а** — смола диктионемового сланца; б — смола по данным Н. Ряго;

в — смола шведского сланца.

7. содержание карбонильной группы методом оксимирования [4, 5, 6],

8. содержание гидроксильной группы методом ацетилирования с применением уксусного ангидрида [7].

Характеристика суммарной смолы диктионемового

сланца приводится в таблице 2.

Фракционный состав смолы определялся на лабораторной ректификационной установке с 5 теоретическими тарелками. Для фракционирования брали 75 мл смолы. Фракционирование до 200°С проводили под атмосферным давлением, выше 200°С в вакууме 10 мм рт. ст. Результаты вакуумной ректификации пересчитали на атмосферное давление. Кривая разгонки смолы приводится на рис. 2.

На рис. 2 приводятся также кривые разгонки диктионемовой смолы по Н. Ряго [1] и для смолы шведского

сланца [8].

Таблица 2 Физико-химические свойства суммарной смолы диктионемового сланца

диктионемового сланца					
№ п/п.	Показатели	Результаты анализа			
1 2 3 4 5 6 7 8	Удельный вес при 20°С, г/см³	0,9910 1,5108 9,57 1,8 9,66 4,62 0,057 0,068 84,12 8,54 2,89 0,97 3,48 9,86			

Для характеристики диктионемовой смолы определяли удельный и молекулярный весы для 25 градусных фракций. Результаты приводятся в таблице 3 и на рис. 3.

Зависимость удельного и молекулярного весов диктионемовой смолы от температуры кипения

Температура ки- пения при 760 мм рт. ст.	Удельный вес при 20°C	Молекулярный вес	
100	0,763	99	
• 125	0,792	109	
150	0,820	121	
175	0,846	133	
200	0,872	144	
225	0,894	156	
250	0,918	171	
275	0,938	186	
300	0,951	202	
325	0,977	217	
350	0,991	235	

По данным средних температур кипения фракций возможно вычисление средних молекулярных весов [9]. Расчетные данные приводятся в таблице 3 и на рис. 4.

На рис. 4 приводятся также результаты средних молекулярных весов смолы шведского сланца, которые хорошо совпадают с данными диктионемовой смолы.

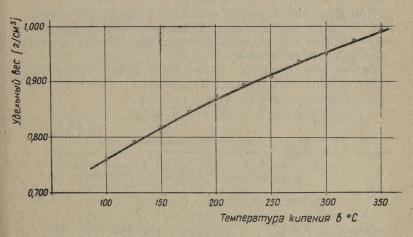


Рис. 3. Зависимость удельного веса диктионемовой смолы от температур кипения фракций.

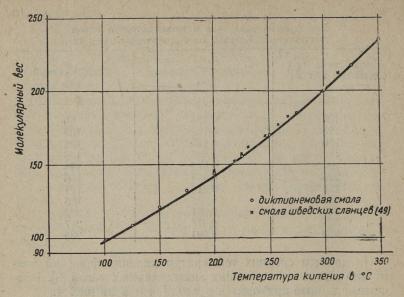


Рис. 4. Зависимость молекулярного веса диктионемовой смолы от температур кипения фракций:  $\alpha$  — диктионемовая смола;  $\delta$  — смола шведских сланцев.

При фракционировании суммарной смолы диктионемового сланца выделили фракцию 50—200°С, фракцию 200—350°С и дестилляционный остаток. Баланс разгонки приводится в таблице 4.

Бензиновая фракция (50—200°С) почти бесцветная. При хранении она темнеет. Характерные показатели бен-

зиновой фракции приводятся в таблице 5.

Таблица 4

Баланс разгонки диктионемо	јвои смолы		
Фракция	Выход фракций суммарную смо		
ALL Y SING THE RESERVE TO THE RESERV	об. %	вес. %	
Бензин до 200°C	34,0 40,1 25,9	29,7 39,1 31,0	

### Физико-химические свойства бензиновой фракции диктионемовой смолы

2 'ii'i	Показатели	Результаты анализа
1 2 3 4 5 6	Удельный вес при 20°С, г/см³	0,8716 1,4992 5,0 5,51 66 84,03 9,96 2,82 0,63 4,55 8,4

Для определения химического группового состава бензиновой фракции фракцию предварительно обрабатывали 10% раствором едкого натрия и 30% раствором серной кислоты. Определение химического группового состава проводилось хроматографическим методом. Этот метод в последнее время успешно применялся при анализе нефтяных бензинов [10, 11], а также при определении химического группового состава сланцевых бензинов [12, 13, 14]. В настоящей работе применяли метод хроматографического анализа без растворителя [15]. Конструкция колонны показана на рис. 5. Колонна работала под давлением углекислого газа.

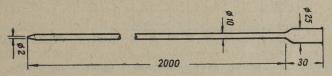


Рис. 5. Колонна хроматографического разделения бензиновой фракции.

В качестве адсорбента применяли силикагель КСМ (ГОСТ 3956-47). Для анализа брали силикагель со следующим фракционным составом:

900—4900 отверст. на кв. см — 75% меньше, чем 4900 отв. на кв. см — 25%.

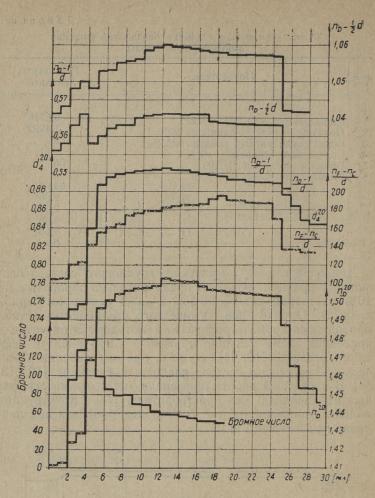


Рис. 6. Хроматограмма бензиновой фракции 50—200°C.

Силикагель высушивали в термостате при 115—120°С в течение 4 часов. Соотношение силикагеля к бензину было 6:1. Для каждого опыта взяли 30 мл бензина, давление в колонне было 1 атм. Бензин вытеснялся из колонны изо-бутиловым спиртом.

Фильтрат из колонны отбирали в пикнометры 1 мл. Для каждого миллилитра фильтрата определяли следующие показатели: удельный вес при 20°С, показатель преломления при 20°С, удельная дисперсия, удельная рефракция и интерцепт рефракции. Бромное число определяли по методу Х. Дюбуа и Д. Скууга [16] при 0°С. Титрование проводилось 0,6 н. раствором бромата-бромида калия в присутствии сулемы в качестве катализатора. Хроматограмма бензиновой фракции приводится на рис. 6.

На хроматограмме можно выделить четыре характерных скачка, которые характеризуют предельные, непредельные и ароматические углеводороды и сернистые и кислородные соединения. Содержание нафтенов в смеси с парафинами вычислено по удельному весу и показателю преломления [12]. Результаты определения химического группового состава бензиновой фракции приводятся в

таблице 6.

Таблица 6 Химический групповой состав бензиновых фракций диктионемовой и кукерситной смол (нейтральная часть)

Групповые компоненты	Бензин дик- тионемовой смолы, в об. %	Бензин ку- керситной смолы, в об. %
Предельные углеводороды	6,7 2,8 3,9 8,3 68,3 16,7	27,2 18,9 8,3 <b>56,</b> 9 15,9

Как видно из результатов анализа, бензин диктионемовой смолы отличается от бензина кукерсного сланца высоким содержанием ароматических углеводородов. Так как технологические условия получения обоих бензинов одинаковы, то можно полагать, что высокое содержание ароматических углеводородов в бензине диктионемового сланца объясняется наличием ароматической структуры в органической массе диктионемового сланца.

Физико-химические свойства средней фракции (200—350°С) диктионемовой смолы показаны в таблице 7.

После предварительной обработки средней фракции щелочью и серной кислотой, химический групповой состав

Характеристика средней фракции диктионемовой смолы

N. I.	Показатели	Результаты анализа
1 2 3 4 5 6	Удельный вес при 20°С, г/см³	0,9997 12,26 2,1 10,61 6,59  84,05 8,76 2,93 0,92 3,34 9,6

ее определяли также хроматографическим методом. Анализ проводился элуентным методом [17, 18]. Стеклянная колонна имела длину 1500 мм и диаметр 25 мм. Марка и предварительная обработка силикагеля так, как это описано при анализе бензиновой фракции. Количество силикагеля для опыта было 300 г. К 27,5 г смолы прибавили 35 мл петролейного эфира (40—90°С) и наливали эту смесь в колонну. В качестве растворителей-промывателей применяли петролейный эфир, смесь петролейного эфира и бензола (60% бензола), бензол и ацетон. Фильтрат из колонны собирали в начале по 25 мл, в конце опыта по 100 мл. Растворитель отгоняли и полученный остаток анализировали с определением удельного веса, показателя преломления и удельной дисперсии. Бромное число определялось аналогично анализу бензиновой фракции. Хроматограмма приводится на рис. 7.

По данным хроматограммы с достаточной точностью можно определить содержание предельных и непредельных углеводородов (по данным бромного числа, показателя преломления и удельного веса), а содержание ароматических углеводородов по падению бромного числа и резкому скачку в величинах удельной дисперсии и удельной рефракции. Из опытных данных вытекает, что ароматические углеводороды имеют значительное бромное число. Такое же явление наблюдается при смоле швед-

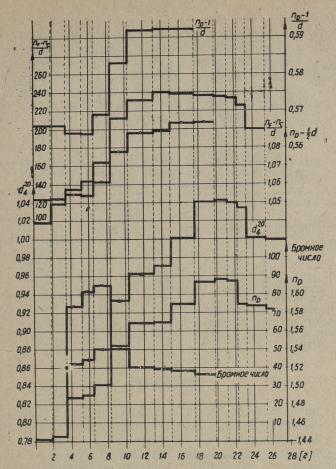


Рис. 7. Хроматограмма средней фракции 200—350°С.

ских сланцев [18]. Подробное исследование смолы шведских сланцев показало, что бромное число ароматической части смолы объясняется содержанием сернистых соединений и, в частности, тиофенов.

Результаты определения химического группового состава средней фракции приводятся в таблице 8. В этой же таблице показан также химический групповой состав средней фракции смолы кукерсного сланца. Результаты анализов показывают такую же закономерность, как это было указано при анализе бензиновой фракции: смола диктионемового сланца отличается от смолы кукерсного сланца высоким содержанием ароматических углеводородов. Химические групповые составы смол диктионемового и шведского сланцев не показывают существенных отличий. Этот результат доказывает большое сходство между сланцами этих двух месторождений.

Таблица 8 Сравнительные данные по химическому групповому составу средних фракций (200—350°С) диктионемовой смолы и смол кукерсного и шведского сланцев

Групповые компоненты	Смола	Смола	Смола
	диктионе-	швед-	кукерс-
	мового	ского	ного
	сланца	сланца	сланца
	в %	в %	в %
Парафиновые и нафтеновые углеводороды	12,5	10,4	20,0
	10,6	12,5	25,2
	51,7	55,1	28,4
Кислородные и сернистые соединения	25,2	22,0	26,4

# выводы

1. Определены основные физико-химические показатели суммарной смолы диктионемового сланца и ее более

узких фракций.

2. Определен химический групповой состав фракций 50—200° и 200—350°С. Показано, что смола диктионемового сланца отличается от смолы кукерсного сланца высоким содержанием ароматических углеводородов. Высказано предположение, что высокое содержание ароматических углеводородов в смоле диктионемового сланца объясняется содержанием ароматических ядер в керогене диктионемового сланца.

#### ЛИТЕРАТУРА

 N. Rägo, Beiträge zur Kenntnis des estländischen Dictyone-maschiefers, E. V. Tartu Ülikooli toimetised, Seeria A, XIII, Tartu, 1928.

2. O. Kirret, N. Gerassimov, A. Tikk, Diktüoneema kiltkivi termilisest lagundamisest, Teaduslik-tehniline kogumik Nr. 10, 47-58, 1948.

G. R. Lake, Anal. Chem., 24, 1806 — 1811 (1952). Bryant, Smith, Journ. Am. Chem. Soc., 57, 57 (1935). A. Feuell, J. Skellen, Analyst 78, 135—140 (1953).

Н. Н. Новикова, Л. Н. Петрова, Журн. прикл. хим. 33, 1336, 1950.

7. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, Труды ТПИ, сер. А. № 63,

7—18, 1955.

L. Lundquist, Refining of Swedish Shale Oil, Oil Shale and Cannel Coal, vol. 2, 622, 1941.

9. Д. К. Коллеров, Физико-химические свойства жидких сланцевых и каменноугольных продуктов, 1951, стр. 99.

Е. А. Михайлова, Б. А. Казанский, Исследования в области хроматографии, Изд. АН СССР, 1952, стр. 155.
 С. U. Dinneen, C. J. Tomson, J. R. Smith, J. S. Ball,

Anal. Chem., 22, 871 (1950).

Апат. Спет., 22, 8/1 (1950).

12. Л.Я. Рюндал, Труды ТГИ, сер. А, № 52, 1954.

13. А.Я. Аарна, К.А. Каск, Труды ТПИ, сер. А, № 51, 1953.

14. И.Н. Каменская, Труды ВНИИПС, вып. 4, 259—280, 1955.

15. J. Mair, Research Nat. Виг., Stand, 32, 435 (1944).

16. Н. D. Dubois, D. A. Skoog, Anal. Chem., 20, 624 (1948).

17. О.Г.Эйзен, Труды ТПИ, сер. А, № 63, 82—88, 1955.

18. R. Bille, Svensk Kemisk Tidskrift 64, 113—121 (1952).

# РАЗДЕЛЕНИЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Хроматографический метод совместно с другими физико-химическими и химическими методами за последние годы нашел широкое применение в исследовании различ-

ных фракций сланцевой смолы.

Наряду с определением химического группового состава сланцевой смолы эстонского месторождения были сделаны попытки выделения индивидуальных соединений. В настоящее время, кроме исследования низкокипящих фракций, уделено значительное внимание исследованию высококипящих погонов сланцевой смолы, выкипающих до 400°С. При анализе высококипящих фракций сланцевой смолы особое внимание надо уделить разделению кислородных соединений, так как их содержание возрастает в направлении высококипящих фракций.

М. В. Пронина [1] использовала хроматографический метод для разделения нейтральных кислородных соединений из фракции сланцевой смолы 225—300°С. А. Я. Аарна и К. А. Қаск [2] определили химический групповой

состав средних фракций сланцевой смолы.

В. А. Ланин, М. В. Пронина и А. И. Мурзаева [3] исследовали состав выделенных из обесфеноленной генераторной (225—300°С) и туннельной смол (200—310°С) нейтральных кислородных соединений. Часть кислородных соединений удалось вытеснить бензолом из малоактивного силикагеля, остальные вытеснялись ацетоном. В полученных кислородных соединениях содержались кетоны, вероятно циклические, с числом углеродных атомов от С9 до С12, в смеси с алифатическими кетонами. Кроме кетонов вероятно наличие нейтральных фенолов.

Л. И. Гуляева и Н. И. Пышкина [4] особое внимание уделили исследованию углеводородной части генераторной и туннельной смол с пределами кипения 180—330°С.

О. Г. Эйзен [5], определив химический групповой состав высококипящих фракций (285—430°С) генераторной смолы, показал, что содержание кислородных соединений

возрастает с повышением температур кипения фракций и достигает 50—60%.

Заслуживает внимания обстоятельство, что во всех случаях резкое разделение ароматических углеводородов от кислородных соединений не удалось, т. е. часть ароматических углеводородов выделяется вместе с кислородными соединениями. Содержание кислорода в ароматической части хроматографических фракций колеблется в пределах от 0,3 до 3,5% [2, 4, 6].

Л. И. Гуляева и Н. И. Пышкина [7] разработали метод количественного определения кислородных соединений хроматографированием. Однако применение этого метода при хроматографическом разделении более больших количеств смолы не дало положительных результатов, так как ароматические углеводороды содержали 0,3—0,9—

—1,6 % кислорода [4].

Кажется, что часть кислородных соединений невозможно отделить от ароматических углеводородов. Вполне вероятно, что эти кислородные соединения имеют арома-

тическую структуру [5].

В целях выяснения возможностей выделения кислородных соединений из высококипящих фракций сланцевой смолы был проведен ряд опытов с применением в качестве адсорбента силикагеля и окиси алюминия. Отделение кислородных соединений от углеводородной части проводилось на силикагеле. Более детальное разделение полученных кислородных соединений проводилось на окиси алюминия. В качестве растворителей применяли петролейный эфир (гексановая фракция), бензол и ацетон.

## Экспериментальная часть

Для исследования взяли тяжелую генераторную смолу из 35-тонных генераторов Кохтла-Ярве. Обесфеноливание проводили 10% раствором едкого натра. Обесфеноленную смолу разгоняли в вакууме при остаточном давлении 1 мм рт. ст. и отбирали фракцию 77—218°С (246—418°С при атмосферном давлении, согласно пересчетам по Д. К. Коллерову [11]), что составляет примерно 25% от общего количества тяжелой смолы.

Элементарный состав исходной фракции: С — 84,69%,

H - 10,45%, S - 1,04%, O(+N) = 3,82%.

Исходная фракция содержала 1,16% гидроксильной

группы [8] и 1,63% карбонильной группы [9]. Распределение кислорода следующее:

кислород в гидроксильной группе — 28,6%, кислород в карбонильной группе — 24,4%, кислород неизвестного характера — 47,0%.

Выделение кислородных соединений

из фракции.

В качестве адсорбента использовали силикагель марки КСМ с крупностью зерен 65—170 меш (90%) и выше 170 меш (10%). Силикагель высушивали в различных условиях (3-8 часов, 100-120°С). Активность силикагеля определяли условно с применением смеси из бензола и ацетона в объемном соотношении 1:1 [7], для некоторой оценки свойств различным образом обработанного силикагеля. Расчет соотношения смолы и силикагеля по активности не имеет практического значения, так как полностью отсутствуют данные о структуре и количестве кислородных соединений. В предварительных опытах с применением силикагеля различной активности и в различных соотношениях с маслом было установлено, что удовлетворительные результаты можно получить с силикагелем, обладающим активностью в пределах от 10 до 15 и при соотношении масла к силикагелю от 1/10 до 1/15. При использовании силикагеля с меньшей активностью значительная часть ароматических углеводородов вытесняется петролейным эфиром вместе с парафиновыми, — нафтеновыми — и олефиновыми углеводородами, а также возможно вытеснение части кислородных соединений, особенно, если соотношение масла к силикагелю выше  $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{10}$ . С другой стороны, важно выдержать оптимальную скорость движения растворителя-вытеснителя. На основании проведенных опытов подходящей скоростью элуента является от 30 до 115 мм в час. При применении более больших скоростей четкого разделения отдельных групп соединений не происходило. При использовании силикагеля с высокой активностью, вероятно, происходит интенсивная полимеризация кислородных соединений, что приводит к снижению скорости движения элуента и колонна практически забивается.

В опытах мы пользовались стеклянными колоннами с размерами: верхняя часть — диаметром 35—37 мм, длиной 750 мм и нижняя часть диаметром 27—29 мм и дли-

ной 700 мм.

RCul nur. 120 apelvar

Для каждого опыта брали 1000 г силикагеля, при этом количество смолы было в среднем 95—105 г. В колонну в начале наливали 200 мл петролейного эфира и, после впитания его в силикагель, прибавляли смолу, растворенную в 200 мл петролейного эфира. Для вытеснения групповых компонентов применяли последовательно петролейный эфир (1250—1500 мл), бензол (1000—2000 мл) и ацетон (1250—1500 мл). Растворитель из фильтрата отгоняли в вакууме (ост. давл. 30-50 мм рт. ст.) на водяной бане. Все операции по разделению по возможности проводились в атмосфере углекислого газа для избежания окисления продуктов.

Результаты некоторых опытов приводятся в таблице 1

и 2 и на рисунках 1 и 2.

Таблица 1 Разделение сланцевой смолы на хроматографические фракции в зависимости от условий опыта

TI		Опыт	
Показатели	I	II	III
Условия опыта:			
Активность силикагеля	15	10	10
Соотношение: смола/силикагель . Выход из колонны:	1/10	1/10	1/15
петролейным эфиром в %	13,1	16,9	17,3
бензолом в %	58,2	48,1	47,9
в числе: $n_D^{20} > 1,54$	49,1		
$n_D^{20} < 1,54 \dots$	9,1	and the same	Marin Control
ацетоном	28,7	35,0	34,8
Условный групповой состав:			
парафины, нафтены, олефины		100	
в %	13,1	16,9	17,3
ароматические углеводороды и кислородные соединения в %	49.1	48,1	47,9
кислородные соединения в %	37.8	35,0	34.8

Средний результат опытов хроматографического разделения следующий:

парафиновые, нафтеновые, олефиновые

**—** 12—17% углеводороды

ароматические углеводороды, кислородные

соединения - 44-49%

- 33-40% кислородные соединения

4- 5% потери

Museline 17 C

107

Свойства полученных групповых компонентов приводятся в таблице 3.

Степень конденсированности  $n_c$  вычислена по формуле [10]:

$$n_c = 101 - \frac{600}{C} \left( H + \frac{O - O_{OH}}{8} + \frac{S}{16} \right).$$

Таблица 2

Некоторые свойства хроматографических фракций

P	100 100 100	№ опыта	
Групповые компоненты	I	II	III
	0.45300.50		1.00
Парафины, нафтены, олефины, — элементарный состав в %:			
C	86,06	85,93	85,74
H S	13,50	13,81	13,70
O (+N)	0,35	0,26	0,56
Смесь ароматических углеводоро-			
дов и кислородных соединений— элементарный состав в %:			
C C	87,48	87,24	87,20
H	9,45 1,38	9,59 1,2 <b>7</b>	9,54 1, <b>3</b> 6
S O (+N)	1,69	1,90	1,90
Функциональные группы в 0/0:		0,39	0,50
−OH > CO		0,39	0,35
Распределение кислорода в %:			04.7
гидроксильный кислород		19,3 7,5	24,7 10,6
карбонильный ,, неизвестный ,,		73,2	64,7
Кислородные соединения — эле-			
ментарный состав в %:	81.11	79,94	80,27
H	10,10	9,85	9,87
S O (+N)	0,53 8,25	1,07 9,14	1,18 8. <b>6</b> 8
Функциональные группы в %:	0,20		
-OH		2,15 5,41	2,05 5,16
> CO Распределение кислорода в <sup>0</sup> / <sub>0</sub> :		0,41	3,10
гидроксильный кислород		22,1	22,8
карбонильный ,, неизвестный		33,8 44,1	34,0 43,8
неизвестный "		11,1	10,0

Свойства хроматографических фракций (средние величины)

Показатели	Парафины, нафтены, олефины	Смесь аро- мат.углево- дородов и кислород- ных соеди- нений	Кислород- ные соеди- нения
Элементарный состав в %:	85,7—86,1 13,5—14,1 0,0—0,1 0,2—0,5	87,2-87,5 9,5-9,8 1,2-1,4 1,6-1,9	79,9—81,0 9,9—10,0 0,5—1,2 8,1—9,1
Функциональные группы в %: — ОН > CO		0,4—0,5 0,3—0,4	2,1—2,4 5,2—5,6
Распределение кислорода в %: тидроксильный кислород карбонильный ,, неизвестный ,,		18—25 8—10 65—73	22 34—35 42—44
$n_c$	2-5	33—34	20—21
$n_D^{20}$ $n_F - n_c$	1,459 0,0085	1,561—1,565 0,021—0,022	1,535 0,0160

Результаты на рисунках 1 и 2 приведены без учета потерь и представляют собой средние величины из четырех опытов. Соотношение: смола к элуенту вычислено по действительному выходу смолы и растворителя смолы из колонны.

При оценке результатов опытов основное внимание было обращено на вытесненную бензолом и ацетоном часть смолы, в которой практически содержится весь кислород исходной фракции. Составление баланса кислорода для хроматографических фракций на основании элементарного анализа показывает, что содержание кислорода в полученных фракциях на 4—5% выше, чем в исходной смоле.

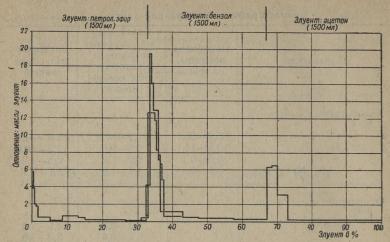


Рис. 1. Распределение количества вытесняемых фракций в зависимости от применяемого элуента.

Очевидно, что несмотря на проведение опыта в атмосфере углекислого газа, имело место окисление. Можно полагать, что кислород в олефиновой части является результатом окисления, так как максимум содержания кислорода совпадает с максимумом бромного числа, как это видно из данных следующей таблицы.

Таблица 4 Зависимость содержания кислорода от бромного числа во фракциях олефиновых углеводородов

onopinio J		PPOMOD			
Фракции	1-я	2-я	3-я	4-я	5-я
Содержание кислорода в %	0,0	0,2	0,6	1,2	0,7
Бромное число, г Вг/100 г	4,2	51,0	57,2	55,0	24,1

В таблице 1 были приведены данные о разделении смолы на отдельные хроматографические фракции в зависимости от активности силикагеля и соотношения силикагеля к смоле. В таблице 5 приводятся данные о количестве и соотношении отдельных вытеснителей.

Количество применявшихся вытеснителей в отдельных опытах

№ опыта	Растворитель	Петролей- ный эфир. мл	Бензол мл	Ацетон
	I	1500	1500	1500
	II	1200	1000	1250
	III	1200	1000	1250

Сопоставление опытных данных показывает, что соотношение смолы к силикагелю в примененных пределах не имеет существенного значения, однако результаты разделения сильно зависят от активности силикагеля и количества бензола в качестве элуента.

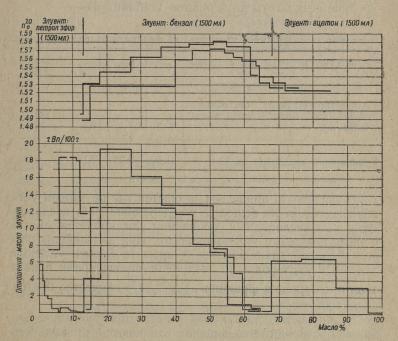


Рис. 2. Распределение количества вытесняемых фракций в зависимости от применяемого элуента и показатели предомления получаемых хроматографических фракций.

Вытесненная петролейным эфиром часть немного увеличивается при использовании менее активного силикагеля, вероятно, за счет частичного вытеснения ароматических углеводородов (наблюдается повышение показателя преломления в последних фракциях и появление характерной фиолетовой флуоресценции).

Вытесняемая бензолом часть фракции значительно увеличивается с увеличением количества бензола. На рис. 1 видно, что основная масса вытесняемых бензолом соединений выделяется при небольшом количестве бензола (400—500 мл), затем концентрация в растворителе резко падает. На рис. 2 видно, что понижение значения показателя преломления, дающего определенное представление о полноте разделения ароматических углеводородов, появляется после снижения концентрации фракции в бензоле. Содержание кислорода возрастает в последних, вытесненных бензолом фракциях. В качестве примера приводим средние результаты двух опытов (таблица 6).

Таблица 6 Зависимость содержания кислорода во фракциях от расхода бензола

Количество бензола из колонны в мл	400	100	1000	Bcero 1500
Количество фракции от общего количества вытесняемого вещества в $^{0}/_{0}$	40,8	7,1	10,8	в <b>с</b> его 58,7
Содержание кислорода в %	1,59	2,24	7,11	средн. 2,68

На основании приведенных опытов мы не можем установить состоит ли вещество с содержанием  $7\,\%$  кислорода только из кислородных соединений или является смесью с ароматическими углеводородами. При дальнейших опытах условной границей между ароматическими углеводородами и кислородными соединениями выбирали показатель преломления фракции  $n_D^{20}=1,54$ . Количество бензола было  $1000\,$  мл.

Из данных таблиц 2 и 3 вытекает, что вытесненные бензолом кислородные соединения отличаются от вытесненных ацетоном соединений более высоким содержанием кислородных соединений неизвестного характера. Вытес-

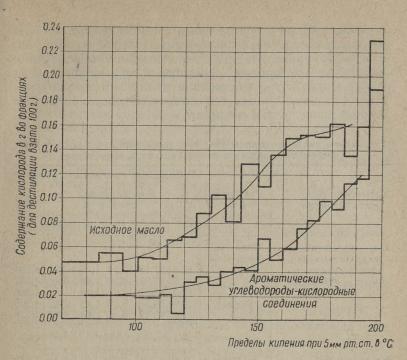


Рис. 3. Содержание кислорода в исходном масле и во фракции ароматических углеводородов — кислородсодержащих соединений в зависимости от пределов кипения.

ненные бензолом кислородные соединения могли быть отнесены к группе ароматических соединений, однако это предложение не подтверждается данными элементарного анализа: C = 82,13%, H = 10,12%, S = 0,64%, O(+N) = 7,11%. Нет также никакого повода к предположению, что все эти кислородные соединения имеют одинаковую структуру.

На рисунке 3 приведены данные о содержании кислорода в исходной смоле и в хроматографических фракциях ароматической части и смеси ароматических углеводородов с кислородными соединениями в зависимости от пределов кипения. Из этих данных также видно, что бензол вытесняет селективно определенную группу кислородных

соединений.

Разделение ароматических углеводородов смесью пет-

ролейного эфира и бензола может иметь некоторые преимущества в случае, если целью разделения является исследование ароматических углеводородов. С точки зрения выделения кислородных соединений применение смеси петролейного эфира и бензола не дало по сравнению с чистым бензолом лучших результатов. Экспериментальные данные приводятся в таблице 7.

Таблица 7
Результаты разделения ароматических углеводородов и кислородных соединений в зависимости от характера вытеснителя

		Св	ойства	полу	<b>ученнь</b>	их фр	акций
Хроматографиче- ская фракция	Раствори- тель	ОТООЛЫ		мента став,		co-	n20
		% NO	C	Н	S	0(+N)	
Смесь ароматиче-	Петрол.						
дов и кислород-	зол	11,0	87,11	11,11		0,53	1,521
ных соединений	,	12,6	87,25	10,39		0,88	1,537
	Бензол	19,0	88,02		1,48	1,83	1,586
	рензол	2,9 1,6	86,16 83,12			6,47	1,599 1,564
		47,1	87,32	9,68	1,40	1,59	
Кислородные со-	Бензол	2,4	82,54			6,49	1,543
единения, вытес-	"	1,9		10,34		6,62	1,523
HEHRBIE GERSONOM	2)	1,4		10,29		7,75	1,520
animale minimal		9,1	82,12	10,26	0,72	6,90	
Смесь аромат. углевод. и кислородных соединений	Бензол	40,8 7,1	87,56 87,04				1,531 1,575
Кислородные соединен., вытесн. бензолом	Бензол	47,9 10,8		9,45 10,12		1,69 7,11	1,541 1,523
		10,8	82,13	10,12	0.64	7,11	

В обоих случаях содержание кислорода во фракции ароматических углеводородов — кислородных соединений практически одинаково.

Из приведенных данных вытекает, что полного отделения на силикагеле кислородных соединений от ароматиче-

ских углеводородов провести не удалось. По-видимому часть кислородных соединений по активности адсорбции настолько стоит близко к ароматическим углеводородам, что разделить их невозможно. Наличие гидроксильной группы в этой части кислородных соединений показывает,

что часть из них могут быть фенолами.

Содержание кислородных соединений в ароматической части по данным элементарного анализа можно оценить 23—26%, что составляет 11—12% от общего количества вытесненной из колонны смолы. Химический групповой состав исходной фракции по приближенному расчету может быть следующий: парафиновых, нафтеновых и олефиновых углеводородов — 15%, ароматических углеводородов — 36%, кислородных соединений — 49%. Здесь не учитывается возможное содержание углеводородов в нейтральных кислородных соединениях.

### Разделение кислородных соединений на окиси алюминия

Концентрат кислородных соединений, полученный на силикагеле, хроматографировали на окиси алюминия (для хроматографии, согласно техническим условиям П-46-51).

Для каждого опыта брали 1000 г адсорбента и 60-80 г кислородных соединений, т. е. соотношение вещества к силикагелю было 1/12-1/16. В качестве вытеснителей применяли петролейный эфир (фракция гексана) в количестве 1500-2000 мл, смесь петролейного эфира и бензола  $n_D^{20}=1,4150$ ) в количестве 3000 мл, бензол 2500-3000 мл, смесь бензола и ацетона ( $n_D^{20}=1,4200$ ) в количестве 1000-1500 мл и ацетон 1000-2000 мл. Скорость движения растворителей в колонне была 150-200 мм/час.

Некоторые средние результаты опытов приводятся в

таблице 8.

Для оценки эффективности разделения кислородных соединений ограничиваться определением элементарного состава и содержания функциональных групп недостаточно. Для полной характеристики фракций необходимо их разделение на узкие фракции ректификацией.

По данным предварительного разделения можно сделать вывод, что на окиси алюминия происходит разделение кислородсодержащих соединений по их структуре и кислородсодержащим функциональным группам. Среди

Разделение кислородных соединений и свойства хроматографических фракций

	I	аст	вор	ители	
Показатели	Петролей- ный эфир	Петрол. эфир- бензол	Бензол	Бензол-	Ацетон
Выход смолы из колонны в %	15—25	10—15	8—10	30—35	25—30
Элементарный со-					
став:					7.33
Став.	82,2	81,7	81,6	78,7	75,9
H	11,2	9,7	9.7	9,8	9,7
S	0,4	0,6	0,6	0,5	0,3
O (+N)	6,8	8,0	8,1	11,3	14,1
Функциональные		45			
группы в %:					
— OH	0,2	0,8	1,8	4,0	3,7
> CO	7,4	6,1	4,5	5,4	7,7
Распределение кис-		300000		1	TOWN LANDS
лорода в %:	the balance.				
гидроксильный	0.4	0.0	015	20.7	050
кислород	2,4	9,6	21,5	33,7	25,0
карбонильный	63,0	43,7	31,6	27,6	31,1
кислород неизвестный	00,0	40,1	01,0	21,0	01,1
кислород	34,6	46,7	46,9	38,7	43,9
D		5/200	/		I I I
$n_{20}^D$	1.47—1.52	1,54	1,55	1,54	1,51-1,53
$n_F - n_c$	0.009-0.016	0,019	0,020	0,018	0,016-0,019
	0,003 -0,010	0,013	0,020	0,510	0,010 0,013
$n_c$	13	23	24	23	14

кислородных соединений можно найти соединения алифатического (алициклического) и ароматического характера.

Вытесненная смесью петролейного эфира и бензола, бензолом и смесью бензола и ацетона часть содержит ароматические соединения. В этих фракциях значение гидроксильной группы выше по сравнению с другими фракциями, что позволяет предполагать наличие фенолов в этих фракциях. Интересно отметить, что во фракциях, вытесненных смесью петролейного эфира и бензола и бензолом, элементарные составы и степени конденсированности ( $n_c$ ) одинаковы, однако распределение кислорода по функциональным группам совершенно другое. Кажется, что разделение происходило в зависимости от кислородных функциональных групп. При обсуждении результатов опытов необходимо обратить внимание на некоторые неточности в определении карбонильной и гидроксильной групп.

В таблице 9 приводится приближенный расчет на выход

отдельных хроматографических фракций.

Колебания в результатах отдельных опытов при одном и том же растворителе объясняются различиями в составе концентрата кислородных соединений и неравномерным распределением потерь.

Таблица 9 Выход хроматографических фракций на окиси алюминия

Выход фракций в % от фракции кисло- от обесфеот исход-Растворитель родн. соединен., ноленной ной генераисходной торной получен. на сифракции смолы ликагеле 15 - 255-9 1,5-2,2 Петрол. эфир Петрол. эфир-10-15 1-1,5 4-5 бензол 0,7-18-10 3-4 30-35 11 - 132,7 - 3Бензол-ацетон 25 - 302,2-2,79-11 Ацетон

выводы

1. Проведено хроматографическое разделение фракции сланцевой смолы 246—418°C с применением в качестве адсорбента силикагеля и окиси алюминия.

2. Показано, что на силикагеле невозможно провести полного разделения углеводородов и кислородных соединений, так как часть кислородных соединений невозможно отделить от ароматических углеводородов.

3. Показано, что на окиси алюминия возможно разделить кислородные соединения по их структурным свойствам и по содержанию кислорода в соединениях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Пронина, Докл. АН СССР, 64, 115 (1950).

2. А. Я. Аарна, К. А. Каск, «Об определении химического группового состава средних фракций сланцевой смолы методом хроматографического анализа», Труды ТПИ, Серия А, № 51, Таллин, 1953.

3. В. А. Ланин, М. В. Пронина, А. И. Мурзаева, «О нейтральных кислородных соединениях средних фракций дегтей при-балтийских сланцев», Труды ИГИ АН СССР, том III, Москва,

1954.

4. Л. И. Гуляева, Н. И. Пышкина, «О составе фракций 180—330° генераторной и туннельной смолы сланцев Прибалтийского месторождения», Труды ВНИИПС, вып. 4, Ленинград. 1955, стр. 137—151.

5. О. Г. Эйзен, «О химическом составе тяжелых фракций генераторной смолы прибалтийского горючего сланца», Труды ТПИ,

Серия А, № 63, Таллин, 1955, стр. 82—89.

6. О. Г. Эйзен, «О составе ароматической части углеводородов сланцевой смолы», Труды ТПИ, Серия А, № 73, Таллин, 1956,

стр. 64-69.

Л. И. Гуляева, Н. И. Пышкина, «Определение содержания кислородных соединений адсорбционно-хроматографическим методом в смолах сланцев Прибалтийского месторождения»,

Труды ВНИИПС, вып. II, Ленинград, 1954, стр. 124—130. A. Verley, F. Bölsing, Ber., 34. 3354-8 (1901); C. W. De-

walt, Jr., R. A. Glenn, Anal. Chem., 24, 1789 (1952).

А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя, «Вопросы определения кислородсодержащих функциональных групп в сланцевой смоле», Труды ТПИ, Серия А, № 63, Таллин, 1955, стр. 134—144.

10. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, «О некоторых усовершенствованных формах графостатического метода изучения строения органических соединений и, в частности, твердых горючих ископаемых», Труды ТПИ, Серия А, № 63, Таллин, 1955, стр. 160—168.

11. Д. К. Коллеров, В. А. Житенская, «Диаграмма для пересчета температур кипения сланцевых продуктов», Труды ВНИИПС, вып. 3, Ленинград, 1955, стр. 86—89.

# О ГРУППОВОМ СОСТАВЕ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

В последние годы при исследовании химического группового состава смолы эстонского сланца достигнуты значительные успехи. Что же касается сернистых соединений сланцевой смолы, то исследования в этой области в сравнении с другими составными частями смолы совсем ограничены. Витлихом [1], а потом и другими, исследовано распределение общей серы по фракциям смолы. Исследовано также распределение серы в продуктах полукоксования [2, 3, 4]. Групповой состав сернистых соединений, не говоря уже об индивидуальных сернистых соединениях эстонской сланцевой смолы, мало изучен. В опубликованной литературе имеются лишь данные Уска и Столера [5], которые занимались исследованием влияния процесса рафинации на групповой состав сернистых соединений сланцевого бензина. В отношении сернистых соединений, особенно тиофенов, лучше исследована смола кашпирских сланцев, где Додоновым и Сошественской [6], Стадниковым и Вейцманом [7], а также Орловым, Броуном и Зелениной [8] выделен и идентифицирован целый ряд тиофеновых соединений. Тиофеновые соединения колорадоских сланцев подробно исследованы Кинней и др., которыми выделены и идентифицированы многие соединения тиофенового ряда. Знание группового состава сернистых соединений имеет практическое значение для усовершенствования существующих и разработки новых методов обессеривания смолы, позволяя более сознательно подходить к разрешению вопроса обессеривания сланцевых моторных топлив.

В последние годы разработаны новые методы для определения отдельных классов сернистых соединений, которые могут быть применены и в анализе сланцевой смолы. В настоящей работе определение группового состава сернистых соединений сланцевой смолы проведено по методике, описанной в настоящем сборнике [10].

<sup>\*</sup> Научный руководитель А. Я. Аарна.

### Экспериментальная часть

Задачей настоящей работы было установление распределения классов сернистых соединений по фракциям сланцевой смолы в зависимости от их температур кипения, а также содержания отдельных классов сернистых соединений в некоторых сланцевых бензинах в целом. В настоящей работе было также исследовано влияние промышленной щелочной и сернокислотной очистки на содержание отдельных классов сернистых соединений в сланцевом бензине.

Распределение сернистых соединений по фракциям исследовалось на примере смолы туннельных печей комбината «Кивиыли».

Исследованная суммарная смола составлена смешением тяжелого, среднего и легкого масел, печного и газового бензинов в пропорциях, установленных балансовым опытом 1953 года, т. е.: тяжелого масла 56,37%, среднего масла 10,59%, легкого масла 24,59%, печного бензина 7,27% и газового бензина 1,18%. Полученная суммарная смола фракционировалась в ректификационной установке с 8 теоретическими тарелками на 20-градусные фракции. Первые фракции от начала кипения до 120° разгоняли при атмосферном давлении, а дальше, во избежание термического разложения смолы, в вакууме при 60 и 8 мм рт. ст. Пересчет температур кипения на атмосферное давление проводился по диаграммам Д. К. Коллерова [11]. Исследованию подвергались фракции от начала кипения смолы до 337°C. Во всех фракциях определялось содержание общей серы и отдельных классов сернистых соединений. В легких фракциях содержание общей серы определялось ламповым способом, в более высококипящих фракциях, т. е. начиная от фракции № 8 (см. таблица 1). по способу Гротэ.

Ниже приводятся результаты по определению отдельных классов сернистых соединений смолы туннельных печей.

Качественные опыты раствором сернокислого кадмия показали, что во всех фракциях сероводород отсутствует, хотя в печном бензине содержалось некоторое количество сероводорода. Отсутствие сероводорода в перегнанных фракциях совершенно понятно, так как при ректификации термического разложения не происходило, а растворенный

Таблица Содержание отдельных классов сернистых соединений во фракциях сланцевой смолы туннельных печей (% S от всей фракции)

					-								-	-
					(New	и	мперат	температуры кипения фракци)	пения (	фракци	(			
Виды серы	1	2	0	4	D.	9	7	∞	0	10	-	12	13	14
	01- од	09-01	08-09	001-08	100-120	150-144	891-11	761—891	192—214	214-240	240-262	265—290	18-062	755-415
Меркаптановая	0,005	0,01	0,05	0,11	0,14	0,15	0,12	0,12	60,0	0,07	90,0	0,05	0,04	0,03
Сульфидная	0,03	90'0	0,11	0,12	0,14	0,43	0,44	0,39	0,42	0,32	0,22	61,0	0,19	0,11
Дисульфидная	1	1	1	1	0,02	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,03	0,03
Тиофеновая	1	-1	0,14	0,35	29'0	0,74	0,62	09'0	0,57	0,45	0,37	0,28	0,25	0,24
Всего определено	0,035	70,0	0,30	0,58	76,0	1,37	1,23	1,16	1,13	68'0	0,70	0,56	0,51	0,41
Общее содержание серы	0,05	80,0	0,29	0,56	0,94	1,34	1,24	1,20	1,23	1,07	76,0	0,88	08'0	0,75
Разница	-0,015		+0,01	-0.01 + 0.01 + 0.02 + 0.03 + 0.03	+0,03	+0,03	-0,01	-0,04	-0,10	-0,18	-0,27	-0,32	-0,29	-0,34

в смоле сероводород как газ улетучился вначале ректификации.

