

Er. 6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

Серия А

№ 153

1958

**СБОРНИК СТАТЕЙ
ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА**

V

ТАЛЛИН 1958

Ер. 6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

Серия А

№ 153

1958

СБОРНИК СТАТЕЙ
ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

V

ТАЛЛИН 1958

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF TORONTO
130 St. George Street, Toronto, Ontario, Canada

1870

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF TORONTO
130 St. George Street, Toronto, Ontario, Canada

Ep. 1870



А. Я. Аарна

О ВЛИЯНИИ КИСЛОРОДА ВОЗДУХА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

Влияние кислорода воздуха при термическом разложении горючего сланца представляет большой практический интерес. При любом промышленном агрегате термической переработки горючего сланца имеет место доступ воздуха, а следовательно и окислительное действие кислорода. В сланцевых шахтных генераторах, где проведение процесса возможно только с применением воздушного дутья, избыток кислорода должен оказывать существенное влияние на процесс полукоксования.

Влияние кислорода воздуха на горючие сланцы до сих пор исследовалось при сравнительно низких температурах, в условиях искусственного старения сланца. К. Лутс [1], Т. Алумяэ [2] и В. Полозов [3] в общем пришли к выводу, что окисление сланца приводит к снижению содержания водорода в органической массе и следовательно падению выхода смолы. На основании экспериментального материала К. Лутса и В. Полозова А. Митюрёв [4] вычислил кинетические формулы окисления керогена сланца. А. Митюрёв считает, что содержание кислорода в газообразном теплоносителе уже в стадии нагревания сланца причиняет окисление керогена и следовательно снижение выхода смолы.

В условиях практического проведения процесса полукоксования механизм действия кислорода воздуха значительно сложнее. В агрегатах термической переработки сланца одновременно имеются пары смолы, газы и твердая фаза в виде сланца или полукокса. Поступивший в систему кислород смешивается парогазовой смесью и при высокой температуре должно иметь место окисление в паровой фазе. Чистого окисления керогена в таких условиях труднее себе представить.

Из практики полукоксования сланца известно, что выход смолы в шахтных генераторах ниже выхода смолы в других агрегатах полукоксования. При этом генераторная смола отличается от других смол полукоксования сланца более низким содержанием бензиновой фракции.

По данным К. Лутса содержание кислорода в отходящем от газификатора газе 2,2%. М. Губергриц и Л. Паальме [5] нашли содержание кислорода в верхней части газификатора 0,8%, в пережиме 1,0% и в отходящем газе 2,2%. По данным СПК Кохтла-Ярве содержание кислорода в генераторном газе 1,0 до 1,8%. Согласно этим данным для окисления в генераторе расходуется примерно 15—20 м³ кислорода на тонну сланца. Из этого количества кислорода достаточно для окисления 10—12 кг смолы. Надо полагать, что истинный расход кислорода значительно выше.

В настоящей работе мы ставили задачей исследовать влияние кислорода в процессе термического разложения горючего сланца. При этом мы проводили опыты окисления отдельно до начала образования смолы и во время смолообразования, т. е. окисление в паровой фазе.

Экспериментальная часть

Опыты полукоксования сланца проводились в массивной стальной реторте с электрическим обогревом. Для одного опыта взяли 220 г сланца. На дне реторты находилась металлическая сетка, а кислород содержащий азот подавался в камеру под сеткой. Таким образом, кислородсодержащий азот равномерно распределялся в слой сланца над сеткой.

Отходящая из реторты парогазовая смесь охлаждалась в холодильнике, затем газы очистили от сероводорода пропусканием через раствор едкого натрия, высушивали от влаги хлористым кальцием и пропускали через активированный уголь для улавливания газбензина. Количество входящего в реторту и выходящего из системы газов измерили при помощи газовых часов.

Для опытов использовали технологический сланец шахты Кивиили. Сланец измельчили в дробильнике и брали фракцию от 2 до 3 мм. Использованный сланец имел следующий состав:

содержание влаги — 1,61%,
 содержание минеральной углекислоты — 14,00%,
 содержание золы — 40,00% и
 содержание истинной органической массы — 47,20%.

Во время опыта в систему подавали азот с содержанием кислорода 6%.

Первый ряд опытов проводили с подачей кислородсодержащего газа в реторту в период предварительного нагревания сланца до начала образования смолы. Затем подачу газа прекратили и проводили полукоксование до конца (до 500°C). Длительность предварительного нагревания сланца была 4 часа (нагревание от 100 до 340°C). Результаты опытов приводятся в таблице 1.

Таблица 1

Опыты окисления сланца до начала образования смолы

Начало окисления при 100°C

Конец окисления при 340°C

Показатели	№ № опытов				
	6	8	3	5	7
Количество кислорода, л/кг	—	8,6	15,0	17,1	34,2
Выход продуктов полукоксования на сланец в %:					
смола	31,0	28,5	24,5	24,2	25,5
вода	4,5	5,3	4,5	5,3	6,4
газовый бензин	1,9	2,2	1,8	1,7	0,8
кокс	56,6	57,6	61,9	61,2	59,0
газ и потери	6,0	6,4	7,3	7,6	8,3
Выход на органическую массу в %:					
смола	66,7	61,2	55,7	52,0	54,8
вода	6,2	8,0	6,2	8,0	10,3
газовый бензин	4,1	4,7	3,9	3,7	1,7
кокс	10,1	12,3	18,5	20,0	15,3
газ	12,9	13,8	15,7	16,3	17,9
Выход смолы и газбензина от возможного максимального выхода в %	100,0	93,2	54,4	78,8	79,9
Выход бензиновой фракции до 200% на смолу в %	18,2	16,7	16,6	17,5	16,6
Выход бензиновой фракции на кероген в %	12,1	10,2	9,3	9,1	9,1
Удельный вес смолы при 20°C	0,935	0,936	0,937	0,938	0,941
Элементарный состав смолы в %:					
С	83,39			82,79	83,08
Н	10,75			10,67	10,63
O+S+N	5,56			6,54	6,29

Следующий ряд опытов проводили при различной продолжительности предварительного нагревания. Результаты опытов приводятся в таблице 2.

Таблица 2

Опыты окисления сланца при различной продолжительности предварительного нагревания

начало окисления при 100°C

конец окисления при 340°C

Показатели	№ № опытов				
	6	5	12	7	11
Продолжительность окисления в часах	0	4	6	4	8
Количество кислорода, л/кг	—	17,1	24,8	34,2	34,2
Выход продуктов полукоксования на сланец в %:					
смола	31,0	24,2	23,1	25,5	22,9
вода	4,5	5,3	5,5	6,4	6,2
газовый бензин	1,9	1,7	2,1	0,8	2,1
кокс	56,6	61,2	63,2	59,0	63,3
газ	6,0	7,6	6,1	8,3	5,5
Выход на органическую массу в %:					
смола	66,7	52,0	49,6	54,8	49,2
вода	6,2	8,0	8,4	10,3	9,9
газовый бензин	4,1	3,7	4,5	1,7	4,6
кокс	10,1	20,0	24,4	15,3	24,5
газ	12,9	16,3	13,1	17,9	11,8
Количество смолы и газового бензина от максимального выхода в %	100,0	78,8	76,6	80,0	76,0
Выход бензиновой фракции на смолу в %	18,2	17,5	15,5	16,6	15,3
Выход бензиновой фракции на кероген в %	12,1	9,1	7,8	9,1	7,5
Удельный вес смолы при 20°C	0,935	0,938	0,951	0,941	0,952
Элементарный состав смолы в %					
С	83,39	82,79	82,54	83,08	82,22
Н	10,75	10,67	10,43	10,63	10,34
O+S+N	5,86	6,54	7,03	6,29	7,44

Третий ряд опытов проводили с подачей кислородсодержащего азота в реторту в период образования смолы. Результаты приводятся в таблице 3.

Таблица 3

Опыты окисления в период выделения смолы

начало окисления при 340°C

конец окисления при 500°C

продолжительность окисления 4 часа

Показатели	№ № опытов			
	6	9	4	10
Количество кислорода, л/кг		8,6	16,7	25,7
Выход продуктов полукоксования на сланец в %:				
смола	31,0	30,0	27,7	28,2
вода	4,5	4,6	5,1	5,4
газовый бензин	1,6	2,2	2,2	2,3
кокс	56,6	57,2	58,8	57,4
газ и потери	6,0	6,0	6,2	6,7
Выход на органическую массу в %:				
смола	66,7	64,5	59,6	60,6
вода	6,2	6,5	7,4	8,2
газовый бензин	4,1	4,7	4,7	4,9
кокс	10,1	11,4	15,0	11,9
газ	12,9	12,9	13,3	14,4
Выход смолы и газового бензина от максимального выхода в %	100,0	97,9	91,0	92,6
Выход бензиновой фракции на смолу в %	18,2	16,3	14,0	13,3
Выход бензиновой фракции на кероген в %	12,1	10,5	8,4	8,1
Удельный вес смолы при 20°C	0,935	0,945	0,958	0,966
Элементарный состав смолы в %:				
С	83,39	82,68	82,94	82,50
Н	10,75	10,54	10,45	10,26
O+S+N	5,86	6,78	6,61	7,24

Из приведенных данных вытекает, что окисление сланца, а также окисление в паровой фазе приводят к снижению выхода смолы. Для оценки направления окисления целесообразно использовать следующее соотношение:

$$\alpha = \frac{C_m - C}{b_m - b},$$

где C_m — максимальный выход смолы из керогена без окисления,

C — выход смолы при опыте с окислением,

- b_m — максимальный выход бензиновой фракции в пересчете на кероген без окисления и
 b — выход бензиновой фракции при опыте с окислением.

Если снижение выхода смолы имеет место за счет снижения выхода бензиновой фракции, тогда $C_m - C = b_m - b$ и $\alpha = 1$. Если общий выход смолы падает быстрее нежели выход бензиновой фракции, $C_m - C > b_m - b$ и $\alpha > 1$. Ниже приводятся данные для α по опытным данным таблиц 1 и 3.

Окисление до начала выделения смолы		Окисление в период выделения смолы	
№№ опытов	α	№№ опытов	α
8	2,55	9	1,0
3	4,00	4	1,7
5	5,03	10	1,3
7	4,76		

Из этих данных следует, что окисление в паровой фазе селективно влияет на выход бензиновой фракции. Окисление сланца до начала выделения смолы при одинаковом количестве кислорода окисления в паровой фазе значительно больше влияет на общий выход смолы. При этом удельный вес и содержание кислорода смолы меняются незначительно. Отсюда можно заключить, что окисление до начала выделения смолы влияет на общий выход смолы и не оказывает селективного действия по отдельным фракциям.

Из приведенных экспериментальных данных можно заключить, что кислород действует вредно в процессе полукоксования. Окисление снижает общий выход смолы и, в частности, и низкокипящих фракций. Нам, кажется, что в генераторном процессе кислород действует в двух вышеуказанных стадиях. Окисление в твердой фазе приводит к резкому снижению общего выхода смолы, а парофазное окисление уничтожает бензиновую фракцию. Таким образом часть необходимого для проведения процесса тепла покрывается сжиганием легкой части смолы. Существенным источником кислорода является обратный газ. Поэтому необходимо принять меры для снижения содержания кислорода в обратном газе, а также обеспечить полное использование кислорода в газификаторе.

Выводы

1. Исследовано влияние кислорода при термическом разложении горючего сланца в период нагревания сланца до выделения смолы и окисления парогазовой смеси разложения сланца.

2. Показано, что окисление сланца вызывает снижение выхода смолы. При одинаковом расходе кислорода окисление сланца до смолообразования снижает больше выход смолы, чем окисление парогазовой смеси в период выделения смолы.

3. Показано, что наличие кислорода в системе полукоксования в период образования смолы вызывает селективное окисление бензиновой фракции. Подобное явление наблюдается при полукоксовании сланца в шахтном генераторе. На основании этого высказано предположение, что причиной отсутствия или незначительного количества бензиновой фракции в генераторной смоле является наличие кислорода в теплоносителе. Для повышения качества и выхода смолы необходимо принять меры снижения содержания кислорода в теплоносителе.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Luts, Keemia Teated 2, (1932).
2. Т. Е. Алу мяэ, Окисление керогена сланца молекулярным кислородом, Автореферат диссертации ТПИ 1954.
3. В. Ф. Полозов, Окисление керогена прибалтийских сланцев, Труды ВНИИПС, вып. 2, 1954. стр. 5.
4. А. К. Митюр ев, Кинетика окисления сланца прибалтийского месторождения, Труды ВНИИПС, вып. 5, стр. 79, 1956.
5. М. Я. Губергриц, Л. П. Па аль м е, Процесс газообразования в шахтном сланцевом генераторе. Горючие сланцы — химия и технология, выпуск 2, АН ЭССР, 1956., стр. 33.