Во фракциях смолы элементарная сера смогла бы присутствовать только в результате окисления сероводорода кислородом воздуха. Так как фракции сероводорода не содержали, то следовало ожидать, что и элементарной серы не содержится. Опыты, проведенные бензоином по Фейглу подтвердили и это предположение.

Отсутствие в исследованных фракциях сероводорода и элементарной серы значительно упростило и сократило ход анализа, который фактически начался определением меркаптанов. Методика определения меркаптанов, ди-

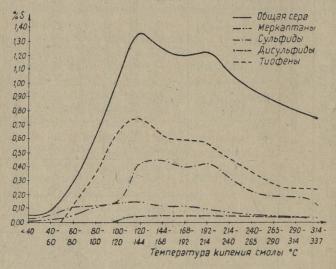


Рис. 1. Распределение общей серы и сернистых соединений в сланцевой смоле туннельных печей.

сульфидов, сульфидов и тиофенов подробно описана в настоящем сборнике (10).

Полученные результаты по определению отдельных классов сернистых соединений сведены в таблице № 1. Распределение общей серы и отдельных классов сернистых соединений представлено также на рисунках 1 и 2.

Для установления характера сернистых соединений и количеств отдельных их классов в бензинах наших сланцеперерабатывающих заводов было проведено определение группового состава сернистых соединений бензинов комбинатов Кивиыли и Кохтла. Исследовался также газбензин камерных печей Кохтла-Ярве. В качестве сырого бензина применяли технические фракции бензинов из технологического цикла до очистки. Очищенные бензины представляли собой автобензины, выпускаемые в настоящее время сланцеперерабатывающими комбинатами. Результаты определения приводятся в таблице 2.

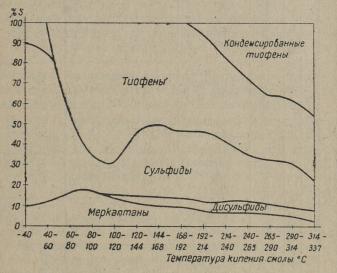


Рис. 2. Групповой состав сернистых соединений сланцевой смолы туннельных печей.

### Обсуждение результатов

Из упомянутых выше работ известно, что распределение общей серы по фракциям сланцевой смолы неравномерно. Это же самое можно сказать и по результатам наших исследований. В низкокипящих фракциях содержание серы низкое. С повышением температуры кипения фракций содержание серы возрастает, достигая максимального значения в пределах кипения смолы в 120—220°С. Далее с повышением температуры кипения содержание серы постепенно падает.

Также неравномерно распределение и отдельных клас-

Групповой состав сернистых соединений некоторых сланцевых бензинов

		and the second second	-	and the second s	-	-				1
			P	е н з	н и	bl				Газобензин
		Кив	и ы и		7,13	Кох	тла		Кохтла-Ярве	-Ярве
	Cbi	Сырой	Очищ	Очищенный	Сы	Сырой	Очищ	Очищенный	Cbl	Сырой
Виды серы	в % от	в % от	в % от	в % от серы	в % от	серы общей в % от	в % от	серы общей в % от	в % от	в % от общей серы
Сероводородная	70,0	6,9	1	1	90,0	5,7	-		1	1
Меркаптановая	0,12	11,9	0,02	3,3	0,14	13,2	0,02	3,3	0,004	0,5
Дисульфидная	0,03	3,0	0,03	5,0	0,04	3,8	0,03	5,0	0,011	1,3
Сульфидная	06,0	29,7	0,15	25,0	0,32	30,5	0,14	23,3	0,11	13,0
Тиофеновая	0,49	48,5	0,40	2,99	0,50	47,1	0,41	68,4	0,72	85,2
Всего определено	1.01	100 0	09.0	1000	1.06	1000	09.0	100.0	0.84	100 0
Deci o oribedenciio		2,000	2010	0,000	2011	0,001	2,6	oton	100	0,001
Общая сера по ламповому способу	86,0		0,58		1,03		0,59		0,83	
Расхождение	+0,03		+0,02		+0,03		+0,01		+0,01	

сов сернистых соединений. Меркаптаны сосредоточены в основной массе в бензиновой фракции. При этом во фракциях до 40° и от 40° до 60°С содержание меркаптанов, как и общей серы, низкое, что можно объяснить большой летучестью этил- и изопропилмеркаптанов, кипящих в этих пределах. Вследствие этого они не сконденсируются в промышленных водяных холодильниках, а улавливаются вместе с газовым бензином. Максимальное содержание меркаптанов наблюдается во фракции 120—144°С, где содержание меркаптанной серы достигает 0,16% и составляет от общей серы 11,4%. В высококипящих фракциях значение меркаптановой серы в общем балансе серы уменьшается.

Значение дисульфидов среди сернистых соединений сланцевой смолы небольшое и распределение их по фракциям, начиная от 120°, более-менее равномерное.

Главная часть серы сланцевой смолы сосредоточена в термически наиболее устойчивых тиофеновых и сульфидных соединениях. Начиная от фракции № 9 и выше увеличивается неувязка в общем балансе серы, т. е. расхождение между общим содержанием серы и суммой определенных видов серы в смоле. Расхождение, несомненно, обусловлено тем, что некоторые замещенные тиофены, а также конденсированные производные тиофенов, при окислении азотной кислотой окисляются в соответствующие сульфоны и следовательно не осаждаются хлористым барием. Названные тиофеновые соединения имеют температуру кипения выше 200°С и могут следовательно содержаться в более высококипящих фракциях сланцевой смолы.

Сравнение бензинов туннельных печей и вращающихся реторт показывает, что в групповом составе сернистых соединений этих бензинов существенных различий нет. В бензине вращающихся реторт наблюдается несколько повышенное содержание общей серы и соответственно и несколько завышенное содержание отдельных классов сернистых соединений. Это и вполне понятно, так как температурные условия при термическом разложении сланца в обеих системах существенно не различаются. Резко же отличается по своему групповому составу сернистых соединений газовый бензин камерных печей. Здесь около 90% от всей серы содержится в форме тиофеновых соединений, остальная часть представляет собой сульфидную

серу, в то время как значение меркаптановой и дисульфидной серы совсем малое. Высокое содержание тиофенов в газовом бензине камерных печей в сранении с бензинами туннельных печей и вращающихся реторт обусловлено, конечно, высокими температурами, при которых происходит термическое разложение сланца. Об эффективности промышленной очистки сланцевого бензина щелочью и серной кислотой в отношении отдельных классов сернистых соединений можно заметить следующее.

В наибольшей мере удаляются меркаптаны. Оставшаяся все же в бензине часть меркаптанов влияет отрицательно на стабильность бензина, так как хорошо известна склонность меркаптанов реагировать с некоторыми непредельными углеводородами с образованием смолообразных продуктов уплотнения. Наличие в сланцевом бензине меркаптанов несомненно оказывает и существенное влияние на коррозивность бензина. Содержание дисульфидов в процессе очистки заметно не изменяется. Это можно объяснить тем, что вместо растворимых в серной кислоте дисульфидов из меркаптанов под окислительным действием кислоты образуются вновь дисульфиды. Сульфидная сера в процессе промышленной очистки удаляется в количестве, примерно, 55-60%. Наиболее трудно удаляются соединения тиофенового типа. По нашим определениям от тиофеновой серы удаляется не больше 18-20%, и поэтому относительное количество тиофеновой серы в очищенном бензине в сравнении с сырым бензином повышается.

Как было сказано выше, максимальное содержание серы в сланцевой смоле наблюдается во фракциях с пределами кипения 120—200°С. Как указал и К. Лутс [12], такая же закономерность наблюдается при всех сланцевых бензинах, полученных из различных систем полукоксования. Как показывают исследования А. Аарна [13] большая часть сернистых соединений сланцевой смолы образуются в результате первичного разложения керогена уже при низких температурах, где сланцевая смола в основном состоит из низкокипящих фракций. Из данных в таблице 1 видно, что во фракциях с температурой кипения выше 120°С наблюдается резкий скачок в содержании сульфидной серы. Так как в первичном разложении керогена образуются преимущественно низкокипящие фракции смолы и максимальное количество сернистых соединений, нам ка-

жется вероятным, что сульфидная сера имеет первичный

характер, т. е. содержится уже в керогене.

Сланцевые смолы туннельных печей и вращающихся реторт не показывают существенных отличий в углеводородном групповом составе и в составе сернистых соединений. Однако известно из практики переработки сланцевой смолы, что бензин вращающихся реторт содержит немного больше серы, чем бензин туннельных печей. Конструкция вращающихся реторт способствует эвакуации паров смолы без существенного вторичного разложения, и эта смола поэтому имеет более первичный характер по отношению к туннельной смоле.

Термическая обработка сланцевой смолы способствует конденсации сернистых соединений. В результате небольшая часть серы легких погонов смолы переходит в более высококипящие фракции и бензин оказывается с меньшим содержанием серы. Меньшее содержание серы в бензинах туннельных печей, по-видимому, объясняется многократной циркуляцией паров смолы через калориферы.

Резкое изменение содержания общей серы и характера групповых компонентов сернистых соединений во фракциях выше 120° С по нашему мнению делает целесообразным проведение очистки бензина в двух операциях. Обессеривание высококипящей части бензина (выше 120°С) требует более жестких условий очистки, что проводит к излишним потерям низкокипящей части бензина.

### выводы

- 1. Исследован химический групповой состав сернистых соединений сланцевой смолы в пределах кипения фракций от 40 до 340°C.
- 2. Показано, что щелочная и сернокислотная очистка сланцевых бензинов не удаляет меркаптанов, в результате чего значительно ухудшается качество бензинов.
- 3. Высказано предположение о первичном характере сульфидной серы и о содержании ее в керогене.
- 4. Высказана целесообразность проведения очистки сланцевых бензинов по фракциям в двух самостоятельных операциях, а именно очистка фракции до 120° С и выше 120° С раздельно в самостоятельных циклах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. П. Когерман, К. Лутс, И. Хюссе: «Химия эстонских сланцев». ОНТИ ГХТИ 1934, стр. 75.

Тоже, стр. 14. 3. Тоже, стр. 41.

4. А. Я. Аарна, Е. Ф. Петухов: «Распределение элементов по продуктам перегонки при полукоксовании эстонских сланцев в туннельной печи». Таллин, 1952.

И. А. Уск, И. Г. Столер: «Изыскание способов улучшения качества сланцевого бензина». Горючие сланцы, химия и технология. Труды Института Химии АН ЭССР, вып. 2, 1956, стр. 216.

J. J. Dodonow, E. Soschestwenskaja, Ber. 59, 2202 (1926).

Г. Л. Стадников, А. Е. Вейцман, Ж. Р. Ф. X. О. IIX 9, (1927).

8. Н. А. Орлов, А. С. Броун, Е.М. Зеленина, Горючие

сланцы № 5, 33 (1934). I. W. Kinney, Jr. J. R. Smith, I. S. Ball, Anal. Chem. 24,

1749, (1952).

Х. А. Силланд, см. настоящий сборник стр. 242. 10.

11. Д. К. Коллеров, В. А. Житенская. «Диаграмма для пересчета температур кипения сланцевых продуктов». Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. Труды ВНИИПС, вып. 3, 1955, стр. 86—89.

12. K. Luts, Der estländische Brennschiefer Kukersit, Tallinn,

1944, pp. 192-194.

13. А. Я. Аарна, Труды ТПИ, Серия А, № 63, 1955, стр. 65—81.

# О ПРИМЕНЕНИИ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ ОЛЕФИНОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Как известно, более легкие фракции эстонской сланцевой смолы содержат в большом количестве непредельные углеводороды. Имеющиеся в литературе данные о структуре указанных углеводородов еще недостаточны и противоречивы. Часть исследователей пришла к выводу, что большая часть непредельных углеводородов, содержащихся в сланцевом бензине, имеет циклический характер [1, 2] или является циклическими и с разветвленной цепью моноолефинами [3]. Другая часть исследователей придерживается такого мнения, что в данном случае мы имеем дело, в основном, с углеводородами с нормальной цепью, двойная связь в которых расположена в а — положении [4, 5, 6]. А. П. Сиверцев (4) выделил из сланцевой смолы и идентифицировал гексен-1, гептен-1, октен-1, нонен-1 и в небольшом количестве им сопутствующие гексен-2, гексен-3, гептен-2, октен-3 и октен-4. Л. Рюндал [7, 8] применил для определения группового состава сланцевого бензина метод хроматографического анализа. При этом путем комплексного использования физических констант и комбинированных физических констант он определил во фракциях сланцевого бензина соотношение между алифатическими моноолефинами, циклоолефинами и диолефинами.

Если рассматривать олефины с точки зрения производных этилена, то их можно разбить на однозамещенные (RCH=CH<sub>2</sub>), двузамещенные (RCH=CHR', RR'C=CH<sub>2</sub>), трехзамещенные (RR'C=CHR") и четырехзамещенные

(RR'C = CR''R''') производные этилена.

Структура олефинов сланцевой смолы в соответствии с такой разбивкой олефинов до сего времени не исследовалась.

С точки зрения многих реакций, как-то: реакций полимеризации, изомеризации, гидрогенизации олефинов, важно знать степень замещения олефинов как производных этилена.

А. П. Мещеряков [9], подвергая реакции полимеризации

олефиновые углеводороды, имеющие различную структуру, при температуре 55—65°С при участии AlCL<sub>3</sub>, нашел, что с наибольшей скоростью полимеризуются однозамещенные этиленовые производные. Скорость полимеризации уменьшается с увеличением степени замещения. В таком же порядке происходит гидрогенизация олефинов при комнатной температуре в присутствии Pt-катализатора [10, 11, 12]. Скорость изомеризации непосредственно связана со скоростью полимеризации [9].

Для количественного определения группы олефинов, относящихся к одному структурному типу, в последние годы начали применять инфракрасный абсорбционный анализ [13, 14, 15]. При использовании этого метода возникают однако существенные трудности. Абсорбционные спектры олефинов, относящихся к одной группе, заметно отличаются как по частоте, так и по интенсивности. Поэтому этим методом нельзя достичь большой точности. Кроме того, этот метод не дает результатов для всех

групп [15].

По данным С. В. Лебедева и его сотрудников [10] можно сравнительно легко решить вопрос о структуре этиленовых производных путем каталитической гидрогенизации. Они подвергали непредельные углеводороды с различной структурой и ненасыщенные кислородные соединения гидрогенизации в жидкой фазе в присутствии Pt-катализатора и наблюдали за скоростью гидрогенизации и ее зависимостью от времени как для отдельных углеводородов, так и для смесей. Лебедев нашел, что скорость гидрогенизации этиленовых производных уменьшается с увеличением степени замещения. В смеси гидрогенизуются этиленовые производные с одинаковой степенью замещения одновременно с постоянной или уменьшающейся скоростью. Кривые гидрогенизации таких смесей представляют собой непрерывную прямую или кривую. Компоненты смесей этиленовых производных с различной степенью замещения гидрогенизируются последовательно. В различных комбинациях однозамещенные этилены гидрогенизируются в начале, а четырехзамещенные в конце. За однозамещенными следуют двузамещенные, которые гидрогенизируются обыкновенно раньше трехзамещенных. Кривые гидрогенизации смесей этиленовых производных с различными степенями замещения имеют перелом. Особенно резко отличаются в смесях от

других этиленовых производных однозамещенные. Отвечающий им участок кривой почти всегда параллелен оси абсцисс. Характер замещения не влияет на порядок гид-

рогенизации.

Избирательность гидрогенизации этиленовых производных с различными степенями замещения дает возможность определить структуру непредельного соединения с неизвестным строением молекулы. Для этого исследуемое вещество подвергается гидрогенизации вместе с известными непредельными соединениями. Исследуемое соединение имеет одинаковую степень замещения с тем соединением, с которым оно дает непрерывную кривую гидрогенизации и отличную по сравнению с теми соединениями, при совместной гидрогенизации с которыми получаются ступенчатые кривые.

Для объяснения избирательности, наблюдающейся при гидрогенизации смесей, до сего времени не имеется общепризнанной теории. В последнее время находит все большее распространение мнение о том, что порядок гидрогенизации определяется изменением свободной энергии во время реакции гидрогенизации [16, 17, 18]. С точки зрения этой теории в первую очередь гидрогенизируется тот компонент, уменьшение свободной энергии гидрогенизации которого максимально. Если компоненты обладают равными изменениями свободной энергии гидрогенизации, то и процесс гидрогенизации протекает одновременно.

А. Д. Баландин [18], исходя из мультиплетной теории, дает соотношение между изменением свободной энергии и избирательностью гидрогенизации. Зависимость показателя избирательности (α) от изменений свободной энергии гидрогенизации гидрогенизируемых веществ выражается уравнением:

$$\triangle F_2 - \triangle F_1 = -RT \ln \alpha$$

Это уравнение действительно для тех случаев, когда соотношение между константами скорости дегидрогенизации гидрогенизированных веществ и коэффициентами адсорбции для активирующих центров гидрогенизируемых веществ приближается к единице, что и имеет место в большинстве случаев.

В случае смесей из гидрогенизируемых компонентов  $B_1$  и  $B_2$ , когда  $[B_1] = [B_2] = 1$  проценты гидрогенизации компонентов смеси х и у просто вычисляются, если известно а.

## $z = x + 1 - (1 - x)^{\alpha}$

Гидрогенизация не является селективной, если  $\alpha = 1$ ,

т. е. в случае, когда  $\triangle F_2 = \triangle F_1$ .

Э. А. Тальтс вычислила для ряда олефинов изменение свободной энергии реакции при их гидрогенизации в стандартных условиях. При этом она использовала для расчета термодинамические функции, признанные А. А. Введенским [19] наиболее вероятными, и сравнила их со значениями, вычисленными П. Г. Масловым [20] из коэффициентов влияния и кинематических коэффициентов, и получила следующие результаты:

Олефины типа RCH=CH <sub>2</sub>		$\triangle I$	
н-гексен-1+Н2=н-гексан		20,16	ккал
н-гептен- $1 + H_2 =$ н-гептан	4	20,16	,,
н-октен- $1 + H_2 =$ н-октан	_	20,16	,,
н-нонен-1+Н2=н-нонан		20,17	"
$H$ -децен- $1+H_2$ = $H$ -декан		20,17	,,
$H$ -ундецен- $1+H_2$ = $H$ -ундекан		20,16	,,
н-дотетсен-1+Н2=н-додекан		20,16	,,
$H$ -тридецен- $1+H_2=H$ -тридекан		20,17	,,
$H$ -тетрадецен- $1 + H_2 = H$ -тетрадекан		20,17	"
н-пентадецен-1+Н2=н-пентадекан		20,17	"
н-хексадецен- $1 + H_2 =$ н-хексадекан		20,16	,,
$H$ -хептадецен- $1+H_2$ = $H$ -хептадекан	-	20,17	"
	x —	20,10	"
$3$ -метил-бутен- $1+H_2=3$ -метил-бутан		20,78	,,
3-метил-пентен- $1 + H_2 = 3$ -метил-пентан		19,78	,,
4-метил-пентен- $1 + H_2 = 4$ -метил-пентан	_	20,27	"
$3,3$ -диметил-бутен- $1+H_2=3,3$ -диметил-			
бутан		20,80	,,
Олефины типа RCH=CHR′			
цис-пентен-2+Н <sub>2</sub> =пентан		18,54	ккал
транс-пентен-2+Н2=пентан		17,94	,,
цис-гексен-2+Н2=гексан		18,54	,,
транс-гексен-2+Н2=гексан		17,82	"
цис-гексен-3+Н2=гексан		18,02	,,
транс-гексен-3+Н2=гексан		18,22	,,
цис-4-метил-пентен- $2+H_2=4$ метил-пентан		18,75	,,
транс-4-метил-пентен-2+H <sub>2</sub> =4 метил-пента	H		
CAN THE REPORT OF THE PROPERTY OF THE PARTY	-	18.14	

Олефины типа  $RR'C = CH_2$ 2-метил-пентен- $1+H_2=2$  метил-пентан —-17,85 ккал 2,3-диметил-бутен- $1+H_2=2$ ,3-диметил-бутан — 17,57 ,,

Олефины типа RR'C=CHR"

цис-3-метил-пентен- $2+H_2=3$ -метил-пентан — 16,68 ккал транс-3-метил-пентан- $2+H_2=3$ -метил-

пентан -16,44 , -16,71 , -16,71 , -16,71 , -16,71 ,

Олефины типа RR'C=CR"R"

2,3-диметил-бутен- $2+H_2=2,3$ -диметил-

бутан — 15,74 ,, При вычислении изменения свободной энергии гидроге-

низации 2,3-диметил-бутен-2 или тетраметилэтилена использовались термодинамические функции, признанные

наиболее вероятными А. В. Фростом [21].

Из этих данных видно, что у олефинов с нормальной цепью типа  $RCH = CH_2$  изменения свободной энергии гидрогенизации практически постоянны. Значения изменения свободной энергии гидрогенизации для однозамещенных производных этилена с разветвленной цепью несколько колеблются, но мало отличаются от предыдущих. Значения изменения свободной энергии гидрогенизации олефинов типа RCH = CHR' не очень постоянны, но значительно меньше значений изменения свободной энергии олефинов типа  $RCH = CH_2$ . Резкой разницы не наблюдается между олефинами типа RCH = CHR' и  $RR'C = CH_2$ . При дальнейшем увеличении степеней замещения изменение свободной энергии гидрогенизации еще уменьшается.

При гидрогенизации смеси олефинов одного типа показатель избирательности  $\alpha$  будет равен единице или числу, очень близкому к единице. В случае смеси производных этилена с различными степенями замещения, например, при гидрогенизации н-гексена-1 вместе с цис-гексеном-2, получим, пользуясь вышеприведенными данными,  $\alpha = 0.065$ . При таком значении  $\alpha$  гидрогенизация проходит

практически селективно.

Уменьшение свободной энергии гидрогенизации олефинов изменяется в таком же порядке, как и гидрогенизация олефинов в смеси по С. В. Лебедеву:

RCH=CH<sub>2</sub>>RCH=CHR'>RR'C=CH<sub>2</sub>>RR'C=CHR" >RR'C=CR"R"" Целью автора настоящей работы было изучение применения избирательной гидрогенизации для исследования структуры олефинов сланцевого бензина и легкого масла сланцевой смолы.

### Экспериментальная часть

Для анализа использовался печной бензин туннельных печей и легкое масло, полученное в январе 1955 года на сланиехимическом комбинате «Кивиыли».

Дефеноляция проводилась 35% раствором NaOH. Объем печного бензина уменьшился на 4%, легкого масла на 17,5%. Для исследуемых продуктов был определен стандартным методом фракционный состав. Соответствующие данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Фракционный состав	исследуемых проду	KIUB
	Печной бензин	Легкое масло
Начало кипения °C	55 85 96 106 116 126 139 156 182 229	76 126 144 161 176 196 218 236 260 292
Остаток в колбе в мл	1,5 0,5	2,5 0,5

Часть печного бензина и легкого масла смешивалась в таких соотношениях, чтобы получить смесь, аналогичную образующейся при промышленном полукоксовании сланда, т. е. на одну весовую часть печного бензина бралось 2,95 весовых частей легкого масла. Из полученной смеси выкипающую до 200°С часть разгоняли при нормальном давлении на фракции, соответствующие границам кипения ароматики, а выкипающую в пределах от 200°—300°С часть перегоняли при ост. давлении 12 мм рт. ст. на 50-градусные фракции. Данные, характеризующие полученные фракции, приведены в таблице 2.

Пределы кипе- ния фракций °C	Выход в весовых %	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	20 n <sub>D</sub>
до 65	0.24	CARLES OF A	
65—95	3,4	0,7005	1,3981
95—122	12,9	0,7315	1,4110
122—150	14,5	0.7649	1,4308
150-200	23,1	0,8017	1.4491
200—250	24,5	0,8443	1,4700
250-300	11.6	0,8747	1,4850
Остаток	8,6	0.9551	1,4850

Для отделения олефинов от остальных компонентов бензина применялся метод хроматографической вытеснительной селективной адсорбции без растворителя. В качестве адсорбента использовался силикагель ШСМ ГОСТ 3956-47. Силикагель измельчался и использовалась фракция 75—175 меш. Перед употреблением силикагель высушивался в течение двух суток при 50°С. Используя силикагель, высушенный при такой низкой температуре, можно было избежать во время хроматографирования реакций полимеризации олефинов. Адсорбционная активность силикагеля была практически той же, что и при высушивании его при 110—120°С. Соотношение силикагеля и хроматографируемого бензина равнялось 6:1 (по весу). Хроматографирование проводилось в охлаждаемой

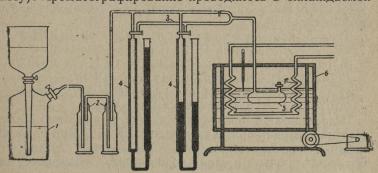


Рис. 1. Аппаратура для гидрогенизации:

4 — газомер; 2 — промывные колбы; 3 — газораспределительные трубки;

4 — газовые бюретки; 5 — реакционный сосуд, т. н. «утка»; 6 — термостатызбалтыватель; 7 — теплообменник.

водой колонне (10°-13°C). В качестве десорбента для более легких фракций применялся этиловый, для более тяжелых — бутиловый спирт. Фильтрат собирался в градуированный приемник. Приемник соединялся с внешней средой при помощи капилляра. Для полученных фракций с помощью рефрактометра Аббе определялся показатель преломления и электрометрическим скоростным методом

бромное число [22]. Опыты гидрогенизации проводились при 20°C и нормальном давлении в аппаратуре, показанной на рис. 1. Взбалтывание производилось со скоростью 450 качаний в минуту. Количество водорода, необходимое для реакции, измерялось при помощи двух периодически действующих бюреток. В качестве запорной жидкости использовался 96% спирт и в качестве растворителя абсолютный этанол. Катализатор был приготовлен по Зелинскому [23], т. е. 10% Рт на активированном угле.

### Гидрогенизация известных непредельных соединений с различной структурой

Для контроля правильности условий опыта гидрогенизации были подвергнуты известные непредельные соединения с различной структурой как в отдельности, так и в смесях. Для этих опытов применялись следующие ве-

1) Диаллил (CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, т. к.=60,2—  $-60,4^{\circ}/779$  мм), соединение типа RCH=CH<sub>2</sub> для обеих двойных связей.

2) а — кротеновая кислота (СН<sub>3</sub>СН=СНСООН, т. п.

72°С), соединение типа RCH=CHR'.

3) окись мезитила (( $CH_3$ )<sub>2</sub> $C = CHCOCH_3$ , т. к. = 130 —  $-132^{\circ}/760$  мм), соединение типа  $R_2C=CHR'$ . 4) тетраметилэтилен (( $CH_3$ ) $_2C=C(CH_3)_2$  т. к.=68 —

 $-70^{\circ}/761$  мм), соединение типа  $R_2C = CR_2$ .

Гидрогенизация проводилась в «утке» емкостью 50 мл. Количество растворителя равнялось 20 мл. При гидрогенизации чистых компонентов непредельные соединения брались для опыта в таких количествах, чтобы на их гидрогенизацию расходовалось примерно одинаковое количество водорода (0,0023 г-моля). При гидрогенизации смесей изменяли соотношения компонентов. Это было необходимо для того, чтобы по количеству прореагировавшего водорода можно было установить порядок гидрогенизации компонентов.

Результаты гидрогенизации известных чистых компонентов приведены на рис. 2. Диаллил гидрогенизировался

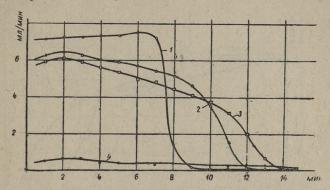


Рис. 2. Гидрогенизация производных этилена с различными степенями замещения: 1— диаллил; 2— кротоновая кислота; 3— окись мезитила; 4— тетраметилэтилен.

с максимальной скоростью, за ним следовала кротоновая кислота, затем окись мезитила и наконец тетраметилэтилен, скорость гидрогенизации которого была очень небольшой. Диаллил гидрогенизировался с постоянной, в конце опыта резко падающей, скоростью. Другие соединения гидрогенизировались с уменьшающейся скоростью. В случае кротоновой кислоты и окиси мезитила существенной разницы в скоростях гидрогенизации и изменениях

скоростей не наблюдалось.

Смесь диаллила и кротоновой кислоты (рис. 3) гидрогенизировалась в первой половине опыта с постоянной скоростью. После этого скорость резко уменьшилась. Далее гидрогенизация проходила с медленно падающей скоростью. Взяв за основу расчета количество водорода, израсходованного на гидрогенизацию чистых компонентов, можно установить, что скачок имел место тогда, когда количество прореагировавшего водорода соответствовало количеству водорода, израсходованного на гидрогенизацию диаллила. Конец гидрогенизации диаллила, найденный расчетным путем, отмечен на рисунке вертикальной черточкой.

При гидрогенизации смеси диаллила и окиси мезитила (рис. 3) гидрогенизировался опять-таки в первую очередь диаллил. Была получена кривая такого же вида, как при гидрогенизации смеси диаллила и кротоновой кислоты.

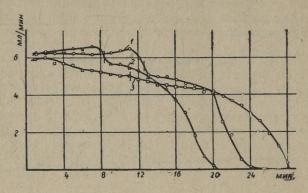


Рис. 3. Гидрогенизация двухкомпонентных смесей: 1 — диаллил и кротоновая кислота; 2 — диаллил и окись мезитила; 3 — кротоновая кислота и окись мезитила.

При гидрогенизации кротоновой кислоты и окиси мезитила (рис. 3) на кривой скорости имеется едва заметное преломление.

При гидрогенизации смеси, содержащей все четыре компонента (рис. 4), количество катализатора в первом опыте было увеличено до 0,10 г и во втором опыте до 0.20 г. Увеличение количества катализатора повышает скорость реакции, причем увеличивается и разность скоростей, в результате чего на кривой должна быть яснее выражена ступенчатость. По С. В. Лебедеву гидрогенизация в такой смеси должна проходить в следующем порядке: диаллил, кротоновая кислота, окись мезитила и тетраметил-этилен. Приняв этот порядок гидрогенизации компонентов смеси за основу, на рисунке 4 нами обозначен вертикальной черточкой конец гидрогенизации одного компонента и начало гидрогенизации другого, которые были найдены расчетным путем. Из рисунка видно, что в первом опыте имеется ступень перехода от диаллила к кротоновой кислоте и от окиси мезитила к тетраметилэтилену, а ступенчатности при переходе от кротоновой кислоты к окиси мезитила не заметно. Во втором опыте,

где количество катализатора было еще более увеличено, появилась на кривой ступень и при переходе от кротоновой кислоты к окиси мезитила.

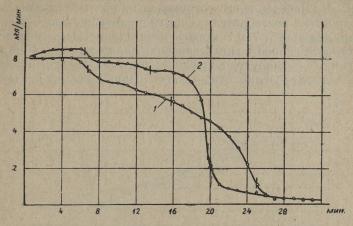


Рис. 4. Гидрогенизация смеси диаллила, кротоновой кислоты, окиси мезитила и тетраметилэтилена: 1-0.1 г катализатора; 2-0.2 г катализатора.

Из этого видно, что и в этих опытах гидрогенизация происходила в предположенном порядке. Несмотря на то, что при проведении опытов использовался Pt-катализатор, приготовленный по Зелинскому, который содержал в десять раз меньше платины, чем катализатор, приготовленный по Вильштедтеру, которым пользовался Лебедев, на кривых были получены резкие ступени при переходе от однозамещенных производных этилена к двузамещенным и от трехзамещенных к четырехзамещенным. В тех опытах, где применялось от 0,05-0,10 г катализатора, ступени при переходе от двузамещенных производных к трехзамещенным или не было вообще, или она была еле заметной. Увеличение количества катализатора до 0,20 г выявило и этот переход. С. В. Лебедев также нашел, что при гидрогенизации смеси из дву- и трехзамещенных производных этилена в скоростях гидрогенизации не наблюдается существенного различия и ступенчатость на кривой скорости невелика.

## Влияние количества растворителя на скорость гидрогенизации

С. В. Лебедев и его сотрудники не учитывали влияния количества растворителя. Они гидрогенизировали, например, диаллил в 7 мл и окись мезитила в 15 мл спирта и получили скорость гидрогенизации диаллила равной 19 мл водорода в минуту, для окиси мезитила 26 мл/мин. На основании условий этих опытов однако нельзя сказать,

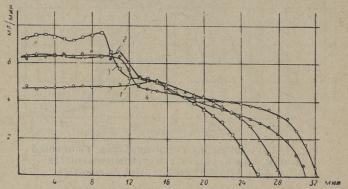


Рис. 5. Гидрогенизация смеси диаллила и кротоновой кислоты в 50 мл «утке» с различными количествами растворителя: 1-10 мл; 2-20 мл; 3-30 мл; 4-40 мл.

что окись мезитила гидрогенизируется в присутствии Pt-катализатора быстрее диаллила, т. к. различное количество растворителя, как это выяснилось из результатов данной работы, сильно изменяет скорость гидрогенизации.

Для выяснения влияния количества растворителя смесь диаллила и кротоновой кислоты гидрогенизировалась в одинаковых условиях в «утке», объемом 50 мл, в 10, 20, 30 и 40 мл абсолютного спирта. Данные, полученные при этом, приведены на рисунке 5. Скорость гидрогенизации диаллила увеличивается при увеличении количества растворителя до 30 мл. При 40 мл скорость снова уменьшается. У кротоновой кислоты разница в скоростях гидрогенизации менее заметна.

Та же смесь гидрогенизировалась в «утке», имеющей в два раза больший объем, при тех же количествах растворителя. В этом случае скорость гидрогенизации диаллила увеличивалась с увеличением количества растворителя во всех проведенных опытах (рис. 6).

Согласно мультиплетной теории при гидрогенизации имеется два разных типа активных центров — одни (К') активирующие гидрируемую молекулу, другие (К) активирующие водород. К и К' способны адсорбировать по

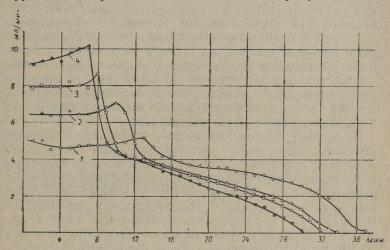


Рис. 6. Гидрогенизация смеси диаллила и кротоновой кислоты в 100 мл «утке» с различными количествами растворителя: 1-10 мл; 2-20 мл; 3-30 мл; 4-40 мл.

одной молекуле любого вещества. Если центры К' покрываются преимущественно водородом или каким-либо побочным веществом (напр. растворителем), то для гидрируемого вещества останется мало центров. Мало центров останется также для активизации водорода, если центры К будут преимущественно покрыты гидрогенизируемым веществом или побочными веществами. Следовательно сильная адсорбция не является всегда предпосылкой для катализа.

С уменьшением концентрации гидрогенизируемого вещества адсорбция активирующих центров уменьшается, в результате чего освобождается часть покрытых гидрогенизируемым веществом центров К, которые активируют

водород. Это обстоятельство является вероятно причиной, которой можно объяснить увеличение скорости гидрогенизации диаллила в конце опыта. С увеличением количества растворителя также уменьшается концентрация диаллила. Изменения в скоростях гидрогенизации здесь однако значительно большие, чем те, которые могут быть обусловлены только уменьшением адсорбции диаллила на центрах К. Причиной этого является, по-видимому, изменение величины поверхности находящейся в движении жидкости, которое сопутствует изменению количества растворителя. С увеличением количества растворителя поверхность находящейся в движении жидкости вначале увеличивается, что сопровождается увеличением растворения водорода в жидкой фазе и скорость гидрогенизации повышается. После наполнения «утки» поверхность жидкости начинает уменьшаться и скорость будет падать, как это было в опыте, где гидрогенизация проводилась в 50 мл-вой «утке» с 40 мл растворителя.

Из данных опытов выясняется, что нельзя применять случайные количества растворителя, если необходимо получение сравнимых результатов опыта. Для применяемой «утки» следует определить оптимальное количество растворителя. 10—15 мл растворителя в 50 мл-вой «утке», как это применялось С. В. Лебедевым и рекомендует Исагулянц [23] для определения водородного числа, недостаточно. Лучшие результаты можно получить, применяя

20-30 мл растворителя.

С увеличением количества растворителя скорости гидрогенизации отдельных компонентов увеличиваются поразному. Это обстоятельство дает возможность путем увеличения количества растворителя увеличивать зависимость скорости гидрогенизации от времени — ступенчатость кривой.

### Гидрогенизация олефинов сланцевой смолы

При хроматографировании сланцевого бензина олефиновые углеводороды группируются на алифатические моноолефины, циклические моноолефины и диолефины [7, 8]. В первую очередь после выделения непредельных углеводородов выделяются из колонны алифатические моноолефины, за ними следуют циклические моноолефины и далее диолефины. Во фракции сланцевого бензина с

пределами кипения 65—95°С по данным Л. Рюндаля содержится из общего количества олефинов 60% моноолефинов, 25% циклоолефинов и 15% диолефинов. С повышением температуры кипения фракции уменьшается содержание алифатических моноолефинов и незначительно повышается содержание циклических моноолефинов [8]. В сланцевой смоле с пределами кипения 200—320°С содержатся те же группы олефинов, причем 50—70% олефинов, по данным А. Аарна и К. Каск, имеют циклический характер [24].

Фракции, полученные при хроматографировании и содержащие, в основном, олефины одной группы, были соединены для гидрогенизации. Кроме алифатических моноолефинов во фракциях содержались и нафтеновые углеводороды, т. к. к ним были присоединены и первые фракции алифатических моноолефинов, т. е. все фракции с бромным числом выше нуля. Полученные фракции гидрогенизировались без добавок и в смеси известных непре-

дельных соединений.

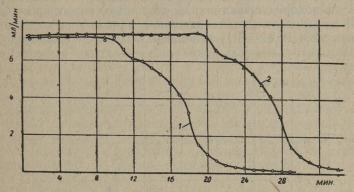


Рис. 7. Гидрогенизация алифатических моноолефинов фракции, выкипающей в пределах 122—150°С, без добавок и в смеси

С ДИАЛЛИЛОМ:

1 — алифатические моноолефины; 2 — смесь алифатических моноолефинов и диаллила.

На рисунках 7, 8, 9, 10 приведены результаты, полученные при гидрогенизации фракции алифатических моноолефинов с пределами кипения 122—150°С. В опытах, гдеможно было предвидеть довольно ясно выраженную ступенчатость на кривой гидрогенизации, бралось 0,05 г ка-

тализатора и 20 мл растворителя. Для лучшего выявления ступенчатости на кривой гидрогенизации количество катализатора при определении содержания дву- и трехзамещенных производных этилена увеличивалось до 0,2 г и количество растворителя до 30 мл. Алифатических моноолефинов бралось для каждого опыта 1 мл, т. е. 0,734 г.

На рисунке 7 приводятся результаты, полученные при гидрогенизации алифатических моноолефинов без добавок и в смеси с диаллилом. Алифатические моноолефины гидрогенизировались до 11-ой минуты с постоянной скоростью. Резкое уменьшение скорости произошло на 11-ой и 12-ой минутах. Этим самым на кривой скорости гидрогенизации образовалась первая ступень. Вторая ступень появилась на 19-ой минуте. В конце опыта небольшая часть олефинов гидрогенизировалась медленно. При гидрогенизации смеси алифатических моноолефинов и диаллила горизонтальная часть кривой удлинилась в соответствии с количеством добавленного диаллила. Из этого можно заключить, что олефины данной фракции, которые связывали водород с постоянной скоростью, гидрогенизировались одновременно с диаллилом и являются соединениями типа RCH=CH<sub>2</sub>. Отношение количества водорода,

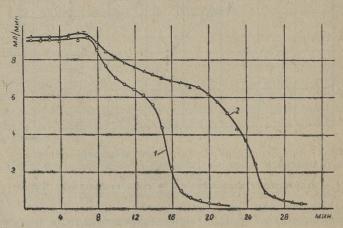


Рис. 8. Гидрогенизация смеси алифатических моноолефинов фракции с пределами кипения 122—150°С и кротоновой кислоты:

1 — алифатические моноолефины;
 2 — смесь алифатических моноолефинов и кротоновой кислоты.

ушедшее на их гидрогенизацию, к количеству водорода, связанного всей фракцией и умноженное на сто, даст в молярных процентах содержание в олефинах данной фракции соединений типа RCH=CH<sub>2</sub>. В данном случае олефинов типа RCH=CH<sub>2</sub> было найдено 65%. Предполагая, что в молекулярных весах и молярных объемах различного типа олефинов, содержащихся в одной фракции, нет существенной разницы, можно молярные проценты при-

равнять к объемным и весовым процентам.

На рисунке 8 изображены результаты гидрогенизации смеси алифатических моноолефинов и кротоновой кислоты. Первая горизонтальная часть кривой после прибавления кротоновой кислоты осталась неизменной, последующая же ступень удлинилась в соответствии с количеством добавленной кротоновой кислоты. Следовательно, кротоновая кислота гидрогенизировалась после того, как гидрогенизировались те олефины, содержащиеся в бензине, гидрогенизация которых проходила с постоянной скоростью. Это обстоятельство еще раз подтверждает правильность сделанного выше предположения. Соединения, которые гидрогенизируются до кротоновой кислоты, должны иметь меньшую степень замещения, чем кротоновая кислота. Тем самым олефины сланцевого бензина, гидрогенизирующиеся с постоянной скоростью, могут быть только однозамещенными производными этилена. На кривой после прибавления кротоновой кислоты не образовалось новой ступени. Из этого можно заключить, что те олефины сланцевого бензина, которые гидрогенизировались после гидрогенизации однозамещенных производных этилена, имеют ту же ступень замещения, что и кротоновая кислота, т. е. являются двузамещенными производными этилена. В данной фракции их содержание равно

На рисунке 9 приводятся результаты, полученные при гидрогенизации смеси алифатических моноолефинов и окиси мезитила. На кривой гидрогенизации образовалась новая ступень после того, как прореагировало приблизительно такое количество водорода, которое необходимо для гидрогенизации алифатических моноолефинов без добавок. Видимо, трехзамещенных производных этилена очень мало или они вообще отсутствуют.

При гидрогенизации смеси алифатических моноолефинов с тетраметилэтиленом была получена, приведенная

10 TPI nr. 97

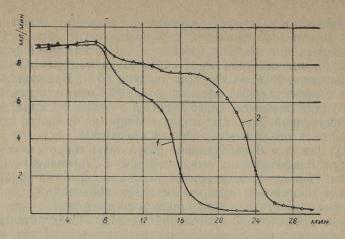


Рис. 9. Гидрогенизация смеси алифатических моноолефинов фракции с пределами кипения 122—150°С и окиси мезитила:

1 — алифатические моноолефины; 2 — смесь алифатических моноолефинов и окись мезитила.

8 6 4 2

Рис. 10. Гидрогенизация смеси алифатических моноолефинов фракции с пределами кипения 122—150°C и тетраметилэтилена:

24

мин

алифатические моноолефины; 2 — смесь алифатических моноолефинов и тетраметилэтилена.

на рис. 10, кривая, почти полностью совпадающая с кривой, полученной при гидрогенизации чистых моноолефинов. Новой ступени на кривой не образовалось. Удлинилась только конечная часть кривой. Следовательно, конечную часть кривой образуют четырехзамещенные производные этилена. Их содержание в данной фракции невелико и составляет 2—3%.

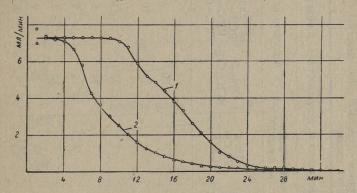


Рис. 11. Гидрогенизация алифатических моноолефинов печного бензина и легкого масла:

1 — печной бензин; 2 — легкое масло.

Следует отметить, что моноолефины, полученные при хроматографировании фракций с очень широкими пределами кипения, дали при гидрогенизации также ступенчатые кривые. На рисунке 11 приведены результаты, полученные при гидрогенизации алифатических моноолефинов печного бензина и легкого масла. Для обоих опытов было взято по 1 мл моноолефинов, т. е. 0,7527 г моноолефинов печного бензина и 0,7786 г моноолефинов легкого масла. При гидрогенизации алифатических моноолефинов печного бензина около трех четвертей от всего использованного водорода связывалось с постоянной скоростью. В общем количестве алифатических моноолефинов данной фракции содержалось 68% олефинов типа RCH = CH<sub>2</sub>. Алифатические моноолефины легкого масла содержали меньше соединений типа RCH = CH<sub>2</sub>, а именно 48%.

В таблице 3 приведены данные, показывающие распределение алифатических одефинов различных типов между фракциями сланцевой смолы. Как видно из этих данных, большую часть алифатических моноолефинов бензиновой

Распределение алифатических олефинов различных типов между фракциями сланцевой смолы

	#parm	фракциями сланцевои смолы	ON CINOSIBI			
	Кол	ичество алиф	атических мс	ноолефинов	Количество алифатических моноолефинов в объемных %	%
	От общего моноолефи	От общего количества алифатических моноолефинов соответств. фракции	ифатических в. фракции		В пересчете на всю фракцию	фракцию
Фракция	Tuna RCH=CH2	Типа RCH = CH <sub>2</sub> RR/C = CH <sub>2</sub> RR/C = CHR''	Tuna RR'C= =CR''R'''	Tuna RCH=CH2	Tuna RCH=CHR' RR'C=CH <sub>2</sub> RR'C=CHR"	Типа RR'C= =CR"R'''
Печной бензин	89	29	3	20	6	
Легкое масло	48	44	∞	12	10	. 2
Фракция с пределами кипения 65— 95°C	0.2	29	1.	27	11	6,4
95—122°C	73	25	2	24	8	7,0
122—150°C	65	32	8	19	6	6,0
150—200°C	09	33	7	13	7	1,5
200—250°C	45	45	10	6	6	2
250—300°C	10	75	15	1	8	2
	- Contraction of the contraction					

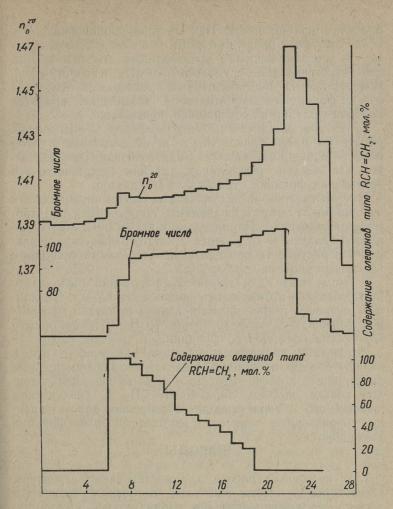


Рис. 12. Хроматограмма фракции с пределами кипения 95—122°C.

фракции составляют однозамещенные производные этилсна. С повышением температуры кипения фракций сланцевой смолы их содержание быстро падает.

В таблице дано общее количество дву- и трехзамещенных производных этилена. Содержание трехзамещенных производных этилена в более легких фракциях дано в

пределах ошибки опыта. При гидрогенизации фракций с более высокими пределами кипения в смеси с известными дву- и трехзамещенными производными этилена на кривой гидрогенизации не удалось получить новых ступеней. Содержание четырехзамещенных производных этилена в легких фракциях незначительно. С увеличением пределов кипения фракции их содержание повышается.

Структура циклических моноолефинов в настоящей работе не рассматривается, т. к. исследования в этой области еще продолжаются. Гидрогенизация диолефинов не дала никаких результатов, так как содержащие эти

соединения фракции отравляют катализатор.

Как отмечалось выше, указанные опыты проводились с фракциями в смеси с фракциями, полученными при хроматографировании. Параллельно с этими опытами гидрогенизировались и отдельные хроматографические фракции. На рисунке 12 проведена хроматограмма фракции с пределами кипения от 95 до 122°C.

В этом опыте для хроматографирования было взято 35 мл бензина и отбирались фракции по 1,2 мл. По данным скорости гидрогенизации было рассчитано процентное содержание олефинов типа RCH=CH<sub>2</sub> от общего

количества олефинов во фракции.

Результаты хроматографирования показывают, что в первую очередь из колонны выделяются однозамещенные производные этилена. Шестая и седьмая фракции содержат только олефины типа  $RCH=CH_2$ . С увеличением порядкового номера фракции содержание однозамещенных производных этилена в соответствующей фракции уменьшается.

# выводы

- 1. В настоящей работе для исследования структуры углеводородов олефиновой части сланцевого бензина и легкого масла использована избирательная гидрогенизация.
- 2. Показано, что сконцентрированные путем хроматографирования олефиновые фракции сланцевой смолы дают при гидрогенизации в жидкой фазе, в присутствии Рt-катализатора при нормальном давлении и 20°С, для скорости гидрогенизации ступенчатые кривые, позволяющие определять при подходящих условиях опыта количественное содержание олефинов различной структуры.

- 3. Показано, что из алифатических олефинов сланцевого бензина большую часть составляют олефины типа  $RCH = CH_2$ .
- 4. Показано, что с повышением температуры кипения смолы степень замещения этиленовых производных (алифатических моноолефинов) увеличивается.
- 5. Показано, что при хроматографировании на силикагеле первыми из олефинов выделяются из колонны олефины типа RCH=CH2. С увеличением порядкового номера фракции содержание этих олефинов уменьшается.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Н. Г. Эдельштейн, Труды ИГИ АН СССР, т. 3, 1954, стр. 109. 2. С. Гвоздев, Н. Нагорков, Нефт. и сланц. хоз., Т. 3,
- № 1—4, 188 (1922). 3. С. С. Семенов, Б. Е. Гуревич, Труды ВНИИПС, вып. II, 1954, стр. 89.
- 4. Н. И. Зеленин, О. С. Куратова, Труды ВНИИПС, вып. II,
- 1954, стр. 15.
- 5. А. Д. Петров, К. А. Пожильцева, Д. Н. Андреев, XTT, Т. 4, № 5 (1933).
  6. А. П. Сиверцев, И. С. Будзько, XTT, Т. 8, № 4 (1937).
- 7. Л. Я. Рюндал, Труды ТПИ № 52, 1954.
- 8. Л. Я. Рюндал, «Исследование химического состава и физикохимических свойств бензина кукерситных сланцев», Автореферат диссертации, ТПИ, 1956.
- 9. А. П. Мещеряков, Изв. АН СССР, ОХН, 157, 1941. 10. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, А. И. Якубчик, ЖРФХО, 56, 265 (1924).
- 11. Б. Н. Долгов, «Катализ в органической химии», Госхимиздат, 1949.
- 12. А. Л. Маркман, А. С. Гороховская, Ж. Общ. химии, 24, № 8, 1322 (1954).
- R. W. B. Jonston, W. G. Appleby, M. O. Baker, Anal. Chem., 20, 805 (1948).
   J. A. Anderson, W. D. Seyfried, Anal. Chem., 20, 998 (1948).
   E. L. Saier, A. Pozefsky, N. D. Coggeshall, Anal.
- Chem., 26, 1258 (1954). 16. В. В. Ипатьев, Н. И. Левина, А. Н. Карблом, Усп.
- хим. 8, 481 (1939). 17. М. И. Боброва, Ж. физ. х. XXVI, 822 (1952). 18. А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, № 4.
- 19. А. А. В веденский, «Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности», Гостоптехиздат, 1949. 20. П. Г. Маслов, Ж. физ. х. XXVII, 69—75 (1953).
- 21. А. В. Фрост, «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов», вып. II, 1947. 22. Н. D. Dubois, D. A. Skoʻog, Anal. Chem. 20, 625 (1948). 23. В. И. Исагулянц, Г. М. Егорова, «Химия нефти, руко-
- водство к лабораторным занятиям», Гостоптехиздат, 1949.
- 24. А. Я. Аарна, К. А. Каск, Труды ТПИ № 51, 1953.

# ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРОСТОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ЭФИРА БЕНЗО — $\beta$ — НАФТОЛ — 2,3 — d — ФУРАНА В СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЕ

Исследование кислородных соединений сланцевой смолы показывает, что распределение кислорода происходит в основном между карбоксильной, карбонильной и

фенольной гидроксильной группами.

Количество эфирного кислорода обыкновенно определяется по разности между общим содержанием кислорода, определенным методом элементарного анализа, и суммарным количеством кислорода указанных выше функциональных групп.

По данным различных авторов [1, 2, 3] количество эфирного кислорода составляет 0 — 60% всего кислорода, содержащегося в сланцевой смоле. Такое большое расхождение обуславливается несовершенностью существую-

щей методики исследования.

По литературным данным число изолированных индивидуальных простых эфиров смолы полукоксования прибалтийских горючих сланцев не велико. Согласно исследованиям Х. Раудсеппа [4] определение группового состава фенолов сланцевой смолы показало, что их высшие фракции содержали соединения, молекулы которых имеют два атома кислорода и только одну гидроксильную группу. В отдельных фракциях определение содержания метоксильных групп показало содержание моно-метиловых эфиров двухатомных фенолов, количество которых, правда, незначительно. Х. Раудсепп предполагает присутствие гетероциклических соединений или высших алкильных эфиров двухатомных фенолов.

Х. Раудсепп впервые открыл в суммарных фенолах сланцевой смолы гетероциклические соединения — ал-

кильные производные оксикумарона С11Н12О2.

До настоящего времени не было данных относительно

высших простых эфиров сланцевой смолы.

Приводимые в настоящей статье данные являются непосредственным продолжением опубликованных ранее материалов [5, 6]. В соответствии с этим, в статье отсут-

ствует подробное описание методики ранее проделанных экспериментов.

В качестве исходного сырья применялась средняя генераторная смола комбината «Кохтла-Ярве». Смола подвергалась обесфеноливанию 10%-ным водным раствором NaOH, после чего дестилляцией в вакууме были отобраны 20-градусные фракции, которые разделялись на групповые компоненты методом адсорбционного хроматографического анализа на силикагеле.

Повторная адсорбция на силикагеле позволила четко разделить ароматические соединения на углеводороды бензольного ряда и на углеводороды с конденсированными кольцами. Полученные ароматические углеводороды подвергались разгонке в вакуумной ректификационной колонне с 12 теоретическими тарелками.

Фракция с пределами кипения 169—187° при остаточном давлении 2,5 мм рт. ст. в количестве 12,0 г. хроматографировалась на окиси алюминия. Результаты хроматографического анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1 Хроматографический анализ многоядерных ароматических углеводородов на окиси алюминия

Фракция № № п/п.	Растворитель	Количество фракций в г	Показатель переломления
1 2 3 4 5	Петролейный эфир Бензол Ацетон	2,9 1,7 2,7 0,7 0,3 2,1	1,5762 1,6300 1,6755 1,70 — 1,4385

Фракции 3 и 4 объединялись и еще раз хроматографировались на окиси алюминия. Отношение окиси алюминия и исследуемого материала составляло соответственно 100:1. При помощи смеси бензол-петролейный эфир, взятых в соотношении 2:1, вымывалось вещество, которое после отгонки растворителя приобретало кристаллическую структуру. В результате 3-кратной перекристаллизации из спиртового раствора были получены желтовато-белые слабо флуоресцирующие кристаллы, имеющие молекулярный вес 223.

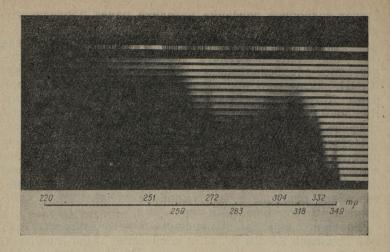


Рис. 1. Спектр бензо-β-нафтол-2,3-d-фурана сланцевой смолы.

Выделенное вещество идентифицировалось с помощью кварцевого спектрографа ИСП-22 \*. Полученный позитив спектра представлен на рис 1.

Абсорбционные максимумы приведены в таблице 2.

Таблица 2 Положение абсорбционных максимумов бензо- $\beta$ -нафтол-2,3-d-фурана [7]

Вещество	Длина волны максимумов поглощения, мµ	Раство-
Бензо-β-нафтол- 2,3- <i>d</i> -фуран Исследуемые кристаллы	349 332 317 3 <b>0</b> 4 283 272 259 251 349 332 318 304 283 272 259 251	Этиловый спирт Этиловый спирт

Абсорбционная кривая [7] чистого вещества показана

на рис. 2.

Из сравнения спектров можно утверждать, что исследуемое вещество является чистым индивидуальным соединением, т. к. его спектр не содержит каких-либо иных абсорбционных максимумов, кроме принадлежащих бен-

<sup>\*</sup> Спектральный анализ выполнен И. Х. Арро.

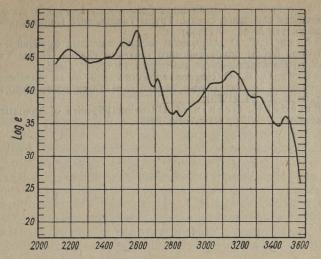


Рис. 2. Спектр бензо-β-нафтол-2,3-d-фурана.

зо-β-нафтол-2,3-*d*-фурана. На основании указанного спектра присутствие бензо-β-нафтол-2,3-*d*-фурана в сланцевой генераторной смоле можно считать доказанным, т. к. упомянутое соединение имеет весьма характерный спектр с большим числом абсорбционных максимумов.

Принимая во внимание и тот факт, что Х. Раудсеппом при исследовании фенолов было предложено соединение типа оксибензофурана, где кислород также находится в пятичленном кольце, можно предположить, что известная часть эфирного кислорода сланцевой смолы находится в соединениях, имеющих строение фуранового типа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хюссе Ю. Ю. Химическая характеристика высших фракций

генераторной смолы прибалтийского сланца. Тарту, 1949. 2. Эйзен О. Г. Исследование химического состава тяжелых фракций сланцевой смолы. Таллинский Политехнический институт.

Автореферат. 1951. 3. Лиив Э. Х. Исследование состава, свойств и процесса образования битума из дегтей эстонских горючих сланцев. Автореферат. АН. СССР ИГИ Москва. 1957 г.

4. Раудсеп п Х. Т. Об индивидуальных соединениях в суммарных фенолах сланцевой смолы. Труды Таллинского Политехнического института № 63, 90 (1955).

5. Эйзен О. Г. О химическом составе тяжелых фракций генераторной смолы прибалтийского горючего сланца. Труды Таллин-

ского Политехнического института. № 63, 82 (1955). Эйзен О. Г. О составе ароматической части углеводородов сланцевой смолы. Труды Таллинского Политехнического института № 73, 64 (1956).
7. Friedel R., Orchin M. Ultraviolett Spectra of Aromatic Compounds, J. Wiley, New-York, 1953.

# О ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТИ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Вопрос о термостабильности сланцевой смолы представляет большой интерес с точки зрения разработки технологической схемы переработки смолы. При использовании любого термо-физического метода переработки смолы, она подвергается действию повышенных температур, где не исключаются возможности протекания реакций конденсации и термического разложения. Сланцевая смола содержит значительное количество реакционноспособных функциональных групп и поэтому можно предполагать, что сланцевая смола оказывается менее стабильной по срав-

нению, например, с нефтью.

Термическое разложение сланцевой смолы изучалось Боткиным [1]. Он пришел к выводу, что термический распад сланцевой смолы начинается при температуре 310°C и выражается образованием газов и кокса. Ю. Хюссе [2] пришел к выводу, что термическое разложение смолы наблюдается при дестилляции ее при атмосферном давлении и выражается в понижении удельного веса и вязкости и содержания кислых компонентов. Д. Коллеров отмечает [3], что нагрев сланцевой смолы всегда сопровождается выделением воды и повышением вязкости, очевидно, вследствие химических превращений кислородных соединений смолы. Н. Зеленин и О. Куратова [4] изучали термическое разложение сланцевой смолы в условиях атмосферной и вакуумной разгонки. Авторы делают вывод, что в состав сланцевой смолы входят высокополимерные соединения, способные при сравнительно низких температурах к распаду с выделением воды. По мнению авторов к таким веществам могут быть отнесены альдолы, оксикислоты, оксикетоны и спирты.

В настоящее время можно считать доказанным наличие в сланцевой смоле фенолов и кетонов. Нет никаких убедительных данных о наличии в сланцевой смоле спиртов, альдегидов и сложных эфиров. Образование сланцевой смолы происходит в температурном интервале 360—500°С. В этих условиях протекает и разложение наиболее неста-

бильных соединений с образованием стабильных форм. Как показывают наши исследования, количество пирогенной воды термического разложения керогена, в пределах точности эксперимента, совпадает с содержанием гидроксильной группы в керогене. Образование спиртовой гидроксильной группы в условиях разложения керогена представляется невозможным. Таким образом в сланцевой смоле отсутствуют термически нестабильные гидроксильные группы, способные давать воду при термической обработке смолы.

Наличие в сланцевой смоле фенолов и кетонов делает возможным протекание различных реакций конденсации. Мы считаем наиболее вероятным образование реакционной воды в условиях низкотемпературной обработки сланцевой смолы из реакционноспособных кислородных соединений. Известно, что кетоны легко превращаются в ке-

тоспирты по схеме:

2 R - CO - CH<sub>3</sub> 
$$\rightarrow$$
 R C (OH) - CH<sub>2</sub> - CO - R

Кетоспирты отщепляют воду и превращаются в соответствующие непредельные соединения:

$$R$$
  $C (OH) - CH_2 - CO - R \rightarrow H_2 O + R$   $C = CH - CO - CH_3$ 

И. Нидерл [5], Р. Робинсон и И. Волкер [6] нашли, что α- и β- ненасыщенные кетоны с фенолами образуют соединения циклического строения:

Хорошо известны также другие реакции конденсации между фенолами и кетонами.

Термическая обработка сланцевой смолы сопровождается последовательным протеканием ряда реакций, связанных с образованием продуктов конденсации, отщеплением реакционной воды, образованием двойных связей и полимеризацией и конденсацией вторичных продуктов термической обработки смолы. Целью наших опытов является выяснить характер этих последовательных реакций и установить, до какой степени термическая обработка сланцевой смолы оказывает влияние на ее свойства.

# Экспериментальная часть

Нагревание проб сланцевой смолы проводилось на металлической бане. Температура нагревания регулировалась при помощи терморегулятора с точностью ±3°С. Пробы сланцевой смолы помещали в стеклянные ампулы емкостью 20 мл. До наполнения ампул сланцевой смолой они предварительно нагревались до 200°С, а воздух вытеснялся чистым углекислым газом. Запаянные ампулы помещали в специальные автоклавы, в каждом опыте 6 ампул. Через определенный промежуток времени ампулы вынимались из аппарата и содержимое их подвергалось анализу. Таким образом оказалось возможным получить ряд проб с различной продолжительностью нагрева в одинаковых температурных условиях.

Полученные пробы смолы охарактеризовывались определением удельного веса, вязкости, показателя преломления и бромного числа. Бромное число не является абсолютным показателем, однако его определение строго в одинаковых условиях позволяет сделать некоторые выводы о механизме реакций термического разложения

сланцевой смолы.

Для опытов использовали три фракции туннельной смолы. Характеристика фракций приводится в таблице 1.

Результаты опытов показаны в виде графиков на рисунках 1, 2, и 3. В отличие от предыдущих исследований, в наших опытах пользовались дестиллятными фракциями сланцевой смолы. Понятно, что в этих условиях наиболее реакционноспособные компоненты могли вступить в реакцию уже в ходе вакуумной разгонки.

Как показывают результаты опытов, в случае всех фракций наблюдается повышение вязкости, показателя преломления и удельного веса и снижение бромного числа. Однако изменение этих показателей не протекает по плавной кривой, а имеет характерные минимумы и максимумы. Минимумы бромного числа как правило совпадают с макси-

Свойства	Пределы	кипения рт. ст. °С	
The state of the s	120—140	140—160	160—180
Удельный вес при 20°С	0,868	0,897	0,926
	245	278	300
	267	293	319
	286	313	337
	1,4844	1,4990	1,5149
	4,38	9,10	19,34
Элементарный состав в %:         C	84,91	84,55	83,11
	11,97	11,68	10,92
	0,94	1,07	2,17
	2,18	2,70	3,80

мумами вязкости, показателя преломления и удельного веса и наоборот. Увеличение вязкости смолы при ее термической обработке можно рассматривать как доказательство протекания реакций конденсации и полимеризации. Однако эти реакции сопровождаются реакциями расщепления с образованием более ненасыщенных соединений, что выражается образованием минимума вязкости и максимума бромного числа. Наиболее резко выраженные минимумы и максимумы наблюдаются во фракциях с пределами кипения 245—313°С при атмосферном давлении. В этих фракциях ведущее место среди кислородных соединений занимают кетоны. По нашему мнению характерный ход кривых бромного числа, вязкости, показателя преломления и удельного веса объясняется, в основном, конденсацией кетонов с образованием кетоспиртов. Отщепление воды из кетоспиртов приводит к образованию непредельных кетонов, полимеризация которых вызывает дальнейшее увеличение вязкости и снижение бромного числа.

Особенно реакционноспособной является система

$$R - CH = CH - C - R'$$

Такие ненасыщенные кетоны склонны к конденсации с фенолами с образованием гетероциклических соединений.

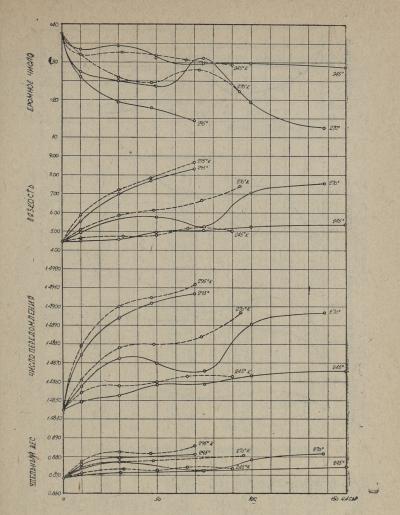


Рис. 1. Термическая обработка фракции 120—140°С/4 мм рт. ст.

Мы проводили некоторые опыты с непредельными кетонами в смеси с фенолом. В качестве индивидуальных кетонов были использованы:

1. бензалацетон  $C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3$ , 2. бензалацетофенон  $C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5$  и

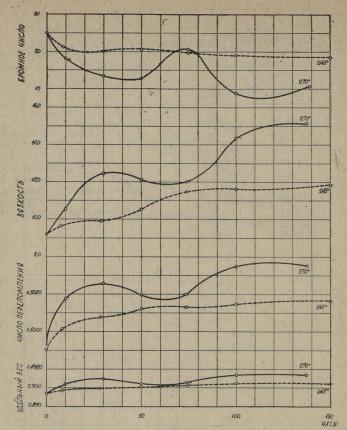


Рис. 2. Термическая обработка фракции 140—160°C/4 мм рт. ст.

3. 2-фурфуралацетон HC — CH HC 
$$C-CH=CH-CO-CH_3$$
 .

Вышеуказанные кетоны были взяты в смеси с фенолом  $(C_6H_5OH)$  в молекулярном соотношении, примерно, 1:1. Термическая обработка проб проводилась по вышеописанной методике. После термической обработки определялось количество фенола и карбонильной группы в реакционной смеси. Результаты опытов приводятся в таблице 2.

Термическая обработка смесей непредельных кетонов с фенолами

Продолжи- тельность опыта	Темпера- тура на- гревания в °С	Показатель преломле- ния смеси	Состав сме- си в ммо- лях на грамм		Состав смеси в % (вес)		
в часах	ВЭС	<b>一种人的代表</b>	фенол	кетон	фенол	кетон	
	Бе	нзалацетон — ф	енол				
0 8,5 16 24,5 37	100 100 100 100 100	1,5821 1,5818 1,5822 1,5830 1,5834	4,50 4,52 4,43 4,51	3,86 3,86 3,78 3,76	42,3 42,5 41,6 42,4	56,4 56,4 55,3 54,9	
0 8,5 19 28 40	150 150 150 150 150	1,5829 1,5850 1,5860 1,5856 1,5857	4,55 4,59 4,54 4,55 4,54	4,21 3,86 3,61 2,78 3,09	42,7 43,2 42,6 42,7 42,6	57,2 56,4 52,8 40,6 45,1	
Бензалацетофенон — фенол							
0 8,5 16 24,5 37	100 100 100 100 100	1,6339 1,6331 1,6333 1,6333 1,6327	3,29 3,33 3,33 3,36	3,45 3,55 3,55 3,49	30,9 31,3 31,3 31,6	71,9 73,9 73,9 72,7	
0 8,5 19 28 40	150 150 150 150 150	1,6338 1,6300 1,6280 1,6269 1,6270	3,33 2,80 1.89 1,69 1,55	3,48 3,46 2,84 2,50 2,52	31,3 26,3 17,8 15,9 14,6	72,5 72,1 59,3 52,2 52,6	
	Фу	рфуралацетон -	– фенол	1			
0 8,5 19 28 40	150 150 150 150 150 150	1,5864 1,5828 1,5820 1,5780 1,5735	4,57 4,40 4,38 4.33 4,39	4,29 4,19 3,96 3,47 3,54	42,9 41,4 41,2 40,7 41,3	58,4 57,0 53,9 47,2 48,1	

Заметные изменения в смеси кетона и фенола наблюдаются при температуре обработки 150°С. Интересно отметить, что в системах бензалацетон-фенол и фурфуралацетон-фенол фенол практически не принимает участия в реакции. Кажется, что наличие метильной группы в этих кетонах способствует конденсации между молекулами кетона. В смеси бензалацетофенон-фенол, где такая конден-

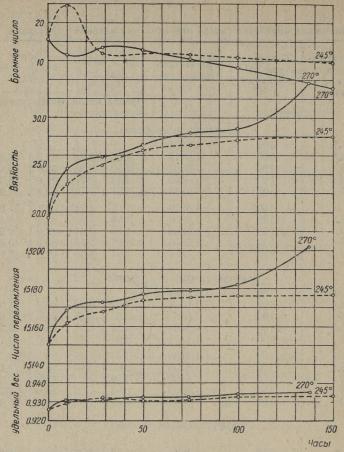


Рис. 3. Термическая обработка фракции 160—180°С/4 мм рт. ст.

сация исключается, реакция протекает с участием фенола. В этой системе после 30-часовой обработки смеси при 150°C реакционная смесь оказывается малоподвижной.

Изложенный нами экспериментальный материал не позволяет сделать обширных выводов о механизме сложных реакций, протекающих при термической обработке сланцевой смолы. Однако и из этих материалов видно, что при сравнительно низких температурах возможно образование новых соединений, которые не имеют прямой связи

с первичными продуктами термического разложения керогена. Малая термоустойчивость сланцевой смолы и, в частности, кислородных соединений ее заставляет проводить разгонку смолы для аналитических целей в глубоком вакууме и с наименьшей продолжительностью нагрева.

## выводы

- 1. Исследовано термическое превращение фракций сланцевой смолы с пределами кипения 245-340°C.
- 2. Показано, что сланцевая смола при сравнительно мягких условиях термической обработки склонна к реакциям конденсации. Малая термоустойчивость сланцевой смолы заставляет проводить аналитическую разгонку ее в мягких условиях.

3. Термическая обработка сланцевой смолы может привести к образованию новых групп кислородных соединений, не имеющих прямой связи с первичными продуктами разложения керогена.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. С. W. Botkin, Petroleum, 19, 976 (1923). 2. Ю. Хюссе, «Химическая характеристика высших фракций генераторной смолы прибалтийского сланца», АН ЭССР, Тарту 1949 г.
- 3. Д. К. Коллеров, «Физико-химические свойства жидких слан-цевых и каменноугольных продуктов», Гостоптехиздат 1951 г.
- Н. И. Зеленини О. С. Куратова, «О составе и свойствах сланцевой смолы», Труды ВНИИПС, вып. П, Ленинград 1954 г., стр. 15.
- I. Niederl, J. A. C. S. 50, 2230 (1928).
   R. Robinson a. I. Walker. Journ. Chem. Soc., 1435 (1934).

# Изучение механизма и кинетики реакции хлорокиси фосфора с фенолом

Различные отрасли народного хозяйства потребляют в больших количествах продукты химической промышленности, как-то пластмассы, медикаменты, синтетические смолы и т. п., для производства которых в качестве исходного сырья используются фенолы. Ввиду все возрастающего спроса на эти продукты в последнее время во всех странах остро ощущается недостаток в фенольном сырье. Синтетическое производство фенольного сырья не может удовлетворить его возрастающее потребление, поэтому во всех странах уделяется большое внимание фенолам, получаемым при термической переработке твердых топлив.

Как известно, фенолы составляют около одной четверти смолы горючего сланца, но до настоящего времени они использовались сравнительно мало. Количество новолачной смолы, изготовляемой в настоящее время из сланцевых фенолов, не превышает 100 тн в год. Это объясняется главным образом тем, что опыты по использованию сланцевых фенолов не дали положительных результатов. Изготовленные из сланцевых фенолов пластмассы не отвечают техническим требованиям. Лаки, получаемые на базе сланцевых фенолов, являются нестабильными при атмосфер-

ных воздействиях и имеют темную окраску.

При изготовлении смол из сланцевых фенолов применялся метод конденсации с формальдегидом. Основным недостатком этого метода является то, что молекулы получаемой смолы содержат малоустойчивые фенольные группировки. Значительно более качественные синтетические смолы можно получить, если вести смолообразование со связыванием гидроксильных групп фенола. Таким методом получения смол может быть поликонденсация двухосновных фенолов. Поликонденсацию на базе двухосновных фенолов возможно произвести путем образования эфирных или сложноэфирных связей. При этом более простым методом является образование сложных полиэфиров

с многоосновными кислотами, как органическими, так и

неорганическими.

Из работ Х. Ценфтмана, Х. Р. Райта и Р. Тюнтелера [1, 2] следует, что достаточно подходящей для этой цели является фосфорная кислота, как доступная и дающая высококачественную смолу. В технике сложные полиэфиры фосфорной кислоты и двухосновных фенолов известны под названием фориловой смолы. Литературные данные показывают, что фориловые смолы обладают хорошей устойчивостью к воздействию водных растворов химических реактивов. Смола оказалась устойчивой действию соляной, серной, азотной, муравьиной и уксусной кислоты, а также водных растворов этих кислот.

С лакотехнической стороны фориловые лаки характеризует хорошая адгезия с металлом, стеклом, синтетиче-

скими полимерами, деревом и пр.

Проницаемость водяного пара через лаковые пленки из фориловой смолы по сравнению с поливинилхлоридной смолой примерно в два раза меньше. Кроме этих свойств отмечается также огнеустойчивость лаков, получаемых на базе фориловой смолы, так как фориловая смола не горит [3].

Свойства фориловых лаков в большой степени зависят от применяемых органических оксисоединений и от структуры смолы. Для получения растворимой в обычных лаковых растворителях смолы молекулы последней должны иметь линейную структуру. Однако учитывая, что фосфорная кислота является трехосновной кислотой, для получения линейной молекулы изготовление фориловой смолы следует произвести в двух этапах. В первом этапе одну гидроксильную группу фосфорной кислоты связывают с каким-либо одноосновным фенолом (или спиртом) и затем во втором этапе проводят реакцию поликонденсации с каким-либо двухосновным фенолом.

Отмеченные выше свойства характеризуют фориловую смолу как высококачественное сырье для изготовления лаков, имеющее обширные перспективы применения в народном хозяйстве. Поэтому является своевременным исследование возможностей применения фенолов сланцевой смолы для производства лаковых смол типа «фориловые», тем более, что необходимые для производства одноатомные и двухатомные присутствуют в суммарных фенолах и по мере развития сланцеперерабатывающей промышлен-

ности могут быть выделены из смолы в больших количествах.

Как вытекает из работ X. Ценфтмана и др., при производстве фориловой смолы возникают две самостоятельные проблемы. Первую проблему составляет изготовление монофенилфосфата, и вторую проблему — его конденсация с двухосновными фенолами. Каждая из этих проблем является самостоятельной и требует детального исследования.

Органические сложные эфиры минеральных кислот получаются в основном четырьмя способами:

1. Непосредственным действием кислот на спирты,

2. действием солей минеральных кислот (чаще всего солей серебра) на галоидоалкилы,

3. действием галоидоангидридов кислот на спирты,

4. действием ангидридов кислот на спирты или простые

эфиры.

По данным Г. М. Косолапова [4] для получения сложных эфиров фосфорной кислоты пригодны только два последних способа, причем более распространенным является производство сложных эфиров с помощью  $POCI_3$ . На этом методе основывается и современное промышленное производство сложных эфиров фосфорной кислоты. В качестве другого промышленного способа получило распространение их производство путем обработки алкоголята натрия треххлористым фосфором и окислением полученных сложных эфиров фосфористой кислоты с помощью  $As_2O_5$ ,  $SO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $V_2O_5$ , азотной кислоты,  $H_2O_2$  и  $BaO_2$  и т. д. в сложные эфиры фосфорной кислоты [5].

Вопросы получения сложных эфиров фосфорной кислоты из хлорокиси фосфора и спиртов или фенолов изучены рядом исследователей. По В. А. Друшелю [6] алифатические трифосфаты получаются путем обработки соответствующего алкоголята натрия хлорокисью фосфора в

абсолютном этиловом эфире.

Для получения дифосфатов трифосфаты гидролизуются с Ba(OH)<sub>2</sub> при комнатной температуре, так как первая связь сложного эфира разрывается значительно легче, чем

вторая и третья.

Ц. Р. Ноллер и Г. Р. Даттон [7] изготовляли алифатические трифосфаты путем обработки спиртов с хлорокисью фосфора в присутствии пиридина. Выходы сложных эфиров находились в пределах 45—75%.

Ф. Николай, К. Сэнберг и Г. Брук [8, 9] изготовляли трифосфаты смешиванием  $POCl_3$  с первичными спиртами в интервале температуры от  $-15^{\circ}$ C до  $15^{\circ}$ C, с последую-

щим нагреванием смеси при 30—60°C.

По другим данным Ф. Николая [10] выход улучшился, когда для более полного выделения НС1 реакционная смесь поддерживалась при более высокой температуре или пониженном давлении, или даже при комбинации

этих условий.

Для изготовления трифенилфосфатов Р. Гейм [11] рекомендует нагревать 1 моль POCl<sub>3</sub> и 3 моли фенола в течение двух часов. Когда HCl больше не выделяется, смесь растворяют в воде и избыток POCl<sub>3</sub> и фенола отмывают раствором NaOH. После отгонки растворителя остается трифенилфосфат в виде зеленоватого масла, которое при охлаждении твердеет. Выход около 90% от теоретического.

Другой возможностью получения фенилфосфата является обработка безводного фенолята натрия хлор-

окисью фосфора в инертной среде (бензол) [12].

Все эти работы преследовали цель изготовить нейтральные сложные эфиры фосфорной кислоты. Из данных опытов можно заключить, что для изготовления алифатических фосфатов не требуется высокая температура. На выход продуктов оказывает влияние полнота выделения HCl. Образование фенилфосфатов, однако, происходит уже при более высокой температуре.

В гораздо меньшей степени исследован процесс прямого получения монофенилфосфатов или необходимых для синтеза фориловых смол дихлорангидридов монофенилового

эфира фосфорной кислоты.

По данным Г. Якобсена [13] при обработке фенола хлорокисью фосфора наряду с трифосфатами образуются

также ди- и монофосфаты.

П. Брайгль и Х. Мюллер [14, 15], изготовляя дифенилфосфат, получили его с выходом 52,7%, а в качестве побочного продукта 34% фенилоксифосфорилдихлорида. Исходные вещества были взяты в соотношении: 1,5 молей фенола на одну моль POCl<sub>3</sub>. Смесь исходных веществ нагревалась в течение 5,5 часов при 180°С, затем при 225°С и, наконец, непродолжительное время при 260°С.

По данным Геррарда, Х. Шиффа и др. [16, 17, 18, 19] алифатические монофосфаты образуются при низкой тем-

пературе с достаточно хорошим выходом. При более высоких температурах начинается уже образование ди- и трифосфатов. Путем подбора правильного температурного режима в случае алифатических спиртов возможно с достаточной точностью разграничить образование моно-,

ди- и триалкилфосфатов.

Однако фенолы не реагируют с POCl<sub>3</sub> при низких температурах. Для обеспечения более-менее удовлетворительного протекания реакции фенола с POCl<sub>3</sub> необходимо нагревать реакционную смесь до кипения. При таких условиях наряду с моно-арилоксизамещенным образуются также ди- и три-арилоксизамещенные и не представляется возможным разграничить реакцию образованием моно-

арилоксифосфорилдихлоридов [13, 20, 21, 22].

Из представленного литературного обзора выясняется, что отсутствуют данные для синтеза арилоксифосфорилдихлоридов (ArOPOCl<sub>2</sub>). Учитывая, что арилоксифосфорилдихлориды являются необходимыми исходными соединениями для производства фориловых смол, нами было предпринято изучение механизма и кинетики реакции хлорокси фосфора с фенолом, чтобы выяснить условия для изготовления арилоксифосфорилдихлоридов. Для выяснения оптимальных условий реакции был выбран в качестве модельного соединения чистый фенол (оксибензол) с учетом, чтобы иметь возможность точно учитывать побочные реакции и образующиеся побочные продукты.

# Экспериментальная часть

## Методика

Опыты производились в круглодонной колбе емкостью 150 мл, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, и термометром для измерения температуры жидкости. Выделяющийся в ходе реакции НС1 направлялся из холодильника в колбу Эрленмейера, где абсорбировался в воде. Реакционная колба нагревалась на глицериновой бане, температура которой поддерживалась постоянной с помощью контактного термометра и реле.

Взятый для опыта фенол растворяли при комнатной температуре в предусмотренном количестве хлорокиси фосфора. После растворения фенола повышали температуру со скоростью 3°С в минуту. Началом опыта считали

тот момент, когда реакционная смесь достигала предусмотренную температуру. Температура бани поддерживалась-на 2—3°С выше температуры реакционной смеси.

По окончании опыта взвешиванием колбы определяли потери реакции (разница в весе колбы до и после реакции, с вычетом количества абсорбированного НС1). Затем смесь дестиллировали для выделения отдельных компонентов, отобрав 3 фракции. Первую фракцию составляла нереагированная хлорокись фосфора, т. кип. 105, 3°С при 760 мм. Фракция отбиралась при давлении 180—200 мм рт. ст. в пределах температуры 65°—72°С. Температура металлической бани в этот период составляла ~ 100°C. По окончании фракции вакуум повышали до 20 мм рт. ст. Температура быстро повышалась до 80°С. Вторая фракция отбиралась до температуры 90°С и состояла из фенола (т. кип. 181,4°C при 760 мм) [23], при этом температуру бани медленно повышали до 130°С. После окончания отбора второй фракции повышали температуру бани медленно до 180°C. Температура в колбе быстро повысилась до 130°—135°С, отгонялась третья фракция, состоявшая из фенилоксифосфорилдихлорида, температурой кипения которого по литературным данным является 240—243°С при 760 мм [13, 22, 24, 25] и 130—134°С при 21 мм рт. ст. [24].

Все полученные фракции, а также остаток в дестилляционной колбе взвешивали. По полученным данным опре-

деляли потери перегонки.

При большинстве опытов большое количество вещества осталось недестиллированным. Для выяснения механизма реакции поэтому оказалось необходимым определить также состав тех соединений, которые составляют остаток при перегонке. Ввиду того, что непосредственные аналитические методы для количественного определения соединений, образовавшихся при реакции в качестве побочных продуктов и составляющие остаток от перегонки, отсутствуют, мы определяли некоторые химические показатели остатка: молекулярный вес, содержание фосфора, хлора и фенильных групп, на основе которых вычисляли состав остатка математическим методом.

Молекулярный вес определяли криоскопически в диоксане по модернизированному методу [26], разработанному на кафедре органической химии ТПИ.

Содержание фосфора определяли по Кьельдалю, сжи-

ганием вещества с помощью концентрированных H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

и HNO<sub>3</sub> [27] и взвешиванием в виде Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [28].

Для определения хлора исследуемое вещество подвергали гидролизу 1 н. раствором NaOH, нагревая в течение 15 минут. Количество образовавшихся ионов хлора определяли объемным методом по Фольгарду [28].

Содержание фенильных групп определяли путем бромирования, пользуясь методикой, предусмотренной для

определения фенола по Коппешару [29].

# Обсуждение результатов.

Для определения механизма реакции хлорокиси фосфора с фенолом производились опыты при молярном соотношении исходных веществ 1:1, 1:2,5 и 1:3,5 (POCl<sub>3</sub> в избытке). Для каждого опыта было взвешено около 160 миллимолей фенола. Опыты производились продолжительностью 2, 3 и 5 часов. Результаты опытов приводятся в таблицах 1 и 2 и на рисунках 1 и 2.

Опыты показывают, что реакция протекает медленно. Взятый для реакции фенол реагировался полностью в течение пяти часов во всех случаях, причем количество реагировавшего фенола пропорционально длительности опыта и не зависит от соотношения исходных веществ (рис. 1).

Повышение температуры увеличивает скорость реакции. В случае опыта 11, проведенного при температуре кипения смеси, которая постепенно повышается при протекании реакции от  $110^{\circ}$  до  $120^{\circ}$ С, продолжительность реакции уменьшалась до 4 часов, а выход  $C_6H_5OPOCl_2$  увеличился до 46.5%.

В то время как продолжительность реакции не зависит от соотношения исходных веществ, то выход  $C_6H_5OPOCl_2$  весьма значительно зависит от соотношений исходных веществ (рис. 1 и 2). Если при молярном соотношении исходных веществ 1 : 1 максимальный выход  $C_6H_5OPOCl_2$  составляет 8,1%, то при соотношении 1 : 2,5 выход составляет 20,8% и при соотношении 1 : 3,5 — 29,1%. Сравнивание выходов  $C_6H_5OPOCl_2$ , вычисленных по количеству реагировавшего фенола показывает, что в первой стадии реакции образуется основная часть  $C_6H_5OPOCl_2$ , который при дальнейшем протекании реакции еще реагирует с фенолом. В результате этого выход  $C_6H_5OPOCl_2$ , вычисленный по количеству реагировавшего фенола, уменьшаются

в зависимости от продолжительности опыта. Отсюда можем заключить, что с увеличением скорости реакции  $POCI_3$  с фенолом увеличивается выход  $C_6H_5OPOCI_2$ . Это подтверждает также результат опыта 11, при котором с уменьшением времени реакции на 1час выход  $C_6H_5OPOCI_2$  увеличился с 29.1% до 46.5% (опыты 10 и 11).

 Как выясняется из опытных данных, при образовании целевого продукта реакции используется максимально только 30% фенола, в то время как остальная часть — 70% фенола потребляется для побочных продуктов. Для



Рис. 2. Зависимость выхода  $C_6H_5OPOCl_2$  от молярного соотношения исходных веществ и от продолжительности опыта при реакции  $C_6H_5OH$  с  $POCl_3$ : I-2-х часовая продолжительность реакции; II-3-х часовая продолжительность реакции; III-5-ти часовая продолжительность реакции.