К. Д. Хельн¹⁾

ОПЫТ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ В СЛОЕ ТОПЛИВА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ СЛАНЦА В КАМЕРНЫХ ПЕЧАХ

Введение

Камерная печь является сложным тепловым устройством, в котором сочетаются процессы нагрева и термического разложения сланца. Ведущую роль в организации технологического процесса в камерных печах, как и в других аппаратах для термического расложения топлива, играют теплопередача, интенсивность и равномерность передачи тепла к топливу, степень полезного использования затрачиваемого тепла.

Процессы термического разложения зависят от температуры в слое топлива и от скорости нагрева сланца, а температура и скорость нагрева зависят от условий теплопередачи внутри загрузки.

Передача тепла осуществляется за счет кондуктивной теплопроводности, при помощи конвекции с потоком парогазовой смеси и теплоизлучения.

Конвекция является основным способом теплопередачи в таком агрегате, где твердое топливо и парогазовый теплоноситель двигаются в противотоке [1,2,3].

В верхней части камерной печи топливо и выделяющаяся парогазовая смесь двигаются в прямотоке [4], поэтому нагрев сланца при помощи конвекции осуществляется только за счет некоторого перемещения потоков парогазовой смеси и кусков топлива в поперечном направлении от нагретых стенок камеры к центру загрузки.

В нижней необогреваемой части камерной печи, часто

¹⁾ Научные руководители Н. Д. Серебрянников и А. Я. Аарна

неправильно называемой «зоной охлаждения», теплообмен между парогазовой смесью и твердым топливом осуществляется более интенсивно за счет конвекции в противотоке [5].

Передача тепла топливу теплоизлучением в условиях работы камеры может иметь место непосредственно у нагретых стен камеры. Влияние теплоизлучения на общую теплопередачу не велико.

В обогревательных простенках, наоборот, от горящего факела до 95% от общего передаваемого тепла передается радиацией.

Итоги процесса переработки сланца в камерных печах, выход и состав продуктов разложения зависят, в конечном счете, от температурного режима в слое топлива. Между тем, распределение температуры, условия теплопередачи и сама методика измерения температуры в движущемся по камере слое изучены до сих пор недостаточно.

Настоящая работа представляет собой попытку освещения этих вопросов.

Измерение температуры внутри слоя топлива

Во время эксплуатации камерных печей температура в слое топлива не измеряется. Измеряется только температура поверхности огнеупорной кладки со стороны отопительной системы. Такие измерения не дают точного представления о температуре в самом слое. При максимально допустимой температуре кладки печи в отопительной системе, которая определяется огнеупорностью материала кладки, температура в слое топлива в сильной степени зависит от производительности печей по сланцу.

Наибольший выход бытового газа при переработке сланца в камерных печах на проектном режиме получается при конечной температуре нагрева кусков топлива и парогазовой смеси 900°C [6]. В этом случае выход газа может достигнуть 455 $ум^3/тн^*$, а выход смолы 4,0%.

*) $ум^3/тн$ — выход газа из тонны сланца при нормальных условиях (760 мм в ст. и 0°C), объем газа пересчитан на высшую тепло-

творность 4000 $\frac{ккал}{нм^3}$.

Промышленные камерные печи дают значительно меньший выход газа — 350 ум³/тн и больший выход смолы — 5,5%; это разрешает предположить, что пиролиз продуктов разложения сланца происходит в меньшей степени и что температура переработки значительно ниже 900°С.

Распределение температуры кладки по высоте обогревательных простенков, а также измерение температуры в период между кантовками показано на рис. 1 и 2 [5, 7].

Вычисленная по этим графикам средняя температура кладки камеры со стороны обогрева составляет 1154°С.

ГРАФИК ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОДА ВЕРТИКАЛОВ МЕЖДУ КАНТОВКАМИ

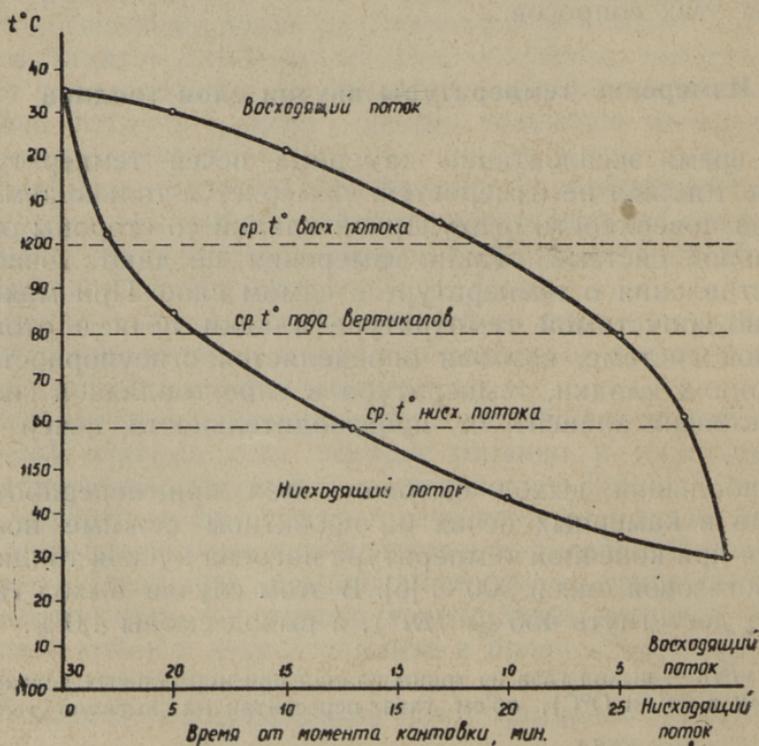


Рис. 1

ГРАФИК

ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПО ВЫСОТЕ ВЕРТИКАЛА МЕЖДУ КАНТОВКАМИ

(составлен по данным Теплотехстанции Глабнефтегаза)

- 1 - Температура после кантовки на ниж. поток
- 2 - Средняя температура
- 3 - Температура перед кантовкой на верх. поток

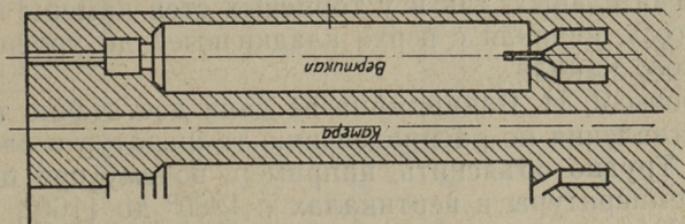
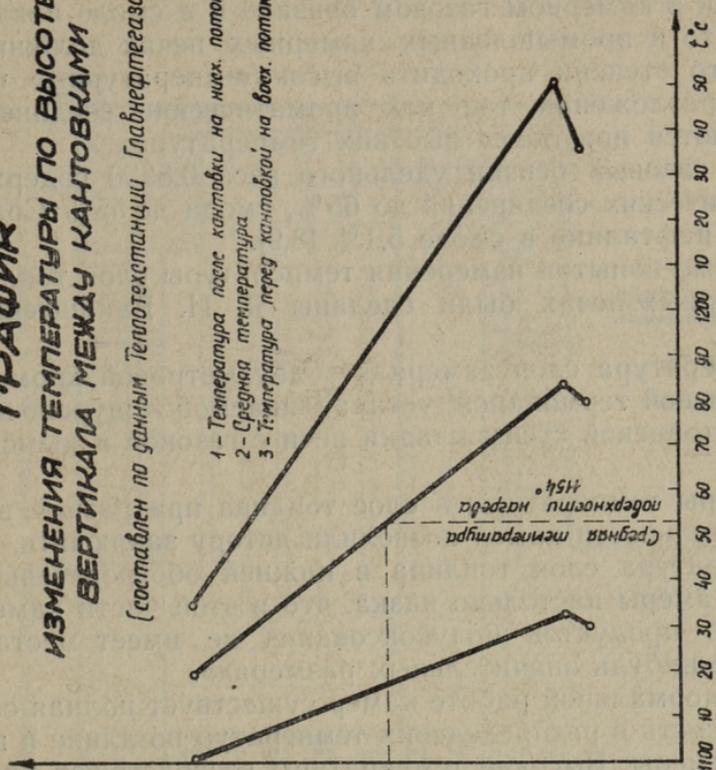


Рис. 2

максимальная температура на поде вертикалов, замеренная через 20 сек. после кантовки, составляет в это время 1220—1250°C.

Для определения температуры внутренней поверхности кладки при капитальном ремонте камеры № 171 на Сланцеперерабатывающем комбинате Кохтла-Ярве были заложены платино-платинородиевые термопары. Результаты этих замеров показали, что при средней температуре поверхности кладки со стороны вертикалов 1154°C температура внутренней поверхности стены камер достигает лишь 700—750°C.

В то же время большое содержание ароматических соединений в камерном газовом бензине и в смоле показывает, что в промышленных камерных печах должны в какой-то степени проходить высокотемпературные процессы разложения, так как ароматические соединения образуются при более высоких температурах.

Так, газовый бензин удельного веса 0,8350 содержит ароматических соединений до 65%, смола до 55%. Содержание нафталина в смоле 5,1% [8,9].

Первые попытки измерения температуры слоя топлива в камерных печах были сделаны Я. И. Вайнштейном [10, 11].

Температура слоя замерялась двухметровой хромель-алюмелевой термопарой, устанавливаемой в шуровочные лючки торцевой стены кладки печи с газовой и дымовой сторон.

Замеры температуры в слое топлива при разной производительности камер позволили автору заключить, что «температура слоя топлива в нижней обогревательной части камеры настолько низка, что в этой части камеры пиролиз продуктов полукоксования не имеет места в сколько-нибудь значительных размерах».

При нормальной работе камер существует полная симметричность в распределении температур по длине и ширине камеры. Высокие температуры господствуют как у обогревательных, так и у торцевых стен камеры по всей ее высоте, начиная с верха кладки печей до уровня газосборного канала.

Работы Я. И. Вайнштейна не дали достаточно точного представления по распределению температур в слое топлива. Трудно объяснить, например, почему при понижении температуры в вертикалах с 1280° до 1160°, то-есть на 120°, при одновременном понижении производительности камеры с 9 до 8 *т/сутки* — температура в слое топлива снизилась на 300°. Такие несоответствия являются, скорее всего, результатом применения неправильных методов измерения температуры в слое топлива.

В 1952 году работники комбината и Теплотехстанции «Главнефтегаза» для измерения температуры в слое топлива применили движущиеся вместе с топливом термопары [12]; такой же метод измерения был принят Н. Д. Серебрянниковым [5]. Термопара, помещенная в железный кожух, состоящий из отдельных звеньев 2-х метро-

СХЕМАТИЧЕСКИЙ РАЗРЕЗ КАМЕРЫ

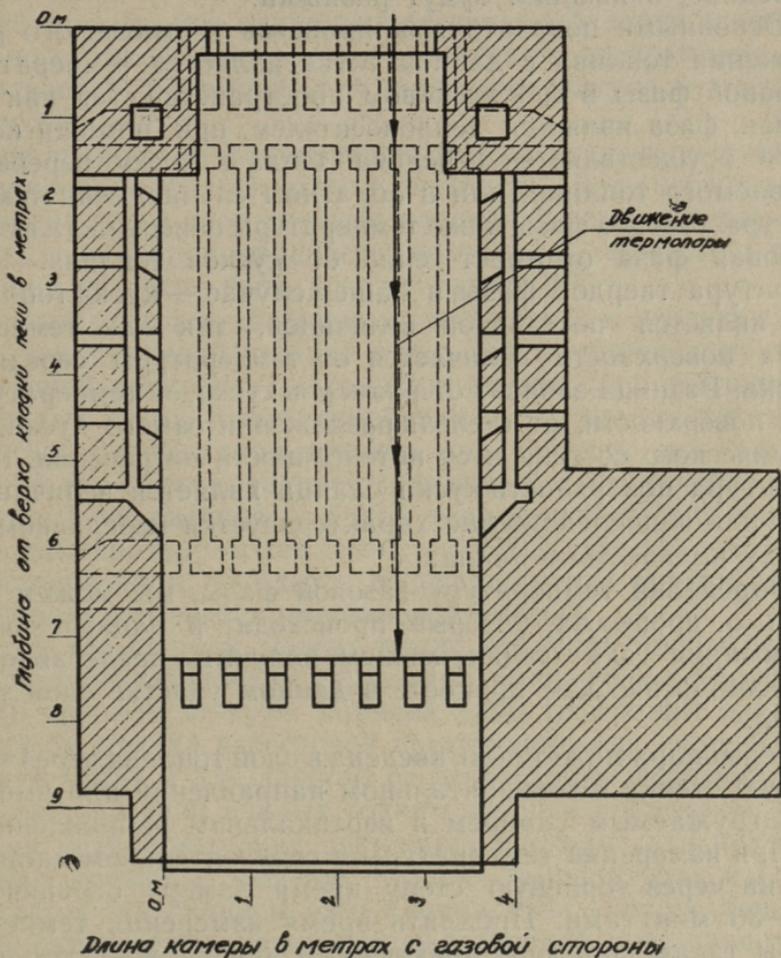


Рис. 3

вых труб диаметром $3/4''$, соединенных муфтами и контргайками, опускалась через замерный лючок загрузочной коробки и двигалась по мере схода топлива (рис. 3). Такой метод измерения температуры, хотя и дает представление о фактических температурах в слое топлива и распределении температуры по высоте и ширине камеры, имеет существенные недостатки.