Рис. 1. Зависимость количества реагированного фенола и количества образовавшегося  $C_6H_5{\rm OPOCl_2}$  от продолжительности реакции.

НОСТИ РЕАКЦИИ: I — количество реагированного фенола, в %; II — выход С«НьОРОСІ2, в % на взятое для реакции количество фенола, при молярном соотношении исходных веществ 1:1, 02; III — выход С«НьОРОСІ2, в %, при молярном соотношении исходных веществ 1:2; 55; IV — выход С«НьОРОСІ2, в %, при молярном соотношении исходных веществ 1:3, IV — IV

правильного познания механизма реакции необходимо определение образовавшихся побочных продуктов. Теоретически можно предположить образование следующих продуктов:

1)  $(C_6H_5O)_2POC1$  — дифенилоксифосфорилхлорида, температура кипения которого по литературным данным 275°C (22) при давлении 216 мм и 212—215°C (20, 24) при давлении 21 мм; 2)  $(C_6H_5O)_3PO$  — трифенилфосфата с температурой

кипения выше 350° при нормальном давлении.

Таблица 1

		Вз	я т. о			П	олу	че	но
№ опыта	фенола, г	POCI <sub>3</sub> r	Молярное соотноше- ние моли- фенола/мо- ли РОС1 <sub>3</sub>	Длительность опыта в час.	Температура реакции, °С	POCI <sub>3</sub> r	Фенола, г	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OPOCI <sub>2</sub>	Остаток, г
1 2 3 4 5 6 7 8	15,05 15,05 15,05 15,05 15,05 15,05 15,05 15,05	25,0 25,0 25,0 62,5 62,5 62,5 87,5 87,5	1:1,02 1:1,02 1:1,02 1:2,55 1:2,55 1:2,56 1:3,57 1:3,58	23523523	110 110 110 110 110 110 110 110	15,2 13,6 7,9 52,0 48,6 43,4 75,2 72,0	8,45 6,48 - 9,03 5,85 - 8,88 5,90	2,12 2,36 2,74 4,46 5,75 7,04 6,15 8,41	10,9 20,8 6,1 10,0 17,2
9	15,05	87,5	1:3,57	4	110	69,1	2,75	8,85	12,5
10	15,05 15,05	87.5 87,5	1:3,57 1:3,57	5 4	110 110 121	66,5 64,0	=		16,2 11,65

#### Таблица 2

-						
№ onbita	Соотношение исходных веществ молифенола моли POCI3	Температура, oC	Длительность опыта в часах	Количество реагировав- шего фенола, в %	Выход С <sub>6</sub> Н <sub>5</sub> ОРОС1 <sub>2</sub> , рассчитанный по количеству исходного фенола, в %	Выхол С <sub>6</sub> Н <sub>5</sub> ОРОСІ <sub>2</sub> , рассчит. по кол-ву реаг. фенола, %
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10	1:1,02 1:1,02 1:1,02 1:2,55 1:2,55 1:2,56 1:3,57 1:3,58 1:3,57 1:3,57	110 110 110 110 110 110 110 110 110 110	23523523454	43,8 57,0 100,0 40,0 61,3 100,0 41,0 60,8 81,3 100,0 100,0	6,3 7,0 8,1 13,2 17,0 20,8 18,2 24,9 26,2 29,1 46,5	14,3 12,3 8,1 33,0 27,7 20,8 44,4 41,0 32,2 29,1 46,5

Образование последнего соединения все же мало реально, так как использовались большие избытки  $POCl_3$ , что не содействует образованию  $(C_6H_5O)_3PO$  в реакционной смеси.

Кроме того в литературе имеются ссылки на то, что под действием воды и щелочей галоидангидриды фосфата

могут преобразоваться в пирофосфаты [30, 31].

Исследования Нейберга и др. показывают, что сложные моно- и ди-эфиры фосфорной кислоты часто имеют типичные свойства пирофосфатов, как например, отсутствие или незначительное содержание активного водорода.

Также замечено, что в реакции оксисоединений с POCI<sub>3</sub> при использовании влажной щелочи, образуется соедине-

ние, проявляющее такие же свойства пирофосфата.

А. Д. Ф. Той [34] отмечает, что диарилоксифосфорилхлорид способен реагировать с ограниченными количествами воды, причем выделяется HCl.

2 (RO)<sub>2</sub>POCl+H<sub>2</sub>O 
$$\longrightarrow$$
 (RO)<sub>2</sub> P (O) O (O) P (OR)<sub>2</sub> + + 2HCl.

По его мнению реакция является двухступенчатой. На первой ступени хлорангидридфосфат гидролизуется в кислый сложный эфир, который реагирует с хлорангидридфосфатом.

Таким образом, учитывая возможность образования пирофосфатов, в остатке от перегонки могут присутствовать.

следующие пирофосфаты:

 $(C_6H_5O)$  ClP (O) O (O) PCl (OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O) ClP (O) O (O) P (OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> и (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub> P (O) O (O) P (OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, которые могли обра-

зоваться из фенилоксифосфорилдихлорида и дифенилок-

сифосфорилхлорида.

Так как количественное определение этих сходных по своей структуре соединений каким-либо способом химического анализа не представляется возможным, было решено применить математический способ определения состава. С этой целью для остатка от перегонки определили некоторые химические показатели, по содержанию которых вычислили количества отдельных соединений. Химические показатели остатков от перегонки реакционной смеси опытов 6 и 10 приведены в таблице 3.

-		.C	одержание, в	%	Т-
№ OHEITA	Молекулярный вес остатка	CI	P	фенильная группа C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O—	Количест во остат г
6 10	335 340	9,4 9,1	11,40 11,45	67,7 68,1	17,2 16,2

Для сравнения приводим те же теоретические показатели для соединений, которые могут присутствовать в остатке от перегонки. Данные представлены в таблице 4.

Таблица 4

№ п/п.		Молеку- лярный вес	C1 %	28 0	фениль- ная группа,
1 2 3 4 5 6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OPOCl <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> POCl (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> PO (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) CIP (O) O (O) PCl (OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) CIP (O) O (O) P (OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P (O) O (O) P (OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	211 286,5 326 367 424,5 482	33,64 12,39 0 19,35 8,36 0	10,82 9,52 16,89	64,92 85,70 50,68 65,72

Сравнение содержания хлора, фосфора и фенильной группы в остатке от перегонки реакционной смеси опытов 6 и 10 (таблица 4) показывает, что остатки от перегонки должны иметь весьма сложный состав.

Наличие первого соединения в остатке вполне реально, так как при перегонке смеси из простой колбы, снабженной только елечным дефлегматором длиной в 10 мм, трудно полностью выделить один компонент, поэтому необходимо допустить присутствие фенилоксифосфорилдихлорида в остатке от перегонки.

Второе соединение — дифенилоксифосфорилхлорид присутствует несомненно в реакционной смеси. Если же присутствуют первое и второе соединение, то должны присутствовать, как образующиеся из них, также и соединения четвертое, пятое и шестое. Относительно трифенилфосфата можно предполагать, что его присутствие менее вероятно. Как показали исследования [13], введение третьей ариловой группы происходит значительно труднее, чем

первой и второй, при этом приходится использовать избыток ариловых соединений. Ввиду того, что в наших опытах использовались большие избытки POCl<sub>3</sub>, то можем отказаться от учета присутствия трифенилфосфата, как маловероятного.

Из этого следует, что в остатке от перегонки вероятно присутствие 5 соединений. Обозначая содержание соеди-

нений в смеси буквами:

a — содержание  $C_6H_5{\rm OPOCl_2}$  в смеси b — ,,  $(C_6H_5{\rm O})_2{\rm POCl}$  ,, ,  $(C_6H_5{\rm O})_2{\rm POCl}$  ,, ,  $(C_6H_5{\rm O})_2{\rm ClP}({\rm O})_2{\rm O}$  (O) PCl  $({\rm OC}_6H_5)_2$  , ,  $(C_6H_5{\rm O})_2{\rm P}$  (O) O (O) P  $({\rm OC}_6H_5)_2$  , ,  $(C_6H_5{\rm O})_2{\rm P}$  (O) O (O) P  $({\rm OC}_6H_5)_2$ 

можем составить систему из пяти уравнений с 5 неизвестными и вычислить значения неизвестных.

Ниже приведены системы уравнений для вычисления состава остатка от перегонки реакционной смеси опыта 6 и вычисленный состав остатка.

$$\begin{array}{l} 211\ a + 286,5\ b + 367\ c + 424,5\ d + 482\ e = 335\\ 33,64\ a + 12,39\ b + 19,35\ c + 8,36\ d + 0\ e = 9,4\\ 14,69\ a + 10,82\ b + 16,89\ c + 14,60\ d + 12,86\ e = 11,4\\ 44,07\ a + 64,92\ b + 50,68\ c + 65,72\ d + 77,17\ e = 67,7\\ a + b + c + d + e = 1 \end{array}$$

a = 0 b = 0.734 c = 0 d = 0.035e = 0.231

Аналогично находим состав остатка от перегонки опыта 10.

Состав остатков от перегонки реакционной смеси опы-

тов 6 и 10 приводится в таблице 5.

Отсюда вытекает, что основную часть остатка составляет  $(C_6H_5O)_2POCl$  и его продукты конденсации;  $C_6H_5OPOCl_2$  и его продуктов конденсации присутствует значительно меньше. Таким образом продуктами реакции фенола и  $POCl_3$  являются  $C_6H_5OPOCl_2$  и  $(C_6H_5O)_2POCl$  и их продукты конденсации.

177

Ne onbita	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OPOCl <sub>2</sub> %	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> POCI %	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O)CIP(O)O(O)PCI(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O)CIP(O)O(O)P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P(O)O(O)P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
6 10	=	73,4 71,5	0,75	3,5 1,45	23,1 26,3

Остается лишь выяснить происхождение этих продуктов конденсации — пирофосфатов, являются они первичными или вторичными продуктами, т. е. образовались ли они в ходе реакции фенола с  $POCl_3$ , или же позднее. Для этого были проведены опыты перегонки  $C_6H_5OPOCl_2$ . При выборе условий перегонки постарались репродуцировать соответствующие условия перегонки в случае опытов 1-11. Продолжительность опытов перегонки была выбрана примерно равной продолжительности перегонки реакционной смеси, равной была взята и температура бани. Конечно, нельзя создать точный режим температуры жидкости, так как при перегонке смеси ее температура изменяется в течение опыта. В случае опытов 3 и 4 воздух, входящий через капиляр в колбу, был высушен с помощью хлоркальциевой трубочки.

Данные опытов перегонки C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPOCl<sub>2</sub> приведены в

таблице 6.

Из результатов опытов вытекает, что количества остатка почти одинаковы при всех опытах. Проведенное определение содержания Cl и фенильных групп в остатке от перегонки  $C_6H_5OPOCl_2$  показывает, что при перегонке образовалось некоторое количество пирофосфата. По данным содержания хлора и фенильной группы были вычислены составы остатков от перегонки, учитывая, что в

		-	37			NAME OF TAXABLE PARTY.	
			УСЛО	вия пе	регонки		
№ onbita	THE PERSON NAMED IN COLUMN TWO IS NOT THE OWNER.		Время, ми рт. ст. ст. ми рт. ми рт		Количество остатка, г	Потери при перегонке, 1	
1	40,2	20	160	20		3.7	0,9
2	41,9	40	150	20		4,9	1,2
1 2 3	41,7	40	150	20	высуши-	3,7 4,9 3,8	1,2 0,9
4	41,3	40	170	40	вание высуши-	3,5	0,9
5	42,0	40	170	40	-	5,15	1,4

остатке присутствуют только два соединения —  $C_6H_5OPOCl_2$  и ( $C_6H_5O$ ) CIP (O) O (O) PC1 (OC $_6H_5$ ). Состав остатков от перегонки  $C_6H_5OPOCl_2$  приводится

в таблице 7.

Таблица 7

	Анализ остатка		C o	татка	
опыта		18	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OPOCl <sub>2</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O)ClP(O)C	$O(O)PCI(OC_6H_5)$
27.0	CI %	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	G6115 OT O G12	%	r
1 2	23,2 22,6	48,8 49,2	27,0 23,0	73,0 77,0	2,6 3.78
3 4 5	23,7 22,3 22,9	48,7 49,4 49,5	30,5 20,7 18,0	69 <b>,5</b> 79,3 82 <b>,</b> 0	2,64 2,77 4,22

Представленные в таблице 7 данные показывают, что в процессе перегонки образуется пирофосфат, количество которого зависит от продолжительности нагревания и от количества попадающей в колбу влаги. В случае опытов 1 и 2, где время перегонки увеличилось на 20 мин., пирофосфата образовалось на 1,1 г больше. Используя при вакуумной перегонке более толстые капиляры, тем самым увеличивая количества просасываемого через колбу воздуха (давление в колбе 40 мм рт. ст.), количество пиро-

фосфатов возрастает (опыты 2 и 5). При предварительном высущивании всасываемого в колбу воздуха хлористым кальцием количество пирофосфата уменьшилось при давлении 20 мм рт. ст. с 3,8 грамма до 2,64 грамма (опыты 2 и 3), а при давлении 40 мм рт. ст. с 4,2 г до 2,8 г (опыты 4 и 5). При опытах 3 и 4, при проведении которых всасываемый в колбу воздух был высушен, увеличение количества всасываемого воздуха не вызвало увеличения пирофосфата. Отсюда следует, что при образовании пирофосфата главное значение имеет количество влаги, попадающей в колбу. Таким образом, подтверждается предположение, что под действием влаги C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPOCI₂ переходит при нагревании в пирофосфат. Рассматривая данные таблицы 7 можно далее заключить, что в общем количестве образовавшегося пирофосфата имеется часть, не зависящая от всасываемого воздуха, так как независимо от высушивания воздуха образуется 2,6 г пирофосфата. Образование этой части пирофосфата, повидимому, происходит под влиянием влаги, попадающей в колбу во время переливания вещества в колбу. Температура не оказывает существенного влияния (опыты 3 и 4), так как повышение температуры на 20°С не отражается на выходе пирофосфата.

В результате опытов по перегонке фенилоксифосфорилдихлорида выясняется, что образование пирофосфатов является в основном вторичной реакцией, которая может произойти после образования С6H5OPOCl2 и (С6H5O)2POCl как в реакционной колбе, так и при перегоне реакционной смеси. Что при образовании пирофосфата выделяется легко улетучивающийся компонент (HCl), это вытекает также из количества потерь при перегонке, представленных в таблице 6. Сравнивая потери при перегонках и количества образовавшихся пирофосфатов вытекает некоторая связь между этими двумя величинами. Чем больше количество пирофосфата, тем больше и потери при перегонке. Из опытных данных выясняется также, что в потерях при перегонке фигурирует одна постоянная величина, за счет которой потери оказываются больше количества, которое теоретически может выделяться при образовании полученных количеств пирофосфата. Эта постоянная потеря, по-видимому, вызвана пленкой С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>ОРОСІ<sub>2</sub>, которая по окончании перегонки остается на стенках холодильника.

#### выводы

- 1. Показано, что в результате реакции РОСІ3 с фенолом образуется C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPOCl<sub>2</sub> и (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>POCl, причем соотношение этих продуктов зависит от молярного соотношения исходных веществ и от продолжительности
- 2. Выход С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>ОРОСІ<sub>2</sub> тем больше, чем больший избыток РОС13.
- 3. Показано, что скорость реакции не зависит от соотношения исходных веществ.
- 4. Повышение температуры увеличивает скорость реакции, в связи с чем увеличивается также и выход C6H5OPOClo.
- При нагревании фенилоксифосфорилдихлорида в присутствии влаги воздуха образуются продуктами конденсации сложные эфиры пирофосфорной кислоты.
- 6. Показано, что при анализе сложной реакционной смеси весьма успешно применимы статистические математические расчетные методы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Zenftman, H. R. Wright, Brit. Plast., 25, Nr. 282, 374—376 (1952). R. Tunteler, Plastica, 6, Nr. 4, 156—157 (1953).

3. Е. Л. Гефтер, Успехи химии, т. XXV, 2, 162—189 (1956). 4. G. M. Kosolapoff, Organophosphorus compounds, New York, 1950.

5. Англ. пат. 398659 (1933).

6. W. A. Drushel, Am. J. Sci., 30, 643—648 (1915). 7. C. R. Noller, G. R. Dutton, J. Am. Chem. Soc., 55, 424-425 (1933).

8. F. Nicolai, Нем. пат. 564321 (1928); Chem. Abstr., 27, 997 (1933).
9. F. Nisolai, K. Soenberg, G. Bruck, пат. США

- 1869768 (1932); Chem. Abstr., 26, 5309 (1932). 10. F. Nicolai, пат. США 1766720 (1930); Chem. Abstr., 24, 4053 (1930).
- 11. F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, XI, Berlin, 1922.

12. Нем. пат. 246271.

13. G. Jacobsen, Ber., 8, 1521 (1875).
14. P. Brigl, H. Müller, Chem. Abstr., 34, 3237 (1940).
15. P. Brigl, H. Müller, Ber., 72, 2121—2130 (1939).
16. Gerrard, J. Chem. Soc., 1940, 1464.
17. H. Schiff, Ann., 102, 334 (1857).

18. Saunders, Stacey, Wild, Wilding, J. Chem. Soc. 1948, 669. 19. Clemmensen, пат. США 1945183 (1934).

20. Ephraim, Ber., 44, 633 (1911). 21. A. Michaelis, Ann., 326, 129 (1903). 22. M. Rapp, Ann., 224, 156 (1884).

Справочник химика, т. II, ГХИ, Москва—Ленинград, 1951. 24. H. F. Freeman, J. Am. Chem. Soc., 60, 750 (1938). 25. Plimmer, Burch, J. Chem. Soc. 1929, 279-292.

26. В. Я. Михкельсон, ЖАХ, ІХ, 1, 22 (1954).

К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, ч. III, Изд. ИЛ., Москва, 1951.

И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, ГХИ, Москва—Ленинград, 1948.

29. Г. Мейер, Анализ и определение строения органических веществ, ОНТИ, Харьков-Киев, 1935.

30. Deutsch, Ferno, Nature, 156, 604 (1945).
31. Atherton, Todd, J. Chem. Soc., 1947, 674.
32. Neuberg, Jacobsohn, Biochem. Z., 199, 510 (1928).
33. Neuberg, Wagner, Biochem. Z., 171, 489 (1927).
34. A. D. F. Toy, J. Am. Chem. Soc., 70, 3882 (1948).

#### ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ РЕАКЦИИ ХЛОРОКИСИ ФОСФОРА С ФЕНОЛОМ

Как следует из нашей предыдущей работы [1], выход  $C_6H_5OPOCl_2$  при реакции  $POCl_3$  с фенолом является сравнительно небольшим, не превышая  $30-40\,\%$  даже в случае больших избытков  $POCl_3$ . Такой выход не может удовлетворять при применении реакции в промышленных условиях. Как вытекает из результатов названной работы, выход  $C_6H_5OPOCl_2$  увеличивается с повышением скорости реакции, из чего можно заключить, что с применением соответствующих катализаторов можно значительно побысить выход  $C_6H_5OPOCl_2$ . В литературе имеются данные о целесообразности применения катализаторов при синтезе  $C_6H_5OPOCl_2$  и фосфатов.

В. Я. Баннистер [2] с большим успехом пользовался хлористым алюминием при изготовлении трибутилфос-

фата из РОСІз и бутилового спирта.

Ю. С. Залкинд и Е. Г. Дмитриева [3] рекомендуют изготовлять фенилфосфаты из хлорокиси фосфора и фенола в присутствии катализаторов MgO, MgCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> или же металлического магния, кальция, алюминия и железа.

Р. Тюнтелер [4] изготовлял фенилоксифосфорилдихлорид из фенола и POCl<sub>3</sub>, используя в качестве катализатора

CaCl<sub>2</sub>.

По данным В. Е. Басса и Г. М. Косолапова [5, 6] при производстве фенилфосфатов с большим успехом приме-

няются MgCl2 или MgO.

Применение металлического железа также дает хороший выход  $C_6H_5OPOCl_2$ . Используя 58,4 г фенола, 220 г  $POCl_3$  и 8 г железных опилок был получен выход

С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPOCl<sub>2</sub> в 91 % [7].

Изложенные литературные данные свидетельствуют о том, что с помощью различных соединений металлов возможно ускорить реакцию  $POCl_3$  с фенолом и улучшить выход  $C_6H_5OPOCl_2$ . Однако в литературе отсутствуют сравнительные данные о каталитических свойствах

различных соединений. Также отсутствуют сведения относительно количества катализаторов и их действия на продукты реакции. Выяснение этих вопросов является целью настоящей работы.

#### Экспериментальная часть

#### Методика

Реакцию проводили в круглодонной колбе ёмкостью 150 мл, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром для измерения температуры жидкости. Выделяющийся в ходе реакции HCl направлялся из холодильника в коническую колбу, где абсорбировался в воде. Реакционную колбу нагревали на глицериновой бане, температура которой поддерживалась постоянной с помощью контактного

термометра и реле.

Фенол растворяли при комнатной температуре в предусмотренном количестве хлорокиси фосфора и добавляли катализатор. Затем повышали температуру со скоростью 3°С в минуту. Началом опыта считали тот момент, когда реакционная смесь достигала предусмотренной температуры (110°С). Температура бани поддерживалась на 2—3°С выше температуры реакционной смеси. По окончании опыта взвешиванием колбы определяли потери реакции (разница в весе колбы до и после реакции с вычетом количества абсорбированного в воде НСІ). Затем смесь дестиллировали для выделения отдельных компонентов.

Первая фракция была отобрана при давлении 180—200 мм рт. ст. в интервале температуры 65—72°С. Фракция состояла из нереагированной РОСІ<sub>3</sub>. Температура металлической бани в этот период достигала 100°С. По окончании первой фракции вакуум повышали до остаточного давления 20 мм рт. ст. для отбора фракции нереагированного фенола, медленно повышая при этом температуру бани до 130°С. Начиная с 110°С (20 мм рт. ст.) была отобрана фракция фенилоксифосфорилдихлорида. Температура бани была повышена к концу дестилляции до 180°С. Основная часть фракции перешла при температуре 130—135°С при остаточном давлении 20 мм рт. ст. (температура кипения фенилоксифосфорилдихлорида при

760 мм рт. ст. 240—243° [8, 9, 10, 11], при давлении 21 мм рт. ст. 130—134° [10]).

Все полученные фракции и остаток в колбе взвешивали.

По полученным данным определяли потери перегонки.

Для выявления состава побочных продуктов реакции, для определения которых отсутствуют прямые методы анализа, определялись некоторые химические показатели остатка от перегонки: молекулярный вес, содержание фосфора, хлора и фенильных групп, на основании которых вычисляли состав остатка математическим методом.

Молекулярный вес определяли криоскопически в диоксане, по разработанному на кафедре органической химин

ТПИ методу [12].

Содержание фосфора определяли по Кьельдалю, сжигая вещество концентрированной  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  и определяя

фосфор весовым методом в виде Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [14].

Для определения хлора исследуемое вещество гидролизовали 1 н. раствором NaOH в течение 15 мин. Из продуктов гидролиза хлор определяли объемным методом по Фольгарду [14].

Таблица 1

1							1 40 Л1	тца г		
		іли-	d		Получено в миллимолях					
№ onыra	фенола Катализатор фенола		POCIs	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OPOCl <sub>2</sub>	Потери, рассчитан- ные в виде РОС! <sub>3</sub>	Остаток от перегонки,				
20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36	160 160 160 160 158 160 160 160 160 160 160 160 160 160	400 400 400 400 400 395 400 400 400 400 400 400 398 400 400 800	NaCl AlCl <sub>3</sub> AlCl <sub>3</sub> AlCl <sub>2</sub> MgCl <sub>2</sub> ZnCl <sub>2</sub> BaCl <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> CuOH NaOH NaOH NaOH MgO CaO Fe Fe Fe		232,1 208,2 205,9 201,75 205,4 225,0 232,7 230,6 258,7 233,0 269,35 222,0 242,75 221,3 224,7 598,3	108 126 129 124,5 117 71 77,2 87,2 28,4 101,0 92.8 39,3 99,6 78,6 88,0 70,0 100,5	30,1 32,2 34,3 39,0 35,1 34,2 30,7 31,4 29,7 30,0 29,5 31,0 27,2 28,0 30,2 29,3 42,7	7,95 7,62 7,0 7,85 9,42 15,16 14,32 12,35 20,62 9,27 11,05 16,51 11,8 10,13 13,85 17,38 12,85		

Содержание фенильных групп определяли бромированием, используя методику, предусмотренную для определения фенола по Коппешару [15].

#### Обсуждение результатов опытов

Литературные данные [2, 3, 4, 5, 6, 7] показывают, что хлориды различных металлов действуют каталитически на реакцию хлорокиси фосфора и фенола. Согласно этому был проведен ряд опытов для выяснения каталитического действия различных хлоридов и окисей металлов. Результаты представлены в таблице 1.

В таблице 2 представлены расчетные данные этих опы-

TOB.

Таблица 2

	de for							OHHAUE
a	а реакци- смеси, °С	ние мо- ола к мо- С1 <sub>3</sub>	к. опыта	торы	ю катализа- в молярных пересчете	реагиро- фенола,	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C	ход OPOC1 <sub>2</sub> счете на й фен <b>о</b> л
№ Oпыта	Темп-ра	Отношение лей фенола лям РОСІ3	Продолж. в часах	Катализаторы	Кол-во к тора в м % в пер на фенол	Кол-во р ванного	практи- ческий %	расчет-
20	110	1:2,5	2	NaC1	10,7	100	67,5	72,3
21	110	1:2,5	2	AlCl <sub>3</sub>	10,5	100	79,0	98,9
22	90	1:2,5	2	AlCl <sub>3</sub>	13,8	100	80,6	99,7
23	110	1:2,5	2	CaCl <sub>2</sub>	12,8	100	77,8	99,1
24	110	1:2,5	2	MaC1	6,3	100	73,0	99,3
25	110	1:2,5	2	MgCl <sub>2</sub>	12,1	100	45,0	71,7
26	110	1:2,5	2	ZnCl <sub>2</sub>	6,7	100	48,6	71,7
27	110	1:2,5	2	BaCl <sub>2</sub>	9,7	100	54,5	72,5
28	110	1:2,5	2 2 2 2 2	CuCl <sub>2</sub>	7,1	100	24,0	39,9
29	110	1:2,5	2	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> NaOH	5,0	100	63,0	71,2
30	110	1:2,5	2 2	NaOH	10,0	100	58,0	71,7
31	110	1:2,5	2	NaOH	следы	100	24,6	24,6
32	110	1:2,5	2	MgO	15,3	100	62,2	89.8
33	110	1:2,5	2	CoO	11,0	100	49,5	60,0
34	110	1:2,5	2 2 2 2 2 2	CaO Fe	48,5	100	55,0	85,6
35	110	1:2,5	2	Fe	16,0	100	43,8	82,5
-36	110	1:5,0	2	Fe	48,5	100	62,8	98,8
-00	1110	1.0,0	4	1.6	10,0	100	02,0	00,0

В последней таблице выходы  $C_6H_5OPOCl_2$  представлены двумя величинами — практической и расчетной. Практический выход найден по результатам перегонки. Расчетный выход найден из материального баланса и учитывает то

количество  $C_6H_5OPOCl_2$ , которое остается в остатке в колбе.

В качестве примера приводим нахождение расчетного выхода опыта 20.

Фенильных групп: — 160 миллиэкв. ВЗЯТО получено в виде С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>ОРОСІ<sub>2</sub> -108В остатке от перегонки: 52 миллиэкв. Фосфорильных групп: 400 миллиэкв. взято получено в виде РОС13 232.1 " C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPOCl<sub>2</sub> 108,0 " потерь при перегонке 30.1

Фосфорильных групп в остатке

от перегонки: 29,8 миллиэкв.

#### [1]

Из предыдущей работы известно, что при реакции образуются только  $C_6H_5\mathrm{OPOCl_2}$  и  $(C_6H_5\mathrm{O})_2\mathrm{PCl}$ , где соотношение фенильных и фосфорильных групп соответственно 1:1 и 2:1. По материальному балансу соотношение фенильных и фосфорильных групп в остатке от перегонки составляет 52:29,8. Принимая, что соотношение фенильных и фосфорильных групп в остатке от перегонки составляло бы 2:1, остаток от перегонки должен содержать  $2\cdot29,8=59,6$  миллиэквивалента фенильных групп. Фактически их содержится 52 миллиэквивалента. Разница 59,6-52=7,6 миллиэквивалента показывает, сколько миллимолей вещества имеется в остатке с соотношением фенильных и фосфорильных групп 1:1 или сколько в остатке миллимолей  $C_6H_5\mathrm{OPOCl_2}$ . Оставшаяся часть, 52-7,6=44,4 миллиэквивалента фенильных групп и 29,8-7,6=22,2 миллиэквивалента фосфорильных групп, находится в отношении 2:1, или в остатке содержится 22,2 миллимоли  $(C_6H_5\mathrm{O})_2\mathrm{POCl_2}$ .

Учитывая, что в остатке присутствует еще 7,6 миллимоли  $C_6H_5OPOCl_2$ , находим расчетный выход

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPOCl<sub>2</sub>

$$\frac{(108+7,6)\cdot 100}{160} = 72,3\%$$

Аналогичный расчет по данным опыта 23 показывает: Фенильных групп:

В остатке от перегонки: 35,5 миллиэкв. Фосфорильных групп:

В остатке от перегонки:

34,75 миллиэкв.

Таким образом в остатке содержится  $C_6H_5OPOCl_2$  2.34,75-35,5=34,0 миллимоли и расчетный выход для  $C_6H_5OPOCl_2$  составляет:

 $\frac{(124.5+34.0) \cdot 100}{160} = 99.1\%$ 

Такой расчетный метод связан с некоторыми приближениями и упрощениями. При расчетах принимается, что потери при перегонке образуются улетучиванием  $POCl_3$ . Фактически улетучивание  $POCl_3$  составляет основную часть потерь, наряду с этим в потери входит также то количество  $C_6H_5OPOCl_2$ , которое по окончании перегонки остается в виде тонкой пленки на стенках холодильника. Эта часть при каждом опыте является более-менее постоянной, обусловливая также постоянную ошибку. Вследствие этой ошибки получается пониженный выход  $C_6H_5OPOCl_2$  против фактического. Однако эти упрощения не оказывают существенного влияния на результат.

Как известно, при нагревании  $C_6H_5OPOCl_2$  и  $(C_6H_5O)POCl_2$  могут образоваться пирофосфаты, в результате чего выделяется HCl, количества которого нам не удается определить. Выделяющийся HCl, однако, также входит в потери и таким образом в ходе расчета принимают за  $POCl_3$ . Эта ошибка изменяется при каждом опыте в зависимости от количества образовавшегося пирофосфата. Также и вследствие этой ошибки расчетный выход получается заниженным против фактического. Эти ошибки вместе взятые однако не обусловливают ошибки в результатах вычисления выше 1-2% в абсолютном значении, ввиду чего расчетный метод определе-

ния истинного выхода  $C_6H_5OPOCl_2$  можно считать приемлемым.

Для подтверждения правильности такого метода расчета определяли состав остатка от перегонки. Химические показатели, определенные для остатка опыта 23, представлены в таблице 3.

Таблица 3

Ne onы- ra	Молеку- лярный вес	Содержание фосфора, %	Содержание хлора, %	Содержание фенильных групп, %
23	345	16,7	21,35	49,7

Применяя статистическо-математический метод [1] определения состава остатка были получены следующие результаты:

Химический анализ показывает, что образовался только  $C_6H_5OPOCl_2$  и его пирофосфатный продукт конденсации.

Следовательно химический анализ также подтверждает правильность расчета выхода по материальному балансу.

Данные таблицы 1 и 2 показывают, что хлориды металлов повышают скорость реакции РОСІ3 с фенолом, в связи с чем увеличивается выход С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>ОРОС1<sub>2</sub>. Щелочи и окиси также способствуют протеканию реакции, так как образуют хлориды при реакции с выделившейся соляной кислотой. По всей вероятности выделившаяся при этом вода обусловливает образование повышенного количества пирофосфатов. Наибольшую каталитическую активность имеют AlCl<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, NaCl. В смысле практического использования особый интерес представляют CaCl<sub>2</sub> как хороший катализатор и доступное соединение, NaCl, являясь дешевым, и A1C1<sub>3</sub> как высокоактивный катализатор. Исходя из этих соображений, в дальнейшем более детально были изучены каталитические свойства CaCl<sub>2</sub>, NaCl и AlCl<sub>3</sub>, причем в качестве показателя активности катализатора был выбран выход С6Н5ОРОС12.

## Изучение каталитического действия хлористого кальция

# а) Зависимость выхода C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPOCl<sub>2</sub> от количества катализатора

Для изучения каталитического действия хлористого кальция при реакции  $POCl_3$  с фенолом производились опыты с количествами добавленного катализатора в пределах 0.84-23.1 молярных % в пересчете на фенол. Результаты опытов представлены в таблице 4.

Таблица 4

a	атура оС ос отно- фенола к		пжитель- опыта х	СаСІ <sub>2 в</sub> ете на фе- молярных	Вы С <sub>6</sub> Н <sub>5</sub> С в перес фенс	реагиро-	
Ne onura	Температура смеси, °С	Молярное шение фе РОС1 <sub>3</sub>	Продолжитель ность опыта в часах	Кол-во СаСІ пересчете на нол в моляр %	практи-	расчет- ный	Кол-во ранного
40 41 42 43 44 45 46 47	110 110 110 110 110 110 110 110	1:2,5 1:2,5 1:2,5 1:2,5 1:2,5 1:2,5 1:2,5 1:2,5	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	0,84 1,685 5,64 10,2 12,85 17,0 23,1 23,1	39,0 62,5 80,9 76,0 78,8 78,2 80,1 89,6	42,5 64,5 98,2 99,1 98,0 100,0 99,0 99,2	100 100 100 100 100 100 100 100 100*

Составленный по данным таблицы рис. 1 показывает, что выход  $C_6H_5OPOCl_2$  повышается пропорционально количеству добавленного катализатора. Начиная с 2,6 мол. % добавленного катализатора дальнейшее увеличение последнего не повышает выхода  $C_6H_5OPOCl_2$ .

Расчетный выход  $C_6H_5OPOCl_2$  опытов найден путем аналогичного расчета, приведенного при опытах 20 и 23 (см. стр. 187). Что при опытах образуются почти равные количества остатка от перегонки, показывают опыты 46 и 47, где опыт 47 по существу является повторением опыта 46 с двукратными количествами исходных веществ. Расчетные выходы обоих опытов являются почти

<sup>\*</sup> Опыт произведен с двукратными количествами исходных веществ.

равными, между тем как практический выход в случае опыта 47 на 9.5% больше. Таким образом еще раз находит подтверждение предположение, что  $C_6H_5OPOCl_2$  под действием влаги образует пирофосфат, так как несмотря на большие количества исходного вещества количество остатка от перегонки существенно не увеличилось.

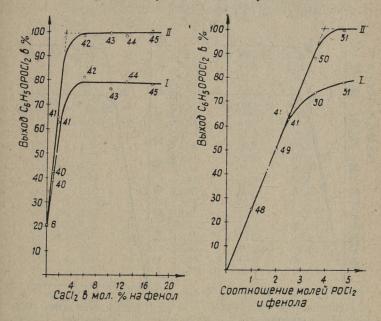


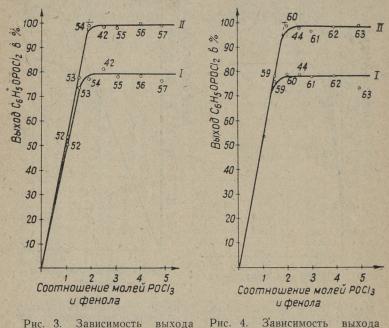
Рис. 1. З'ависимость выхода  $C_6H_5OPOCl_2$  от количества  $CaCl_2$  при соотношении фенола и  $POCl_3$  1:2,5 и температуре  $110^{\circ}C$ : I — практический выход; II — расчетный выход.

Рис. 2. Зависимость выхода  $C_6H_5OPOCl_2$  от молярного соотношения фенола и РОС $l_3$  при  $110^{\circ}$ С, при количестве 1,68 молярных % CaC $l_2$  в пересчете на фенол: I — практический выход; II — расчетный выход.

Опыты показывают также, что растворимость хлористого кальция в реакционной смеси сравнительно небольшая. При опыте 41 хлористый кальций, взятый в количестве 1,68 молярных % в пересчете на фенол, растворяется полностью, между тем как при опыте 42 (5,64 мол. % CaCl<sub>2</sub>) значительная часть его остается нерастворенной.

#### б) Зависимость выхода С6Н5ОРОС12 от молярного соотношения исходных веществ

Изучение зависимости выхода С6Н5ОРОС12 от молярного соотношения исходных веществ производили с тремя различными количествами хлористого кальция — 1,685,



С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>ОРОСІ<sub>2</sub> от молярного соотношения фенола и POCl<sub>3</sub> при 110°С, при количестве 5,64 мо-% CaCl<sub>2</sub> в пересчете лярных на фенол:

I — практический выход; II — расчетный выход.

Рис. 4. Зависимость C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPOCl<sub>2</sub> от молярного соотношения фенола и POCl<sub>3</sub> при 110°С, при количестве 12,85 молярных % CaCl<sub>2</sub> в пересчете на фенол:

I — практический выход;
 II
 четный выход.

5,64 и 12,85 мол. % на фенол. Данные опытов приведены в таблице 5 и на рисунках 2, 3 и 4.

выхода

Данные таблицы 5 показывают, что выход C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPOCl<sub>2</sub> зависит как от соотношения исходных соединений, так и от количества катализатора. При использовании каталиколичестве 1,68 мол. % затора на фенол

					The state of the s		
Ne onbita Temperatura che.		Молярное отно- шение фенола к POCl <sub>3</sub>	Продолжитель- ность опыта в часах	Кол-во СаСІ <sub>2</sub> в пересчете на фенол в молярных <sup>0</sup> /0	С6Н5С	ход DPOCl <sub>2</sub> чете на л, <sup>0</sup> / <sub>0</sub> , расчет- ный	Кол-во реагиро- ванного фенола,
49 1 41 1 50 1 52 1 52 1 53 54 4 42 55 56 57 58 59 60 44 61 62 63	10 10 10 10 10 10 110 110 110 110 110 1	1:1 1:1,95 1:2,5 1:3,58 1:4,75 1:1,05 1:1,485 1:1,88 1:2,5 1:3,03 1:3,92 1:4,85 1:1,05 1:1,495 1:2,02 1:2,5 1:3,03 1:4,95 1:2,5	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	1,685 1,685 1,685 1,685 1,685 5,64 5,64 5,64 5,64 5,64 12,85 12,85 12,85 12,85 12,85 12,85 12,85	52,2 50,0 62,5 73,3 77,4 50,5 73,7 77,0 80,9 78,2 78,0 76,3 53,5 76,3 79,0 78,8 78,5 78,6 73,4 88,7	25,3 50.5 64,5 88 0 99,5 53,5 77,3 98,9 98,2 97,9 99,9 98,8 54,1 78,6 98,8 98.0 96,5 98,7 99,0	100 100 100 100 100 100 100 100 100 100

 $C_6H_5OPOCl_2$  увеличивается пропорционально отношению  $POCl_3$  к фенолу и достигает  $100\,\%$  выхода при отношении  $C_6H_5OH:POCl_3=1:4$ . При использовании катализатора в количестве 5,64 и 12,85 мол % (на фенол)  $100\,\%$  выход  $C_6H_5OPOCl_2$  достигается уже при соотношении исходных веществ 1:2 (рис. 3 и 4). Повышение молярного соотношения исходных веществ и катализатора не вызывает протекания каких-либо побочных реакций. Опыт 64, являющийся по существу повторением опыта 44 с двукратными количествами исходных соединений, показывает еще раз, что часть образовавшегося  $C_6H_5OPOCl_2$  в ходе перегонки от действия влаги переходит в пирофосфат.

При опыте 64 практический выход увеличивается на 9,9%, в то время как расчетный выход существенно не изменяется.

изменяется

13 TPI nr. 97

<sup>\*</sup> Опыты проведены с двукратными количествами исходных веществ.

Опыты показывают, что при использовании хлористого кальция в количествах, дающих насыщенный раствор, достаточно молярного отношения фенола к  $POCl_3=1:2,0$  для получения примерно 100%-го выхода  $C_6H_5OPOCl_2$ -

#### в) Зависимость выхода C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPOCl<sub>2</sub> от продолжительности опыта и от температуры реакции

Для выяснения зависимости выхода  $C_6H_5OPOCI_2$  от продолжительности опыта производились опыты продолжительностью реакции 1 час и 2 часа при молярном соотношении исходных соединений 1:2,5. Влияние температуры на скорость протекания реакции определяли также при соотношении исходных веществ 1:2,5. Данные опытов приведены в таблице 6 и на рисунке 5.

Таблица 6

			44.00			1 4 (	лица
	ура сме-	е отно-	тжитель- опыта х	СаСІ2 в пе- е на фенол рных %	реаги- го фенола,	С6Н5	ход OPOCl <sub>2</sub> счете на ыл, <sup>0</sup> /ф
№ OUBITA	Температура си, °С	Молярное отне шение фенола к РОСІ3 Продолжитель ность опыта в часах Кол-во СаСІ2 в ресчете на фе в молярных °/, Кол-во реаги-		0	практи- ческий	расчет- ный	
42 65 44 66 67 44 68 69 70	110 110 110 110 110 112—120 110 105 100 94	1:2,5 1:2,5 1:2,5 1:2,5 1:2,5 1:2,5 1:2,5 1:2,5 1:2,5	2 1 2 2 2 2 2 2 2	5,64 6,0 12,85 12,85 12,85 12,85 12,85 12,85 12,85	100 100 100 100 100 100 100 100 20	80,9 76,6 78,8 72,3 77,5 78,8 78,0 67,0	98,2 98,2 98,0 98,5 99,0 98,0 100,0 75,8

Опыты показывают, что продолжительность опыта в 1 час достаточна для прореагирования всего фенола. Выход  $C_6H_5OPOCl_2$  не изменяется от дальнейшего увеличения продолжительности опыта. Для обеспечения достаточной скорости реакции (для образования только  $C_6H_5OPOCl_2$ ) требуется температура не ниже  $105^{\circ}C$ . При температуре ниже  $100^{\circ}C$  реакция является уже неполной при 2-часовой продолжительности опыта.

#### Изучение каталитического действия хлористого натрия

# а) Зависимость выхода C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPOCl<sub>2</sub> от катализатора

Для определения зависимости выхода  $C_6H_5\mathrm{OPOCl_2}$  от количества добавленного катализатора производились опыты с различными количествами NaCl. Опыты показали, что растворимость NaCl в реакционной смеси низкая. Хлористый натрий уже в количестве 3,2 мол. % (на фенол) не растворяется полностью в реакционной смеси при молярном соотношении исходных веществ 1:2,5. Выход  $C_6H_5\mathrm{OPOCl_2}$  повышается пропорционально коли-

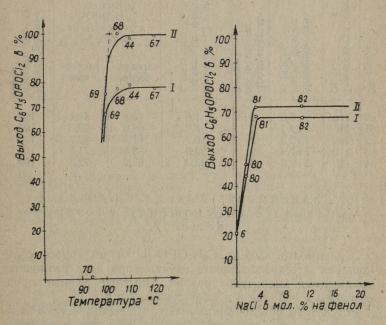


Рис. 5. Зависимость выхода  $C_6H_5\mathrm{OPOCl}_2$  от температуры реакции при молярном соотношении фенола и  $\mathrm{POCl}_3$  1: 2,5, при количестве 12,85 молярных %  $\mathrm{CaCl}_2$  в пересчете на фенол: I — практический выход; II — расчетный выход; II — расчетный выход.

Рис. 6. Зависимость выхода  $C_6H_5OPOCl_2$  от количества NaCl при молярном соотношении фенола и  $POCl_3$  1: 2.5 и температуре  $110^{\circ}C$ : I — практический выход; II — расчетный выход.

честву взятого для опыта катализатора до концентрации его 3,2 мол. % (на фенол). От дальнейшего увеличения количества хлористого натрия выход  $C_6H_5\mathrm{OPOCl_2}$  не изменяется. Это явление нужно объяснить растворимостью хлористого натрия, так как независимо от количества добавленного NaCl его растворившееся количество остается постоянным. Малой растворимостью и малой молярной концентрацией его в реакционной смеси необходимо объяснить и меньшую каталитическую активность по отношению к активности хлористого кальция.

Результаты опытов приводятся в таблице 7 и на ри-

сунке 6.

Таблица 7

1							a set of the set of the
а	гура сме,	ное отно- фенола 13	ижитель- опыта х NaCl в пе- в на фенол рных %		Вы С <sub>6</sub> Н <sub>5</sub> С в перес фенс	реагиро- фенола,	
№ OПЫТА	Температура си °С	Молярное шение фег к POCI <sub>3</sub>	Продолжитель ность опыта в часах	Кол-во NaCl ресчете на в молярных	практи- ческий	расчет- ный	Кол-во рванного
80 81 82 83 84	110 110 110 110 110	1:2,5 1:2,5 1:2,5 1:2,5 1:2,5	2 2 2 2 2 2	1,6 3,2 10,7 23,6 33,2	43,8 68,3 67,5 68,0 67,2	49,1 72,3 72,3 71,5 72,5	100 100 100 100 100

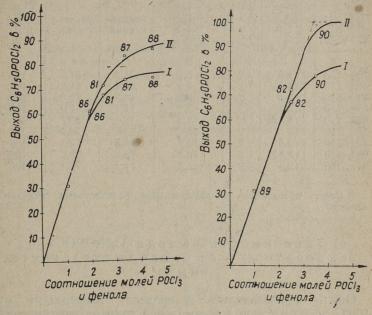
б) Зависимость выхода  $C_6H_5OPOCl_2$  от молярного соотношения исходных веществ

Зависимость выхода  $C_6H_5OPOCl_2$  от молярного соотношения исходных веществ изучали при двух различных количествах хлористого натрия. Опытные данные пред-

ставлены в таблице 8 и на рисунках 7 и 8.

Результаты опытов показывают, что выход  $C_6H_5OPOCl_2$  зависит как от количества катализатора, так и от соотношения реагирующих исходных соединений. Переходящее в раствор количество хлористого натрия увеличивается параллельно с увеличением количества  $POCl_3$  в реакционной смеси, что со своей стороны увеличивает скорость реакции и выход  $C_6H_5OPOCl_2$ . Но активность

хлористого натрия значительно ниже активности хлористого кальция. При опытах 85—88 (рис. 7) выход С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>ОРОСІ<sub>2</sub> не достигает 100% даже при соотношении фенола и РОСІ<sub>3</sub> — 1:4,47. При количестве хлористого



Зависимость Рис. 7. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPOCl<sub>2</sub> от молярного соотношения фенола и РОСІз при температуре 110°С, при количестве 3,2 молярных % NaCl в пересчете на фенол:

I — практический выход: II — расчетный выход.

Рис. 8. Зависимость C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPOCl<sub>2</sub> от молярного соотношения фенола и РОСІ3 при температуре 110°С, при количестве 10,7 молярных % NaCl в пересчете на фенол:

практический выход; 11 - расчетный выход.

натрия 10,7 мол. % (на фенол) близкий к 100% выход С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPOCl<sub>2</sub> наблюдается при отношении фенола к POCl<sub>3</sub>, равном 1:3,5 (опыт 90), (рис. 8). Сравнение опытов 81 и 91 еще раз подтверждает, что практический выход ниже расчетного вследствие протекающих при перегонке вторичных реакций.

№ onыra	Температура сме- си °С	Молярное отно- шение фенола к POCI <sub>3</sub>	Продолжитель- ность опыта в часах	Кол-во NaCl в пересчете на фенол в молярных 9/0	С <sub>6</sub> Н <sub>5</sub> 0	ход POCl <sub>2</sub> чете на л, <sup>0</sup> / <sub>0</sub> расчет- ный	Кол-во реагиро- ванного фенола, <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
85 86 81 87 88 89 82 90 91	110 110 110 110 110 110 110 110	1:1,035 1:1,93 1:2,5 1:3,4 1:4,475 1:1 1:2,5 1:3,52 1:2,5	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	3,2 3,2 3,2 3,2 3,2 10,7 10,7 10,7 3,2	31,2 60,4 65,3 74,4 75,0 30,8 67,5 78,3 71,4	31,2 61,5 72,3 84,0 86,7 30,9 72,3 98,6 72,4	100 100 100 100 100 100 100 100 100 100

<sup>\*</sup> Опыт произведен с двукратными количествами исходных веществ.

#### в) Зависимость выхода C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPOCl<sub>2</sub> от температуры и от продолжительности опыта

Опыты производились в пределах температуры от 100°С до возможной максимальной температуры кипения смеси исходных веществ. Результаты опытов приводятся в таблице 9 и на рисунке 9.

Таблица 9

	гура сме-	ное <b>от</b> но- фенола 13	тжитель- опыта х	NaCl в пе- е на фенол рных <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Вы С <sub>к</sub> Н <sub>5</sub> С в перес фено	реагиро- фенола,	
№ OПЫТА	Температура си °С	Молярное шение фен к РОСІ3	Продолжитель ность опыта в часах	B C KI	практи-	расчет-	Кол-во ванного 0/0
92 81 93 94 95	112—119 110 105 100 110	1:2,5 1:2,5 1:2,5 1:2,5 1:2,5	2 2 2 2 1	3,2 3,2 3,2 3,2 3,2 3,2	72,0 68,3 68,0 41.3 56,8	83,5 72,3 70,2 42,2 64,6	100,0 100,0 100,0 88,7 78,0

Из опытов следует, что повышение температуры увеличивает выход  $C_6H_5OPOCl_2$ . При температуре реакции ниже  $105^\circ$  скорость реакции значительно уменьшается, количество прореагировавшего фенола не достигает  $100\,\%$ . Аналогичное наблюдается и при уменьшении продолжительности реакции. При продолжительности опыта в 1 час остается до  $22\,\%$  взятого фенола не прореагировавшим.

# Изучение каталитического действия AICI<sub>3</sub> а) Зависимость выхода C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPOCl<sub>2</sub> от количества катализатора

При предварительных опытах изучения влияния различных соединений на скорость реакции фенола и  $POCl_3$  и на выход  $C_6H_5OPOCl_2$  выявилось особенно сильное

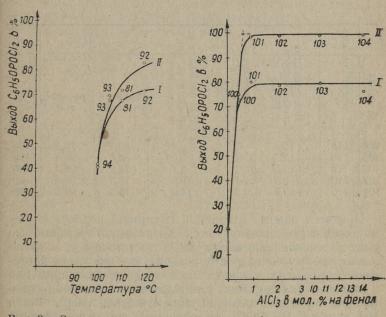


Рис. 9. Зависимость выхода  $C_6H_5OPOCl_2$  от температуры реакции, при молярном соотношении фенола и  $POCl_3$  1:2,5, при количестве 3,2 молярных % NaCl в пересчете на фенол: I — практический выход: II — раечетный выход.

Рис. 10. З'ависимость выхода  $C_6H_5OPOCl_2$  от количества  $AlCl_3$  при молярном соотношении фенола и  $POCl_3$  1: 2,5 и температуре  $110^{\circ}C$ :

I — практический выход; II — расчетный выход.

8

каталитическое действие безводного  $AlCl_3$ . При проведении детальных опытов оказалось, что уже весьма незначительные количества  $AlCl_3$  повышают выход  $C_6H_5OPOCl_2$ . Результаты опытов показывают, что для получения примерно 100% выхода  $C_6H_5OPOCl_2$  достаточно уже 0.6 мол. % (в пересчете на фенол) хлористого алюминия. Продолжительность опыта в пределах 1-2 часов не оказывает влияния на выход  $C_6H_5OPOCl_2$ , из чего можно заключить, что реакция практически заканчивается в течение 1 часа. Действительно, выделение HCl заканчивалось уже в течение 15-20 минут, что указывает на окончание реакции. Таким образом скорость реакции в случае применения  $AlCl_3$  очень большая. Результаты опытов представлены в таблице 10 и на рис. 10.

Таблица 10

№ опыта	Температура сме- си °С	Молярное отно- шение фенола к POCI <sub>3</sub>	Продолжитель- ность опыта в часах	Кол-во AICI <sub>3</sub> в пе- ресчете на фенол в молярных <sup>9</sup> / <sub>0</sub>	С в перес	ход OPOCl <sub>2</sub> ечете на <sub>ол, <sup>0</sup>/0</sub> расчет- ный	Кол-во реагиро- ванного фенола,
100	110	1:2,5	2 1 1 1 1 2	0,47	73,1	75,3	100
101	110	1:2,5		0,95	80,0	98,4	100
102	110	1:2,5		2,1	78,2	99,3	100
103	110	1:2,5		10,5	79,0	98,9	100
104	110	1:2,5		14,0	75,5	99,1	100

При всех опытах хлористый алюминий полностью растворялся в реакционной смеси. Хотя опыты показали, что уже маленькие количества  $AlCl_3$  достаточны для достижения требуемой скорости реакции, все же были проведены два опыта с количеством хлористого алюминия 10,5 и 14,0 мол. % (на фенол) для выяснения возможного протекания побочных реакций. Как показали опыты 103 и 104, выход  $C_6H_5OPOCl_2$  не изменился, чем опровергаются предположения о возможных побочных реакциях.

б) Зависимость выхода  $C_6H_5OPOCl_2$  от молярного соотношения исходных веществ и от температуры реакции

Результаты опытов, проведенных для выявления зависимости выхода  $C_6H_5OPOCl_2$  от соотношения реагирующих соединений, даны в таблице 11 и на рис. 11. Результаты этих опытов показывают, что при использовании хлористого алюминия в качестве катализатора 100-процентный выход  $C_6H_5OPOCl_2$  достигается уже при молярном соотношении фенола и  $POCl_3-1:1,5$  (рис. 11).

100% выход  $C_6H_5OPOCl_2$  достигается уже при  $90^{\circ}C$ , что указывает на исключительно хорошие каталитические свойства  $AlCl_3$ . В то время как при использовании NaCl при  $100^{\circ}C$  22% фенола остается нереагированным в течение 2-х часов, при использовании  $AlCl_3$  весь

фенол реагируется уже за 1 час при 90°С.

Таблица 11

та	ература сме- С прное отноше- фенола к		Продолжитель- ность опыта в ча- сах	Кол-во AICl <sub>3</sub> в пересчете на фенол в молярных $^{0}/_{0}$	Выход С <sub>6</sub> Н <sub>5</sub> ОРОСl <sub>2</sub> в пересчете на фенол, <sup>0</sup> / <sub>0</sub>		реагиро-
№ опыта	Темпер	MH STITE			практи-	расчет-	Кол-во ванного °/0
105 106 107 108	110 110 110 90	1:1.09 1:1,975 1:3,465 1:2,5	1 1 1 1 1	1,4 1,4 1,4 13,8	73,4 83,1 82,7 80,6	75,5 99,4 99,1 99,6	100 100 100 100

Проведенные опыты по изучению каталитических свойств хлористого алюминия показывают, что последний является весьма активным катализатором, позволяющим снизить температуру реакции и уменьшить продолжительность реакции. Использование хлористого алюминия в качестве катализатора является поэтому вполне обоснованным.

# Влияние катализаторов на образования побочных продуктов

При рассмотрении влияния различных катализаторов на выход фенилоксифосфорилдихлорида меньшее внима-

ние обращалось на возможное протекание побочных реак-

ций и на образование побочных продуктов.

Анализ остатков от перегонки показывает, что исследованные катализаторы не способствуют протеканию каких-либо побочных реакций. В остатке от перегонки

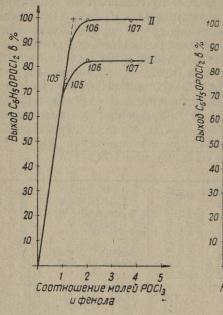


Рис. 11. Зависимость выхода  $C_6H_5OPOCl_2$  от молярного соотношения фенола и  $POCl_3$  при температуре  $116^{\circ}C$ , при количестве 1,4 молярных %  $AlCl_3$  в пересчете на фенол:

в пересчете на фенол: — практический выход; II — расчетный выход. Рис. 12. Зависимость выхода  $C_6H_5OPOCl_2$  от активности использованного катализатора при  $110^{\circ}C$  и молярном соотношении фенола и  $POCl_3$  1:2,5:

I — хлористый алюминий; II — хлористый кальций; III — хлористый натрий.

присутствуют те же компоненты, которые были обнаружены при реакции  $POCl_3$  с фенолом без катализатора. В таблице 12 приведены некоторые данные анализа остатков от перегонки и вычисленные по ним содержания атомов фосфора, хлора и ароматических групп в молекуле.

При расчете пользовались формулой  $a=rac{M\cdot p}{m\cdot 100}$  , где

а — число атомов или атомных групп в молекуле,

М — молекулярный вес,

т — атомный вес или эквивалентный вес группы,

р — процентуальное содержание группы.

Таблица 12

		Состав остатка от перегонки							
		C1		P		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O—		вес	
№ п/п.	№ опыта	%	атомов в моле- куле	%	атомов в моле- куле	%	групп в моле- куле	Молеку-	
1 2 3 4 5 6 7 8	46 62 66 81 87 100 102 106	21,9 20,3 20,1 9,4 10,2 11,9 29,0 30,7	2,10 2,04 2,03 1,03 1,15 1,075 2,12 2,07	16,4 16,8 16,8 14,6 14,35 11,7 15,4 15,1	1,80 1,93 1,95 1,84 1,86 1,21 1,29 1,17	49,5 50,3 50,3 65,7 63,8 65,1 46,2 45,3	1,81 1,93 1,94 2,76 2,75 2,25 1,29 1,17	341 357 359 390 401 321 260 240	

Данные таблицы 12 показывают, что остатки от перегонки реакционной смеси опытов 46, 62, 66, 102 и 106 содержат атомов фосфора и фенильных групп с соотношением 1:1, что показывает, что остаток состоит из  $C_6H_5OPOCl_2$  и его продуктов конденсации. В остатке от перегонки реакционной смеси опытов 81, 82, 100 отношение фенильных групп к атомам фосфора больше единицы, что показывает, что остатки от перегонки содержат  $(C_6H_5O)_2POCl$  и его продукт конденсации.

Применяя статистическо-математический метод расчета, изложенный в нашей предыдущей работе [1], вычислены составы этих остатков. Результаты расчетов даны в таблице 13.

Из этих данных вытекает, что в тех случаях, когда расчетный выход  $C_6H_5OPOCl_2$  составляет  $98-100\,\%$ , дестилляционный остаток состоит из  $C_6H_5OPOCl_2$  и продукта его конденсации  $[C_6H_5OP(O)Cl]_2O$ . При опытах, когда расчетный выход меньше  $98-100\,\%$ , в остатке от перегонки присутствуют также  $(C_6H_5O)_2POCl$  и продукты его конденсации.

№ опыта	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OPOCI <sub>2</sub> %	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> POCI %	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OPOCI) <sub>2</sub> O %	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P(O)O(O)PCI(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> PO] <sub>2</sub> O %
46 62 66 81 87 100 102 106	17,0 6,65 5,25 — 3,2 9,0 67,2 79,7	25,2 10,55 67,8	83,0 93,35 94,75 ————————————————————————————————————	74,8 54,7 3,6	14,6 18.6 —

#### Сравнение каталитического действия CaCl2, NaCl и AlCl3

При сравнении действий катализаторов целесообразно взять в основу повышение выхода  $C_6H_5OPOCl_2$  в зависимости от увеличения количества катализатора. Из рисунка 12 вытекает, что  $AlCl_3$  дает наиболее крутой подъем кривой, наименьший подъем имеет кривая хлористого натрия. Кроме того, последняя кривая при исследованных условиях опытов доходит только до 72,5%.

График показывает, что каталитическая активность AlCl<sub>3</sub> примерно в 4—5 раз больше каталитической активности хлористого кальция, а последний, в свою очередь, в

1,5 раза активнее хлористого натрия.

Результаты отдельных опытов показывают, что примерно в тех же пределах находится и зависимость скорости реакции от температуры. При использовании  $AlCl_3$  видимая реакция (выделение HCl) начинается уже при  $45-50^{\circ}$ С, в то время как при хлористом натрии начальной температурой реакции является  $95-100^{\circ}$ С и при использовании  $CaCl_2-90-95^{\circ}$ С.

Аналогичную картину показывает продолжительность опыта. Если при использовании хлористого алюминия в качестве катализатора выделение HCl заканчивается в течение 15—20 минут, то при применении хлористого кальция для этого требуется 55—60 мин. и при хлористом натрии — 80—90 мин.

Несмотря на то, что AlCl<sub>3</sub> является более дорогим чем CaCl<sub>2</sub> и NaCl, его применение оправдывается, так как его расход низкий, а кроме того позволяет сократить время реакции и проводить ее при более низкой температуре.

### выводы

1. Показано, что хлориды металлов значительно повышают скорость реакции  $POCl_3$  с фенолом, в связи с чем увеличивается выход  $C_6H_5OPOCl_2$ .

 Показано, что из числа хлоридов различных металлов хорошие каталитические свойства имеют AlCl<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>,

MgCl<sub>2</sub>, NaCl.

3. Показано, что при использовании в качестве катализаторов  $AlCl_3$ ,  $CaCl_2$ , NaCl,  $MgCl_2$  возможно получить 100-процентные выходы  $C_6H_5OPOCl_2$ .

Показано, что наивысшую каталитическую активность

проявляет безводный AlCl<sub>3</sub>.

5. Показано, что количества добавляемого катализатора незначительные, что достаточно 1,0 молярного %  $AlCl_3$  (в пересчете на фенол), т. е. 14,2 г  $AlCl_3$  на 1 кг фенола, чтобы при молярном соотношении исходных веществ 1:2 получить 100% выход  $C_6H_5OPOCl_2$ .

Показано, что при использовании в качестве катализатора CaCl<sub>2</sub> соответствующей нормой является 3,5 молярных % CaCl<sub>2</sub> в пересчете на фенол, т. е. 41,5 г CaCl<sub>2</sub> на 1 кг фенола при молярном соотношении ис-

ходных веществ 1:2.

7. Показано, что при перегонке реакционной смеси из  $C_6H_5OPOCl_2$  образуется некоторое количество продукта конденсации с составом ( $C_6H_5O$ ) CIP (O) —O— (O) PCl (O  $C_6H_5$ ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп, Э. К. Пийроя, Исследование механизма и кинетики реакции хлорокиси фосфора с фенолом, в этом же сборнике стр. 164-180.

J. W. Bannister, США пат. 1799349 (1931).

3. J. S. Zalkind, E. G. Dmitrieva, C. A., 29, 2937 (1935). 4. R. Tunteler, Plastica, 6, Nr. 4, 156—157 (1953).

W. E. Bass, США пат. 2033918 (1936).

G. M. Kosolap'off, Organophosphorous compounds, New York 1950.

7. Англ. пат. 651656 (1951); С. А. 45. 9081 (1951).

G. Jacobsen, Ber., 8, 1521 (1875). M. Rapp, Ann., 224, 156 (1884).

H. F. Freeman, J. Am. Chem. Soc., 60, 750 (1938).

Plimmer, Burch, J. Chem. Soc., 1929, 279—292. В. Я. Михкельсон, ЖАХ, IX 1, 22 (1954).

К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, ч. Ш, И. Л., Москва, 1951.

И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, ГХИ, Москва—Ленинград, 1948.

15 Г. Мейер, Анализ и определение строения органических веществ, ОНТИ, Харьков-Киев, 1935.

# ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ РЕЗОРЦИНА С ФЕНИЛОКСИФОСФОРИЛДИХЛОРИДОМ

При изыскании высококачественных синтетических материалов исследователи в последние годы уделяют особый интерес различным фосфорорганическим соединениям. Фосфорорганические соединения находят применение в качестве органического стекла, присадок к смазочным маслам, пластификаторов, инсектицидов и ядохимикатов для сельского хозяйства, синтетических смол и т. д. [1]. Большую практическую ценность имеют фосфорорганические смолы, так как они не горят и обладают хорошей адгезией к металлу, к дереву, а также хорошей устойчивостью против химических и атмосферных воздействий, благодаря чему их можно использовать для производства высококачественных лаков.

Фосфорорганические смолы можно изготовить путем полимеризации ненасыщенных сложных эфиров спиртов и фосфорной кислоты. Однако хорошо растворимые в растворителях смолы получаются поликонденсацией арилоксифосфорилдихлоридов с двухосновными фенолами. Этим соединениям в последнее время уделяется большое внимание. В технике они известны под названием фориловых смол.

Сложные полиэфиры фосфорной кислоты изучены сравнительно мало, хотя уже в 1937 г. А. Я. Арвин установил, что  $POCl_3$  и  $PSCl_3$  дают с многоосновными фенолами

смолообразные продукты [2].

А. Д. Ф. Той [3] в 1951 г. получил патент на фосфорсодержащую смолу, изготовляемую из тетрахлоргидрохинона и  $C_6H_5POCl_2$ . Реакция проводилась в атмосфере  $CO_2$ , причем температура непрерывно повышалась от 170° до 270°С в течение всего опыта. Продолжительность опыта составляла 160 часов. В конце опыта применяли вакуум с остаточным давлением 1 мм рт. ст. Полученная смола имела линейную структуру.

<sup>\*</sup> Научный руководитель работы Х. Т. Раудсепп.

А. Д. Ф. Той исследовал полифосфаты уже ранее. В патенте [4] от 1948 г. он характеризует полифосфаты как огнеустойчивые материалы, успешно используемые в качестве пластификаторов в целлулоидной промышленности.

По данным В. Е. Касса [5] смолообразные полифосфаты были получены путем нагревания фенилоксифосфорилдихлорида с двухосновными фенолами, гидроксильные группы которых не расположены рядом, при температуре 168—197°С в атмосфере азота в течение 14 часов. При температуре 300°С образовалась резиноподобная гибкая масса

Наиболее известным исследователем полифенилфосфатов является английский ученый Х. Ценфтман, на основе исследований которого т. н. фориловые смолы изготовляются промышленным путем. В качестве исходных продуктов служат РОСІ<sub>3</sub>, какой-либо одноосновной фенол и гидрохинон, причем в качестве промежуточного продукта получают арилфосфорилдихлорид. Х. Ценфтман I6, 7, 8, 9, 10] проводил реакцию поликонденсации в пределах температуры 100—240°С, причем в случае некоторых опытов применял в качестве катализатора металлическое олово в количестве 1% от количества исходных веществ. При некоторых опытах с успехом применялся растворитель и для связывания выделяемого НСІ — третичные амины.

Х. Ценфтман [10] характеризует фориловые смолы как прозрачные, почти бесцветные, несколько хрупкие стеклоподобные продукты. В жидком состоянии смолы имеют консистенцию сиропа. Смолы не растворяются в воде, спирте, алифатических углеводородах и, за некоторыми ис-

ключениями, в эфире.

Из опыта выяснилось, что растворимость смол зависит от радикала боковой цепи (от одноосновного фенола), причем радикал с большим молекулярным весом в боковой цепи повышает растворимость смолы в растворителях. Полностью смолы растворялись в хлороформе, дихлорэтане, в смесях спирта и бензола или толуола или других ароматических углеводородов. Температура размягчения смолы по методу «кольцо и шар» находилась в пределах 32—58°С. Твердость смолы, определенная алмазной призмой, равнялась 10,3—19,3 и близка твердости непластифицированного метилметакрилата и полистирола. Удельный вес смолы колебался в пределах 1,35.

Большинство синтезированных смол в нормальных усло-

виях являлись устойчивыми действию водных растворов химических реактивов (неорганических кислот, оснований, солей). Неустойчивыми оказались они только действию концентрированной муравьиной и уксусной кислоты, 10% хлоруксусной кислоты, хлорной воды и раствора гипохлорита натрия.

Все полученные смолы имели хорошую адгезию к металлам, стеклу, синтетическим полимерам, дереву, ткани, асбесту и т. д. Паропроницаемость этих смол примерно в два раза меньше, чем у поливинилхлоридной смолы [10].

Р. Тюнтелер [11], изучавший полифенилфосфаты, характеризует их как хрупкие, стеклоподобные прозрачные материалы с высоким коэффициентом преломления. Температуры размягчения смол 60—120°С. Получены смолы с молекулярным весом 15000. Молекулярные веса смол, используемых в качестве лаковых, располагаются в пределах 1500—3500.

Из этих работ следует, что фориловые смолы являются высококачественным продуктом и имеют широкое применение.

В результате дальнейшего развития сланцеперерабатывающей промышленности ЭССР в VI пятилетке получаются большие количества фенолов, области использования которых, однако, еще четко не определились. Фенолы сланцевой смолы содержат примерно 25% двухосновных фенолов [12]. Представляется целесообразным получить из них поликонденсационные смолы, в которых отдельные ароматические ядра связаны посредством эфирных связей, образовавшихся за счет гидроксильных групп двухосновных фенолов. Такие поликонденсационные смолы обладают хорошими лакотехническими свойствами. К ним относятся также фориловые смолы.

Целью настоящей работы является изучение механизма и кинетики реакции арилоксифосфорилдихлорида с двухатомными фенолами. В качестве модельных соединений были выбраны фенилоксифорилдихлорид и резорцин. Выбор резорцина в качестве модельного вещества при изучении механизма и кинетики оправдывается еще тем, что по данным исследований Х. Т. Раудсеппа [13] присутствующие в сланцевой смоле двухосновные фенолы состоят преимущественно из производных резорцина. Это должно дать возможность на основе результатов опытов сделать выводы о возможностях использования сланцевых фено-

лов. Одновременно следует отметить, что в литературе отсутствуют данные о получении фориловых смол из резорцина или его производных.

#### Экспериментальная часть

#### Методика опытов

При изучении процесса поликонденсации были использованы в качестве исходных соединения: резорцин, чистый (ТУ МХП 2068-49), т. пл. 110°С, и фенилоксифосфилдихлорид, полученный по разрабатываемому нами методу [14]. Полученный при синтезе продукт был дважды перегнан в вакууме из колбы Клайзена. Была отобрана фракция 130—131° при остаточном давлении 20 мм рт. ст.

Опыты производились в 150 мл колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником с хлор-кальцевой трубкой и термометром для измерения температуры реакционной смеси. Нагревание колбы производилось, в зависимости от температуры опыта, на глицериновой или на металлической бане, причем температура бани поддерживалась постоянной с помощью контактного термометра и реле.

Для опытов брали 100—150 миллимолей  $C_6H_5OPOCl_2$  и соответственно предусмотренное количество резорцина. При нагревании смеси температуру повышали со скоростью 3°С в минуту. Началом опыта считали момент, когда реакционная смесь достигала предусмотренной тем-

пературы.

По окончании опыта реакционную смесь разбавляли 50 мл дихлорэтана и затем 4—6 раз промывали 50 мл воды. Нереагированные исходные вещества растворялись в воде и в растворе дихлорэтана оставался образовавшийся смолообразный продукт реакции. При промывании некоторых смол образовались весьма стабильные эмульсии, которые расщепляли добавлением 25—75 мл этанола.

Промывание заканчивали, когда промывная вода не показывала больше кислотной реакции на лакмус. Из раствора смолы отгоняли дихлорэтан при остаточном давлении 180—200 мм рт. ст. После отгонки дихлорэтана вакуум повышали до остаточного давления 15—20 мм рт. ст. и высушивали смолы до постоянного веса. Взвешиванием определяли выход смолы.

Для полученной смолы определяли молекулярный вес криоскопически в диоксане, используя при измерении температуры термометры сопротивления [15].

Содержание фенольной — ОН группы смолы определяли путем ацетилирования ангидридом уксусной кислоты в пиридиновой среде по Верлею и Бельсингу [16].

Содержание кислотной — ОН группы определяли титрованием растворенной в ацетоне смолы с спиртовым раствором КОН, используя в качестве индикатора «тропеолин О» [17].

Содержание фосфора определяли по Кьельдалю, сжигая смолу концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> [18] и определяя фосфор весовым аналитическим методом в виде

Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [17].

Для определения растворимой в растворе щелочи части смолы последнюю растворяли в 50 мл дихлорэтана и затем промывали 3 раза, взбалтывая каждый раз с 50 мл 1 н. раствора NaOH. Наконец раствор смолы промывали 4% раствором НСІ для нейтрализации. Промывные воды подкисляли и отделяли выделившуюся смолу. Полученные растворимую и не растворимую в растворе щелочи часть смолы высушивали при давлении 15—20 мм рт. ст. до постоянного веса.

#### Обсуждение результатов опытов

По литературным данным [20, 21] известно, что на протекание реакции поликонденсации оказывают влияние температура реакции, молярное соотношение исходных веществ, продолжительность опыта и использованный растворитель. Нами было изучено влияние этих факторов на образование смолы при реакции резорцина с  $C_6H_5\mathrm{OPOCl}_2$ .

#### а) Зависимосты образования смолы от температуры реакции

Для выяснения влияния температуры на образование смолы производились опыты при трех различных температурах, при соотношении исходных веществ 1:1. Продолжительность опытов составляла 25 часов, что является достаточным для образования смолы. В качестве характерных показателей для образования смолы служили выход

№ опыта	Молярное соотношение резорцина и $C_6H_5OPOCl_2$	Темпера- тура опыта °С	Продолжи- тельность опыта в	Выход смо- лы на 100 м-молей исходн. ве- ществ в г	Молеку- лярный вес смолы
1 2 3	1:1	110	25	8,4	1095
	1:1	150	25	9,95	1300
	1:1	200	25	12,0	1520

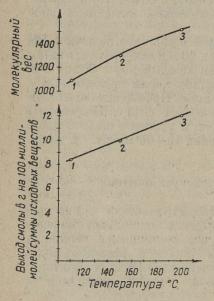


Рис. 1. Зависимость выхода и молекулярного веса смолы от температуры. Продолжительность опыта 25 часов. Молекулярное соотношение исходных веществ 1:1.

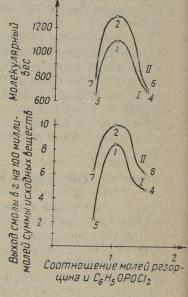


Рис. 2. Зависимость выхода и молекулярного веса смолы от молекулярного соотношения исходных веществ. Продолжительность опыта 25 часов: 1—при температуре 110°С; 11—при температуре 150°С.

смолы и ее молекулярный вес, как весьма близкие и дополняющие друг друга величины. Результаты опытов представлены в таблице 1 и на рис. 1.

Из рисунка 1 вытекает, что выход смолы и молекулярный вес находятся почти в линейной зависимости от температуры реакции. С повышением температуры увеличивается выход смолы и ее молекулярный вес, вязкость среды при более высокой температуре уменьшается, что, в свою очередь, увеличивает скорость реакции резорцина с  $C_6H_5\mathrm{OPOCl}_2$ . Опыты показывают, что при  $110^\circ\mathrm{C}$  реакция протекает медленно. В течение 25-часовой продолжительности опыта сравнительно большая часть исходных веществ остается непрореагированной. Степень поликонденсации смолы незначительная. Принимая, что реакция протекает по нижеследующей схеме:

$$\begin{bmatrix}
0 \\
0 \\
0 \\
0
\end{bmatrix} + (n H0 - 0H) - H0 \begin{bmatrix}
0 \\
-P - 0 \\
0 - C_6H_5
\end{bmatrix} + 2nHC1$$

и учитывая для «условного монометра» молекулярный вес 248, получаются следующие степени поликонденсации смол:

при опыте 
$$1 - 4,41$$
 , , ,  $2 - 5,24$  , , ,  $3 - 6,13$ .

Все молекулярные веса полученных смол еще слишком низкие для промышленного использования этих смол в качестве лаков.

б) Влияние молярного соотношения исходных веществ на образование смолы

Из литературных данных известно, что при реакции поликонденсации весьма существенное значение имеет правильное соотношение исходных веществ. А. А. Ваншейдт, А. Т. Итенберг, В. С. Шифрина, В. Михайлова [22, 23] в своих работах показывают, что при реакции фенола с формальдегидом при 10-кратном избытке фенола получается только диоксидифенилметан, при меньшем избытке фенола образуется уже продукт с большим молекулярным весом. При молярном соотношении фенола и формальдегида 1:1 получается продукт с молекулярным весом 940.

Еще большее значение для образования высокомолекулярных соединений имеет молярное соотношение исходных соединений при образовании сложных полиэфиров [24].

Исходя из этих данных производились опыты при молярном соотношении резорцина и  $C_6H_5OPOCl_2$  1 : 1, 1,5 : 1 и 1 : 1,5 и трех различных температурах 110°, 150° и 200°С. Опытные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

№ onbita	Молярное со- отношение резорцина и С <sub>6</sub> Н <sub>5</sub> ОРОСІ <sub>2</sub>	Темпера- тура опыта, оС	Продолжи- тельность опыта в	Выход смолы на 100 м-молей суммы исход- ных веществ в г	Молекуляр- ный вес смолы
4 1 5 6 2 7 8 9 10	1,5:1 1:1,5 1,5:1 1:1,5 1,5:1 1:1,5 1,5:1 1:1,5	110 110 110 150 150 200 200 200	25 25 25 25 25 25 25 25 9 9	4,6 8,4 2,25 6,03 9,95 6,30 5,80 10,25 7,91	670 1095 660 690 1300 790 695 1280 1040

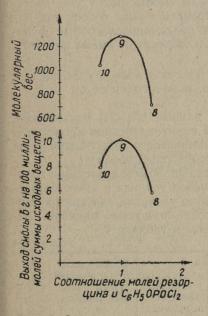
Данные таблицы 2 и рис. 2 и 3 показывают, что независимо от температуры опыта смола образуется с наибольшим выходом и с наибольшим молекулярным весом при соотношении исходных соединений 1:1. Изменение молярного соотношения в одну или другую сторону вызывает резкое уменьшение как молекулярного веса, так и выхода. Эта картина не изменяется и в случае более короткой продолжительности опытов 8, 9 и 10.

#### в) Зависимость образования смолы от продолжительности опыта

Нижеследующими опытами выяснялась зависимость образования смолы от продолжительности реакции. Реагируемые вещества брали в молярном соотношении 1:1 как наиболее благоприятные для образования смолы. Результаты опытов представлены в таблице 3 и на рисунке 4.

Данные опытов показывают, что при 150°C реакция в

Nº onbria	Молярное соотношение резорцина и $C_6H_5OPOCl_2$	Темпера- тура опыта в °С	Продолжи- тельность опыта в часах	Выход смолы на 100 м-молей суммы исход- ных веществ в г	Молеку- лярный вес смолы
11 12 2 9 13 3	1:1 1:1 1:1 1:1 1:1	150 150 150 200 200 200	8 16 25 9 18 25	6,51 9,12 9,95 10,25 12,0 12,0	890 1160 1300 1280 1500 1520



молей суммы исходных веществ Выход смолы в 2 на 100 милли-Время в часах

Рис. 3. Зависимость выхода и молекулярного веса смолы от молекулярного соотношения исходных веществ. Продолжительность опыта 9 часов. Температура опыта 200°С.

Рис. 4. З'ависимость выхода и мопекулярного веса смолы от продолжительности опыта. Молекулярное соотношение исходных

веществ 1:1: I — при температуре  $150^{\circ}\text{C}$ ; II — при температуре  $200^{\circ}\text{C}$ .

первые часы протекает быстрее, образуя продукты с низким молекулярным весом. После 16 часов протекания реакции выход смолы увеличивается медленно, но продолжается повышение молекулярного веса. Можно полагать, что в этот период происходит взаимная реакция низкомолекулярных продуктов конденсации. В начальном же периоде реакция протекает в основном между молекулами исходных веществ.

При 200°С основная часть исходных веществ реагируется уже в течение 9 часов, позже происходит лишь реагирование небольшой части нереагированных исходных веществ и дальнейшая конденсация молекул образовавшейся низкомолекулярной смолы. Спустя 18 часов молекулы исходных веществ уже прореагировались, образуя максимальный выход смолы. Дальнейшая конденсация протекает медленно. Молекулы смолы имеют уже достаточную длину, чтобы реагировать между собою, так как вязкость среды большая и реакционноспособные функциональные группы на концах молекул не имеют контакта.

#### г) Зависимость образования смолы от количества растворителя

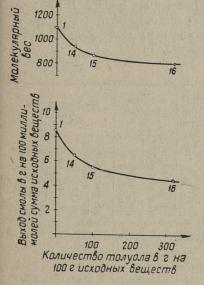
Некоторые литературные данные [20, 21] показывают, что при проведении реакции поликонденсации в растворителях, вследствие уменьшения вязкости среды получаются смолы с более высоким молекулярным весом.

Исходя из этого производились опыты в растворе толуола. Опыты показали, что выбор толуола в качестве растворителя не оказался особенно удачным, так как растворимость  $C_6H_5OPOCl_2$  в толуоле не вполне хорошая. Результаты опытов представлены в таблице 4.

Таблица 4

№ опыта	Молярное соотношение резорцина и $C_6H_5OPOCl_2$	Температу- ра опыта в °С	Продолж. опыта в часах	Кол-во то- луола на 100 г исходных веществ в граммах	Выход смолы на 100 м-молей суммы исход- ных веществ, в г	Молеку- лярный вес смолы
1 14 15	1:1	110 110 110	25 25 25	50 100	8,4 6,5 5,53	1095 940 870
16	1:1	110	25	320	4,55	800

Из таблицы 4 и рисунка 5 следует, что повышение количества толуола уменьшает выход смолы, а также ее молекулярный вес. В результате использования растворителя уменьшается концентрация исходных веществ, в связи с чем уменьшается также и скорость реакции. Использование растворителя может быть эффективным только тогда, когда вследствие большой вязкости скорость реакции уменьшается. В начальной стадии реакции, однако, как



следует из опытов, растворители являются бесполезными, удлиняя продолжительность реакции.

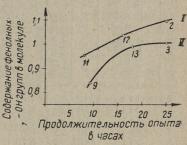


Рис. 5. Зависимость выхода и молекулярного веса смолы от количества толуола при молекулярном соотношении исходных веществ 1:1, температуре 110°С и продолжительности опыта 25 часов.

Рис. 6. Зависимость содержания фенольных гидроксильных групп от продолжительности опыта при молекулярном соотношении исходных веществ 1:1:

— при температуре 150°С; II — при температуре 200°С.

#### Состав смолы

Полученные поликонденсаты частично растворяются в водных растворах щелочей. Это обусловливается наличием кислой функциональной группы в молекуле поликонденсата. На растворимость смолы оказывает влияние также и молекулярный вес. Чем больше молекулярный вес

смолы, тем меньшее влияние оказывает кислотная группа на растворимость смолы в водных растворах щелочей.

## а) Растворимость смолы в щелочах в зависимости от условий опыта

Определение растворимой в растворе щелочи части смолы произвели, как указывалось уже выше, взбалтыванием раствора смолы с 1 н. раствором NaOH. В таблице 5 приведены соотношения нерастворимой и растворимой в растворе щелочи части смолы и их молекулярные веса в зависимости от условий опыта.

Таблина 5

100									unda	
	соотношение и 112	onbita, °C	ность	лы н милли	Выход смо- лы на 100 милли-молей суммы ис-		тав	Молекулярный вес		
a	ре соот на и ОС12		Продолжительность опыта в час	ходни щест	в в г	раствори-	имая ии	раствори- і в щелочи ти	имой	
опыта	Молярное со резорцина и С <sub>6</sub> Н <sub>5</sub> ОРОС1 <sub>2</sub>	Температура	Продолж	не раст- вор. в щелочи	раство- римой в щелочи	рас.	растворимая в щелочи	вв	растворимой в щелочи части	
2	M M Coll	Tel	Пр	не вор	рас	не ј	pac B 1	не р мой част	рас в п	
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10	1:1	110	25 25	7,43 9,95	0,97	88,5 100	11,5	1180 1300	560	
3	1:1	200	25	12,0		100		1520	A STATE OF THE STA	
4	1,5:1	110	25	0,5	4.1		89,15	975	635	
5	1:1,5	110	25	0,76	4,1 1,49 5,55	33,8	66.2	880*	550	
6	1,5:1	150	25	0.48	5,55	7.95	92,05	920	670	
7	1:1,5	150	25	0,75	5,55	13,5	86,5	815	785	
8	1,5:1	200	9	0,6	5,2		89,66	1265	630	
19	1:1	200	9	10,25	_	100		1280		
	1:1,5	200	9	0,91	7,0	11,5	88,5	1315	1000	
11 12	1:1	150	8	0,97	5,54	14,9	85,1	1110	850	
13	1:1	150	16 18	9,12	1	100	100	1160		
11	1:1	200	25	12,0	1.45	100 77,7	22,3	1500	560	
14 15	1:1	110	25	5,05 4,1	1,45 1,43	74,2	25,8	1050 990	530	
16	1:1	110	25	3,36	1,19	73,8	26,2	910	500	
	The state of the s	The second	17-18-18-18-18-18-18-18-18-18-18-18-18-18-		TATE OF THE PARTY OF	,	1		AND DESCRIPTION OF THE PARTY OF	

Из данных опытов вытекает, что при соотношении исходных веществ 1:1 почти всегда образуется нерастворимая в щелочи смола, причем молекулярный вес полученной смолы превышает 1200. Опыт 1 дал 11,5% раствори-

мой в щелочи смолы с молекулярным весом 560. Причиной образования растворимой смолы является низкая температура реакции, вследствие чего поликонденсация не дошла до конца. Опыты 4, 5, 6, 7, 8 и 10, которые проводились с излишком одного из исходных веществ, дают смолы с большим содержанием растворимой в щелочи смолы (66—92% от общего количества смолы), причем молекулярный вес растворимой в щелочи смолы колеблется в пределах 550—780. Исключение составляет опыт 10, где молекулярный вес растворимой в щелочи смолы сравнительно высокий — 1000. Причиной растворимости такой сравнительно высокомолекулярной смолы является большое (см. табл. 6) содержание кислой функциональной группы.

Опыт 11 показывает, что в первый период реакции образуются соединения с низким молекулярным весом, вследствие чего 85% смолы растворяется в 1 н. раст-

воре NaOH.

Из всех опытов следует, что образующаяся при реакции поликонденсации смола не растворяется в растворе щелочи, если использовать исходные вещества в молярном соотношении 1:1 и условия проведения реакции обеспечивают образование соединений с достаточно высоким молекулярным весом (выше 1000). При использовании избытка  $C_6H_5OPOCI_2$  или в случаях, когда условия проведения опыта не обеспечивают образования соединений с достаточно высоким (выше 1000) молекулярным весом, полученная смола почти полностью растворяется в растворе щелочи.