В зависимости от того, попал ли горячий спай термопары в кусок топлива, на поверхность куска или в межкусковое пространство, ближе к стенке камеры или к ее середине, показания будут разными.

Основными показателями процесса термического разложения топлива в данной точке является температура газовой фазы в межкусковом пространстве, так как газовая фаза является теплоносителем, при помощи которого осуществляется передача тепла к куску перерабатываемого топлива, или в обратном случае, если температура газовой фазы ниже температуры поверхности куска, газовая фаза отнимает тепло от кусков топлива. Температура твердой фазы, в нашем случае — куска топлива не является постоянной величиной, так как температура поверхности отличается от температуры середины куска. Разница зависит от размеров куска, от температуры его поверхности, от степени разложения самого куска, от химического состава и от интенсивности нагревания. Температура поверхности куска сланца является величиной, которая непосредственно характеризуется передаваемым куску количеством тепла.

Определив температуру газовой фазы, мы можем судить о процессах, которые происходят в данной точке. Суммируя такие точки, можем получить представление о технологическом процессе в данном участке слоя топлива.

Термопара может быть введена в слой топлива через торцевую стенку в горизонтальном направлении или вместе с загружаемым сланцем в вертикальном направлении.

При измерении температуры в горизонтальном направлении через торцевую стену время замера ограничено 20—30 минутами. Продлить время измерения температуры таким способом практически невозможно: топливо при своем движении вниз увлекает конец термопары за собой, и термопара выходит из строя.

Вследствие такого короткого времени измерения температуры в движущемся слое, термопара должна иметь так называемую маленькую «температурную инерцию», т. е. электроды термопары и кожух не должны иметь большую теплоемкость. Иначе горячий спай термопары, находящийся в кожухе, не успеет нагреться до температуры окружающей среды.

Теплоемкость электродов термопары по сравнению с

кожухом мала, поэтому желательнее использовать для проведения замеров термопару без кожуха. Но ввиду того, что от термопары требуется значительное сопротивление механическому воздействию кусков топлива, а также потому, что окружающая среда обладает сравнительно высокой температурой и является агрессивной, — использовать термопару без защитного кожуха не всегда возможно.

При измерении температуры нужно учитывать также теплопроводность материала термопары. Если термопара проходит через слои топлива различной температуры, то вследствие теплопроводности материала термопары показания ее могут быть искаженными [13].

Учитывая вышеуказанное и интересуясь в первую очередь температурой газовой фазы, как наиболее характеризующей процессы, проходящие внутри слоя топлива в камерных печах, нами разработан метод измерения температуры внутри слоя топлива при помощи так называемой газопросасывающей термопары, схематически показанной на рисунке 4. Такой термопарой можно измерять температуру более точно и быстро, так как горячий спай термопары находится непосредственно внутри слоя топлива и омывается парогазовой смесью.

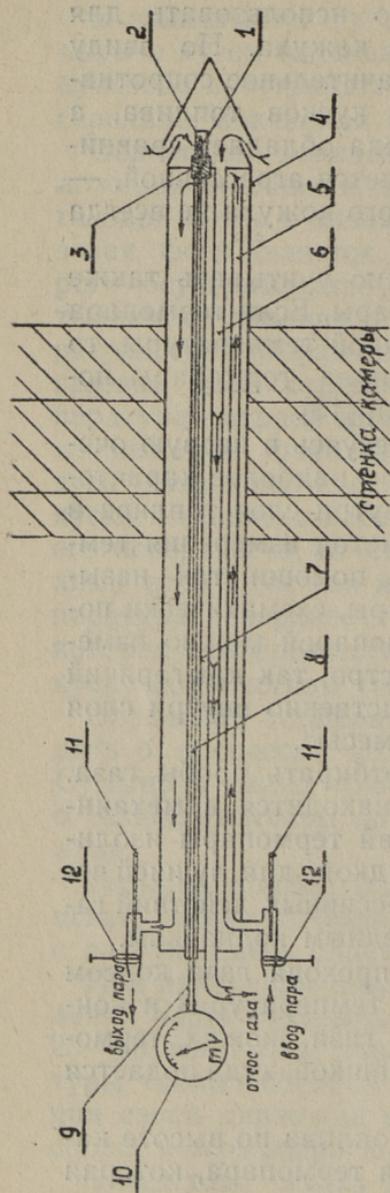
Этой термопарой можно также отбирать пробы газа.

Хромель-алюмелевая термопара находится в механически прочном кожухе. Горячий спай термопары изолирован от кожуха асбестовой прокладкой, для лучшей передачи тепла и для защиты от агрессивных действий газов горячий спай покрыт тонким медным колпачком.

Для предупреждения забивания прохода газа коксом за счет крекинга газа при высоких температурах и конденсатом при сильном охлаждении газа, кожух термопары окружается охлаждающей рубашкой, куда подается водяной пар.

Для замера температуры в слое топлива по высоте камер применялась хромель-копелевая термопара, которая загружалась вместе со сланцем в камеру.

Кожух термопары был смонтирован из 3-х метровых газовых труб диаметром $3/4''$. Общая длина термопары доходила до 15 м. В отличие от ранее применявшихся термопар [12] горячий спай термопары так же, как и в первом случае, был заключен в тонкий медный колпачек, а колпачек был изолирован от кожуха асбестовой прокладкой.



→ газ
← пар

- | | |
|-------------------------------|---------------------------|
| 1. горячий спай | 7. кожух термопары |
| 2. медный колпачок | 8. термопара |
| 3. асбестовое уплотнение | 9. компенсационный провод |
| 4. шкала | 10. милливольтметр |
| 5. трубка для подачи пара | 11. термометр |
| 6. газопросасывающаяся трубка | 12. паровой вентиль |

Схема газопросасывающей термопары.

Рис. 4

Температуры, измеренные таким методом, находятся между температурами поверхности куска топлива и газовой фазы, но при достаточном контакте горячего спая с куском приближаются к температурам поверхности.

Полученные замеры температуры в дальнейшем называются температурой «твердой фазы».

Существовало опасение, что измеряемая таким способом температура не являлась температурой «твердой фазы», так как медный колпачек при движении мог отрываться от поверхности куска и показания термопары приближались бы в таком случае к температуре газовой фазы.

Для проверки был проведен следующий опыт. Горячий спай термопары был помещен в корзинку из медной проволоки, наполненную кусками загружаемого в камеру сланца с размером кусков до 75 мм. При этом были созданы условия непосредственного соприкосновения горячего спае термопары с поверхностью кусков. Результаты замера не отличались от замеров температур термопарой, горячий спай которой находился в медном колпачке. Это доказывает, что при замере температуры в слое топлива термопарой с медным колпачком на горячем спае существует непосредственный контакт колпачка с поверхностью кусков.

Показания термопары регистрировались милливольтметром или потенциометром в соответствии с требованиями [14].

Описанные выше опыты по замерам температур проводились в слое топлива только в верхней нагреваемой части камер, а в нижней части, где имеется наличие свободного кислорода и господствует более высокая температура, таким способом температуру замерять нельзя.

Следует отметить, что в доменных печах производились аналогичные опыты замера температуры шихты, движущейся вместе с термопарой вниз [15]. Отсутствие в парогазовой смеси паров смолы дало возможность пользоваться газопросасывающей термопарой, тогда как в нашем случае такой возможности не было и для этих замеров мы пользовались обычной термопарой с вышеописанным усовершенствованием.

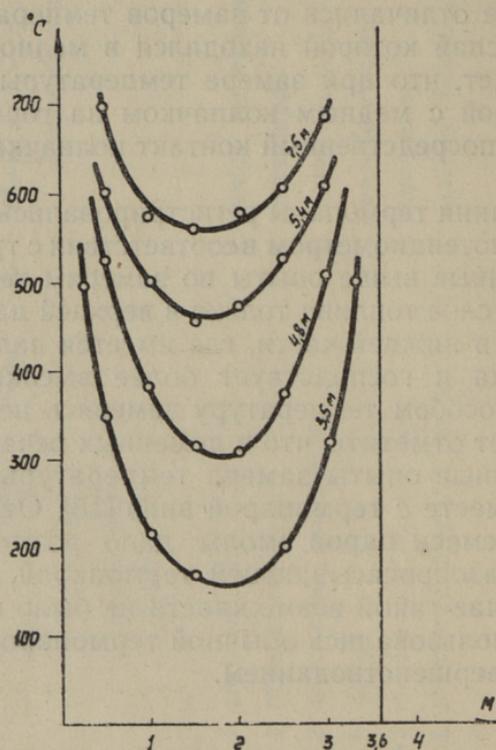
Анализ результатов замеров

Измерение температур в слое топлива производилось на опытной батарее в камере № 5. Замеры производились при различной производительности, при различных температурных режимах отопления, а также при промежуточном и нижнем отборах газа из камеры.

Для проведения замеров температуры внутри слоя топлива были сделаны специальные лючки в торцевой стене камеры. В газопросасывающую термопару пода-

вался перегретый водяной пар в таком количестве, чтобы температура газа, выходящего из термопары и замеряемая ртутным термометром, не превышала бы температуру горячего спая. Температура холодного спая термо-

*Температура в среднем слое в камере на уровне
3,5; 4,8; 5,4 и 7,5 м от верха кладки печей.*



Длина камеры в метрах с газ. «тараны».

Рис. 5

пары замерялась ртутным термометром. При высоких температурах термопары, температура газа, выходящего из нее, держалась около 250—300°C.

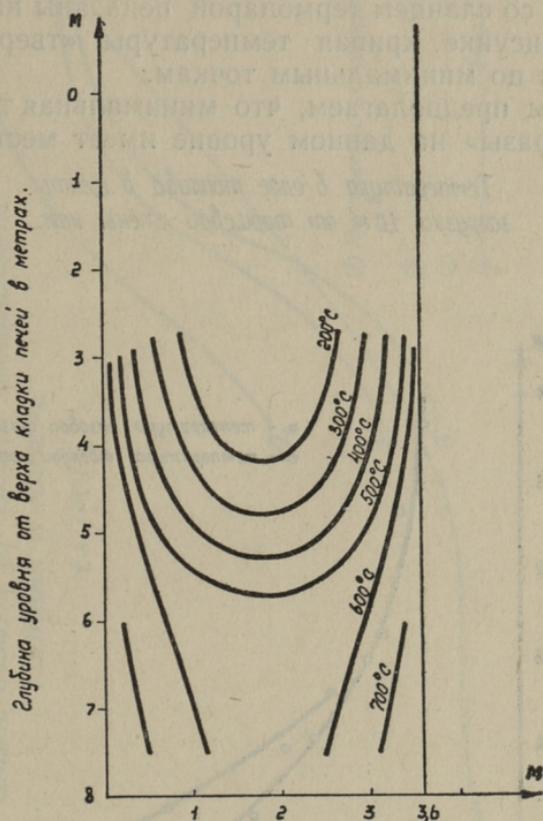
При этом была устранена возможность как сильной конденсации, так и крекинга парогазовой смеси. Парогазовая смесь отсасывалась под разрежением до 50 мм

вод. ст. Для отбора проб газа парогазовая смесь проходила через трубчатый конденсатор в аспиратор.

Анализы газа проводились аппаратом ВТИ.

Температура парогазовой смеси замерялась в слое

Изотермы в центре загрузки камеры.



Длина камеры в метрах с газ. стороны

Рис. 6

топлива на уровне 3,5—4,8—5,4—7,5 от верха кладки печей. Термопара вводилась в камеру в строго горизонтальном положении в центр загрузки по ширине камеры.

Во время опыта № 1 камера работала с нижним отбором парогазовой смеси. Производительность камеры составляла 9 тн/сутки. В простенках средняя измеряемая

температура пода вертикала была 1263°C . Температура в простенках замерялась оптическим пирометром по обычно принятому на камерных печах способу [7].

Все показания замера температур показаны на рисунке 5.

В соответствии с этими данными построены изотермы, наглядно показывающие распределение температур по высоте и длине камеры (рис. 6).

Точки замеров температур в слое топлива с загруженной вместе со сланцем термопарой показаны на рисунке 7. На этом рисунке кривая температуры «твердой фазы» проводится по минимальным точкам.

При этом предполагаем, что минимальная температура «твердой фазы» на данном уровне имеет место в центре

Температура в слое топлива в центре загрузки 1,0 м от торцевой стены кам.

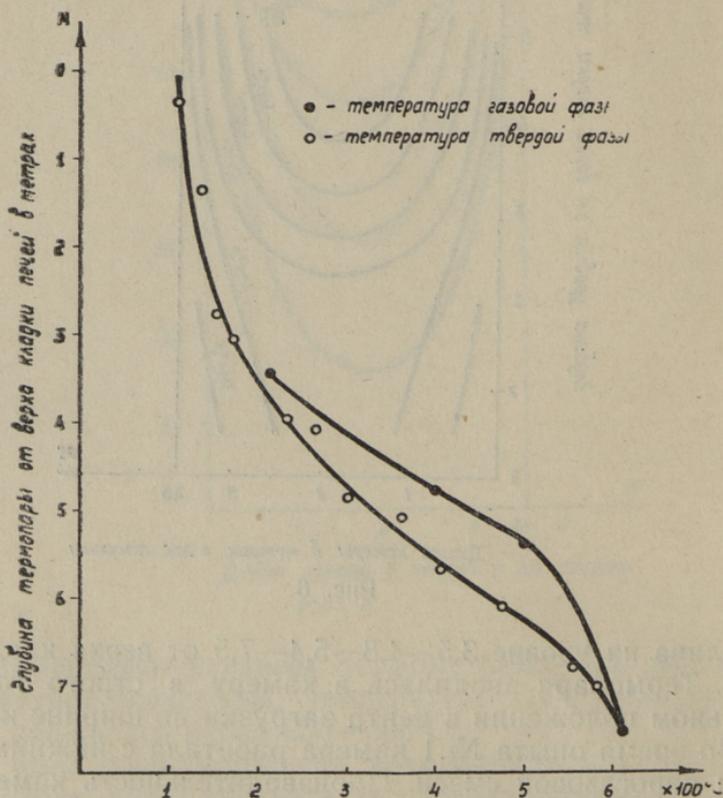


Рис. 7

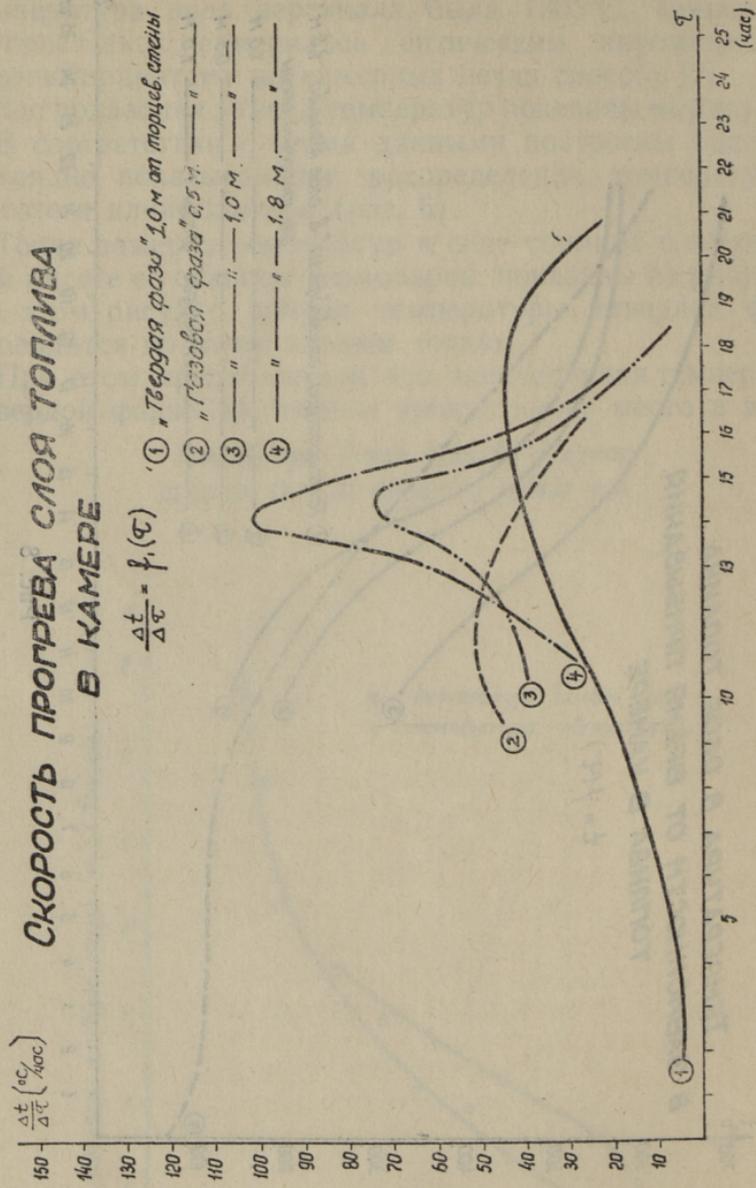


Рис. 9

менее обеспечивается за счет придерживания термопары при движении ее вниз вместе со сланцем.

При этом сланец имеет большую скорость движения и этим самым центрует движение термопары.

На рисунке 7 показана также и температура, измеренная газопросасывающей термопарой в слое топлива на

расстоянии 1 м от торцевой стены камеры с дымовой стороны.

На рисунке 8 показано изменение температуры в слое топлива в зависимости от пребывания топлива в камере $t = f(\tau)$.

Для определения времени пребывания топлива в камере взята средняя практическая скорость движения сланца $0,35$ м/час.

В действительности, скорость движения топлива в камере вниз по длине и по высоте камеры не одинакова. Скорость движения топлива у стен камеры меньше, чем в центре. Изменение скорости движения топлива по высоте камеры объясняется изменением объема камеры (размеры камеры). Изменение скорости движения топлива вниз по длине и высоте камеры обуславливается также происходящими процессами термического разложения сланца (битуминизация, разложение и т. д.).

На рисунке 9 показано изменение скорости нагрева топлива

$$\frac{\Delta t}{\Delta \tau} = f_1(\tau).$$

Из графиков видно, что повышение температуры «твердой фазы» начинается после осуществления процессов сушки. Дальнейший рост температуры происходит значительно быстрее, в зависимости от места нахождения «твердой фазы» в камере. Кривая функции газовой фазы на расстоянии 1,0—1,8 м от торцевой стены претерпевает максимум (100°C в час) в промежутке между 13—14 часами пребывания топлива в камере, т. е. на уровне 4,5—5,5 м от верха кладки печей. При расстоянии 0,5 м от торцевой стены максимум роста температуры (50°C в час) наступает после 9—10 часов пребывания сланца в камере.

Температура поверхности огнеупорной кладки камеры со стороны обогрева (рис. 2) и температура «твердой фазы» (рис. 7) в центре загрузки слоя топлива позволяют определить приблизительную величину теплового потока и общего коэффициента теплопередачи в камерных печах. При этом температура поверхности стены внутри камеры по данным замеров температур, проведенных на камере № 171 при капитальном ремонте, на уровне пода вертикала достигает 700 — 750°C , на уровне верхнего газосборного канала всего 450 — 500°C .

Принимая коэффициент теплопроводности для огнеупорного кирпича покрытого слоем «графита» в среднем $\lambda = 0,8 \frac{\text{ккал}}{\text{м час град}}$. [16], определим тепловой поток через

стенку, толщиной 102 мм $q = \frac{\lambda}{\delta} (t_1 - t_2) \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \text{ час}}$

на разном уровне камеры. Кажущийся коэффициент теплопередачи от внутренней стены к центру загрузки

$$\alpha_{\varepsilon} = \frac{q}{t_1 - t_2} \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \text{ час град}}.$$

Коэффициент теплопередачи лучеиспусканием от факела горящего газа, значительно выше $\frac{\lambda}{\delta}$ и α_{ε} , поэтому его можно не учитывать, тогда общий приблизительный коэффициент теплопередачи

$$K = \frac{1}{\frac{\varepsilon}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_{\varepsilon}}} \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \text{ час град}};$$

Приблизительные данные расчетов теплопередачи показаны на рисунке 10. Сравнивая найденный М. Я. Губергрицем [3] коэффициент теплопередачи для сланцевых газогенераторов ($K=21-23$), видим, что в камерных печах этот коэффициент в 5 раз меньше.

На рисунке 10 показано изменение коэффициента теплопередачи к центральному слою загрузки по высоте нагреваемой части камеры. Кривая, полученная путем таких расчетов, не претендует на точность, но дает приблизительное представление. Загружаемый в камеру сланец имеет низкую температуру по сравнению с температурой нагреваемой стенки камеры. Этим объясняется интенсивная теплоотдача от стен. По мере схода топлива вниз, теплоотдача уменьшается за счет уменьшения разницы температур. В нижней части обогреваемой зоны камеры наблюдается рост коэффициента теплопередачи, это объясняется увеличением газовой фазы, которая способствует интенсивной конвективной теплопередаче.

В опыте № 2 камера работала с различной производительностью по сланцу и подачей паровоздушного дутья в экстрактор. Отсос парогазовой смеси производился через промежуточный отбор [5].

**ИЗМЕНЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА
ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ К ЦЕНТРАЛЬНОМУ СЛОЮ
ЗАГРУЗКИ 1,0 м ОТ ТОРЦЕВОЙ СТЕНЫ
ПО ВЫСОТЕ КАМЕРЫ**

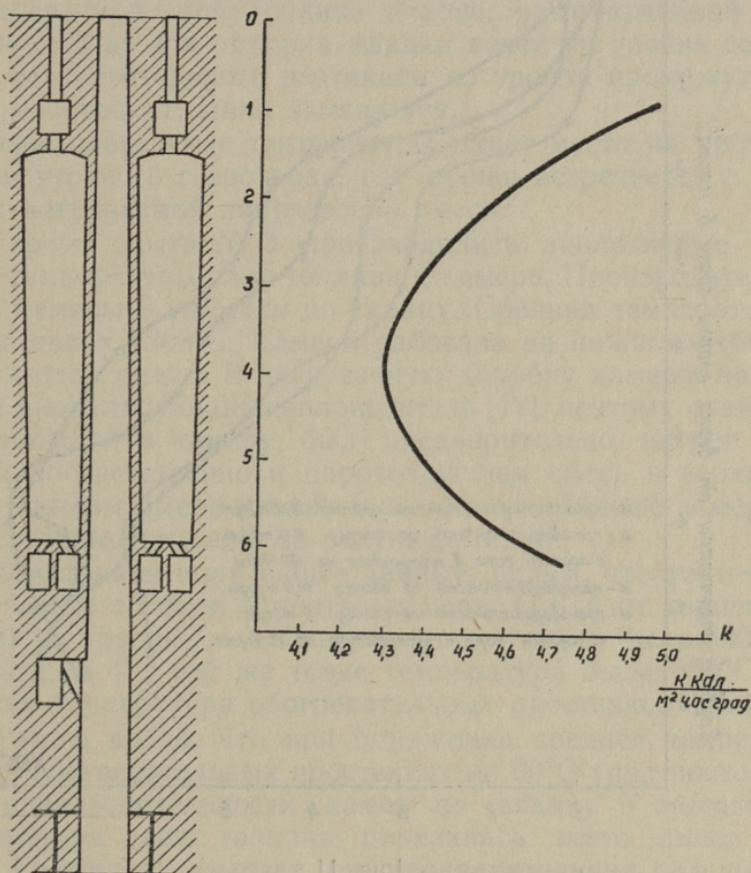


Рис. 10

На рисунке 11 показываются данные замеров температуры внутри слоя топлива с загруженной вместе со сланцем термопарой на расстоянии 1,0 м от торцевой стены камеры с дымовой стороны.

Опыты производились с подачей паровоздушного дутья в экстрактор. При производительности камеры по сланцу 8 тн/сутки с подачей пара 75 кг/тн и воздуха 100 нм³/тн,

Температура в слое топлива в центре загрузки
1,0 м от стены при промежуточном отборе
газа.

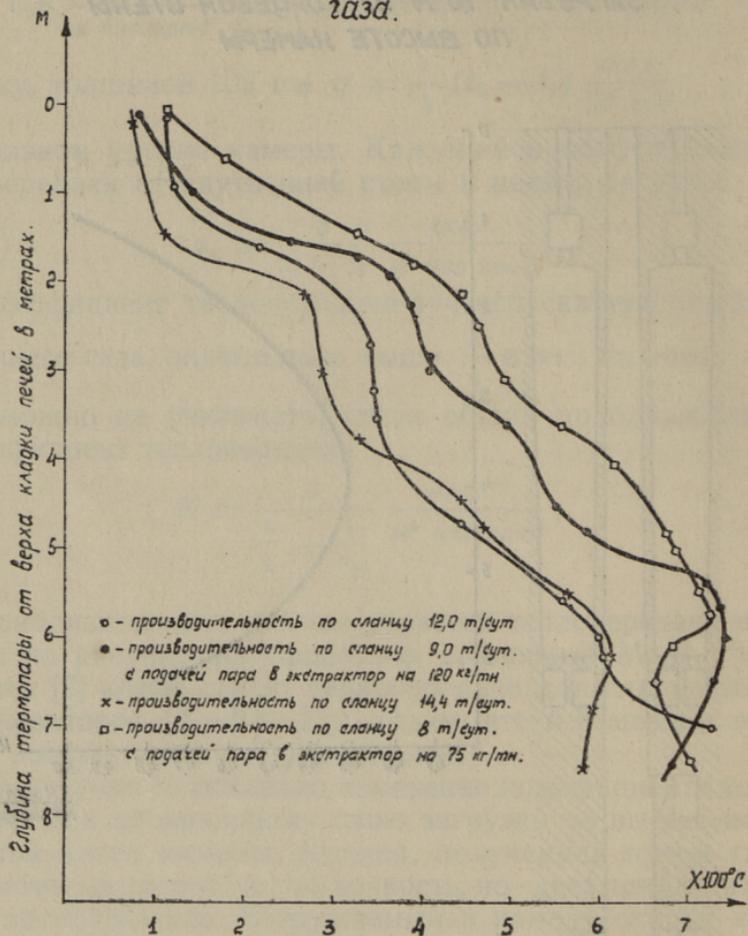


Рис. 11

при производительности 9 тн/сутки — 120 кг/тн пара — 150 нм³ воздуха, при производительности 12 тн/сутки — 150 нм³/тн воздуха и при производительности 14,4 тн/сутки с подачей воздуха 75 нм³/тн.