# б) Количество и химический характер конечных функциональных групп смолы

Для выяснения количества и химического характера конечных функциональных групп в смоле произвели химический анализ поликонденсата. Содержание функциональных групп на 1 моль рассчитывали по формуле  $a=\frac{M\cdot p}{m\cdot 100}$ , где a— число групп в молекуле, M— молекулярный вес, m— эквивалентный вес группы, p— процентуальное содержание группы. Данные анализа представлены в таблице 6.

Приведенные данные показывают, что смолы, получен-

	Молярное соотноше-	ярный	Содержание фосфора		фено	жание льных групп	Содержание кислотных — ОН групп	
№ опыта	ние резор- цина и C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OPOCl <sub>2</sub>	Мол <b>е</b> кулярный вес	%	атомов в моле- куле	%	групп в моле- куле	%	групп в моле- куле
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16	1:1 1:1 1:1 1,5:1 1:1,5 1,5:1 1:1,5 1,5:1 1:1 1:1,5 1:1 1:1,1	1095 1300 1520 670 660 690 790 695 1280 1040 890 1160 1500 940 870 800	12,0 12,5 12,35 10,3 11,62 10,6 12,7 10,6 12,6 13,31 12,48 12,5 12,4 12,1 11,95 10,6	4,24 5,24 6,07 2,22 2,47 2,36 3,24 2,37 5,22 4,48 3,48 4,68 6,02 3,68 3,35 2,74	1,795 1,41 1,115 4,02 2,465 3,98 0,96 3,79 1,115 0,355 1,83 1,525 1,12 2,67 3,09 3,59	1,156 1,08 1,00 1,58 0,956 1,61 0,446 1,55 0,84 0,217 0,956 1,04 0,99 1,48 1,585	1,32 1,322 1,130 1,25 2,70 0,985 3,33 1,123 1,555 2,91 2,05 1,39 1,155 0,94 0,818 0,658	0,850 1,010 1,010 0,491 1,05 0,40 1,55 0,46 1,17 1,78 1,05 0,95 1,02 0,52 0,42 0,31

ные при соотношении исходных веществ 1:1, содержат процентуально мало — ОН групп: фенольных 1,115 — 1,41% и кислотных 1,13—1,322%, причиной чего является достаточно высокий молекулярный вес смолы. Количество функциональных групп в пересчете на 1 моль вещества составляет 2 эквивалента, что указывает на наличие линейной структуры молекулы.

Рассматривая химический характер конечных функциональных групп в смоле в зависимости от условий опыта видим, что в случае опытов 4, 6, и 8, где использовался излишек резордина, молекула смолы содержит 1,58, 1,61 и 1,55 фенольных — ОН групп и соответственно 0,49, 0,40

и 0,46 эквивалента кислотных групп.

При опытах 1, 2 и 3, где при тех же условиях реакции молярное соотношение исходных веществ составляет 1:1, содержание фенольных —ОН групп в молекуле составляет 1,156, 1,08 и 1,00 эквивалента и кислотных групп 0,85, 1,01 и 1,01 эквивалента. При излишке  $C_6H_5\mathrm{OPOCI}_2$  (опыты 7 и 10) доминируют кислотные группы (1,55, 1,78). Сравнивая эти числа с выходом смолы и ее моле-

кулярным весом оказывается, что в тех случаях, когда соотношение конечных функциональных групп в смоле составляет 1:1, образование смолы является наиболее интенсивным. Образование одноименных функциональных групп на концах молекулы смолы не содействует дальнейшему протеканию реакции в смоле.

Сравнивая данные содержания кислотных — ОН групп (табл. 6) с данными таблицы 5 вытекает, что параллельно с содержанием кислотных — ОН групп в смоле увеличивается растворимость смолы в щелочном растворе. Содержание функциональных групп в молекуле не зависит

от температуры.

Исключением по содержанию и химическому характеру конечных функциональных групп является смола из опыта 5, где, несмотря на избыток С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>ОРОСІ<sub>2</sub>, содержание кислотных —ОН групп составляет только 1,05 эквивалента на моль. Это объясняется тем, что низкомолекулярные продукты поликонденсации, содержащие кислотные группы, растворяются уже в достаточной степени в воде и при промывании смолы водой перешли в водный раствор. Вследствие этого смолы обогатились соединениями, содержащими гидроксильные группы. Хорошей водорастворимостью образующихся при поликонденсации продуктов объясняется и малый выход смолы.

При сравнении результатов опытов 11, 12 и 13 с результатами опытов 9, 13, и 3 вытекает, что в начальной стадии реакции преобладают соединения, содержащие кислотные конечные группы, при дальнейшем же росте цепи их соотношение кислотных и фенильных групп приближается к 1:1 (рис. 6). Это показывает, что активнейшим компонентом реакционной смеси является

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPOCl<sub>2</sub>.

При опытах 14, 15 и 16, произведенных в растворе толуола, полученная смола, несмотря на соотношение исходных соединений 1:1, содержит большое количество фенольных групп, которое повышается параллельно с увеличиванием толуола в реакционной смеси. Причиной является малая растворимость  $C_6H_5OPOCl_2$  в толуоле. Реакция происходит преимущественно в растворе толуола, в котором преобладает резорцин. По этой же причине при использовании меньшего количества толуола выход смолы увеличивается (опыты 14 и 16), ввиду лучшего контакта реагируемых соединений.

Из этих данных можно заключить, что реакция протекает согласно нижеследующей схеме. Под влиянием температуры активируются молекулы преимущественно С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>OPOCl<sub>2</sub>, которые, встречаясь с молекулами резорцина, вступают в реакцию. Теперь в молекуле присутствуют две разноименные функциональные группы, которые могут дать реакцию с разноименными функциональными группами других соединений. Правдоподобно, что в начальной ступени реакции происходит реакция между исходными веществами, так как их концентрация в реакционной смеси велика. В дальнейшем возможна реакция как между молекулами продуктов реакции, так и между продуктом реакции и молекулами исходного вещества.

Содержание фосфора в смоле зависит от конечных функциональных групп. При соотношении конечных функциональных групп 1:1 содержание фосфора колеблется от 12,1 до 12,4%. В случае преобладания кислотных групп содержание фосфора превышает до 12,5%. Число атомов фосфора в молекуле характеризует степень поликонден-

сации.

Таблица 7

-	Молярное соотношение	ярный	Содержание фосфора		Содержание фенольных — ОН групп		Содержание кислотных — ОН групп	
№ OUBITA	резорцина и C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OPOCl <sub>2</sub>	Молекулярный вес	%	атомов в моле- куле	%	групп в моле- куле	%	групп в моле- куле
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1:1 1:1 1:1 1,5:1 1:1,5 1,5:1 1:1,5 1,5:1 1:1,5	1180 1300 1520 975 880 920 815 1265 1280 1315 1110	12,25 12,5 12,35 10,6 11,9 11,0 10,25 11,0 12,6 12,8 12,6 12,5	4,65 5,24 6,07 3,34 3,30 3,27 2,88 4,5 5,22 5,42 4,50 4,68	1,51 1,41 1,115 3,14 1,95 3,24 2,54 2,425 1,115 0,75 2,76 1,526	1,05 1,08 1,00 1,8 ) 1,01 1,75 1,22 1,81 0,84 0,58 1,80 1.04	1,35 1,32 1,13 0,365 1,93 0,482 1,66 0,255 1,55 1,70 0,322 1,39	0,94 1,01 1,01 0,21 1,00 0,26 0,795 0,19 1,17 1,43 0,21 0,95
13 14 15 16	1:1 1:1 1:1 1:1	1500 1050 990 910	12,4 11,9 11,9 10,6	6,02 4,04 3,81 3,12	1,12 2,57 2,72 2,89	0,99 1,59 1,60 1,70	1,155 0,655 0,686 0,57	1,02 0,405 0,40 0,305

# Состав растворимой и не растворимой в растворе щелочи части смолы

С целью выяснения химического состава не растворимой в растворе щелочи части смолы производился химический анализ этой части. Данные химического анализа

представлены в таблице 7.

Из представленных данных выясняется, что содержание кислотной —ОН группы в не растворимой в растворе щелочи части смолы не превышает 1 эквивалента на 1 моль вещества. Это относится и к тем смолам, которые образовались при использовании излишка  $C_6H_5\mathrm{OPOCl_2}$ . Опыт 10 показывает, что при молекулярном весе 1315 большое содержание кислотной функциональной группы не оказывает уже особого влияния на растворимость смолы в растворе щелочи.

Следует еще отметить, что молекулярный вес и степень поликонденсации не растворимой в растворе щелочи части смолы всегда выше среднего молекулярного веса и сте-

пени поликонденсации всей смолы в целом.

Данные анализа растворимой в щелочи части смолы приводятся в таблице 8.

Таблица 8

1	Молярное соотношение	ярный	ж Содержание фосфора		Содержание фенольных — ОН групп		Содержание кислотных —ОН групп	
№ onbita	резорцина и C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OPOCl <sub>2</sub>	Молекулярный вес	%	атомов в моле- куле	%	групп в моле- куле	%	групп в моле- куле
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16	1:1 1:1 1:1 1:5:1 1:1,5 1,5:1 1:1,5 1,5:1 1:1,5 1:1 1:1,1 1:1	560 — 635 550 670 785 630 — 1000 850 — 560 530 500	10,4 — 10,25 11,6 10,6 13,05 10,55 13,4 12,45 — 12,9 12,9 12,2 10,65	1,58  2,12 2,06 2,31 3,3 2,15  4,33 3,41  2,32 2,08 1,72	4,58  4,10 2.87 4,07 0,715 3,95  0,304 1,66  2,67 4,30 5,37	1,51 1,53 0,93 1,60 0,33 1,46 0,18 0,83  0,88 1,34 1,58	1,49  1,33 3,63 1,015 3,62 1,485 3,10 2,32 6,72 1,92 1,41	0,49 0,50 1,075 0,40 1,675 0,55 1,81 1,16 1,21 0,60 0,415

Из данных таблицы прежде всего бросается в глаза очень низкая степень поликонденсации и высокий процент содержания функциональных групп. На основании этих данных можно сделать вывод, что в растворе щелочи растворяется часть смолы с низкой степенью поликонденсации (до 2,5) и большой кислотностью.

Образовавшаяся смола представляет собой светложелтую массу, которая в виде тонкой пленки прозрачна и бесцветна, температура размягчения смолы находится в пределах 50—100°С. Смолы с низким молекулярным весом (до 1000) являются жидкостями, имеют большую

вязкость, но обладают еще видимой текучестью.

## выводы

1. При реакции резорцина с фенилоксифосфорилдихлоридом образуется высокомолекулярный смолообразный продукт поликонденсации.

2. С повышением температуры повышается скорость реакции и степень поликонденсации. С повышением темпе-

ратуры увеличивается также выход смолы.

3. Показано, что максимальный молекулярный вес и выход смолы достигаются при соотношении исходных веществ 1:1. Изменение соотношения исходных соединений в одну или другую сторону приводит к понижению молекулярного веса и выхода смолы.

4. Показано, что с увеличением молекулярного веса смолы увеличивается и стойкость действию раствора ще-

лочи.

5. Показано, что с увеличением содержания кислотных групп в смоле уменьшается ее устойчивость действию

раствора щелочи.

6. Показано, что в начале реакции образуются продукты с низким молекулярным весом, которые конденсируются в дальнейшем как с исходными веществами, так и между собой. В смоле, образующейся в начале реакции, преобладают фосфориловые конечные группы. В ходе реакции соотношение между конечными функциональными группами приближается к 1:1.

7. Показано, что применение растворителей при реакции

поликонденсации уменьшает скорость реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Е. Л. Гефтер, Успехи химии, т. XXV, 2, 162—189 (1956).
- J. A. Arvin, пат. США 2058394 (1936); С. А., 31, 180 (1937). A. D. F. Toy, пат. США 2572076 (1951); С. А., 46, 775 (1952). A. D. F. Toy, пат. США 2435252 (1948); С. А., 42, 2817 (1948).
- W. E. Cass, пат. США 2616873 (1952); С. А., 47, 1977 (1953). Н. Zenftman, Брит. пат. 653489 (1951); С. А., 45, 8808 (1951). Н. Zenftman, Брит. пат. 679834 (1952); С. А., 47, 12422 (1953).
- H. Zenftman, H. Whitworth, H. R. Wright, Брит. пат. 717557 (1954); C. A., 49, 15961 (1955).
- H. Zenftman, пат. США 2675339 (1954); С. А., 48, 9749 (1954). 9.
- H. Zenftman, H. R. Wright, Brat. Plast., 25, Nr. 282, 374-376 (1952).
- 11. R. Tunteler, Plastica, 6 Nr. 4, 156-157 (1953).
- X. Т. Раудсепп, Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 2, Таллин, 1956, стр. 107—116.

  X. Т. Раудсепп, Труды Талл. Политехн. института № 63, стр. 96—115, Таллин (1955). 12.
- 14. Х. Т. Раудсепп, Э. К. Пийроя, Изучение действия катализаторов при реакции хлорокиси фосфора с фенолом, в этом же сборнике стр. 181-204.
- В. Я. Михкельсон, ЖАХ, IX, 1,22(1954). 15.
- 16. Г. Мейер, Анализ и определение строения органических ществ, ОНТИ-НКТП ГНТИ, Харьков-Киев, 1935.
  - ΓΟCT 5728-51.
- К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, 18. ч. III, Изд. И. Л., Москва, 1951.
- И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, ГХИ, Москва—Ленинград, 1948.
   В. В. Коршак, С. А. Рафиков, Синтез и исследование вы-
- сокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, Москва, Ленинград, 1949.
- В. В. Коршак, Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, Москва, 1953. 21.
- 22. А. А. Ваншейдт, А. Т. Итенберг, В. С. Шифрина,
- ЖОХ, 12, 500 (1942). А. А. Вандшейдт, А. Т. Итенберг, В. Михайлова, 23: ЖОХ, 12, 489 (1942).
- 24. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Л. Н. Пинкина, ЖОХ, 14, 1003 (1944).

# ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ РЕЗОРЦИНА С ФЕНИЛОКСИФОСФОРИЛДИХЛОРИДОМ

Изучение [1] реакции поликонденсации резорцина с фенилоксифосфорилдихлоридом показало, что образуются преимущественно продукты, молекулярный вес которых не превышает 1500. В нашей прежней работе [2] было показано, что при реакции  $POCl_3$  с фенолом сильное каталитическое действие производят  $CaCl_2$ ,  $CaCl_3$  и другие галоиды полиметаллов. Было решено использовать эти катализаторы также для ускорения реакции резорцина с  $CaCl_3$ 0 с целью получения смолы с более высоким молекулярным весом.

## Экспериментальная часть. Методика опытов

Опыты производились в стеклянной колбе, снабженной механической мешалкой, термометром для измерения температуры реакционной смеси и обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой. Колба нагревалась на глицериновой или металлической бане, причем температура поддерживалась постоянной с помощью контакт-

ного термометра и реле.

Для опытов было взято эквимолекулярное количество (примерно 100 миллимолей) резорцина и фенилоксифосфорилдихлорида. Затем добавляли необходимое количество катализатора и начинали повышать температуру со скоростью 3° в минуту. Началом опыта считали момент, когда температура реакционной смеси достигала предусмотренный предел. Реакция производилась в атмосфере CO<sub>2</sub>.

По окончании опыта смолу растворяли в дихлорэтане и промывали 50 мл воды 4—6 раз до нейтральной реакции на лакмус. Образовавшиеся очень устойчивые эмульсии

расщепляли добавлением этанола.

После промывания дихлорэтан отгоняли в вакууме при 180—200 мм рт. ст., а оставшуюся смолу высушивали до

постоянного веса при давлении 15—20 мм рт. ст. Выход смолы в граммах пересчитали на 100 миллимолей суммы исходных соединений (без учета катализатора).

Молекулярный вес полученной смолы определяли криоскопически в диоксане [3]. Содержание —ОН группы оп-

ределяли по Чугаеву-Церевитинову [4].

Содержание кислотной —ОН группы определяли титрованием растворенной в ацетоне смолы с спиртовым

раствором КОН в присутствии «тропеолина 0» [5].

Содержание фосфора определяли сжиганием смолы концентрированной  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  [6] и взвешиванием в виде  $Mg_2P_2O_7$  [7].

## Исследование каталитического действия СаСІ2

Предварительные опыты показали, что  $CaCI_2$  трудно растворяется в данной реакционной смеси. Если 0,5 мол. %  $CaCl_2$  в пересчете на резорцин еще растворялось полностью, то при добавлении 6,0 мол. %  $CaCl_2$  значительная часть его оставалась нерастворенной.

Первые опыты при выяснении каталитического действия хлористого кальция на реакцию поликонденсации резорцина с  $C_6H_5OPOCl_2$ , были поставлены с различными количествами хлористого кальция. Результаты опытов пред-

ставлены в таблице 1.

Таблица 1

The Party						
Nº onbrra	Молярное соотношение исходных веществ	Темпера- тура °С	Продолжи- тельность в часах	Количество CaCl <sub>2</sub> в пересчете на резорцин в молярных %	Выход смолы в г на 100 миллимолей исходных веществ	Молеку- лярный вес смолы
20 21 22 23 24	1:1 1:1 1:1 1:1 1:1	110 110 110 110 110	8 8 8 8	0,5 1,0 6,0 10,0 14,5	8,54 11.50 11,70 11,65 11,7	690 1350 1360 1360 1340

Из приведенных опытов можно заключить, что при небольших количествах добавленного CaCl<sub>2</sub> выход смолы и ее молекулярный вес увеличиваются вместе с количеством добавленного CaCl<sub>2</sub>. Начиная с 6,0 мол. % добавленного хлористого кальция в ход смолы и ее молекулярный

вес больше не увеличиваются (см. рис. 1). Это явление объясняется растворимостью  $CaCl_2$  в реакционной смеси. Скорость реакции повышается до образования насыщенного раствора  $CaCl_2$ . Не растворимый в реакционной смеси  $CaCl_2$  не проявляет какого-либо каталитического дей-

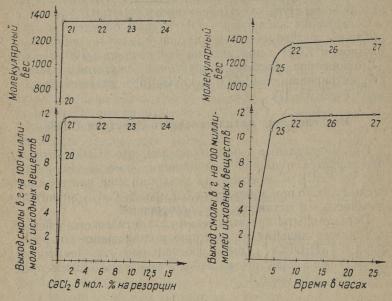


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса и выхода смолы от количества добавленного хлористого кальция. Температура 110°С. Продолжительность опыта 8 часов.

Рис. 2. Зависимость молекулярного веса и выхода смолы от продолжительности опыта. Температура 110°С. Катализатор — 6 мол. % CaCl<sub>2</sub>.

ствия. Вследствие малой растворимости  $CaCl_2$  в реакционной смеси скорость реакции также сравнительно маленькая, в результате чего при  $110^{\circ}$ С в течение 8 часов выход смолы не достигает максимума — 12,0-12,2 г смолы на 100 миллимолей исходных веществ. Учитывая, что достаточно добавления 6,0 мол. %  $CaCl_2$  (на резорцин), чтобы обеспечить максимальное каталитическое действие, в дальнейшем использовали это количество  $CaCl_2$ .

Далее определяли зависимость образования смолы от продолжительности опыта. Опытные данные приведены в таблице 2 и на рис. 2.

№ опыта	Молярное соотношение исходных веществ	Темпера- тура °С	Продолжи- тельность в часах	Количество CaCl <sub>2</sub> в пересчете на резорцин в молярных %	Выход смолы в г на 100 миллимолей исходных веществ	Молеку- лярный вес смолы
25 23 26 27	1:1 1:1 1:1 1:1	110 110 110 110	4 8 16 25	6 6 6	10,6 11,7 11,9 12,0	1180 1360 1390 1410

Из представленных данных следует, что при 110°С достигается почти максимальный выход смолы в течение 16 часов реакции. Молекулярный вес и выход смолы значительно повышаются в течение первых восьми часов, а затем повышение выхода и молекулярного веса происходит медленно. Из опытов следует, что продолжительность опыта в 16—20 часов достаточна для получения максимального выхода смолы. Молекулярный вес смолы при этом равен 1400. Получение смолы с еще большим молекулярным весом затруднительно, так как повышение молекулярного веса в зависимости от продолжительности опыта крайне маленькое.

Ввиду того, что при 110°С CaCl<sub>2</sub> не оказывает достаточного каталитического действия для получения высокомолекулярного поли-сложноэфира фосфорной кислоты, дальнейшие опыты проводили при более высоких температурах. Опытные данные представлены в таблице 3 и

на рис. 3.

Таблица 3

Nº onbita	Молярное соотношение исходных веществ	Темпера- тура °С	Продолжи- тельность в часах	Количество CaCl <sub>2</sub> в пересчете на резорцин в молярных %	Выход смолы в г на 100 миллимолей исходных веществ	Молеку- лярный вес смолы
27 28 29 30 31	1:1 1:1 1:1 1:1 1:1	110 130 150 170 200	25 8 8 8 8	6 6 6 6	12,0 12,0 12,1 12,3 12,2	1410 2160 2265 1930 1780

Из данных таблицы 3 вытекает, что при использовании  $CaCl_2$  выход смолы достигает максимального значения

уже при температуре 130°С в течение 8 часов. Молекулярный вес очень резко повышается при проведении реакции в пределах температуры 110—130°С, после 150°С начинается его уменьшение.

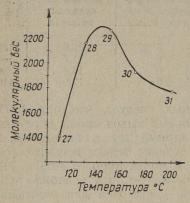


Рис. 3. Зависимость молекулярного веса смолы от температуры. Катализатор — 6 мол. % CaCl<sub>2</sub>.

Рассматривая результаты опытов можно предположить следующий механизм реакции:

В ходе реакции, в результате действия катализато-(CaCl<sub>2</sub>), образуются активные центры из молекул исходных веществ, которые реагируют с разноименными молекулами до тех пор, пока все исходные вещества прореагированы. После этого возможна реакция между молекулами образовавшейся смолы. При среднем молекулярном весе смолы порядка 1000 реакция между от-

дельными молекулами происходит еще легко. С повышением среднего молекулярного веса смолы выше 1500 вследствие большой вязкости реакционной смеси скорость реакции сильно уменьшается, так как разноименные функциональные группы трудно достигают контакта.

При температуре 130—150°С образуются вначале молекулы смолы с молекулярным весом в пределах 1000, которые при дальнейшей реакции еще способны конденсироваться между собой, образуя смолу с молекулярным весом 2200—2300.

В связи с увеличением растворимости CaCl<sub>2</sub> при более высоких температурах увеличивается активация молекулисходных веществ, в результате чего ускоряется первый этап реакции и образуются смолы с молекулярным весом выше 1500, молекулы которых однако в дальнейшем трудно поликонденсируются вследствие большой вязкости среды. В связи с этим при температуре реакции 170° и 200°С получается смола с более низким молекулярным весом, чем при 150°С.

Опыты 27-31 показывают, что оптимальным интерва-

лом для образования смолы с максимальным молекуляр-

ным весом является температура 130—150°С.

В нижеследующей таблице 4 приведены опытные данные, характеризующие влияние продолжительности опыта на свойства образовавшейся при 150°С смолы.

Таблица 4

№ onbira	Молярное соотношение исходных веществ	Темпера- тура °С	Продолжи- тельность в часах	Количество CaCl <sub>2</sub> в пересчете на резорцин в молярных %	Выход смолы вгна 100 миллимолей исходных веществ	Молеку- лярный вес смолы
32	1:1	150	4	6	12,2	2220
29	1:1	150	8	6	12,1	2265
33	1:1	150	16	6	12,2	2250
34	1:1.	150	25	6	12,15	2245

Из опытов выясняется, что при 150°С реакция заканчивается уже в течение 4 часов (см. рис. 4). От дальнейшей продолжительности опыта молекулярный вес и выход смолы существенно не изменяются.

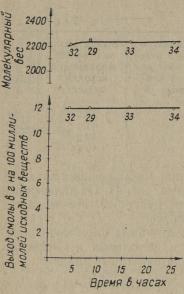
Для выяснения структуры полученных смол в них определяли содержание фосфора и фенольных и кислотных ОН групп. В таблице 5 приводятся данные анализа.

Таблица 5

	Содержание фосфора		феноль	ержание ной — ОН руппы	Содержание кислотной — ОН группы		
№ onыта	4 %	атомов в м <b>о</b> лекуле	%	групп в молекуле	%	групп в молекуле	
22 31 32	12,45 12,6 12,5	5,45 7,25 8,95	1,68 0,963 0,788	0,99 1,01 1,03	1,68 0,984 0,766	0,99 1,03 1,00	

Из данных следует, что соотношение разноименных конечных функциональных групп в молекуле равно 1:1. Таким образом, эти смолы имеют линейную структуру и по содержанию функциональных групп способны к дальнейшему реагированию. Для дальнейшей реакции, однако,

необходимо создать соответствующие условия (уменьшить вязкость среды). Определенное содержание фосфора также подтверждает наличие линейной молекулы смолы.



Определением активного водорода (— ОН группы) по Чугаеву-Церевитинову можно проверить также данные молекулярного веса. Учитывая, что в каждой молекуле трисутствует 2 активных водорода, можем по процентуальному содержанию активного водорода найти молекулярный вес смолы. В таблице 6 представлены молекулярные веса смол, определенные криоскопически и рассчитанные по активному водороду.

Из этих данных видно, что разница в определениях двумя способами не превышает 2,2%. Поэтому нахождение молекулярного веса для сложноэфирных смол

Рис. 4. Зависимость молеку-можно производить по активот продолжительности опыта. Ному водороду, когда криостемпература 150°С. Катализа-копический метод при высотор — 6 мол. % CaCl<sub>2</sub>... ких молекулярных весах уже оказывается неточным,

Таблица 6

опыта	Молекулярный вес						
Nº OUE	Определен криоскопи- чески в диоксане	Рассчитан по активному водороду					
22 31 32	1360 1780 2220	1340 1740 2180					

#### Исследование каталитического действия AICI<sub>3</sub>

Как показано в нашей ранней работе [2], наилучшее каталитическое действие при реакции фенола с РОСІ₃ проявляет AlCl₃. Поэтому оказалось нужным выяснить каталитическое действие AlCl₃ также при реакции резорцина с С₅Н₅ОРОСІ₃.

Исследование действия  $AlCl_3$  было начато с выяснения влияния количества катализатора. Опыты были произведены при молярном соотношении исходных веществ 1:1, температуре  $110^{\circ}$ С и продолжительности опыта 8 часов. Опыты показали, что  $AlCl_3$  хорошо растворяется в реакционной смеси. Результаты представлены в таблице 7 и на рисунке 5.

Таблица 7

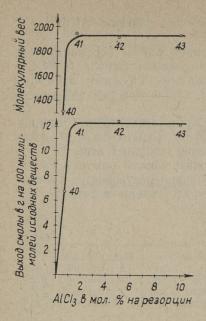
№ onbita	Молярное соотношение исходных веществ	Темпера- тура °С	Продолжи- тельность в часах	Количество AlCl <sub>3</sub> в пересчете на резорцин в молярных %	Выход смолы вгна 100 миллимолей исходных веществ	Молеку- лярный вес смолы
40	1:1	110	8 8 8 8	0,4	6,7	1310
41	1:1	110		1,6	12,2	1935
42	1:1	110		5,0	12,3	1910
43	1:1	110		10,0	12,1	1930

При сравнении полученных результатов опытов с данными таблицы 1 вытекает, что при применении AlCl<sub>3</sub> образуется смола с более высоким молекулярным весом. Опыты показывают также, что сравнительно небольшие количества катализатора дают максимальный выход смолы, причем молекулярный вес смолы в дальнейшем неповышается (опыты 41, 42, 43).

Для последующих опытов брали 5,0 мол. % AlCl<sub>3</sub> (на резорцин), чтобы гарантировалась достаточная скорость

реакции.

Опыты показали, что в случае использования AlCl<sub>3</sub> реакция протекает очень быстро. Поэтому возникла необходимость более точно определить скорость образования смолы. В таблице 8 и на рисунке 6 представлены опытные данные о зависимости молекулярного веса и выхода смолы от продолжительности опыта.



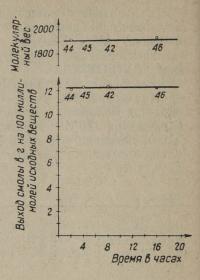


Рис. 5. Зависимость молекулярного веса и выхода смолы от количества добавленного хлористого алюминия. Температура 110°С. Продолжительность опыта 8 часов.

Рис. 6. Зависимость молекулярного веса и выхода смолы от продолжительности опыта. Температура 110°С. Катализатор — 5 мол. % AlCl<sub>3</sub>.

Таблица 8

№ опыта	Молярное соотношение исходных веществ	Темпера- тура °С	Продолжи- тельность в часах	Количество AlCl <sub>3</sub> в пересчете на резорцин в молярных %	Выход смолы вгна 100 миллимолей исходных веществ	Молеку- лярный вес смолы
44	1:1	110	2	5,0	12,1	1920
45 42	1:1	110	4	5,0	12.3	1900
42	1:1	110	8	5,0	12,3	1910
46	1:1	110	16	5.0	12,2	1925

Данные таблицы показывают, что уже двухчасовая продолжительность опыта обеспечивает получение максимального выхода смолы с молекулярным весом ~ 1900.

С повышением температуры реакции наблюдаем повы-

шение молекулярного веса смолы.

Данные зависимости молекулярного веса и выхода смолы от температуры опыта представлены в таблице 9

и на рис. 7.

Результаты опытов показывают, что при температуре реакции 150°С молекулярный вес смолы не зависит от продолжительности опыта. При использовании хлористого алюминия в качестве катализатора не наблюдается также образования смолы с пониженным молекулярным весом при температурах выше 150°С (какое явление наблюдалось при использовании CaCl<sub>2</sub>). Это явление объясняется тем, что хлористый алюминий как активный, хо-

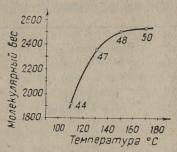


Рис. 7. Зависимость молекулярного веса смолы от температуры. Катализатор — 5 мол. %  $AlCl_3$ .

Таблица 9

№ опыта	Молярное соотношение исходных веществ	Темпера- тура °С	Продолжи- тельность в часах	Количество AICl <sub>3</sub> в пересчете на резорцин в моляриых %	Выход смолы в г на 100 миллимолей исходных веществ	Молеку- лярный вес смолы
44 47 48 49 50	1:1 1:1 1:1 1:1	110 130 150 150 170	2 2 2 8 2	5 5 5 5 5	12,1 12,15 12,15 12,15 12,1 12,2	1920 235 <b>0</b> 2 <b>5</b> 00 2485 2530

рошо растворимый в реакционной смеси катализатор образует большое количество активированных молекул и дает уже в первом этапе реакции, при постепенном повышении температуры до температуры опыта, соединения со средним молекулярным весом 1000—1200, которые при дальнейшей реакции, во втором этапе реакции, конденсируются, давая смолы с конечным молекулярным весом. Можно полагать, что первый этап реакции уже совер-

шился до температуры 150°, поэтому повышенная температура во втором этапе реакции не может повлиять на конечный исход поликонденсации.

Химический анализ некоторых полученных смол показывает образование линейной молекулы. Данные представлены в таблице 10.

Таблица 10

					140	лица 10
№ onbita		ержание осфора	фенол	ержание пьной -ОН руппы	Содержание кислотной -ОН группы	
	%	атома в молекуле	%	групп в молекуле	%	групп в молекуле
44 48 50	12,4 12,6 12,55	7,67 10,20 10,22	0,905 0,692 0,678	1,02 1,02 1,01	0,910 0,676 0,678	1,03 0,995 1,01

Сравнение молекулярных весов смолы, рассчитанных на основе данных определения активного водорода по Чугаеву-Церевитинову и найденных криоскопически, приводится в таблице 11.

Таблица. 11

опыта	Молекул	ярный вес
Nº on	Определен криоскопи- чески в диоксане	Рассчитан по активному водороду
44 48 50	1920 2500 2530	1890 2480 2500

При проведенных опытах разница в результатах определения молекулярных весов не превышает 1,5%.

Отношение фенольных и кислотных — ОН групп в молекуле равно 1:1, а их суммарное количество — 2, что еще

раз подтверждает наличие линейной молекулы.

Из всех проведенных опытов выясняется, что  $CaCl_2$  и  $AlCl_3$  активируют реакцию резорцина с  $C_6H_5OPOCl_2$ , однако получение смолы с молекулярным весом выше 2500 не представляется возможным, так как молекулы

полученной смолы достаточно длинные и вследствие вязкости среды дальнейшие реакции поликонденсации не протекают. Для изготовления смолы с еще большим молекулярным весом необходимо уменьшить вязкость среды.

#### Влияние растворителя на реакцию поликонденсации

Одним из способов уменьшения вязкости среды является использование растворителей. Поэтому исследовались возможности проведения реакции в растворителе. Как известно из предыдущих опытов, при использовании AlCl<sub>3</sub> в качестве катализатора при повышенной температуре достигается более высокий молекулярный вес смолы. Учитывая это мы постарались найти растворитель, точка кипения которого была бы наиболее близка 150°С. Наиболее подходящим из доступных растворителей оказался хлорбензол, кипящий при 132°С и допускающий проведе-

ние реакции при 140—150°С.

При проведении первого опыта исходные вещества растворяли в растворителе. В результате опыта продолжительностью 17 часов была получена смола с молекулярным весом 2750. Это показало, что при использовании растворителя можно добиться повышения молекулярного веса смолы выше 2500. Однако опыт показал, что реакция протекает медленно. В то время как без растворителя смола с молекулярным весом 2500 образовалась в течение двух часов, то при использовании растворителя потребовалось 15—17 часов. Поэтому при дальнейших опытах растворитель добавлялся после протекания первой фазы реакции, когда реакционная смесь становилась уже вязкой. Молекулярный вес смолы рассчитывали на основе функциональных групп, учитывая линейную структуру смолы и содержание двух — ОН групп.

Влияние количества растворителя на степень поликонденсации смолы приводится в таблице 12 и на рисунке 8.

Из этих данных следует, что слишком большое разбавление влияет отрицательно на дальнейший ход поликонденсации смолы, так как концентрация реакционноспособных групп от разбавления уменьшается, что уменьшает скорость реакции. При использовании меньшего количества растворителя вязкость среды хотя и больше, но концентрация реакционноспособных групп больше, вследствие чего молекулярный вес смолы повышается с уменьшением

№ onыта	Молярное соот- ношение исход- ных веществ	Количестно хлор- бензола на 100 г исходных ве- ществ в г	Температура °C	Продолжитель- ность в часах	Количество АІСІ3 в пере- счете на резор- цин в молярных %	Выход смолы в г на 100 миллимо- лей исходных веществ	Молекулярный вес смолы	Солержание "ОН групп, %
51 52 53 54 55 56	1:1 1:1 1:1 1:1 1:1	175 345 250 170 105 61	150 150 150 150 150 150	$\begin{array}{c c} 17 \\ 2+16 \\ 2+16 \\ 2+16 \\ 2+16 \\ 2+16 \\ 2+16 \end{array}$	5 5 5 5 5	12.0 12.1 12,12 12,12 12,1 12,2 12,2	2750 2980 3420 4000 4970 4990	1,29* 1,14 0,975 0,840 0,683 0,677

<sup>\*</sup> Растворитель добавлялся вместе с исходным веществом.

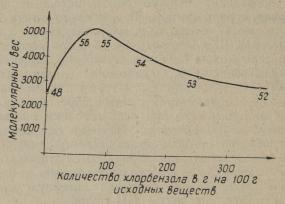


Рис. 8. Зависимость молекулярного веса смолы от количества растворителя. Катализатор — 5 мол. % AlCl<sub>3</sub>.

количества растворителя до некоторого оптимального

количества растворителя (см. рис. 8).

Далее брали растворитель в количестве 105 г хлорбензола на 100 г исходных веществ. Влияние продолжительности опыта и температуры показывают результаты опытов, приведенные в таблице 13.

№ опыта	Молярное соот- ношение исход- ных веществ	Количество хлор- бензола на 100 г исходивх ве- ществ в г	Температура °С	Продолжитель- ность в часах	Количество АІСІ, в пере- счете на резор- щи в молярных	Выход смолы в г на 100 миллимо- лея исходных веществ	Молекулярный вес смолы	Солержание — ОН групп, %
55 57 58 59 60	1:1 1:1 1:1 1:1	105 105 181 105 105	150 150 150 150 150+ 120 120	2+16 2+25 2+16 2+16 2+16	5 5 5 5	12.2 12,17 12,15 12,1 12,2	4970 5475 4700 4330 3920	0,683 0,622 0,720* 0,787 0,860

<sup>\*</sup> При опыте 58 добавляли вместе с хлорбензолом 15 г пиридина на 100 г исходного вещества.

Результаты опытов показывают (рис. 9), что в первые часы реакции молекулярный вес смолы возрастает с 2500 до 4870, т. е. примерно в 2 раза. В течение последующих

5 часов молекулярный вес, однако, увеличивается только на 500 единиц. Здесь явно влияет понижение концентрации реакционноспособных групп, а также увеличивающаяся вязкость среды, ввиду чего уже отсутствуют оптимальные условия для протекания реакции поликонденсации.

Г. В. Шульц [8, 9] показал, что удаление выделяющегося при реакции поликонденсации низкомолекулярного соединения увеличивает молекулярный вес получаемой смолы и скорость протекания

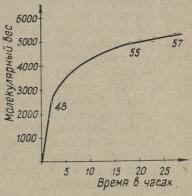


Рис. 9. Зависимость молекулярного веса смолы от продолжительности опыта. Количество растворителя 105 г на 100 г исходных веществ. Катализатор — 5 мол. % AICI<sub>3</sub>.

реакции. Опыт 58, при проведении которого добавляли пиридин для связывания выделяющегося HCl, подтверждает правильность этого утверждения. Молекулярный вес смолы увеличился на 700—800 единиц по сравнению с опытом 54.

Опыты 59 и 60 производились с целью выяснения влияния температуры в присутствии растворителя. При опыте 59 первый этап синтеза смолы проводили при  $150^{\circ}$ С и затем в растворе при  $120^{\circ}$ С. При опыте 60 первый этап реакции был проведен также и при температуре  $120^{\circ}$ С. Из опытов выясняется, что независимо от молекулярного веса начальной смолы (при опыте 59-2500; при опыте 60-2200), при проведении реакции в растворе при температуре  $120^{\circ}$ , молекулярный вес смолы увеличивался в течение 16 часов реакции в  $\sim 1,75$  раза. При  $150^{\circ}$ С в течение той же продолжительности опыта молекулярный вес смолы увеличился в 2 раза. Это показывает, что при  $150^{\circ}$ С реакция протекала в 1,14 раза интенсивнее, чем при  $120^{\circ}$ С.

#### выводы

1. Хлористый кальций и безводный хлористый алюминий катализируют реакцию резорцина с  $C_6H_5OPOCl_2$ , в результате чего достигаются максимальный выход смолы и повышенный молекулярный вес за более короткую продолжительность опыта.

2. При применении хлористого кальция достигается максимальный молекулярный вес смолы (2200—2300) при 140—150°С в течение 4 часов. При более высокой температуре реакции получается смола с более низким

молекулярным весом.

3. При применении хлористого алюминия достигается максимальный молекулярный вес смолы (2500) при 140—150°С в течение 2 часов. С повышением температуры выше 150°С молекулярный вес смолы существенно не изменяется.

4. Рост молекулы смолы лимитируется вязкостью среды. Используя растворители, возможно повысить степень поликонденсации смолы примерно в 2 раза. Однако применение растворителя уменьшает скорость реакции, удлиняя ее продолжительность.

5. Лучшему протеканию реакции поликонденсации, т. е. увеличению степени поликонденсации, содействуют некоторые третичные амины (например, пиридин).

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Э. К. Пийроя, Изучение механизма и кинетики реакции резорцина с фенилоксифосфорилдихлоридом, в этом же сборнике стр. 205—223. 2. Х. Т. Раудсепп, Э. К. Пийроя, Изучение действия катали-
- заторов при реакции хлорокиси фосфора с фенолом, в этом же сборнике стр. 181-204.
- 3. В. Я. Михкельсон, ЖАХ, ІХ, 1. 22 (1954). 4. Л. Гаттерман, Г. Виланд, Практические работы по органической химии, ГХИ, Москва—Ленинград, 1948.
- 5. ГОСТ 5728—51.
- 6. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, ч. III, ИЛ., Москва, 1951.
- 7. И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, ГХИ, Москва—Ленинград, 1948. 8. G. V. Schulz, Z. phys. Chem. A 182, 127 (1938). 9. G. V. Schulz, Ber. 69, 27 (1936).

### УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ СЕРЫ В ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Содержание общей серы в твердых горючих ископаемых является важным показателем их качества. В настоящее время наиболее распространенным методом определения общей серы является метод Эшка. Метод Эшка в нашей стране, а также во многих других странах принят стандартным методом. Однако метод Эшка сравнительно сложен и требует много времени для проведения одного анализа.

В дальнейшем были предложены методы, достаточно быстрые, заключавшиеся в том, что уголь сжигался в токе кислорода, сернистый газ извлекался из газов перекисью водорода или водным раствором иода, и полученная в результате серная кислота оттитровывалась [1-4]. Существенным недостатком этих методов является тот момент, что при сжигании навески угля сгорает и превращается в сернистый газ сера пиритная и органическая, а сульфатная остается в золе. Этот недостаток несомненно снижает ценность вышеописанных ускоренных методов и ограничивает их применение. Улучшение этих методов было бы возможно в условиях превращения сульфатной серы в летучие формы. Кирстен [5] для этой цели применял пятиокись ванадия. Циннеке [6] также проводил микроопределение серы в органических веществах при наличии пятиокиси ванадия. В последнее время Хагерман и Фауст [7] разработали метод определения сульфатной серы сжиганием навески сульфатсодержащего вещества с примесью пятиокиси ванадия в кварцевой трубе с последующим поглощением сернистого газа в растворе перекиси водорода.

В настоящей статье будут описаны наши опыты по определению общей серы в твердых горючих ископаемых с применением пятиокиси ванадия, а также других добавок для улетучивания сульфатной серы от остатка сжи-

гания пробы.

#### Экспериментальная часть

Определение серы проводили в аппарате Грота. Схема аппаратуры приводится на рис. 1. Для избежания досрочного выхода из строя кварцевой трубы фарфоровая лодочка с навеской помещалась не непосредственно в кварцевой трубе, а в тонкостенной никелевой трубочке.

Нагревание кварцевой трубки проводили газовыми горелками. Температура в трубе была  $825-850^{\circ}$ С. В поглотительный сосуд вливали пипеткой 50 миллилитров 5% раствора перекиси водорода. Навеска топлива, в зависимости от содержания серы 0,2-0,5 г. Навеску топлива покрывали тонким слоем пятиокиси ванадия, расходуя для этого, примерно, 0,5 г.  $V_2O_5$ . Затем лодочку с навеской топлива, покрытой пятиокисью ванадия, помещали в вышеописанный никелевый футляр и вместе с футляром в кварцевую трубу на расстоянии, примерно, 5 см от нагретой зоны трубы. Трубу закрывали резиновой пробкой, снабженной стеклянной трубкой для пропускания в кварцевую трубу очищенного от углекислого газа воздуха. Затем включали водоструйный насос и всасывали через

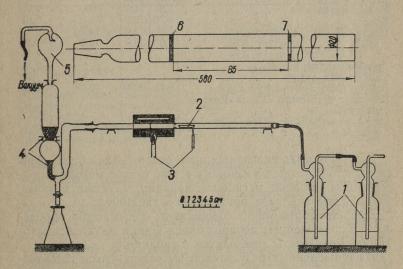


Рис. 1. Схема аппаратуры определения серы: 1 — Поглотители кислых компонентов; 2 — лодочка с навеской; 3 — горелки; 4 — насадки из стекляных шариков; 5 — каплеуловитель; 6 — пористая пластинка из кварца; 7 — перегородка.