Рассматривая данные температуры на рисунке 11 при разных режимах работы камеры, видим одинаковый характер изменения температуры в слое топлива по высоте камеры.

Температура внутри слоя для всех режимов при промежуточном отборе значительно выше температуры в слое топлива в опыте № 1.

В нагреваемой части камеры зона максимальной температуры топлива (до 715°C) располагается на уровне подового канала обогреваемого простенка.

Температура слоя топлива в зоне, расположенной на уровне от 2 до 4 м от верха кладки печей (от уровня середины обогревательного вертикала до уровня промежуточного газоотвода), мало изменяется.

Резкое повышение температуры имеет место на уровне промежуточного газоотвода, где сланец встречается с потоком нагреваемой парогазовой смеси.

Во время опыта № 3 производились аналогичные замеры температуры слоя топлива в камере. Производительность камеры 9 *тн/сутки* по сланцу. Средняя температура в простенках 1203°C . Камера работала на нижнем отборе парогазовой смеси. В загрузочную коробку камеры подавался циркулирующий теплоноситель [17], поэтому сланец, поступающий в камеру, был предварительно нагрет до 150°C ; соответственно и паровоздушная смесь в верхней части камеры имела увеличенный объем. Данные замеров температуры показаны на рисунках 12, 13.

Рассматривая полученные данные, видим, что температура в слое топлива в центре камеры (1,8 м от торцевой стены) на уровне 7,5 м от верха кладки печей была 540°C . В опыте № 1 в той же точке температура была 570°C , а средняя температура обогревательных простенков 1263°C .

Из этого видно, что при понижении средней температуры в обогревательных простенках на 60°C (при постоянной производительности камер по сланцу 9 *тн/сутки*) температура слоя топлива понизилась всего лишь на 30°C . График показывает, что предварительная подсушка сланца частично компенсировала снижение температуры в слое вследствие снижения температуры обогрева. Подсушка сланца также привела к уменьшению разницы температуры между «твердой» и газовой фазами.

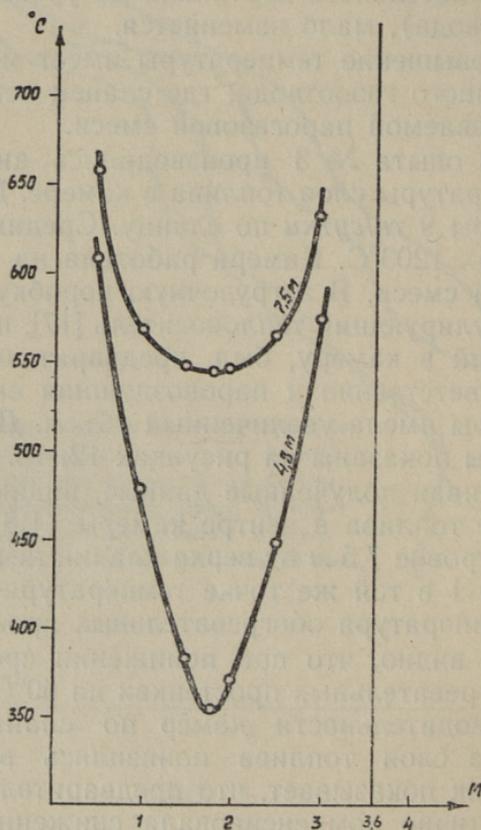
Сравнивая температуры газовой фазы опыта № 1 и 3 (рис. 7, 13), видим, что температуры газовой фазы внутри слоя топлива 1,0 м от торцевой стены на уровне 5,5 м и ниже — совпадают.

Обобщая замеры температур, можем сказать, что нагрев слоя топлива в верхней части камеры не может осуществ-

вляться только передачей тепла от горячих стен камер к центру слоя теплопроводностью самого сланца.

Если бы имела место только кондуктивная теплопередача, то при такой производительности камер по сланцу

Температура в центре загрузки в камере на уровне 4,8 м и 7,5 м от верха кладки печей.



Длина камеры в метрах с газ. стороны

Рис. 12

(скорость движения слоя) и такой температуре обогревательных стенок внутри слоя топлива температура была бы значительно ниже. Кусок топлива имеет в слое довольно маленькую поверхность соприкосновения с соседним куском (1/3 часть удельной поверхности) [3], и теплопроводность кусков довольно незначительная [18].

При нагреве твердого топлива в верхней части камерных печей в какой-то степени участвует конвективная теплопередача, где теплоносителем является газовая фаза, выделяющаяся при разложении кусков топлива и находящаяся

Температура в слое топлива в центре загрузки 1,0 м от торцевой стены камеры

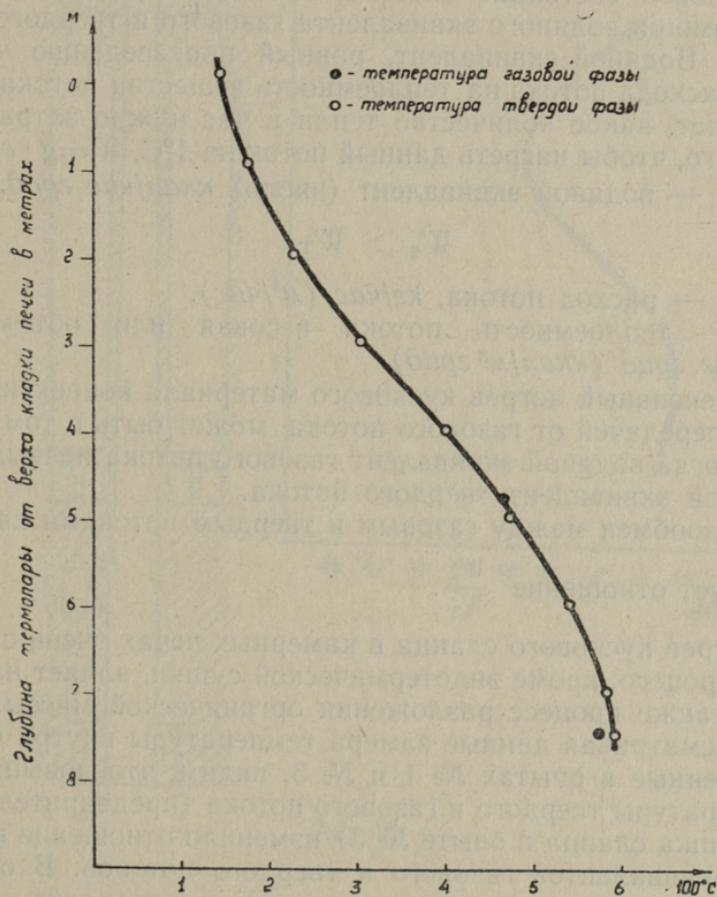


Рис. 13

в межкусковом пространстве. Нагрев куска топлива, смывающегося газовой фазой осуществляется в том случае, когда температура газовой фазы превышает температуру поверхности куска топлива. В нашем случае конвективная теплопередача может таким образом происходить только

тогда, когда движение твердой и газовой фаз не является строго прямолинейным.

При строго прямолинейном движении, когда скорость движения газовой фазы вниз несколько превышает скорость движения твердой фазы, температура парогазовой смеси на всех участках камеры будет ниже, чем температура твердой фазы и нагрев куска топлива газовой фазой происходить не может.

Тепловое состояние системы можно охарактеризовать при помощи водяного эквивалента газового и твердого потоков. Водяной эквивалент, равный произведению часового расхода потока на теплоемкость вещества потока, показывает, какое количество тепла в час нужно затратить для того, чтобы нагреть данный поток на 1°C , $W = g \cdot c$; где W — водяной эквивалент (число) *ккал/час град*.

$$W_2 > W_T.$$

g — расход потока, *кг/час* (*м³/час*).

c — теплоемкость потока весовая или объемная, *ккал/кг. град* (*ккал/м³ град*).

Интенсивный нагрев кускового материала конвективной теплопередачей от газового потока может быть в том случае, когда водяной эквивалент газового потока превышает водяной эквивалент твердого потока.

Теплообмен между газовым и твердым потоками характеризует отношение $\frac{W_2}{W_T}$.

Нагрев кускового сланца в камерных печах очень сложный процесс: кроме эндотермической сушки, влияет на нагрев также процесс разложения органической массы.

Рассматривая данные замера температуры внутри слоя, полученные в опытах № 1 и № 3, видим, что повышение температуры твердого и газового потока (предварительная подсушка сланца в опыте № 3) изменило отношение водяных эквивалентов газового и твердого потоков. В опыте № 3 разница температуры газовой и «твердой» фазы уменьшилась, конвективная теплопередача между газовым и твердым потоком увеличилась, по сравнению с опытом № 1. Уменьшение разницы температуры газовой и «твердой» фазы в опыте № 3 показывает, что

$$\left(\frac{W_2}{W_T}\right) \text{ опыт } \text{№ 1} < \left(\frac{W_2}{W_T}\right) \text{ опыт } \text{№ 3}$$

**ИЗМЕНЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА
ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ К ЦЕНТРАЛЬНОМУ СЛОЮ
ЗАГРУЗКИ 1,0 М ОТ ТОРЦЕВОЙ СТЕНЫ
ПО ВЫСОТЕ КАМЕРЫ**

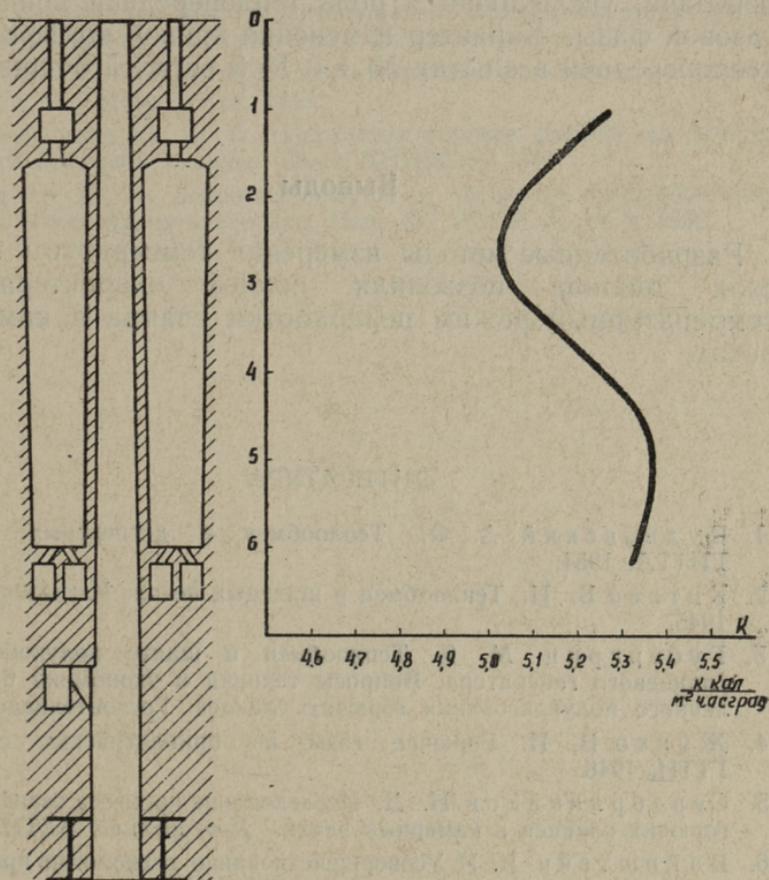


Рис. 14.

На рисунке 14 показаны изменения коэффициента теплопередачи к центральному слою загрузки по высоте камеры в опыте № 3. Расчеты для построения кривой проводились аналогично расчетам в опыте № 1.

Согласно построенной кривой, видим что в опыте № 3 коэффициент теплопередачи выше, чем в опыте № 1, не-

смотря на то, что средняя температура в обогревательных простенках в опыте № 3 ниже температуры обогревательных простенков в опыте № 1 на 60°C. Это еще раз подтверждает, что предварительная подсушка сланца в загрузочной коробке ведет к улучшению процесса теплопередачи, увеличивается роль теплопередачи конвекцией газовой фазы. Характер изменения кривой коэффициента теплопередачи в опытах № 1 и № 3 остался общим.

Выводы

Разработанные методы измерения температуры внутри слоя топлива позволили полнее охарактеризовать температурный режим переработки сланца в камерных печах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чудновский А. Ф. Теплообмен в дисперсных средах. ГИТЛ, 1954.
2. Китаев Б. И. Теплообмен в шахтных печах. Metallurgizdat, 1945.
3. Губергриц М. Я. Теплообмен в шахте полукоксования сланцевого генератора. Вопросы техники и экономики промышленного полукоксования горючих сланцев. Гостоптехиздат, 1957.
4. Жунко В. И. Горючие газы из прибалтийских сланцев. ГТТИ, 1948.
5. Серебрянников Н. Д. Исследование процесса газификации горючих сланцев в камерных печах. Диссертация МХТИ, 1956.
6. Вайнштейн Я. И. Усовершенствование технологии производства газа в камерных печах. Фонд ВНИИПС, 1951.
7. Серебрянников Н. Д., Шевкунов Н. Д. и др. Регулировка обогрева печей III блока в Кохтла-Ярве. Фонд ВНИИПС, 1953.
8. Драбкин А. Е. Отчет по теме 1. Фонд ВНИИПС, 1950.
9. Кобыльская М. В. Отчет по теме 15. Фонд ВНИИПС, 1954.
10. Вайнштейн Я. И. Исследовательские работы по опытной 9-ти камерной батарее. Фонд ВНИИПС, 1948.
11. Вайнштейн Я. И. Изучение распределения температур в слое топлива по высоте, ширине и длине камер. Фонд ВНИИПС, 1950.
12. Решетов Е. Н. Наладка работы камер III-го блока печей в г. Кохтла-Ярве. Фонд ВНИИПС. 1952.

13. Тапакa M, Okada K., Researches of the Elektrotechnical Laboratory Tokyo N404, 1937.
14. Приборы для измерения температуры и их проверка. Комитет стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров Союза ССР Москва, 1955.
15. Грузинов В. К., Ярошенко Ю. Г. и др. Исследование теплообменных, восстановительных и аэродинамических процессов по высоте доменных печей. Metallurgizdat, 1954.
16. Дешалит Г. И. Курс технологии коксохимического производства. Metallurgizdat, 1947.
17. Вайнштейн Я. И. Исследовательские работы на опытной 9-ти камерной батарее. Фонд ВНИИПС, 1955.
18. Куйв К. А. Динамика нагрева и некоторые теплофизические свойства сланца-кукерсита. Изв. АН ЭССР, 5, № 4, 1956.

*Х. Т. Раудсепп
Л. С. Трапидо*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ВЫДЕЛЕНИЯ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ ИЗ СУММАРНЫХ ФЕНОЛОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ НИЗКОПРОЦЕНТНЫМИ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ МЕТАНОЛА *)

Современная химическая промышленность, выпуская в большом количестве пластмассы, лаки, ядохимикаты, клеи, дубители и другие различные продукты, требуют в возрастающих количествах различных фенолов.

Совершенно очевидно, что покрыть эту потребность за счет фенолов коксохимической промышленности и фенолов, получаемых синтетическим способом, становится невозможным. Поэтому необходимо найти другие источники фенольного сырья. Решающую роль в разрешении этого вопроса должны играть фенолы, получаемые из сланцевой смолы. До сих пор находит промышленное применение фракция фенолов, выделенная из сланцевой смолы, выкипаемая до 240—260°. Применяют также фенолы, выделенные из подсмольной воды.

В течение многих лет разными исследователями предложены различные методы для использования сланцевых фенолов высших фракций. Однако, промышленного применения они пока еще не нашли ввиду того, что продукты получаемые на базе тяжелых сланцевых фенолов, не удовлетворяют требованиям по качеству. Главной причиной такой неудачи является недостаточное знание химического состава суммарных фенолов.

Исследования Х. Т. Раудсеппа [1, 2] показали ошибочность распространенного мнения, что будто-бы высшие

* В экспериментальной работе принимали участие Э. К. Пийроя и Х. М. Кийвер.

фракции сланцевых фенолов состоят из алкилированных производных оксибензола. Наоборот, эти фракции содержат в большом количестве двухатомные фенолы, нафтолы и фенолы с гетероциклическими кольцами. Не имея ясного представления о химическом составе высших фракций сланцевых фенолов, исследователи при разработке методов применения фенолов не сумели найти способов синтеза, позволяющих получить из суммарных фенолов продукты нужного качества. Совершенно очевидно, что применение суммарных фенолов в таком виде, как их получают при обесфеноливании различных фракций сланцевой смолы, не может быть успешным. Вряд ли можно будет найти метод синтеза, позволяющего успешно переработать сложную смесь сильно отличающихся по химическим свойствам компонентов. Учитывая, однако, это обстоятельство, можно реально решить вопрос применения высших фракций сланцевых фенолов. Узловой точкой при этом является проблема разделения суммарных сланцевых фенолов на фракции одно- и двухатомных фенолов. При удовлетворительном решении этой проблемы представляется возможным получить фенольное сырье, применение которого во много раз превысило бы диапазон использования в настоящее время фенольных фракций.

Выделенные двухатомные фенолы являются ценным сырьем для промышленности синтетических дубителей. Эти фенолы вполне пригодны для изготовления конденсационных полиэфировых смол (эпоксидные, фориловые смолы) [3]. Фракции одноатомных фенолов, очищенные от двухатомных фенолов, могут быть использованы для изготовления различных видов фенол-формальдегидных смол [4].

Разделение суммарных сланцевых фенолов на одно- и двухатомные фенолы можно осуществлять различными методами. Так, например, предоставляется возможным произвести раздельное выделение их из сланцевой смолы щелочными растворами [5]. С другой стороны можно, как мы уже это раньше указали [6], произвести разделение одно- и двухатомных фенолов экстракцией селективными растворителями. Подходящими растворителями для экстрагирования двухатомных фенолов могут служить водные растворы спиртов и кетонов и т. д., а для извлечения одноатомных фенолов — углеводороды. Мы исследовали возможность выделения двухатомных фенолов из фрак-

ций суммарных сланцевых фенолов, путем экстрагирования их селективными растворителями.

При выборе растворителя исходили из того, чтобы он был селективен, не очень дорогим, доступным и производимым в промышленном масштабе. Исходя из этого, мы решили применять в качестве растворителя водно-метаноловые растворы. Применение дорого стоящих и мало доступных растворителей вроде гликолей, гликоловых эфиров, водных растворов высших кетонов могут в будущем представить некоторый интерес.

Растворимость отдельных индивидуальных фенолов в воде и в низкопроцентных водных растворах спиртов должна иметь некоторую зависимость от соотношения количества гидроксильных групп к молекулярному весу фенола. В таблице 1 приведены соотношения гидроксильной группы к молекулярному весу некоторых фенолов.

Таблица 1.
Соотношение количества гидроксильной группы к молекулярному весу некоторых одно- и двухатомных фенолов

Наименование фенола	Молекулярный вес	Эквивалентный вес ОН группы	$\frac{OH}{M}$
Фенол	94,06	17	0,18
Крезолы	108,13	17	0,157
Ксиленолы	122,16	17	0,139
Пропилфенолы	136,19	17	0,125
Бутилфенолы	150,21	17	0,113
Нафтолы	144,16	17	0,118
Метилнафтолы	158,19	17	0,108
Диметилнафтолы	172,20	17	0,099
Резорцин	110,11	2 × 17	0,31
Метилрезорцин	124,13	2 × 17	0,247
Диметилрезорцины	138,14	2 × 17	0,246
Метилэтилрезорцины	152,15	2 × 17	0,224
Диоксинафталины	160,16	2 × 17	0,213
Диоксиметилнафталины	174,17	2 × 17	0,195
Диоксиэтилнафталины	188,18	2 × 17	0,181

Как видно из приведенных примеров, соотношения количества «—ОН» к молекулярному весу составляет для

одноатомных фенолов $C_6—C_{12}$ 0,18 — 0,099
 двухатомных фенолов $C_6—C_{12}$ 0,31 — 0,19

Из этих соотношений вытекает, что двухатомные фенолы должны иметь существенно лучшую растворимость в низкопроцентных водных растворах спиртов, чем одноатомные фенолы. Поэтому низкопроцентные водные растворы спиртов должны селективно растворять двухатомные фенолы. Селективность растворителя должна зависеть кроме того и от молекулярного веса фенолов. Из этого вытекает, что наиболее благоприятные результаты должны быть получены при экстракции отдельных, более узких фракций фенолов, которые уже разделены перегонкой на группы по молекулярному весу.

Принимая во внимание вышеизложенное, можно полагать, что применяя для выделения двухатомных фенолов водно-метаноловые растворы, должна быть достигнута хорошая селективность.

Концентрированные растворы метанола использованы для выделения фенолов с разными исследователями.

Г. Н. Безрадетский и А. В. Мазов [7] показали, что 60—70%-ми растворами метанола выделяются фенолы из смол, получаемых полукоксованием каменного угля.

Г. Н. Гарновской [8] показана возможность выделения фенолов и нейтральных кислородных соединений из фракции дизельного топлива сланцевой смолы 60—95%-ми растворами метанола.

В настоящем сообщении мы приводим данные об опытах выделения двухатомных фенолов из фракций суммарных сланцевых фенолов низкопроцентными водными растворами метанола.

Как указано выше, метанол был выбран потому, что является дешевым и доступным растворителем, и что регенерация его из растворов экстракта является достаточно просто осуществяемым. Нами были использованы 25%, 35% и 45%-ные растворы метанола в качестве селективного растворителя.

В соответствии с решением конференции по вопросам использования фенолов, проведенной в 1956 году в Таллине, мы воспользовались следующими фракциями сланцевых фенолов:

1. Фенол-крезольная фракция с пределом кипения 180—225°C
2. Алкилфенольная фракция с пределом кипения 225—260°C

- | | |
|---|-----------|
| 3. Нафтольная фракция с пределом кипения | 290—320°C |
| 4. Алкилнафтольная фракция с пределом кипения | 260—290°C |

Первая из упомянутых фракций не содержит двухатомных фенолов. Вторая фракция содержит их очень мало (в основном метилдиоксибензолы) и поэтому эта фракция представляет интерес только с точки зрения рафинации ее.

Главное внимание было обращено на нафтольную и алкилнафтольную фракции, которые содержат в довольно большом количестве двухатомные фенолы. Так, нафтольная фракция содержит примерно 40% двухатомных фенолов, в основном ряда диметилдиоксилбензола и немного двухатомных фенолов C_9 .

Алкилнафтольная фракция содержит в основном двухатомные фенолы C_{10} — C_{12} преимущественно диоксинафталины. Содержание гидроксильной группы здесь ниже, чем в двухатомных фенолах нафтольной фракции. Это обуславливает более низкую растворимость их в селективных растворителях. Очевидно разделение алкилнафтольной фракции на одно- и двухатомные фенолы потребует другие условия, чем при разделении нафтольной фракции. Это предположение подтвердили также произведенные нами опыты.

Экспериментальная часть

Для проведения опытов применялись суммарные фенолы, полученные на комбинате «Кивиыли» при промышленном обесфенолировании 20%-ным водным раствором щелочи бензино-керосиновой фракции сланцевой смолы туннельных печей. До обесфеноливания удалили карбоновые кислоты обработкой сырой фракции смолы рассчитанным количеством водного раствора щелочи. Полученный фенолят экстрагировали в лаборатории 4 раза газбензиновой фракцией того же комбината с пределом кипения 40—95°C. После удаления таким образом из фенолята «нейтральных» кислородных соединений, выделили подкислением фенолята соляной кислотой, фенолы. После промывки водой сырые фенолы сушили в вакууме и перегоняли с помощью насадочной колонки с раздели-

тельной способностью в 10—12 теоретических тарелок. При остаточном давлении 20 мм ртутного столба, собирали ранее указанные 4 фракции с соответствующими пределами кипения. В отдельных фракциях определяли содержание «-ОН» по методу ацетилирования [9, 10, 11], средний молекулярный вес криоскопическим методом [12]. На основании этих данных рассчитали для каждой фракции содержание двухатомных фенолов в молярных и весовых процентах. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Химическая характеристика исходных фенольных фракций

№ фр.	Наименование фракции	Средн. молек. вес	Содержан. „-НО“		Содер. 2-атомн. фенолов вес %
			%	экв/моль	
1	Крезол-фенольная фр.	114	13,3	0,89	—
2	Алкилфенольная фр.	139	10,4	0,85	—
3	Нафтольная фр.	154	15,3	1,39	35,8
4	Алкилнафтольная фр.	185	13,9	1,51	48,3

Опыты экстракции проводили в делительных воронках емкостью в 250 мл при температуре 20°C. Смесь фенолов с растворителем перемешивалась механическим взбалтыванием в течение 30 мин. После этого дали фазам отстояться, поместив длительные воронки со смесью в термостат. Расслоение фаз при 20°C продолжалось до тех пор, пока фазы не стали прозрачными. После этого отделили фазу экстракта от рафината.