аппаратуру воздух, примерно 2—3 л в минуту. При помощи второй газовой горелки начинали медленное нагревание трубы на месте лодочки и в течение 15—

20 минут доводили температуру до 850°C.

После окончания нагревания раствор перекиси водорода отмывали из поглотительного сосуда в колбу Эрленмейера и титровали 0,05 н. раствором едкого калия. Расход щелочи на нейтрализацию 50 мл перекиси водорода определяли в параллельном опыте. Из полученного результата вычисляли содержание общей серы. Продолжительность одного опыта 45—50 мин.

Исследованию подвергали ряд проб каменных углей, горючих сланцев и кокса. Характеристика проб приводится в таблице 1.

Таблица 1 Характеристика использованных проб твердых топлив

Наименование пробы	Wa %	Ac %	СО <sup>с</sup> минер. %	S° S
Уголь, марка «Г»	4,55 2,57 0,70 0,90 1,63	12,6 14,4 12,2 42,9 39,0 56,80	14,7 13,0 32,45	0,98 0,70 0,02 2,10 1,17 1.14 2,81 1,71 2,25 0,80

Для всех вышеуказанных проб содержание общей серы определяли по предложенному в этой статье методу с применением добавки пятиокиси ванадия, а также без нее. Результаты анализов приводятся в таблице 2.

Для некоторых проб содержание общей серы определяли с применением добавок окиси бора и двухокиси мар-

ганца. Результаты приводятся в таблице 3.

Из приведенных результатов вытекает, что использование добавки пятиокиси ванадия позволяет определение общей серы сжиганием пробы топлива в кварцевой трубе в токе воздуха. Как показывают данные таблицы 2, совпа-

Результаты определения общей серы

Наименование пробы	S <sup>c</sup> по мето- ду Эшка %	S <sup>c</sup> с добав- кой V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	S <sup>c</sup> без до- бавки %
Уголь, марка «Г»	0,98 0,70 0.62 2,10 1,17 1,14 2,81 1,71 2,25 0,80	0,99 0,68 0,64 2,13 1,18 1,22 2,78 1,66 2,27 0,78	0,52 0,51 0,43 1,50 0,70 0.66 2,42 1,20 1,15
Пропласт эстонского сланца «Двойная плита»	0,40	0,39	0,23

Таблица 3 Результаты определения общей серы с применением добавок В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MnO<sub>2</sub>

Наименование пробы	S <sup>c</sup>	S <sup>c</sup>	S <sup>c</sup>
	по мето-	с добав-	с добав-
	ду Эшка	кой	кой
	%	В <sub>2</sub> О <sub>3</sub>	МпО <sub>2</sub>
Уголь, марка «Г»	0,98 0,62 1,17	0,6 <b>5</b> 0,06 0,95	0,58
вая плита»	0,80	0,71	0,13
	2,25	1,80	1,10
	2,81	1,88	1,59

дение результатов с результатами, полученными по методу Эшка, хорошее. Отсюда можно заключить, что прибавление пятиокиси ванадия позволяет превратить сульфаты в легко летучую форму. Опыты без применения добавок не давали правильных результатов. Интересно отметить, что разница в содержании общей серы по методу Эшка и без применения добавок, значительно превышает содержание сульфатной серы в анализируемых образцах. По-видимому в процессе сжигания пробы в кварцевой трубе часть сернистого газа реагирует с окис-

лами металлов и в окислительной среде превращается в

нелетучие сульфаты.

Применение окиси бора и двухокиси марганца не давало правильных результатов. Мы не ставили задачей исследование механизма действия пятиокиси ванадия как добавки для превращения сульфатов в летучие формы серы. Возможно, что дальнейшее исследование позволит найти и другие добавки, которые позволяют определение содержания общей серы с такими же результатами, как и с применением пятиокиси ванадия.

Описанный в настоящей статье метод может быть рекомендован для проведения текущего лабораторного контроля в топливоперерабатывающей промышленности.

#### выводы

1. В настоящей статье описан ускоренный метод определения общей серы в твердых горючих ископаемых сжиганием пробы топлива в кварцевой трубе и с применением пятиокиси ванадия как добавки для превращения сульфатов в летучие формы серы.

2. Экспериментальными данными показано, что предложенный метод дает хорошее совпадение с результа-

тами, полученными по методу Эшка.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Раськин Л. Д., Завод. лаборат., 3, 614 (1934).

 Кефели М. М., Берлинер Е. Р., Кокс и химия, 4, 62 (1934).
 Хотенский Е. С., Богомолов В. И., Укр. хим. журнал, 8, 38 (1933).

4. Фогельсон Е. И., Калмыкова Н. В., Попикаронских М. И., Завод. лабор., 4, 521 (1935).
5. Kirsten W., Anal. Chem., 25, 74 (1953).
6. Zinneke F., Z. anal. Chem., 132, 175 (1951).
7. Hagerman D. B., Faust R. A., Anal. Chem., 27, 1970

(1955).

#### О ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КЛАССОВ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЕ

При термической переработке сланцев уже в настоящее время вырабатывают значительные количества сланцевого бензина, а в шестой пятилетке предусмотрено дальнейшее увеличение производства искусственного жидкого топлива из сланцев.

Сланцевые бензины наряду с некоторыми другими недостатками имеют сравнительно высокое содержание серы. При этом сера заключена в соединениях, трудно удаляемых в процессе обессеривания и стабилизации бензина. Для усовершенствования методов обессеривания важно знать характер и содержание отдельных классов сернистых соединений, содержащихся в сланцевой смоле. Исследованию сернистых соединений смолы прибалтийских сланцев уделено мало внимания и поэтому в опубликованной литературе имеется мало данных, касающихся сернистых соединений сланцевой смолы. Это объясняется отчасти отсутствием подходящей методики для определения группового состава сернистых соединений сланцевой смолы, богатой непредельными и кислородсодержащими соединениями. Применение для этой цели известной в химии нефти методики Фараджера и др. [1], как показывают опыты, не дает удовлетворительных результатов.

В последние годы разработаны некоторые новые методы определения отдельных классов сернистых соединений, дающие возможности усовершенствовать и систематический анализ сернистых соединений. Некоторые из них применимы и для анализа сланцевой смолы и ее фракций.

Из классов сернистых соединений в минеральных маслах и моторных топливах встречаются сероводород, сероуглерод, элементарная сера, меркаптаны, сульфиды, дисульфиды и соединения тиофенового характера. Все эти классы, принципиально, могут встречаться и в сланцевой смоле. Ниже излагается методика определения группового состава сернистых соединений, рекомендуемая нами для анализа сланцевой смолы.

<sup>\*</sup> Научный руководитель А. Я. Аарна.

#### Определение сероводорода

Для определения сероводорода в моторных топливах предложены кислые водные растворы солей кадмия, которые с сероводородом дают осадок сульфида кадмия. Содержание серы в форме сероводорода определяется по разнице общего содержания серы до и после обработки пробы раствором соли кадмия [1]. Содержание сероводорода можно определить также титрованием сульфида кадмия иодометрически [2].

По предлагаемой методике систематического анализа сернистых соединений в сланцевой смоле определение сероводорода производится следующим образом. Исследуемая проба встряхивается в течение 5-ти минут 12%-ым раствором сернокислого кадмия (растворяют 150 г 3CdSO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O в дистиллированной воде, прибавляют 10 мл 6 нормальной серной кислоты и доводят объем до 1 литра), осадок отфильтровывается и исследуемый продукт высушивается безводным сернокислым натрием. В высушенной пробе определяется общее содержание серы ламповым способом. Содержание сероводорода определяется по снижению общего содержания серы в исследуемой пробе.

Для определения сероуглерода в бензоле предложено несколько методов, например извлечение сероуглерода спиртовым раствором едкого калия с последующим титрованием образованного ксантогената калия раствором сернокислой меди [3] или иодометрически [4]. По нашим данным содержание сероуглерода во фракциях моторных топлив сланцевой смолы ничтожно. Поэтому он не имеет существенного значения в общем балансе сернистых соединений и в ходе систематического анализа им

можно пренебрегать.

Определение свободной серы как качественное, так и количественное, в сланцевом бензине металлической ртутью связано с некоторыми трудностями. Как известно, о присутствии свободной серы в бензине судят по образованию черного осадка сульфида ртути. Сланцевый бензин же, даже в случае отсутствия элементарной серы дает всегда ртутью черный осадок. Это обусловлено, по всей вероятности, присутствием в сланцевом бензине органических перекисей и некоторых непредельных соединений, способных реагировать с металлической ртутью

образованием черного осадка, похожего на сернистую ртуть. При количественном определении свободной серы в сланцевом бензине обработка ртутью может привести даже к относительному повышению общего содержания серы, как указывает А. С. Броун [5]. То же самое наблюдалось и в аналогичных опытах автора данной статьи. Это объясняется, очевидно, тем, что ртуть соединилась с непредельными соединениями, и концентрация оставшейся серы в фильтрате в связи с этим даже повысилась. Фейгл и Старк [6] предложили для качественного определения свободной серы реакцию бензоином:

#### $C_6H_5CHOHCOC_6H_5 + S \rightarrow C_6H_5COCOC_6H_5 + H_2S$

В случае присутствия элементарной серы образующийся сероводород дает коричневое или черное пятно на смоченной раствором уксуснокислого свинца фильтровальной бумаге. По данным Фейгла и Старка этой реакцией можно обнаружить элементарную серу еще в количестве 0,5 Г (микрограммы). Предложенная Фейглем и Старком методика для определения элементарной серы в оригинальном виде требует предварительно упаривать пробу досуха, чтобы избежать возможное восстановление других сернистых соединений. Соблюдение этого требования при анализе сырого сланцевого бензина, конец кипения которого значительно выше 200°С, приведет несомненно к восстановлению серы с углеводородами. В результате мы и в случае присутствия свободной серы в исходном бензине при дальнейшей реакции бензоином не получили бы положительного результата. С другой стороны, проведя реакцию бензоином в присутствии других сернистых соединений возможно, что сероводород образуется при восстановлении других сернистых соединений. Принимая во внимание вышесказанное нами сочтена реакция бензоином с реакцией металлической ртутью. Если бензин, предварительно освобожденный от сероводорода, дает положительную реакцию бензоином, а после обработки ртутью этот же бензин больше не даст положительной реакции, то мы можем быть уверены, что сероводород образовался именно при восстановлении свободной серы. Проведенные по этой методике опыты свежим сырым сланцевым бензином не дали положительного результата на элементарную серу. В то же время при анализе сырого бензина,

стоявшего несколько дней в открытой колбочке, наблюдалось слабое окрашивание смоченной раствором уксуснокислого свинца фильтровальной бумаги в коричневый цвет, которое дает право сделать заключение о присутствии очень малых количеств элементарной серы в пробе. Качественное определение свободной серы по Фейглу и Старку производится практически следующим образом: в маленькую пробирочку внутренним диаметром порядка 0,5 см и высотой 3—4 см вливают несколько капель исследуемой пробы, предварительно освобожденной от сероводорода раствором сернокислого кадмия, прибавляют примерно 0,1 г бензоина и накрывают пробирочку фильтровальной бумагой, смоченной раствором сернокислого свинца. Пробирочку вставляют в глицериновую ванну, нагретую до 130° и поднимают температуру до 150°. В присутствии свободной серы на бумаге появляется коричневое или черное пятно.

Отсутствие или, по крайней мере, ничтожное содержание свободной серы в свежем сланцевом бензине в некоторой степени упрощает ход систематического анализа

классов сернистых соединений сланцевой смолы.

Для количественного определения свободной серы в случае ее присутствия удобно воспользоваться титрованием свободной серы цианистым натрием по Скугу и Бартлету [7]. Определение производится следующим образом. Исследуемый продукт растворяют в ацетоне, прибавляют приблизительно 5 мл воды, доводят на электрической плитке до кипения, прибавляют в качестве индикатора 3—4 капли бромкрезольпурпура и титруют 0,05 н спиртовым раствором цианистого натрия до постоянной синекрасной окраски. Нагревание и прибавление щианистого натрия приходится произвести несколько раз, так как реакция между цианистым натрием и свободной серой протекает сравнительно медленно. Для установления концентрации раствора цианистого натрия используют стандартный раствор серного цвета в ацетоне. Правильность установленной концентрации проверяют титрованием цианистого натрия 0,05н раствором азотнокислого серебра по Либиху и Дениже. Содержание свободной серы в исследуемом продукте вычисляют по формуле:

$$S = \frac{a \cdot 0.05 \cdot 32.07 \cdot 100}{1000 \cdot b}$$
 %, где

- а количество 0,05н раствора цианистого натрия в мл, израсходованное для титрования.
- b навеска пробы.

# Определение меркаптанов

Для количественного определения меркаптанов предложен ряд методов. Фараджер и сотр. [1] определили содержание меркаптанной серы по разнице в общем содержании серы в исследуемой пробе до и после обработки ее плумбитом натрия. Предложенные некоторыми авторами [8, 9] иодометрические методы применимы только в случае отсутствия непредельных и других реакционноспособных соединений. Определение меркаптанов азотнокислым серебром, предложенное в первоначальном виде Боргстромом и Рейдом [10], видоизменено другими авторами [11]. Наиболее подходящим и удобным методом для определения меркаптанов во фракциях сланцевой смолы является амперометрическое титрование азотнокислым серебром по методике, предложенной Граймсом и др. [12].

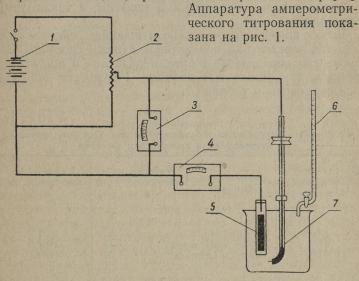


Рис. 1. Электрическая схема амперометрического титрования меркаптанов.

I — Батарея; 2 — потенциометр; 3 — вольтметр; 4 — микроамперметр; 5 — кагомельный электрод; 6 — бюретка; 7 — платиновый электрод.

Для определения меркаптанов вышеописанным способом исследуемую фракцию смолы, предварительно освобожденную от сероводорода раствором сернокислого кадмия, в количестве 5-20 граммов, зависящем от содержания меркаптанов, растворяют в ацетоне и прибавляют 5 мл раствора  $NH_4NO_3$  в концентрированном  $NH_4OH$  (100 гр  $NH_4NO_3$  в 500 мл конц.  $NH_4OH$ ). В системе электродов напряжение регулируют —  $0.23\pm0.02$  в и исследуемую пробу в ацетоне титруют при непрерывном и равномерном вращении электрода 0.01н раствором азотнокислого серебра. Содержание меркаптанной серы вычисляется на основе реакции

RSH+AgNO<sub>3</sub> → RSAg+HNO<sub>3</sub>

по формуле

$$S_{\text{RSH}} = \frac{a \cdot 0.01 \cdot 32.17 \cdot 100}{100 \cdot b}$$
 %, где

а — расход 0,01н раствора азотнокислого серебра в мл,

<u>b</u> — навеска пробы в граммах.

По данным авторов этого метода определению не мец ают сульфиды, дисульфиды, тиофены, а также тетраэтилсвинец.

Чтобы проверить возможное мешающее действие фенолов при определении меркаптанов данным способом было проведено определение н-бутилмеркаптана в присутствии фенола, трикрезола и  $\alpha$ -нафтола. Результаты определения приведены в таблице 1.

Таблица 1
Результаты определения н-бутилмеркаптана амперометрическим титрованием в присутствии фенолов

Взято меркап- танной серы в мг	Прибавлено фенолов	Найдено мер- каптанной серы в мг	Найдено мер- каптанной серы в %
1,75	100 мг фенола		98,9
1,69	74 мг трикрез		100,6
1,60	40 мг α-нафто		100,7

Из приведенных данных видно, что указанные фенолы не влияют на точность определения н-бутилмеркаптана.

Применимость амперометрического титрования по данному методу для анализа фракций сланцевой смолы про-

верялась некоторыми меркаптанами, растворенными в сланцевой смоле, где содержание меркаптанов было предварительно определено тем же способом.

Результаты определения приведены в таблице 2.

Таблица 2 Определение некоторых индивидуальных меркаптанов во фракции  $265-290^\circ$  сланцевой смолы

Меркаптаны	Взято меркапт. серы в мг.	Найдено меркапт. серы в мг.	Найдено меркапт. серы в %
этилмеркаптан	4,63	4,56	98,6
н-бутилмеркаптан	5,01	4,97	99,1
тиофенол	7,49	7,38	98,7

Полученные результаты показывают, что точность определения для практических целей удовлетворительна. Различные групповые компоненты сланцевой смолы не мешают титрованию меркаптанов.

Для определения дисульфидов в присутствии непредельных соединений единственным приемлемым методом является их восстановление в меркаптаны с последующим определением последних известными методами. По Фараджеру [1] восстановление проводится цинковым порошком в ледяной уксусной кислоте. Исследования же Купа и Мейнгота [14] показывали, что восстановление дисульфидов в ледяной уксусной кислоте полностью не протекает, а в зависимости от времени только в пределах от 65% до 92%. Более полное восстановление дисульфидов, по данным Купа и Мейнгота, достигается цинком в 94-процентной уксусной кислоте. Так как при восстановлении дисульфидов образуются и летучие меркаптаны, для улавливания последних необходим обратный холодильник присоединить с поглотительным сосудом с измеренным количеством раствора азотнокислого серебра. Пробу для восстановления, освобожденную от сероводорода, предварительно обрабатывают 1%-ым раствором азотнокислого серебра для удаления меркаптанов, промывают и высушивают. Для восстановления берут 50 мл исследуемого продукта, приливают 50 мл 94%-ой уксусной кислоты и прибавляют 10 граммов цинковой пыли. Обратный холодильник присоединяют с поглотительным сосудом, в который приливают измеренное количество 0,01н раствора азотнокислого серебра. В качестве поглотительного сосуда целесообразно пользоваться колбочкой Фрезениуса. Восстановление производится на кипящей водяной бане в течение 3-х часов. После восстановления исследуемый продукт отделяется от кислоты разбавлением водой, промывается и высушивается безводным сернокислым натрием. Образованные при восстановлении дисульфидов меркаптаны определяются, как описано выше. Расход азотнокислого серебра на образование меркаптидов в поглотительном сосуде определяется титрованием роданистым аммонием в присутствии железо-аммонийных квасцов.

Определение сульфидов. Для определения органических сульфидов предложено несколько методов. Ряд авторов — [15, 16, 17] используют способность органических сульфидов образовать комплексы с бромом или иодом для их количественного определения. В других работах [18, 19, 20] применены растворы иодата калия или бромида-бромата калия для титрования сульфидов. Образование комплексов сульфидов с солями тяжелых металлов исследовано также многими авторами [1, 21, 22, 23]. Существенным недостатком вышеуказанных методов является их ограниченная применимость в случае более сложных систем. Большинство известных методов определения сульфидов совершенно непригодны для анализа фракций сланцевой смолы вследствие высокого содержания непредельных соединений [18, 19 и др.]. Обработка азотнокислой закисью ртути дает, как показывают исследования Сампи [15] и других, несколько заниженные результаты вследствие частичного растворения комплекса R—S—R·HgNO<sub>3</sub>.

Автором данной статьи разработан метод для определения сульфидов, который основывается на образовании сульфониевых солей в результате реакции между иоди-

стым метилом и сульфидами:

$$R_1 - S - R_2 + CH_3J \rightarrow \left[ \begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix} \right] S - CH_3 \right]^+J^-$$

Соли сульфония имеют ионную структуру, они хорошо растворимы в воде и в водных растворах являются типичными электролитами. Анион иода в молекуле иодида сульфония легко замещается на другие анионы, например:

 $\begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \end{bmatrix} > S - CH_3 \end{bmatrix}^+ J^- + AgNO_3 \rightarrow \begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \end{bmatrix} > S - CH_3 \end{bmatrix}^+ NO_3^- + AgJ$ 

Со времени открытия сульфониевых соединений Эфеле [24] соли сульфония различных сульфидов получены многими авторами, но условия образования солей сульфония

исследованы недостаточно.

Каррара [25], исследуя скорость образования иодида триэтилсульфония, нашел, что реакция в условиях, примененных им, количественно не протекает. Рей и Левин [26] показали, что в стехиометрическом соотношении сульфида и иодистого алкила реакция протекает только на 50% и одновременно возможны сложные побочные реакции с образованием углеводородов и свободного иода. Бост и Эверет [27] установили, что реакция образования солей сульфония протекает хорошо в среде метилового спирта.

При исследовании автором данной статьи условий образования солей сульфония выяснилось, что при нагревании в запаянных ампулах при 100°С смеси сульфида и иодистого метила в растворе метилового спирта реакция образования сульфониевого соединения протекает количественно. На основании этого был разработан метод определения сульфидной серы. В систематическом ходе анализа сульфиды определяются из пробы, восстановленной цинковой пылью и обработанной азотнокислым серебром для

удаления меркаптанов.

Для определения сульфидов смесь анализируемой пробы в количестве, содержащем до 0,5 миллимолей сульфидной серы, 3—5 мл метилового спирта и около 5 миллимолей иодистого метила (десятикратный избыток по содержанию сульфидной серы) нагревают в толстостенной запаянной ампуле при 100°С в течение 2—3 часов. После окончания нагревания реакционную смесь из ампулы выливают в делительную воронку, ампулу промывают водой, которую добавляют к реакционной смеси в делительной воронке. Непрореагировавший иодистый метил отделяют от водного слоя и водный раствор для извлечения свободного иода и остатков иодистого метила экстрагируют в делительной воронке хлороформом и затем диэтиловым эфиром. Далее водный раствор переливают в мерную колбу емкостью 250 мл. Для титрования берут 50 мл раствора, прибавляют 10 мл 0,05н раствора азотнокислого серебра и нагревают до кипения. Затем разбавляют водой до объема, примерно, 100 мл, прибавляют несколько миллилитров концентрированной азотной кислоты и кипятят до полной коагуляции иодистого серебра. Избыток азотнокислого серебра титруют 0,05н раствором роданистого аммония в присутствии железо-аммонийных квасцов. Из другой порции раствора (50 мл) определяют образовавшийся иодистый водород титрованием 0,05н раствором едкой щелочи в присутствии метилового красного. Содержание сульфидной серы вычисляют по формуле:

$$S_{R-S-R} = \frac{0.05 (a-b) \cdot 32.07 \cdot 100}{1000 \cdot k} \%$$

а — расход 0,05н раствора азотнокислого серебра в мл.

b — расход 0,05н раствора едкой щелочи в мл,

к — навеска пробы в граммах.

Результаты определения различных индивидуальных сульфидов по настоящему методу приводятся в таблице 3.

Таблица 3 Результаты определения индивидуальных сульфидов

A CONTROL OF A CON	Взято в мол. 10 <sup>-3</sup>	Найдено мол. 10 <sup>-3</sup>	Найдено в %	Расхож- дение в %
Диаллилсульфид	0,756	0,747 0,749	98,7 98,9	-1,3 -1,1
Диизобутилсульфид	0,420	0,419 0,421	99,7 100,3	-0,3 +0,3
Дипропилсульфид	1,171	1,175 1,176	100,2 100,3	+0,2 +0,3
Дибензилсульфид	0,416	0,417 0,420	100,1 101,0	$^{+0,1}_{+1,0}$

Наряду с вышеуказанными определениями были проведены опыты с тиофеном, тиантреном и дифенилсульфидом. Все эти соединения не образовали солей сульфония. Отсюда можно сделать заключения, что тиофены, а также сульфиды, имеющие связанный с ароматическими ядрами атом серы, не склонны к образованию сульфониевых соединений. В обоих случаях имеется аналогичная в отношении серы система связей — C=C—S—C=C—, что по-видимому не способствует образованию солей сульфония.

Для проверки пригодности рекомендуемого метода определения сульфидной серы в более сложных системах, были составлены смеси из индивидуальных сульфидов и нефтяного и сланцевого бензинов. Результаты определения приводятся в таблице 4.

Таблица 4

Определение сульфилов в смесях с бензинами

Определение	сульфидов в	CMCCAA C	OCHSHIRIMA	
Состав смеси	Взято в мол. 10 <sup>-3</sup>	Найдено в мол. 10	Найдено в %	Расхож- дение в %
Нефтяной крекинг-бензин и дипропилсульфид	0,1888 0,0494 0,0596			
Bcero:	0,2978	0,2971	99,8	-0,2
Фракция сланцевого бен- зина 145—160°С и дип- ропилсульфид диаллилсульфид диизобутилсульфид	0,1461 0,0781 0,0491			
Bcero:	0,2733	0,2682	98,4	-1,6

В сланцевом и нефтяном бензинах были определены сульфиды до прибавления индивидуальных сульфидов согласно вышеприведенному методу. В таблице 4 показан только прирост сульфидной серы за счет прибавления индивидуальных сульфидов. Нами были проведены также опыты по определению сульфидной серы описанным методом в присутствии анизола, гваякола и трикрезола. Выяснилось, что присутствие этих соединений не оказывает влияния на результат определения сульфидной серы.

Определение тиофенов. При последовательном определении классов сернистых соединений по Фараджеру остаточная сера после извлечения сероводорода, свободной серы, меркаптанов, дисульфидов и сульфидов считается тиофеновой и тиофановой. Для прямого количественного определения тиофеновой серы вполне удовлетворительных методов пока не существует. Дениже [29] предложил для определения тиофена сернокислую ртуть, с которой тиофенобразует комплекс (HgSO<sub>4</sub>·HgO) · C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S . Димрот [30], а за ним и другие предложили реакцию с уксуснокислой ртутью, с которой образуется комплекс C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S. (СН<sub>3</sub>COOHg)<sub>4</sub>. Содержание тиофеновой серы вычисляется из веса осадка. Оба метода имеют серьезные недостатки.

Опыты Клекстона и Хоффарта [2] показали, что также некоторые непредельные соединения способны реагировать с сернокислой ртутью и следовательно результаты определения могут получаться завышенными. Так как содержание тиофеновой серы вычисляется на основе определенного состава осадка, то в присутствии замещенных тиофенов результаты уже не могут соответствовать действительности.

Б. П. Федоров и Г. И. Горушкина [32] недавно опубликовали работу об определении тиофена и его простейших гомологов в смесях совместно с непредельными углеводородами. Авторы испытывали метод Пикона [33], обоснованный на ацетилировании тиофенов хлористым ацетилом с последующим определением кетона и бромид-броматный метод титрования. Авторы нашли, что бромид-броматный метод в сочетании с ламповым способом позволяет находить количественный состав тройных смесей, содержащих тиофен, ароматический углеводород и непредельные углеводороды.

Метод Б. Федорова и Г. Горушкиной применим для анализа более простых систем, где отсутствуют сульфиды, кислородные соединения и более сложные ароматические и

непредельные углеводороды.

Левит и Хоуард [31] предложили для определения тиофенов окисление азотной кислотой. При окислении тиофеновое кольцо расщепляется и сера окисляется в серную кислоту, которую осаждают хлористым барием в виде сернокислого бария. Предварительно требуется удалить другие классы сернистых соединений кроме сульфидов, которые в этих условиях окисляются в сульфоны. Окислению с образованием серной кислоты не поддаются такие соединения тиофенового ряда как, например, 3,4 — дифенилтиофен, тетрафенилтиофен, тионафтен, дибензотиофен, которые также окисляются в соответствующие сульфоны. Из известных до сих пор методов для определения тиофеновой серы наиболее подходящим для анализа сланцевой смолы и ее фракций является, по нашим взглядам, метод, предложенный Левитом и Хоуардом.

Ниже дается аналитическая процедура определения.

В колбу, снабженную обратным холодильником на шлифе, вливают примерно 100 мл 8н азотной кислоты и приливают исследуемую пробу в количестве, дающем при осаждении приблизительно 0,5 г BaSO<sub>4</sub>. Пробу нагревают

на кипящей водяной бане, пока слой азотной кислоты становится прозрачным желтым, на что требуется, примерно, 3—6 часов. Слой азотной кислоты отделяют от масляного слоя исследуемой пробы и собирают в стакан. Оставшийся желтый масляный слой несколько раз промывают теплой водой и промывные воды прибавляют к азотной кислоте. Кислотный водный раствор осторожно нейтрализуют концентрированным раствором аммиака до появления глубокой оранжевой окраски. По нашим опытам целесообразно до нейтрализации из водного раствора извлекать масляные остатки исследуемой пробы эфиром. Затем приливают при перемешивании концентрированную соляную кислоту, пока восстановится желтая окраска. Для достижения оптимальной кислотности для осаждения сернокислого бария приливают еще дополнительно 1-2 мл соляной кислоты. Осаждение и определение сернокислого бария производится известным в аналитической химии путем.

Предложенный в настоящей статье метод последовательного определения классов сернистых соединений не лишен недостатков. Основными недостатками являются относительная сложность проведения отдельных определений и недостаточная селективность определения некоторых классов сернистых соединений и, в частности, тиофе-

нов.

При разработке настоящей методики учтена специфика сланцевой смолы и особенно высокое содержание непредельных углеводородов и кислородных соединений. Результаты использования настоящей методики при анализе сланцевой смолы приводятся в другой статье настоящего сборника.

### ЛИТЕРАТУРА

W. F. Faragher, J. C. Morell, G. S. Monroe, Ind. Eng. Chem. 19, 1281 (1927).
 G. Claxton, W. A. Hoffert, J. Soc. Chem. Ind. 65, 333 (1946).

2. G. Claxton, W. A. Hoffert, J. Soc. Chem. Ind. 65, 333 (1946).
3. A. Vogel, Ann. 86, 370 (1853).
4. M. P. Matuszak, Ind. Eng. Chem. An. Ed. 4, 98, (1932).
5. A. C. Броун, А. П. Сиверцев: «Химия сернистых соединений жидкого топлива», ОНТИ, 1937, стр. 369—370.
6. F. Feigl, C. Stark, Ana!. Chem. 27, 1838 (1955).
7. D. A. Skoog, I. K. Bartlett, Anal, Chem. 27, 369 (1955).
8. S. F. Birch, G. A. R. Norris, J. Chem. Soc. 129, 2545 (1923).
9. R. Samp'ey, E. E. Reid, J. Am. Shem. Soc. 54, 3404 (1932).

10. P. Borgstrom, E. E. Reid. Ind. Eng. Chem. An. Ed. 1. 186 (1929).

11. W. N. Malisoff, Claude E. Anding, Ind. Eng. Chem. An.

Ed. 2, 96, (1935).

M. D. Grimes, I. E. Puckett, B. I. Newby, B. I. Heinrichs, Anal. Chem. 27, 152 (1955).

13. I. M. Kolthoff, W. E. Harris, Ind. Eng. Chem. An. Ed. 18, 162 (1946).

J. A. R. Coope, G. I. Maingot, Anal. Chem. 27, 1478 (1955). R. Sampey, K. H. S'lagle, E. E. Reid, J. An. Chem. Soc. 54, 3401 (1932).

- S. H. Hastings, B. H. Johnson, Anal. Chem. 27, 564 (1955).
- H. V. Drushel, J. F. Miller, Anal. Chem. 27, 495 (1955). S. Siggia, R. L. Edsberg, Anal. Chem. 20, 938 (1948). 18. Б. Г. Лукяница, А. С. Некрасов, Докл. АН СССР, 90,

1043 (1953). W. A. Houff, R. D. Schu'ltz, Anal. Chem. 25, 1258 (1953):

P. Borgstrom, I. S. Mc Inti're, Ind. Eng. Chem. 23, 321 21.

S. F. Birch, J. Inst. Petr. 39, 185 (1953). 22

V. N. Ipatieff, B. S. Friedmann, J. Am. Chem. Soc. 62, 1752 (1940).

24. A. Oefele, Ann. 82, 1932, (1864).

Carrara, Qazz. Chim. Ital. 24. 180 (1894).

- F. E. Ray, J. Levine, J. Org. Chem. 2, 267 (1937). R. N. Bost, I. E. Everett, J. Am. Chem. Soc. 62, 1752 (1940). 26.
- N. Helström, J. Physik. Chem. A. 177, 337 (1936). Deniges, C. r. 120, 628, 781 (1895). O. Dimroth, Ber. 2032 (1902).

L. S. Le'vitt, E. Howard, Anal. Chem. 25, 196 (1953). 31.

Б. П. Федоров, Г. И. Горушкина, Хим. и техн. топлива, № 12, 5 (1956).

33. M. Picon, Buel. Soc. chim. Fr. 296 (1949).

### НЕКОТОРЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОБЕССЕРИВАНИЮ СЛАНЦЕВОГО БЕНЗИНА ХИМИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

Проблема стабилизации и обессеривания сланцевого бензина до настоящего времени удовлетворительного разрешения не нашла. Это заставляет нас изыскать новые способы очистки с целью улучшения качества получаемого

бензина, а также уменьшения потерь.

Для выяснения обессеривающих способностей химических реагентов проведено много работ. Все же, по нашему мнению, все возможности в этом отношении не исчерпаны, в частности для обессеривания сланцевого бензина. Подробнее других исследован щелочно-сернокислотный способ очистки, который до настоящего времени является единственным способом, применяемым в нашей сланцеперерабатывающей промышленности для очистки бензина. Xuмизм обессеривающего действия серной кислоты хорошо известен и останавливаться на этом вопросев данной статье было бы излишним. Очистка плумбитом натрия и докторским раствором, дающая при некоторых нефтепродуктах хорошие результаты, при эстонском сланцевом бензине не может дать удовлетворительных результатов вследствие своеобразного группового состава сернистых соединений, отличающегося высоким содержанием сульфидных и тиофеновых соединений. Это подтверждается и опытами А. С. Броуна [1]. Гипохлоритный метод, как показывают опыты Вуда и др. [3], также не удаляет тиофеновых соединений. При очистке сланцевого бензина, богатого реакционноспособными непредельными соединениями, имеется еще опасность загрязнения бензина хлоропроизводными.

Очистка сланцевого бензина хлористым цинком исследована А. С. Броуном [2], Я. И. Хисиным [4], С. И. Файнгольдом, М. Ю. Корвом [5, 6] и другими. При этом Броун пришел к выводу, что хлористый цинк имеет главным образом стабилизующее действие, содержание серы же снижается незначительно. Опыты Хисина, про-

<sup>\*</sup> Научный руководитель А. Я. Аарна.

веденные в жидкой фазе, не дали положительных результатов. Лучшие результаты получены Файнгольдом и Корвом как при парофазной, так и жидкофазной очистке. Полученный бензин был удовлетворительной стабильности и содержание серы было доведено до 0,29% и даже 0,14%. В последнем случае, правда, выход бензиновой фракции был невысокий — 37,9% от исходного сырого бензина и длительность процесса при этом достигала 75 часов. Броун с сотрудниками [1] исследовал обессеривающую способность для сланцевого бензина некоторых химических реагентов, в том числе хлорного железа, хлористого алюминия, хромовой смеси и комбинаций их. Значительного снижения содержания серы в этих опытах не было достигнуто. П. К. Когерман [7] исследовал очистку эстонских сланцевых бензинов в паровой фазе по методу Фраша многими металлами и окислами металлов. В этих опытах хорошие результаты были получены только восстановленной медью и коллоидным никелем, которыми содержание серы удалось снизить от 1,48% соответственно до 0,08% и 0,13%. При этом же эти металлы очень быстро, как указывает Когерман, теряют свою активность. Левина и Турова [8] изучали действие сулемы, металлического натрия, меди и уксуснокислой ртути на легкие погоны кашпирского сланцевого бензина. Наибольшее снижение содержания серы, от 11,5% до 7,61%, достигали обработкой бензина уксуснокислой ртутью по Димроту. Г. Л. Стадников [9] применял для отделения сернистых соединений тиофенового ряда от углеводородов и кашпирской сланцевой смолы метод ацетилирования отдельных фракций смолы хлористым ацетилом в присутствии хлористого олова. Полученные тиэноны могли быть легко отделены от углеводородов перегонкой.

Для получения искусственных смол Гартофом [10] использованы реакции тиофена с альдегидами, в частности, формальдегидом в присутствии хлористого алюминия. Баркаф и др. [11] исследовали конденсацию тиофена с формальдегидом в присутствии серной кислоты. Конденсация тиофена с некоторыми альдегидами исследована также Саханеном [12]. Исследуя действие ряда химических реагентов на индивидуальные сернистые соединения, Мидоу и др. [13] нашли, что хорошую обессеривающую способность имеет серная кислота, активированная двуокисью

азота или же фтористым бором.

В настоящей работе исследовалась обессеривающая способность для сланцевого бензина некоторых химических реагентов, которые, судя по литературным данным, могли бы дать положительные результаты. Обессеривающая способность некоторых из них доказана при обессеривании искусственных смесей углеводородов и индивидуальных сернистых соединений. Некоторые опыты были поставлены на основании известных в органической химии реакций соответствующих реагентов с сернистыми соединениями, преимущественно тиофенами. Исследовалась обессеривающая способность следующих реагентов: фурфурола, формалина, параформальдегида, серной кислоты, активированной двуокисью азота и фтористым бором, хлорной ртути и сернокислой ртути. Были поставлены также опыты для исследования возможностей обессеривания сланцевого бензина электролитическим путем. При этом можно ожидать, что сульфиды окисляются в сульфоны, имеющие температуру кипения выше 200° и поэтому могут быть отделены от бензина ректификацией. Тиофеновое кольцо, как известно, в сильных окислительных условиях расцепляется, причем сера окисляется до серной кислоты, легко вымываемой волой.

# Экспериментальная часть

а) Обессеривание фурфуролом. При постановке опытов с фурфуролом было предположено, что фурфурол является, с одной стороны, селективным растворителем для сернистых и кислородных соединений, а с другой стороны, вступает со своей альдегидной группой в реакцию конденсации с тиофенами и меркаптанами. Опыты проводились обесфеноленным бензином туннельных печей из технологического цикла до сернокислотной очистки. Бензин и фурфурол перемешивали при помощи механической мешалки в течение 60 минут, после чего фурфурольный слой отделяли в делительной воронке от бензина. Бензин промывали 10%-ой серной кислотой для лучшего отделения фурфурола, затем слабой щелочью и водой, после чего бензин подвергался ректификации.

Результаты, полученные при обработке бензина фурфу-

ролом, приведены в таблице 1.

Из приведенных результатов видно, что обессеривающий эффект фурфурола сравнительно небольшой и заклю-

### Результаты обессеривания сланцевого бензина фурфуролом

Количество бензина 100 мл, продолжительность опытов 60 мин., содержание серы в исходном бензине 0,97%.

<b>№</b> опы-	Количество реагента в мл.	Темпера- тура опыта в °C	Выход бензина в %	Содержание серы в очи- щенном бензине
1	1,0	комнат.	94	0,89
2	5,0		90	0,72
3	10,0		85	0,61
4	20,0		80	0,55
5	10,0+1 млНС1		84	0,58
6	10,0		82	0,64

чается главным образом в серективном растворении сернистых соединений. Конденсации фурфурола с тиофенами, по-видимому, в значительной степени в примененных условиях не происходит. Полученный бензин, вследствие частичного растворения фурфурола в очищаемом бензине, при сохранении приобретает желтоватый цвет.

при сохранении приобретает желтоватый цвет.
б) Обессеривание формалином и параформальдеги дом. Обрабатывая бензин формалином и параформальдегидом в присутствии катализаторов мы предполагали образование продуктов конденсации тиофенов с альдегидами, которые отделимы от бензина ректификацией. Для исследования была взята та же техническая фракция бензина, использованная в предыдущих опытах. Для удаления самых реакционноспособных непредельных соединений, которые в первой очереди сами могли бы вступить в реакцию с альдегидами, бензин был предварительно обработан 1%-ой (по объему) концентрированной серной кислотой. Бензин, реагент и катализатор загрузили в колбу и перемешивали механической мешалкой в течение 60 минут при температурах комнатной и 60°С. После отделения бензина от реагента бензин был ректифицирован. Результаты опытов приводятся в таблицах 2 и 3.

Данные, приведенные в таблицах 2 и 3, показывают некоторую обессеривающую способность как формалина, так и параформальдегида. Все же эффективность этих реагентов слишком низкая, чтобы вести разговор об них как

# Результаты обессеривания сланцевого бензина формалином

Количество бензина 100 мл, продолжительность опытов 60 минут, содержание серы в исходном бензине  $0.72^{0}/_{0}$ .

№ onыra	Количество формалина в мл	Количество катализа- тора	Темпера- тура опыта оС	Выход бензина %	Содержание серы в очищенном бензине %
1 2 3 4 5 6 7 8 9	5,0 5,0 5,0 5,0 5,0 5,0 5,0 5,0 5,0	1,0 г NH <sub>4</sub> C1 1,0 мл HC1 1,0 г AlCl <sub>3</sub> 1,0 г AlCl <sub>3</sub> 1,0 г FeCl <sub>3</sub> 1,0 мл SnCl <sub>4</sub> 1,0 п	комн. 60° комн. 60° комн. 60°	90 92 91 90 94 91 87 95 89	0,55 0,59 0,62 0,60 0,66 0,50 0,42 0,67 0,53

Таблица 3

Результаты обессеривания сланцевого бензина параформальдегидом Условия опытов такие же, как в табл. 2.

				The state of the s	THE RESERVE THE PERSON NAMED IN COLUMN TWO
№ onbra	Количество парафор- мальдегида в г	Количество катализа- тора	Темпера- тура опыта оС	Выход бензина %	Содержание серы в очищенном бензине %
1 2 3 4 5 6	1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0	1,0 г NH <sub>4</sub> C1 1,0 г AlCl <sub>3</sub> 1,0 г AlCl <sub>3</sub> 1,0 мл SnCl <sub>4</sub> 1,0 мл SnCl <sub>4</sub> 0,5 мл SnCl <sub>4</sub>	комн. 60° комн. 60° 60°	91 90 89 89 86 86	0,56 0,58 0,56 0,46 0,40 0,45

обессеривающих реагентах для сланцевого бензина. Сравнивая влияние использованных катализаторов на процесс обессеривания, видим, что наилучшие результаты получены хлористым оловом. При этом повышение температуры влияет положительно на снижение содержания сернистых соединений, но в то же время падает и выход бензина.

# в) Обессеривание серной кислотой, активированной двуокисью азота или фтористым бором

В этих опытах была использована серная кислота, в которой была растворена двуокись азота в различных концентрациях. Двуокись азота была получена из меди и азотной кислоты и перед пропусканием через кислоту была очищена и высушена. Концентрация двуокиси азота в серной кислоте вычислялась по привесу серной кислоты. Обессеривание проводилось по обычной методике, применяемой при сернокислотной очистке. Исследовалось влияние концентрации двуокиси азота в серной кислоте, тем-

Таблица 4

# Содержание серы в очищенном бензине, в зависимости от концентрации $NO_2$ в серной кислоте

Количество бензина 250 мл, количество реагента 5 мл, температура  $20^\circ$ , продолжительность перемешивания 30 минут, содержание серы в исходном бензине  $0.97^\circ/_{\rm 0}$ .

№ опы- та	Концентрация NO <sub>2</sub> в серной кислоте %	Выход бензина %	Содержание серы в очищенном бензине %
1 2 3 4 5 6 7 8	1,0 1,5 2,0 3,0 5,0 7,0 8,8	88,1 87,6 87,1 87,0 87,6 88,6 89,0 89,7	0,59 0,54 0,52 0,50 0,54 0,60 0,61 0,62

Таблица 5

# Содержание серы в очищенном бензине при концентрации $NO_2$ в серной кислоте $2^0/_0$ в зависимости от температуры опыта

Количество взятого бензина 250 мл, количество реагента 5 мл, продолжительность перемешивания 30 минут, содержание серы в исходном бензине 0.970%.

<b>№</b> опы- та	Температура опыта °С	Выход <b>б</b> ензина %	Содержание серы в очищенном бензине %
1 2 3	20°	87,0	0,50
	40°	86,2	0,48
	60°	84,7	0,42

пературы и продолжительности опыта при оптимальной концентрации двуокиси азота. Результаты исследований приведены в таблицах 4, 5, и 6.

Таблица 6

# Содержание серы в очищенном бензине в зависимости от продолжительности перемешивания

Количество взятого бензина 250 мл, количество реагента 5 мл, температура опыта  $20^\circ$ , содержание серы в исходном бензине  $0.97^0/\circ$ .

№ опы- та	Продолжитель- ность перемеши- вания в мин.	Выход бензина %	Содержание серы в очищенном бензине %
	Harris Balletin		
1	30	87,0	0,50
2	60	86,7	0,48
3	120	86,2	0,47

Фтористым бором систематических исследований проведено не было. Фтористый бор был получен по реакции:

$$3 \text{ CaF}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{ BF}_3 + 3 \text{ CaSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$$

Полученным фтористым бором была насыщена концентрированная серная кислота, с которой в дальнейшем были проведены опыты, результаты которых приводятся в таблице 7.

Таблица 7

# Результаты обессеривания сланцевого бензина серной кислотой, насыщенной фтористым бором

Количество взятого бензина  $250\,$  мл, количество реагента  $5\,$  мл, продолжительность опыта  $60\,$  минут, содержание серы в исходном бензине  $0.97^{\circ}$ /о.

<b>№</b> опы- та	Температура опыта °C	Выход бензина %	Содержание серы в очищенном бензине %
1 2	комн.	87 90	0,46 0,48

Представленные в таблице 5 данные показывают, что двуокись азота в некоторой степени повысит обессериваю-

щую способность серной кислоты при обессеривании сланцевого бензина только при определенных концентрациях двуокиси азота в серной кислоте. Оптимальной концентрацией оказалось 2% NO $_2$  (по весу) в серной кислоте. При концентрациях NO $_2$  5% и больше обессеривание, в сравнении с чистой кислотой, даже ухудшалось. По-видимому образующаяся частично при растворении двуокиси азота в серной кислоте нитрозилсерная кислота способствует удалению только определенного строения сернистых соединений, в то время как селективность насчет других сернистых соединений ухудшается. Этим можно было объяснить ухудшение обессеривающих способностей реагента при повышенных концентрациях двуокиси азота. Повышение температуры при очистке способствует удалению сернистых соединений, однако связанное с этим увеличение потерь не оправдывает повышения температуры. Увеличение продолжительности контакта, как видно из таблицы 6, в некоторой степени способствует удалению сернистых соединений. Увеличение же продолжительности контакта с одного часа до двух заметного эффекта не дает. Определения азота в очищенном бензине показывали, что присоединения окислов азота к непредельным соединениям при очистке не происходит.

Из проведенных нами опытов видно, что увеличение степени обессеривания сланцевого бензина, достигаемое прибавлением двуокиси азота к серной кислоте, небольшое. Можно сделать вывод, что активирование серной кислоты может оправдывать себя только при наличии отбросной двуокиси азота. Эффективность фтористого бора как активирующего реагента для серной кислоты при обессеривании сланцевого бензина в общем такая же, как

двуокиси азота.

# г) Обессеривание солями ртути

Тиофены, как известно, в благоприятных условиях могут образовать комплексы с солями ртути. Под действием соляной кислоты эти комплексы могут быть разложены и тиофены из них регенерированы. Для выяснения способности солей ртути обессеривать эстонский сланцевый бензин были поставлены опыты в паровой фазе с сулемой и сернокислой ртутью. Ниже описывается коротко методика, по которой были проведены опыты. Бензин посту-

пал из капельной воронки в испаритель, где по мере поступления испарялся. Затем пары бензина были пропущены через стеклянную трубку, наполненную дробленой пемзой, на которую была нанесена сулема или сернокислая ртуть. Стеклянная трубка, служащая реактором, была снабжена нагревательным кожухом, при помощи которого в реакторе поддерживалась необходимая температура. Так как опыты велись при температурах 100°C и 200°С, а конец кипения сырого бензина была несколько выше 200°, то необходимо было иметь в системе некоторый вакуум, величина которого регулировалась с таким расчетом, чтобы все пары сконденсировались в холодильниках. Для исследования скорости падения активности реагента, бензин при конденсации был отобран по отдельным фракциям. Для регенерации хлорной ртути через трубку были пропущены хлористый водород и водяной пар, для регенерации сернокислой ртути — водяной

Для исследования был взят тот же бензин, использованный в опытах с формалином и параформальдегидом и имеющий начальное содержание серы 0,72%. Результаты опытов с солями ртути приведены в таблицах 8 и 9.

Таблица 8

# Результаты опытов обессеривания сланцевого бензина хлорной ртутью

Количество пропущенного бензина 200 мл, содержание серы в исходном бензине 0,72%, температура в реакторе 100°С.

Свежий контакт		Регенерированный контакт		
№ фр-ий	Кол-во ото- бранной фракции в мл	Содержание серы во фракции <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Кол-во ото- бранной фракции в мл	Содержание серы во фракции %
1	40	0,12	40	0,21
2	40	0,23	40	0,28
3	40	0.34	40	0,42
4	45	0.47	48	0.53

Выход очищенного бензина при применении свежей хлорной ртути составляет 165 мл или 82,5%, при регенерированной 168 мл или 84%.

### Результаты опытов обессеривания слацевого бензина сернокислой ртутью

Количество пропущенного бензина 200 мл, содержание серы в исходном бензине 0,72%, температура в реакторе 200°C.

-	Свежий	контакт	Регенерирова	нный контакт
№ фр-ий	Кол-во ото- бранной фракции в мл	Содержание серы во фракции <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Кол-во ото- бранной фракции в мл	Содержание серы во фракции <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1 2 3 4	40 40 40 47	0,09 0,15 0,19 0,29	40 40 40 49	0,32 0,40 0,42 0,57

Выход очищенного бензина соответственно 83,5% и 84,5%.

Полученные бензины, после промывки щелочью и водой, имели приятный запах и были совершенно бесцветные. Из представленных данных видно, что при обессеривании сернокислой ртутью достигнуты несколько лучшие результаты. Оба же реагента быстро теряют свою активность. При пропускании бензина через реагент, и особенно при регенерации, наблюдается разложение солей ртути с выделением металлической ртути. Трудность регенерации и сравнительно быстрое падение активности сильно снижают ценность солей ртути, как обессеривающих реагентов, хотя при помощи, например, сернокислой ртути можно достигать значительного обессеривания сланцевого бензина

д) Обессеривание сланцевого бензина электролитическим окислением. Для исследования этого процесса был взят обесфеноленный печной бензин с содержанием серы 0.85%. Окисление проводилось в колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром. Провода, в зависимости от примененных электродов, из свинца, платины или никеля, были подведены к электродам через резиновую пробку. Электроды имели форму концентрических цилиндров. Для выпрямления тока был использован селеновый выпрямитель с напряжением выпрямленного тока 12 и 24 вольта. Сила тока регулировалась при помощи реостатов. При опытах, проведенных при повышенной температуре, для нагревания

Результаты обессеривания сланцевого бензина электролитическим окислением

	Содержа-											0,54	0,49			
0,850/0.	Выход	2	90	98	82	78	73	81	74	91	80	78	17	83	80	
т бензине	Темпера- оС оС		KOMH.				009	комн.	009	комн.	009	комн.	009	комн.		
100 мл, содержание серыв исходном бензине 0,85%.	Продолжи- тельность опыта в мин.	06	00	n	a	n		120	30	R			a		09	The state of the s
ание серы	Плотность тока амп/см <sup>2</sup>	0000	0,000	0,013	0,043	0,10	0,10	0,013	0,10	0,043	0,10	0,013	0,10	0,013	0,013	
, содерж	Сила тока в амп.	90	0,0	6'0	3,0	0,7	7,0	6,0	7,0	3,0	7,0	6,0	7,0	6,0	6'0	
30000000	Катод	n.	PD			2	R		*			,	•	Ni	R	
го бензина	Анод	0,40	FUO2	•		a	•				Pt	PbO <sub>2</sub>	n	R	•	
Количество взятого	Состав электролита	O3 H ~06	20% F12504	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +MnSO <sub>4</sub>	10% NaOH	20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +50%CH <sub>3</sub> COOH		20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	*	* Опыты с диафрагмой,
	втыпо 2И	-	1	2	3	4	5	9	7	8	6	10	11	12*	13*	1

была использована водяная баня. В последних двух опытах, т. е. в опытах № 12 и 13 была использована фарфоровая цилиндрическая диафрагма, служащая для отделения анодной и катодной камер. В качестве электролита в опытах 1—5, 6,9, 12—13 была использована 20%-я серная кислота, в опытах 10 и 11 смесь, состоящая из 50% ледяной уксусной кислоты и 50% серной кислоты 20%-ой концентрации. В опыте 7 к серной кислоте было прибавлено в качестве катализатора небольшое количество сернокислого марганца. В опыте 8 электролитом служил 10% раствор едкого натра. Бензин после окисления промывали щелочью и водой, высушивали и перегнали в реактификационной колонке. Результаты, полученные при обессеривании сланцевого бензина электролитическим окислением, приведены в таблице 11.

Из представленных данных видно, что обессеривание путем электролитического окисления связано со значительными потерями, в основном за счет осмоления бензина. Содержание серы в бензине при этом падает сравнительно мало. В настоящих опытах удалось довести содержание серы в лучшем случае до 0.49%, но потери при этом были чрезмерно большие, достигая 29%. Повышение плотности тока в некоторой степени улучшает процесс обессеривания, но в то же время увеличиваются и потери. В опытах, проведенных с использованием диафрагмы, лучшего обессеривания не было достигнуто. При более удачном подборе состава электролита и материала электродов возможно, конечно, достижение более удовлетворительных результатов. Придется отметить, что процесс электролититического окисления бензина при повышенной и даже комнатной температуре чрезвычайно взрывоопасен, так как пары бензина и кислорода образуют отличную взрывчатую смесь.

# выводы

1. Исследовано обессеривание эстонского сланцевого бензина туннельных печей фурфуролом, формалином, параформальдегидом, серной кислотой, активированной двуокисью азота и фтористым бором, солями ртути и электролитическим окислением.

2. Установлены пределы содержания серы в очищенном бензине, достигаемые при обессеривании названными

реагентами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Броун, Ученые зап. ЛГУ № 79, Серия Хим. Наук, вып. 7, 1945, стр. 126.

Тоже, стр. 94. A. E. Wood, A. R. Greene, R. W. Provine, Ind. Eng. Chem. 18, 823 (1926).

 Я. И. Хисин, Действие хлористого цинка на сланцевые бензины. «Горючие сланцы» № 4, 1934, стр. 52—56.
 С. И. Файнгольд, М. Ю. Корв: Парофазная очистка сланцевого бензина. Сб. «Горючие сланцы, химия и технология» АН ЭССР, вып. 2, 1956, стр. 155—166. 6. А. Т. Кылль, С. И. Файнгольд, М. Ю. Корв: Жидко-

фазная стабилизация сланцевого бензина. Сб. «Горючие сланцы,

химия и технология», АН ЭССР, вып. 2, 1956, стр. 169—180. 7. П. К. Когерман, К. Лутс, И. Хюссе: «Химия эстонских сланцев» ОНТИ ГХТИ 1934, стр. 77.

Левина, Турова «Химия твердого топлива», 6, 30 (1931). 18, 823, (1926).

9. G. L. Stadnikov, Br. Ch. 8, 343 (1927).

H. D. Hartough, S. J. Lukasiewicz, U. S. 2, 612, 505 Ch. Ab. 7547 (1953).

11. R. A. Barkhuff, Jr., L. M. Debing, U. S. 2, 538, 753 Ch. Ab. 4484 (1951).

12. P. D. Caesar, A. N. Sachanen, Ind. Eng. Chem. 40, 922 13. J. R. Meadow, T. A. White, Ind. Eng. Chem. 42, 925 (1950).

### К ВОПРОСУ ОБЕСФЕНОЛИВАНИЯ СМОЛ полукоксования сланца раствором ШЕЛОЧИ

Переработка горючих сланцев на жидкие топлива и газ не является рентабельной, так как фактическая, а также перспективная, себестоимость этих продуктов выше их существующих оптовых и розничных цен. Следует учесть то, что Советский Союз обладает богатейшими в мире запасами нефти, добыча и переработка которой увеличивается у нас очень большими темпами и что жидкие топлива из сланца составляют в общем балансе добычи и потребления жидких топлив весьма незначительную часть. Поэтому жидкие топлива из сланца по своим техническим показателям должны соответствовать продуктам переработки нефти и унифицированные цены на них назначаются по ценам соответствующих нефтяных продуктов, без учета их себестоимости. Поэтому сланцевые жидкие топлива и не могут являться наиболее целесообразными или единственными целевыми продуктами переработки сланца. Аналогично обстоит дело и со сланцевым газом.

Дальнейшим направлением улучшения экономических показателей сланцеперерабатывающих предприятий является получение из сланцевой смолы новых, более ценных, чем жидкие топлива, продуктов. При этом необходимо обратить особое внимание на те продукты, которые являются для сланцевой смолы специфическими и которые не могут быть получены из других видов сырья, например, из нефти. Таким специфическим для сланцевой смолы продуктом являются фенолы, которых содержится сланцевой смоле до 25%. Поэтому в рациональном использовании сланцевой смолы, в увеличении рентабельности сланцеперерабатывающей промышленности большое удельное значение могут иметь фенолы.

Следует еще добавить, что химическая промышленность ощущает в настоящее время острый недостаток в

фенольном сырье. Необычайно быстрый рост производства пластмасс, ядохимикатов для сельского хозяйства,

<sup>1</sup> В экспериментальной работе принимал участие студент И. Арро.

качественных синтетических дубителей требует в все воз-

растающих количествах фенолов.

При использовании фенолов сланцевой смолы, как и фенолов полукоксования других видов твердого топлива, возникает ряд вопросов как в области технологии производства, так и в области использования сланцевых фенолов, требующих быстрейшего разрешения. Одним из таких не решенных вопросов является вопрос обесфеноливания фракций смол. Большое значение имеет процесс выделения фенолов, как первый этап в их производстве, а также как один из важнейших этапов рафинации фракций жидких топлив.

Одним из основных способов выделения фенолов (и других кислых компонентов) является в настоящее время их выделение раствором щелочи. Этот способ издавна находит применение при очистке различных фракций жидкого топлива и смазочных масел в нефтяной промышленности, в коксохимической промышленности при выделении фенолов, а также в сланцеперерабатывающей промышленности для очистки полученных из сланцевой смолы моторных жидких топлив. Учитывая огромное техническое значение процесса выделения кислых соединений, для выделения последних из фракций нефти и смол переработки твердого топлива, предложено значительное количество и других методов. Среди них заслуживают внимания различные методы экстракции органическими растворителями, селективно растворяющими кислородсодержащие соединения, в том числе органические кислоты и фенолы. Предложено использовать для этой цели муравьиную кислоту [1, 2], ацетон [3], глицерин и различные спирты как в чистом, так и в разбавленном виде [3, 4]. Однако эти методы не нашли пока практического применения. Для удешевления процесса выделения фенолов делались попытки заменить раствор едкого натра другими основаниями, гидроокисями щелочно-земельных металлов [5] или аммиаком как в виде жидкого аммиака, так и в виде водного раствора [6, 7, 8]. Ввиду различных обстоятельств эти предложения технического значения пока не приобрели. В последнее время, в связи с усовершенствованием и широким внедрением в производство очистки смазочных масел процесса селективной экстракции, стали снова обращать внимание на экстракционные методы выделения фенолов из масел. Доказана возможность применения для

этой цели спиртов [9]. Установлено, что оптимальные результаты получаются при экстрагировании 60-80% водным раствором метанола [10, 11]. Г. Н. Безрадецкий и А. В. Мазов [11], изучая метод выделения фенолов каменноугольной смолы экстракцией водными растворами метанола, нашли, что четырехступенчатой противоточной экстракцией можно выделить до 95% фенолов, содержащихся в обесфеноливаемой фракции смолы, причем выделенные фенолы содержат только 11% нейтральных кислородных соединений. Применимость метанола для выделения фенолов из сланцевой смолы показана работами Г. Н. Гарновской [12]. Методы экстракции органическими растворителями пока еще не внедрены в промышленность, поэтому единственным освоенным методом выделения фенолов из различных смол можно считать обесфеноливание раствором едкого натра. Этот метод применяется в настоящее время для технического обесфеноливания фракций сланцевой смолы. Обычно для этого используется

10—15% раствор едкого натра.

Вопросом выделения фенолов из фракций смол растворами щелочи, в том числе и из фракций сланцевой смолы, занимались многие исследователи, однако, как теоретическая, так и практическая сторона вопроса остались неразрешенными. Е. В. Раковский [13] в своей обстоятельной монографии о химии и технологии смолы полукоксования торфа пишет: «Вопросы выделения и очистки фенолов, несмотря на свою давнюю историю, до сих порокончательно не расшифрованы». Было замечено, что количество компонентов, выделенных из фракций смол раствором щелочи, зависит от концентрации и количества щелочи [14, 13]. Такое явление объяснялось тем, что в феноляты переходит (вследствие эмульгирования) некоторое количество нейтральных компонентов смолы. Этот вывод подтверждался тем, что выделенные количества смолы превышали количество фенолов, определенное в смоле весовым методом. На рис. 1 приведены для иллюстрации количества компонентов сланцевой смолы, выделенные растворами едкого натра различной концентрации, и количества кислых компонентов (фенолов и карбоновых кислот), определенные по весовому методу. Для исследования была взята сланцевая смола вращающейся реторты, разбавленная 2-кратным объемом бензина, щелочный раствор брался в соотношении 1:1 к смоле. Из приведен-

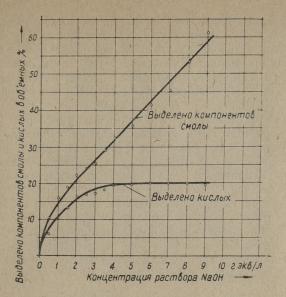


Рис. 1. Зависимость количества переходящих в феноляты компонентов смолы и кислых компонентов (определенных весовым методом) от концентрации раствора щелочи.

ных данных рис: 1 вытекает, что количество компонентов смолы, переходящих в феноляты, возрастает почти пропорционально концентрации щелочи и при высоких концентрациях щелочи превышает более чем в 2 раза количество кислых, определенных весовым методом. Для уменьшения перехода нейтральных компонентов смолы в феноляты как при определении фенолов в смолах, так и при техническом обесфеноливании фракций смолы, применяются поэтому обычно 10% растворы едкой щелочи.

Как показано одним из авторов настоящей статьи [15] при обесфеноливании фракций жидких топлив на сланце-перерабатывающих предприятиях 10% раствором щелочи выделяется только часть фенолов. Значительная часть их 30—45% остается не выделенной. Это обусловлено главным образом тем, что сланцевая смола содержит помимо низших гомологов фенола высшие гомологи различных рядов ароматических оксипроизводных, которые трудно растворимы в растворах щелочи. Вследствие такого со-

става фенолов сланцевой смолы те методы, которые сложились в коксохимической промышленности для выделения фенола (оксибензола), крезолов и ксиленолов из легкой фракции коксовой смолы и которые были использованы всеми предшествующими исследователями смол полукоксования, неприменимы для выделения и анализа

суммарных фенолов сланцевой смолы.

Выделение фенолов из фракций смол раствором щелочи является равновесным процессом. Однако рассматривать этот процесс только как равновесную реакцию слабой кислоты и основания, как это делали многие исследователи [13, 17]), неправильно. Как показали исследования [15], большое значение в равновесном процессе обесфеноливания имеет растворимость недиссоциированного фенола в водной (фенолятной) и в масляной фазах, точнее, коэффициент распределения недиссоциированных фенолов между масляной и фенолятной фазами. Действительное отношение концентраций фенолов в масляной и фенолятной фазах К' выражается формулой

$$K' = \frac{k}{1 + \frac{K}{[H+]}} \approx \frac{k [H^+]}{K}$$

где:

коэффициент распределения недиссоциированных фенолов между масляной и фенолятной фазами.

К — константа диссоциации фенолов.

[H+] — концентрация водородных ионов в феноляте. Количество фенолов, переходящих в феноляты, зависит, кроме того, еще от отношения объемов фенолята и обесфеноливаемой фракции смолы.

Приведенное уравнение показывает, что более полное удаление фенолов из масляной фазы достигается уменьшением значения k, то есть увеличением растворимости

фенолов в водной (фенолятной) фазе.

Растворимость фенолов в водной фазе можно увеличивать добавлением растворимых в воде органических растворителей, метилового, этилового спирта, ацетона и т. д. Кроме того, увеличения растворимости фенолов в фенолятной фазе можно достичь, используя эффект гидротропии и сопряженной растворимости путем применения более концентрированных растворов щелочи. Нами указа-

но [16], что переход нейтральных соединений в фенолят необходимо рассматривать как явление гидротропии или сопряженной растворимости. Аналогично тому как в более концентрированных растворах солей органических кислот растворяется больше не растворимых в воде углеводов, так в более концентрированных растворах фенолятов (которые образуются при использовании концентрированных растворов щелочи), должно больше растворяться не растворимых в водной фазе высших фенолов. Вследствие этого уменьшается коэффициент распределения и в фенолятную фазу переходит больше фенолов. Следовательно. высшие, т. н. не растворимые в щелочи фенолы или «криптофенолы», которые не выделяются из фракций смол 10% раствором щелочи, должны выделяться 30-40% растворами щелочи. Поэтому утверждения исследователей, что с увеличением концентрации щелочи увеличивается только захват нейтральных соединений в фенолят, ошибочно, параллельно с переходом некоторого количества нейтральных соединений увеличивается и количество выделенных фенолов.

В настоящей статье мы приводим данные обесфеноливания бензино-керосиновой фракции и фракции дизельного топлива смолы туннельных печей растворами щелочи различной концентрации. При определении количества фенолов, переходящих в феноляты, мы не могли использовать существующие в настоящее время объемные, весовые или рефрактометрические методы определения фенолов. По нашему мнению при исследовании фракций смолы, содержащие высшие фенолы, этими методами невозможно получить истинных данных. При исследовании процесса обесфеноливания нами был использован метод определения гидроксильных групп как в выделенных фенолах, так и в остаточной обесфеноленной фракции смолы. Использование для контроля выделения фенолов этого метода дало возможность полностью решить поставленную задачу и доказать, что при применении концентрированных растворов щелочи количество выделенных фе-

нолов действительно увеличивается.

# Экспериментальная часть

Исследование выделения фенолов из бензино-керосиновой фракции было произведено 10%, 20%, 30% и 40%

водными растворами едкого натра, что соответствует концентрациям в 2,5; 5; 7,5 и 10 г-экв. в литре. Были использованы 0,8, 1 и 1,2-кратные количества щелочи по отношению к эквивалентному содержанию -ОН группы в исходной фракции. Для выделения фенолов бралось 500 мл сырой бензино-керосиновой фракции, которая механически взбалтывалась в течение  $^{1}/_{2}$  часа в делительной воронке с раствором щелочи. Предусмотренное количество раствора щелочи прибавлялось сразу, экстракция проводилась один раз. Нейтральные компоненты, переходящие в феноляты, отделялись из последних отдувкой водяным паром, а оставшиеся после этого в фенолятах тяжелые компоненты нейтрального масла в расчет не принимались 1. Феноляты разлагались 15% раствором соляной кислоты и затем фенолы экстрагировались эфиром. Из эфирной вытяжки при 150°C отгонялся эфир и далее вода. Результаты опытов приведены в таблице 1 и на рис. 2.

На основании результатов опытов по обесфеноливанию бензино-керосиновой фракции сланцевой смолы растворами щелочи различной концентрации можно сделать сле-

дующие выводы.

Количество выделяемых при обесфеноливании фенолов возрастает с повышением концентрации щелочного раствора. Количество выделяемых фенолов достигает оптимума уже при концентрации 30%: при дальнейшем повышении концентрации раствора щелочи существенного повышения выделения фенолов не наблюдается. Количество выделяемых фенолов не увеличивается существенно и с применением избытка щелочи. Повышение степени выделения фенолов при использовании избытка щелочи наблюдается только при ее небольших концентрациях (10% щелочь). При однократной экстракции выделяется максимально 85% от общего количества фенолов. Количество переходящего в фенолят нейтрального масла растет с повышением концентрации щелочи. Количество выделенного нейтрального масла возрастает также с увеличением избытка щелочи (примерно пропорционально количеству фенолята). Количество нейтрального масла, которое отдувается водяным паром, при использовании 30-40% растворов щелочи, равно 25-30% от суммарного коли-

<sup>1</sup> Количество нейтрального масла, оставшегося в фенолятах составляет, как показали опыты, 15—16% от выделенных отдувкой нейтральных масел.

Таблица Выделение фенолов из бензино-керосиновой фракции сланцевой смолы водными растворами щелочи различной концентрации

		cad	размилион пошрания	macini pagn					
10000	Наименование показателей	-	2	က	4	ıo	6	7	00
-	Взято эквивалентов щелочи на 1 эквОН группы в исходной фракции.	8,0	8,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2
2	Концентрация раствора щело-	10	30	10	20	30	40	10	30
3	Содержание -ОН в исходной фракции смолы в $^{0/0}$	69'0	69'0	69'0	69'0	69,0	69'0	69'0	69'0
4	Выделено фенолов на исход- ную фракцию в %	3,6	4,7	3,8	4,9	4,9	5,3	3,8	4,9
2	Содержание -ОН в фенолах в $^{0/6}$	12,7	11,4	13,0	12,2	11,6	11,11	13,3	11,7
9	Выделено с фенолами -ОН группы от исходного количе-	66,2	77,6	71,7	76,2	82,5	85,5	74,0	83,1
7	Выделено отгоняемого водяным паром нейтрального масла в 0/0	0,2	9,4	0,2	1,0	1,6	2,4	0,4	1,9
0	Содержание -ОН в рафинате	0,24	0,13	0,23	0,15	0,11	0,10	0,10	0,12

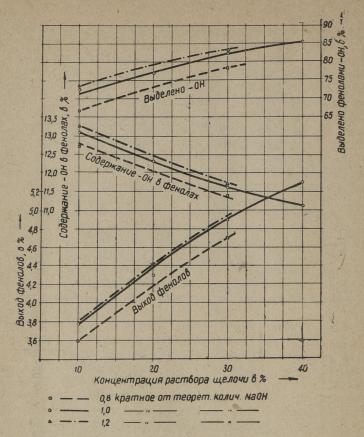


Рис. 2. Выделение фенолов водными растворами щелочи из бензино-керосиновой фракции сланцевой смолы.

чества нейтрального масла и фенола. Учитывая ту часть нейтрального масла, которая остается в фенолах после отдувки водяным паром, можно предположить, что общее количество его равно 30—35% от всех соединений, выделяемых раствором щелочи. В случае концентрированных растворов рафинат содержит еще некоторое количество фенолов. Если предположить, что сланцевое масло не содержит других гидроксилсодержащих соединений, кроме фенолов, то при однократной экстракции это количество

равняется 15—16% от исходного количества фенолов <sup>1</sup>. Следует еще отметить, что 10% раствором щелочи в условиях наших опытов (интенсивное перемешивание) достигалось более полное выделение фенолов, чем на производстве. Следует предположить, что способы перемешивания, применяемые на производстве, не гарантируют за время, установленное технологическим режимом, равно-

весия между водной и углеводородной фазой.

Исследование обесфеноливания фракций дизельного топлива было проведено 10%, 20%, 30% и 40% растворами щелочи. Для выделения фенолов применялись вычисленные по содержанию -ОН группы 1,0, 1,25, 1,5 и 2,0-кратные от эквивалентного количества едкой щелочи. Для обесфеноливания было взято 500 мл сырой фракции дизельного топлива, которая взбалтывалась механически в делительной воронке в течение 1/2 часа с соответствующим количеством раствора щелочи. После отстаивания нижний фенолятный слой отделялся и экстрагировался 150 мл и 50 мл эфира для выделения нейтральных соединений (нейтрального масла), а при применении 30% и 40% растворов щелочи соответственно 200 мл и 100 мл эфира. Полученный эфирный слой обесфеноливался раствором щелочи соотвествующей концентрации. Полученный фенолят добавлялся и к исходному феноляту. Эфирный раствор нейтрального масла высушивался безводным сульфатом натрия, после чего эфир отгонялся, остаток выдерживали на металлической бане при температуре 150°С в течение 1/2 часа. Объединенные фенолятные растворы подкислялись 15% раствором соляной кислоты, а фенолы отделялись экстракцией эфиром. Из высушенной сульфатом натрия эфирной вытяжки отгонялся эфир, пока температура в колбе не достигала 150°С. После охлаждения колба с фенолами взвешивалась. Все полученные продукты — фенолы, нейтральное масло и остаток от экстракции — рафинат, исследовались на содержание —ОН группы. В таблице 2 и на рис. 3 приведены результаты

Суммируя эти результаты, можно сделать следующие

<sup>1</sup> Действительное же количество фенолов, оставшееся в рафинате, будет большим, т. к. при очистке в первую очередь выделяются более низкомолекулярные фенолы с относительно большим содержанием —ОН, чем фенолы, оставшиеся в рафинате.

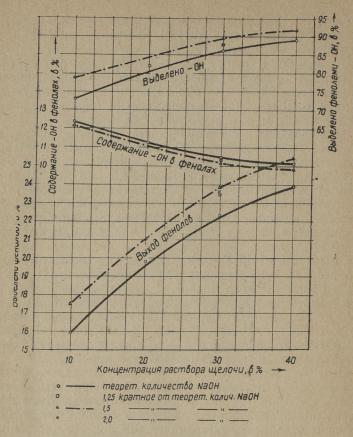


Рис. 3. Выделение фенолов водными растворами щелочи из фракции дизельного топлива сланцевой смолы.

выводы. При однократном обесфеноливании фракции дизельного топлива 10%-ным водным раствором щелочи выделяется не более 75—76% от общего количества фенолов. При повышении концентрации щелочи количество выделяемых фенолов возрастает, достигая 92% при использовании 40%-го раствора. Количество выделяемых фенолов увеличивается незначительно также и при увеличении количества щелочи. Оптимальное обесфеноливание фракции достигается при использовании 1,25—1,5-крат-

Выделение фенолов из дизельной фракции водными растворами щелочи

						and the latest desired	And designations	A THE PERSON NAMED IN		-
A SECTION	Номер опыта	1	2	0	4	ro	9	7	00	6
-	Взято эквивалентов щелочи на 1 эквОН группы в исходной фракции	1,0	1,0	1,0	1,0	1,25	1,5	1,5	1,5	2,0
2	ac	10	.20	30	40	30	10	30	40	30
9	Содержание -ОН в исходной фракции смолы в %	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,7(
4	Выделено фенолов на исходную фракцию в %	15,6	19,8	22,3	23,8	23,4	17,5	23,8	25,4	23,7
5	9	12,4	11,2	10,4	10,1	10,2	12,2	10,1	8,6	10,0
9	Выделено фенолами -ОН группы от исходного количества в %	71,7	82,2	0,98	89,2	9,78	0,67	0,68	92,0	87,7
7	Выделено нейтрального масла на фракцию в %	2,1	3,2	4,8	5,3	5,7	3,1	5,9	7,2	5,6
00	Содержание -ОН в нейтральном мас-	4,5	3,5	2,3	1,7	2,0	4,3	1,8	1,5	2,0
6	Выделено -ОН нейтральным маслом от исходного количества в %	3,3	3,9	4,1	3,3	4,2	4,9	3,9	4,0	+
10	Получено рафината в %	82,0	77,0	73,5	6,89	72,4	79,4	9'02	67,4	70,7
11	Содержание -ОН в рафинате в % .	71,0	0,48	0,35	0,35	0,29	0,52	0,27	0,21	0,28

ного количества щелочи от эквивалентного по содержанию гидроксильной группы во фракции. Более значительное повышение количества щелочи не увеличивает больше количества выделяемых фенолов. При оптимальных условиях обесфеноливания 33% от общего количества фракций выделяется в виде фенолята. По содержанию гидроксильной группы в рафинате можно предположить, что количество фенольных компонентов в рафинате не превышает 1,5%. С повышением количества выделяемых фенолов увеличивается и количество нейтральных компонентов в суммарных фенолах.

Количество нейтрального масла, которое растворяется в феноляте и которое можно выделить экстракцией фенолята, растет с увеличением концентрации щелочи. Параллельно с этим уменьшается концентрация фенольных компонентов в выделенном нейтральном масле. Можно сделать вывод, что количество фенольных компонентов, переходящих в нейтральное масло, является постоянным и составляет примерно 4% от количества фенолов в исход-

ной фракции.

На основании результатов всех опытов, можно сделать следующие выводы. Обесфеноливание фракций моторных топлив сланцевой смолы 10% раствором щелочи, как это практикуется в сланцевой (и в коксохимической) промышленности, нельзя считать удовлетворительным. При обесфеноливании бензино-керосиновой фракции 10% раствором щелочи в рафинированных топливах остается до 30—35% фенолов и при обесфеноливании фракции дизельного топлива до 25% фенолов от исходного количества, что означает, что в рафинированном дизельном топливе остается до 7—8% фенолов. Такие количества фенолов значительно ухудшают свойства жидких моторных топлив, получаемых из сланцевой смолы.

Результаты данной работы показывают, что применяемые в настоящее время методы определения фенолов, объемные, весовые, рефрактометрические, при которых фенолы отделяются 5—10% водным раствором щелочи, не дают истинного содержания фенолов в смолах. В зависимости от пределов кипения фракций и общего содержания фенолов во фракциях степень выделения фенолов изменяется, что делает невозможным корректирование результатов опытов введением каких-либо коэффициентов. Поэтому все выводы, сделанные на основании опре-

деления фенолов во фракциях смол, особенно высших, необходимо считать неточными, имеющими только качественный характер.

# выводы

1. При выделении фенолов из фракций смол 10% раствором щелочи выделяется только часть их.

2. Показано, что с увеличением концентрации раствора щелочи увеличивается и количество выделенных фенолов.

3. Применяемые в настоящее время методы определения

фенолов дают заниженные данные.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Bielenberg, H. Goldhahn, Brennstoffchemie, 21, 236 (1940).

2. Герм. пат. 710948.

3. Е. Hübsch, Е. Karpathi, Франц. пат. 643763.

Франц. пат. 602437; франц. пат. 673417.
 Герм. пат. 147999; Герм. пат. 533307; Брит. пат. 318116; Пат. США 1819687.

E. Jarry, Compt. rend., 193. 614 (1932).
 K. Gieseler, Braunkohle, 31, 781 (1932).

- 8. Герм. пат. 436444; Герм. пат. 437410; Патент США 1709309.
- Nobuyoski Hara, Masatoshi Osava, Hisao Asuma.
   J. Chem. Soc. Jap. Ind. Sect., 51, 27, 150 (1948); C. A., 44, 9138 (1950).

10. C. F. Pruton, T. Walsh, A. Dessai, Ind. Eng. Chem., 42, 1210 (1950).

- 11. Т. Н. Безрадетский, А. В. Мазов, Труды ВНИИГИ, вып. IV, Гостоптехиздат, 1952, стр. 139. 12. Г. Н. Гарновская, Труды ВНИИПС, вып. 4, Гостоптехиз-
- дат, 1955, стр. 199.
- Е. В. Раковский «Химия и технология первичных дегтей торфа» АН БССР, Минск, 1949, стр. 172.
- 14. P. N. Kogerman, On the chemistry of the Estonian oil shale «Kukersite», Tartu, 1931, pp. 37.
- 15. Х. Т. Раудсепп, Горючие сланцы, химия и технология, вып. 2., Акад. наук Эст. ССР, Таллин, 1956, стр. 107.
  16. Х. Т. Раудсепп. Научная сессия Акад. наук Эст. ССР 23—29 апр. 1947 г. в Тарту, Таллин, 1948, стр. 204.
  17. А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя. Труды Таллинского полит. инст. серия А, № 63, 134 (1955).

#### ОГЛАВЛЕНИЕ

1.	А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, Термическое разложение	
2.	сланца-кукерсита	3
	эстонского горючего сланца	39
3.	Э. Т. Липпмаа, Графический метод нахождения требуемого времени на полукоксование кукерсита	46
4.	А. Я. Аарна, Ю. Т. Риккен, О механизме низкотемператур-	
	ного разложения сланца-кукерсита	53
5.	К. А. Каск, В. Я. Михкельсон, О химическом составе тер- мобитума сланца-кукерсита	68
6.	А. К. Сийрде, О распределении серы в продуктах терми-	0=
7.	ческого разложения диктионемого сланца	85
	тионемового сланца	91
8.	В. Т. Палуоя, Разделение нейтральных кислородных со-	104
9.	единений сланцевой смолы хроматографическим методом X. A. Силланд, О групповом составе сернистых соединений	104
	сланцевой смолы	119
10.	А. Ю. Пиксарв, О применении избирательной гидрогениза- ции для определения структуры олефинов сланцевой смолы	129
11.	О. Г. Эйзен, Об определении простого ароматического эфира	
10	бензо-β-нафтол-2,3-а-фурана в сланцевой смоле	152
12.	А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя, О термоустойчивости сланцевой смолы	157
13.	«МОЛЫ	100
14.	тики реакции хлорокиси фосфора с фенолом	166
	заторов при реакции хлорокиси фосфора с фенолом	183
15.	Э. К. Пийроя, Изучение механизма и кинетики реакции резорцина с фенилоксифосфорилдихлоридом	207
16.	х т Раидсепп. Э. К. Пийроя. Исследование действия ката-	
	лизаторов при конденсации резорцина с фенилоксифосфо-	226
17	рилдихлоридом	
	в тверлых горючих ископаемых	242
18.	сернистых соединений в сланцевой смоле	247
19.	Х А Силланд. Некоторые исследования по обессериванию	261
20	сланцевого бензина химическими реагентами	201
20.	смол полукоксования сланца раствором щелочи	274

СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА Эстонское Государственное Издательство,

Таллин, Пярнуское шоссе, 10

Редактор А. Аарна

Технический редактор М. Аардма

Сдано в набор 10 IX 1957. Подписано к печати 4 III 1958. Формат бумаги  $54\times84,^1/16$ . Печатных листов 18+1 вклейка. По формату  $60\times92$  печатных листов 14,76. Учетно-издательских листов 14,73. Тираж 800. МВ-00479. Заказ № 2928. Типография «Юхисэлу», Таллин, ул. Пикк 40/42.

Цена 10 руб. 35 коп.

ENSV Teaduste Akadeemia Keskraamatukogu

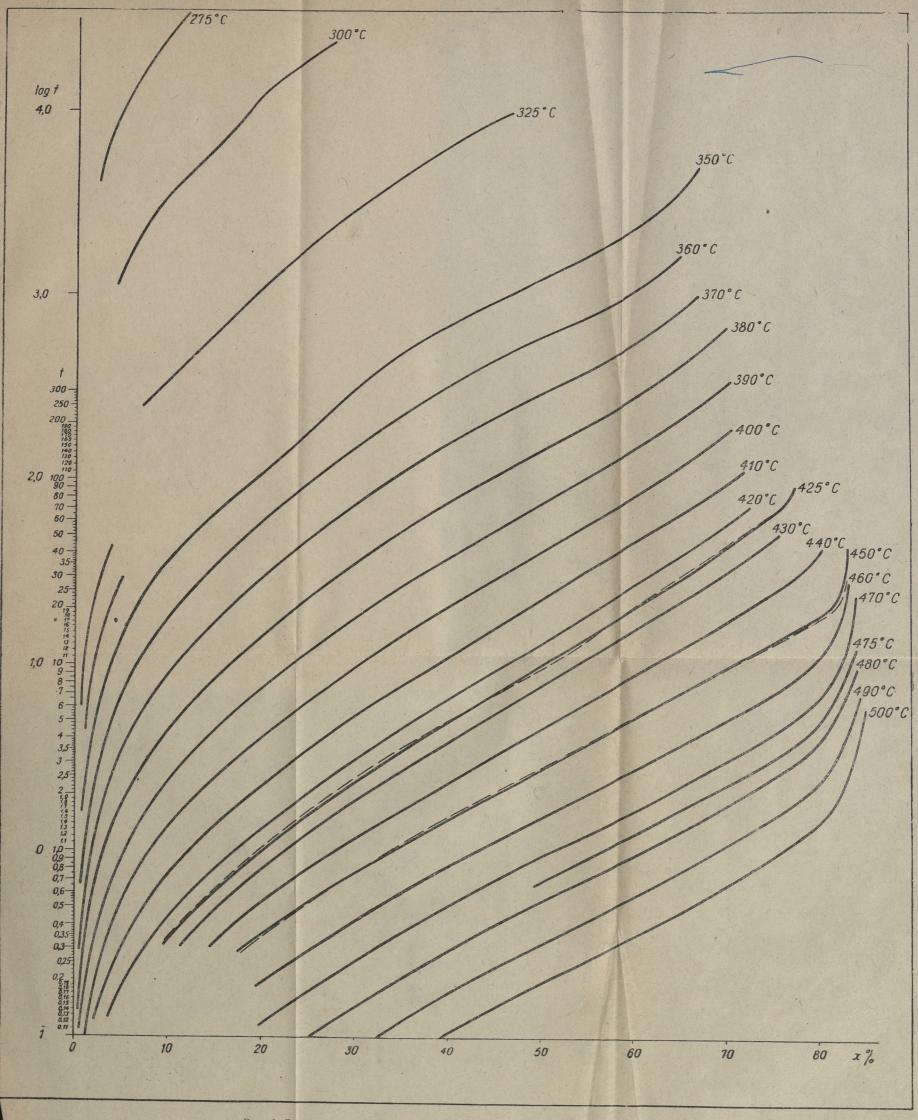


Рис. 1. Зависимость степени разложения от времени и температур: x = f(t, T)

- 1. A. Я. сланца
- 2. 3. T.
- эстонс 3. Э. Т.
- 3. Э. I. време
- 4. А. Я. ного 1
- 5. K. A.
- 6. A. K.
- ческог
- 7. A. K. тионе:
- 8. B. T.
- 9. Х. А.
- 10. *А. Ю.*
- ции д
- 11. *О.Г.* Е бензо-
- 12. А. Я.
- 13. *X. Т.*
- тики ј
- 14. *X. Т.* заторо
- 15. Э. K. резорі
- 16. X. T. лизат
- рилди 17. *А.* Я.
- В ТВЕ
- 18. *X. А.* серни
- 19. X. A.
- 20. *X. Т.* смол

СБОРНИІ

Сдано в бумаги ту 60×92 Тираж 80 5.8.0

Цена 10 руб. 35 коп.