Отгонка растворителя производилась на глицериновой ванне при начальной температуре 180°C. Далее продолжали сушить экстракт в вакууме 20 мм Hg при температуре 100°C, в атмосфере углекислого газа. Сушка фенольных проб в вакууме продолжалась 4—5 часов. Несмотря на предпринятую осторожность наблюдались потери в фенолах, особенно при перегонке экстракта. Остаток от экстракта, который содержит в основном двухатомные фенолы, назван в дальнейшем «экстрактом». Остаток от экстракции, содержащий в основном одноатомные фенолы, именуется в дальнейшем «рафинатом». Изучая ход экстракции, обращали внимание на распределение двухатомных фенолов между экстрактом и рафинатом. Для этого определяли содержание «ОН» группы в экстракте и в ра-

финате, а также средний молекулярный вес. Расчетным путем нашли количество двухатомных фенолов по следующей формуле:

$$m = \left(\frac{S_{OH} M}{100 \cdot 17} - 1 \right) \cdot 100$$

m — количество двухатомных фенолов в молярных %

S_{OH} — содержание «ОН» в фенолах в %

M — молекулярный вес.

Зная содержание двухатомных фенолов в экстрактах и рафинатах в молярных процентах, рассчитали содержание их в весовых процентах.

При расчетах воспользовались статистическими данными для величин средних молекулярных весов. Так были приняты за средний молекулярный вес одноатомных фенолов $M=160$ и двухатомных фенолов $M=140$, для нафтольной фракции. Для соответствующих фенолов алкилнафтольной фракции $M=195$ и $M=175$.

Расчетные данные отражают с достаточной точностью состав полученных фенолов. Воспользовавшись расчетными данными о содержании двухатомных фенолов в экстрактах и рафинатах, рассчитали их концентрацию в последних. Также рассчитали весовое распределение двухатомных фенолов в экстрактах и рафинатах по отношению к исходному количеству двухатомных фенолов.

Экстракция нафтольной фракции низкопроцентными воднометаноловыми растворами

Экспериментальные данные экстракции нафтольной фракции низкопроцентными водными растворами метанола приведены в таблице 3 и на рисунках 1—3. Как видно из результатов опытов, с повышением концентрации метанола в водном растворе увеличивается общий выход выделенных фенолов. Одновременно, однако, снижается процентное содержание «ОН» группы, содержание двухатомных фенолов в экстрактах, т. е. степень чистоты экстракта. При экстракции с сольвентом одной определенной концентрации и увеличивая соотношение сольвента к фенолу 1:1, 2:1 и 4:1, повышается выход экстракта. Снижение содержания гидроксильной группы в экстрактах указывает, что количество двухатомных фенолов в экстрактах снижается, тем не менее абсолютное

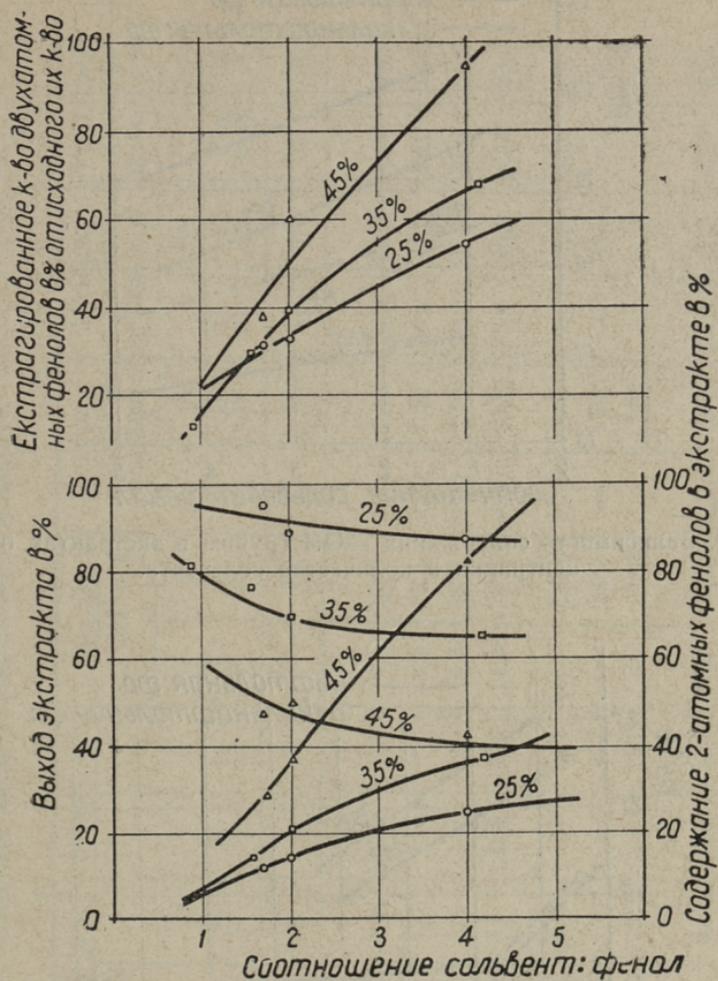


Рис. 1. Экстракция нафтольной фракции фенолов сланцевой смолы низкопроцентными водно-метаноловыми растворами.

количество выделяемых двухатомных фенолов увеличивается.

Как видно из опытных данных, экстракция с 25%-ным водно-метаноловым раствором дает экстракты с высоким содержанием двухатомных фенолов. Однако выход экстракта довольно низок. Применяя 45%-ные водно-метаноловые растворы, выход экстракта сильно растет (82,5%), но селективность сольвента по отношению к двухатомным фенолам невелика. Повидимому 45%-ный водно-метаноловый раствор имеет хорошие растворяю-

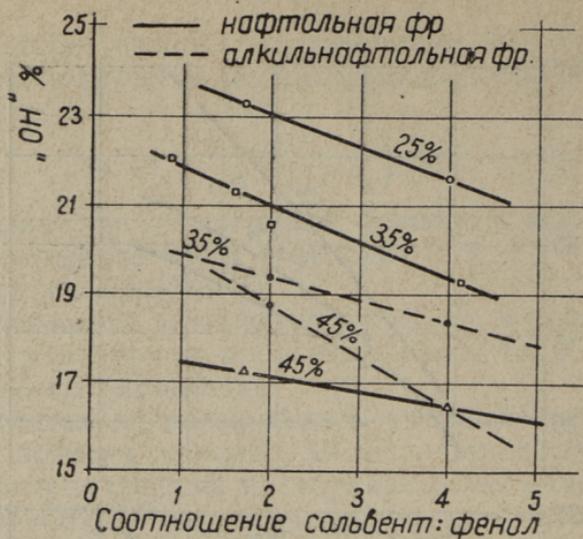


Рис. 2. Зависимость содержания —ОН группы в экстрактах от концентрации и количества сольвента.

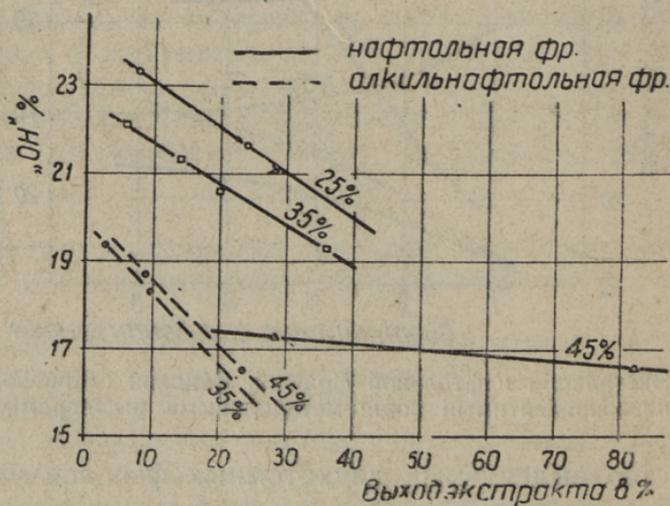


Рис. 3. Зависимость содержания —ОН группы в экстрактах от концентрации сольвента и выхода экстракта.

шие свойства по отношению ко всем фенольным соединениям. Можно предполагать, что пятикратное количество 45% водно-метанолового раствора должно дать 100%-ный выход экстракта, т. е. фенолы нафтальной фракции полностью растворяются в сольвенте. Как было

Экстрагирование двухатомных фенолов нафтольной фракции
низкопроцентными водно-мегамоловыми растворами

№ опыта	Концентрация метан в водн. р-ре вес %	Соотношение фенол: раствор	Выход в %			Молек. вес		Содерж. "ОН" в %		Содерж. "ОН" в экв/мол.		Содерж. 2-атомн фенол. в %		Распредел. 2-атомн фенол. в %	
			Паф.	Экстр.	Потери %	Паф.	Экстр.	Паф.	Экстр.	Паф.	Экстр.	Паф.	Экстр.		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	25	1:1,7	84,5	11,35	4,15	157	142	14,3	23,3	1,32	1,95	29,2	94,3	68,7	29,85
4	35	1:0,91	93,1	5,5	1,3	156	142	14,9	22,1	1,36	1,83	33,0	81,0	86,0	12,4
5	35	1:1,56	84,4	13,9	1,8	157	143	14,3	21,3	1,32	1,79	29,2	76,7	68,8	29,8
7	45	1:1,7	69,8	28,6	1,6	158	148	14,5	17,25	1,35	1,50	32,0	46,7	62,3	37,3
2	25	1:2,0	83,2	13,8	3,0	155	146	14,7	22,0	1,34	1,89	31,0	87,5	68,2	31,9
10	35	1:2,0	78,7	20,3	1,1	—	142	—	20,6	—	1,72	—	69,2	—	39,3
8	45	1:2,0	—	36,0	—	—	151	—	18,25	—	1,625	—	59,3	—	59,8
3	25	1:4,0	72,6	24,0	3,3	156	148	13,9	21,6	1,275	1,8	24,9	86,5	46,5	53,4
6	35	1:4,16	60,4	36,5	3,1	160	147	12,6	19,3	1,19	1,68	16,0	65,0	27,1	66,4
9	45	1:4,0	13,6	82,5	4,0	160	150	12,4	16,5	1,17	1,455	15,2	42,3	5,6	94,4

указано выше, содержание гидроксильной группы в экстрактах зависит также от концентрации и количества водно-метаноловых растворов. Наибольшего снижения процентного содержания гидроксильной группы в экстрактах при повышении концентрации метанола и при увеличении количества сольвента наблюдается у экстрактов, полученных 25%-ным водно-метаноловым раствором.

Наоборот, в экстрактах, полученных 45%-ным водно-метаноловым раствором, наряду с сильным возрастанием общего выхода экстракта, мало снижается содержание гидроксильной группы. Это указывает на то, что селективность 45%-го водно-метанолового раствора резко снизилась по сравнению с 35% и 25%-ными растворами.

ЭКСТРАКЦИЯ АЛКИЛЬНАФТОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ ФЕНОЛОВ НИЗКОПРОЦЕНТНЫМИ ВОДНОМЕТАНОЛОВЫМИ РАСТВОРАМИ

Экспериментальные данные экстракции приведены в таблице 4 и рисунках 2 и 3. Экстракция с 25%-ным водно-метаноловым раствором не проводилась ввиду незначительной разницы удельных весов обеих фаз, что препятствовало нормальному расслоению фаз.

Как видно из приведенных экспериментальных данных, экстракция алкильнафтольной фракции низкопроцентными воднометаноловыми растворами во многом протекает аналогично экстракции нафтольной фракции. Здесь

Экстрагирование двухатомных фенолов алкильнафтольной фракции

№ опыта	Концентрация метан. в водн. р-ре вес %	Соотношение фенол: сольвент	Выход в %			Молек. вес	
			Раф.	Экстр.	Потери %	Раф.	Экстр.
13	35	1:2,0	93,6	3,6	2,8	188	175
15	45	1:2,0	89,5	9,0	2,0	187	175
14	35	1:4,0	86,3	10,4	3,2	188	174
16	45	1:4,0	7,04	24,0	5,6	187	180

тоже наблюдается такая же зависимость между выходом экстрактов, содержанием в них двухатомных фенолов, гидроксильной группы с одной стороны и концентрации и количества водно-метаноловых растворов с другой стороны.

Однако, в отличие от нафтольной фракции, общий выход экстрактов намного ниже. Содержание двухатомных фенолов в этих экстрактах выше, чем в экстрактах нафтольной фракции, при одинаковых условиях экстракции. Наилучшие результаты получены экстрагированием алкилнафтольной фракции 45%-ным водно-метаноловым раствором.

Надо сказать, что характерным для двухатомных фенолов алкилнафтольной фракции является их сравнительно малая растворимость, — даже в 45%-ном водно-метаноловом растворе. Таким образом подтвердилось уже выше высказанное предположение о растворимости этих фенолов в селективных растворителях.

Из приведенных выше экспериментальных данных можно заключить, что для выделения большего количества двухатомных фенолов нафтольной, а также алкилнафтольной фракции недостаточно одной ступени перекрестной экстракции. Для увеличения выхода двухатомных фенолов необходимо также увеличить количество ступеней перекрестной экстракции. Ниже в таблицах 5 и 6 приводятся экспериментальные данные о трех- и двухступенчатой перекрестной экстракции нафтольной и алкилнафтольной фракции.

Таблица 4

низкопроцентными водно-метаноловыми растворами

Содерж. „ОН“ в %		Содерж. „—ОН“ в экв/мол.		Содерж. 2-атомн. фенол. в %		Содержание 2-атом. фенолов в пересчете на исхол. их количество	
Раф.	Экстр.	Раф.	Экстр.	Раф.	Экстр.	Раф.	Экстр.
13,29	19,4	1,47	2,00	44,3	100	86,3	7,4
13,18	18,75	1,44	1,93	42,3	92,3	78,6	17,1
13,1	18,4	1,445	1,885	42,1	87,3	75,2	18,7
12,78	16,5	1,415	1,745	38,5	72,3	56,1	35,8

Трехступенчатая перекрестная экстракция нафтольной фракции 35%-ным водно-метаноловым раствором

Показатели	I ступень	II ступень	III ступень
Соотношение фенол : сольвент	1 : 2	1 : 2	1 : 2
Выход в % в рафинате	78,7	82,4	87,5
Выход в % в экстракте	20,3	15,6	10,0
Потери в %	1,0	1,95	2,6
Молекулярн. вес в рафинате	—	158	158
Молекулярн. вес в экстракте	142	144	148
Содерж. «ОН» в % в рафинате	—	13,30	12,65
Содерж. «ОН» в % в экстракте	20,6	19,95	20,45
Содерж. «ОН» в экв/мол. в рафин.	—	1,235	1,175
Содерж. «ОН» в экв/мол. в экстракте	1,72	1,69	1,78
Содерж. 2-атомн. фенолов в вес. % в рафинате	—	21,2	15,6
Содерж. 2-атомн. фенолов в вес. % в экстракте	69,2	66,2	75,8
Содерж. 2-атомн. фенолов в пересчете на исходн. их количество в рафинате	—	38,3	22,87
Содержание 2-атомн. фенолов в пересчете на исходн. их количество в экстракте	39,3	22,8	13,65

В качестве растворителя применялись 35% водно-метаноловый раствор для нафтольной фракции и 45%-й для алкилнафтольной. Весовое соотношение фенола к сольвенту составляло 1 : 2. Экспериментальные данные показывают, что с увеличением числа ступеней экстракции снижается выход экстрактов на каждую ступень. Одновременно уменьшается количество рафината по отношению к исходному количеству фенола. Так, после третьей ступени экстракции количество рафината нафтольной фракции составляет 56,5% от первоначального количества фенолов. При этом рафинат содержит еще 15,6% от первоначального количества двухатомных фенолов.

Для определения необходимого числа ступеней экстракции, которое обеспечило бы полное удаление двухатомных фенолов из нафтольной или алкилнафтольной фракции перекрестной экстракции, воспользовались графо-аналитическим методом.

После воспользования координатной системой с ординатой в логарифмической шкале и абсциссой с обычной шкалой точки, изображающие количество невыделенных

Двухступенчатая перекрестная экстракция алкилнафтольной фракции 45%-ным водно-метаноловым раствором

Показатели	I ступень	II ступень
Соотношение фенол.сольвент	1:2	1:2
Выход в % в рафинате	87,7	90,1
Выход в % в экстракте	10,3	8,00
Потери в %	2,0	1,9
Молекулярный вес в рафинате	—	190
Молекулярный вес в экстракте	176	176
Содержание «ОН» в рафинате	—	12,97
Содержание «ОН» в экстракте	17,25	17,20
Содержание «ОН» в экв/мол. в рафинате	—	1,43
Содержание «ОН» в экв/мол. в экстракте	1,785	1,782
Содержание 2-атомн. фенол. в вес. % в рафинате	—	40,3
Содержание 2-атомн. фенол. в вес. % в экстракте	76,5	76,5
Содержание 2-атомн. фенолов в пересчете на исходн. их количество в рафинате	—	66,1
Содержание 2-атомн. фенолов в пересчете на исходн. их количество в рафинате	20,1	13,8

двухатомных фенолов, после каждой экстракции лежат на одной прямой. Эта прямая пересекает ординату в точке, изображающей содержание двухатомных фенолов в исходном феноле (100% содержание двухатомных фенолов). (см. рис. 5). Точка, где прямая пересекает абсциссу, показывает количество ступеней экстракции, необходимых для полного выделения двухатомных фенолов (0% содержание двухатомных фенолов).

Таким образом можно, воспользовавшись только данными содержания двухатомных фенолов в исходной фракции фенолов и содержанием их в рафинате после I ступени, экстраполировать содержание двухатомных фенолов после каждой ступени, а также число ступеней, необходимых для полного выделения.

Так например, данные содержания двухатомных фенолов при 3-ступенчатой экстракции нафтольной фракции совпадают хорошо с прямой. (См. рис. 5).

По литературным данным [13] имеются разные математические методы вычисления выхода экстрактов и числа

ступеней экстракции, необходимые для выделения одного компонента. Применение таких расчетных методов дало хорошо совпадающие результаты с графо-аналитическим методом. Таким образом можно для любых условий

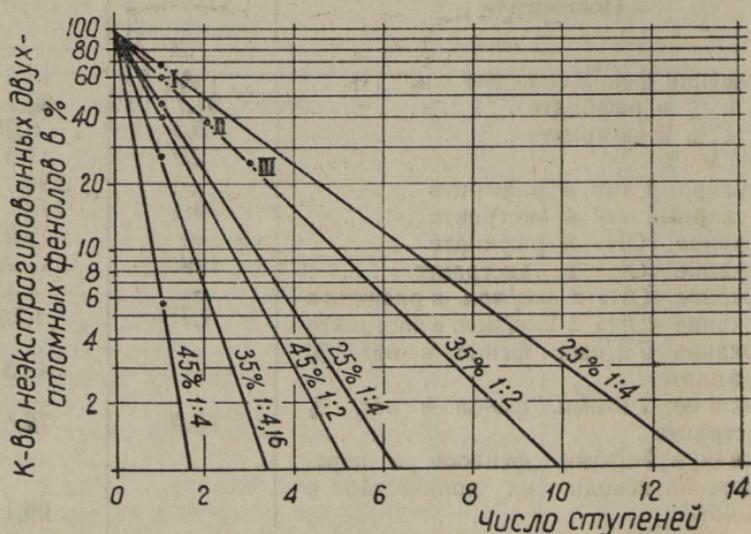


Рис. 4. Зависимость содержания двухатомных фенолов в рафинате нафтольной фракции фенолов сланцевой смолы от числа ступеней экстракции.

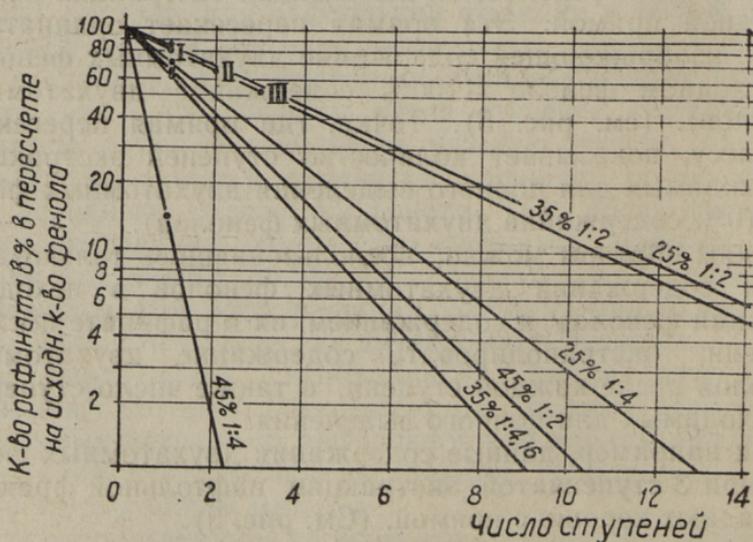


Рис. 5. Зависимость количества рафината нафтольной фракции фенолов сланцевой смолы от числа ступеней экстракции.

экстракции легко найти нужное число ступеней экстракции и получить ясное представление о степени чистоты экстракта или рафината, а также о величине общего выхода.

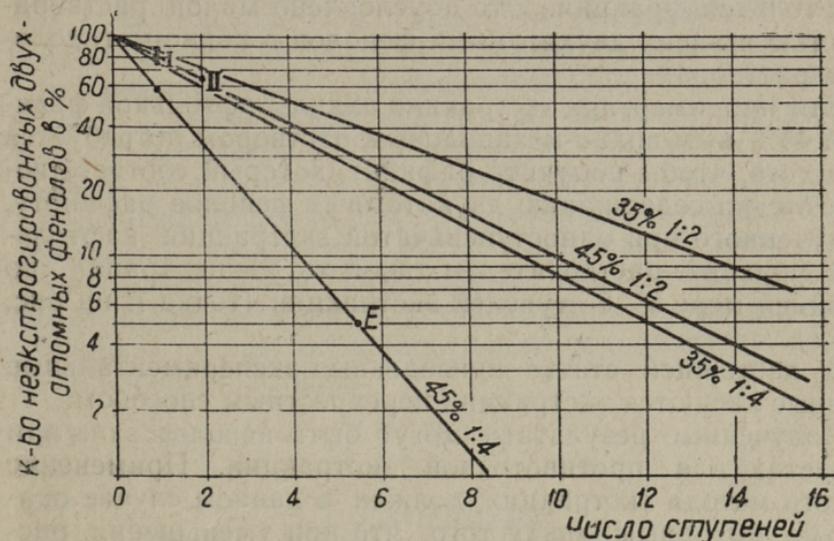


Рис. 6. Зависимость содержания двухатомных фенолов в рафинате алкилнафтольной фракции фенолов сланцевой смолы от числа ступеней экстракции.

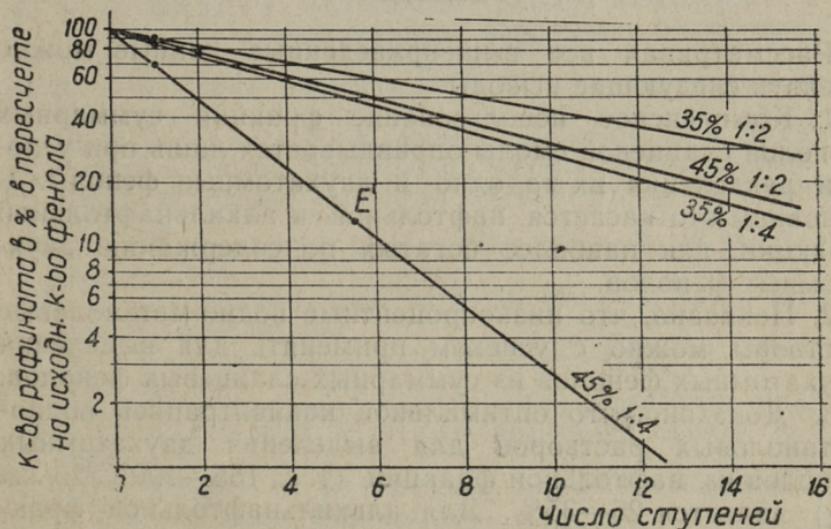


Рис. 7. Зависимость количества рафината алкилнафтольной фракции фенолов сланцевой смолы от числа ступеней экстракции.

Экспериментальные данные экстракции алкилнафтольной фракции указывают, что для удаления двухатомных фенолов из алкилнафтольной фракции нужно больше ступеней экстракции чем при выделении их из нафтольной фракции. Это обусловлено малой растворимостью высших двухатомных фенолов в водно-метаноловых растворах.

Так например, при экстракции алкилнафтольной фракции 45%-ным водно-метаноловым раствором потребуется для того, чтобы получить рафинат, который соответствовал бы по содержанию двухатомных фенолов рафинату, полученного при одноступенчатой экстракции нафтольной фракции растворителем такой же концентрации, по крайней мере 5—6 ступеней экстракции (точка E на рис. 6 и 7).

В настоящей статье приведенные экспериментальные данные касаются экстракции перекрестным способом.

Полученные результаты могут быть использованы при расчетах для противоточной экстракции. Применение такого метода экстракции должен в данном случае оказаться выгодным ввиду того, что при уменьшении расхода растворителя увеличивается степень чистоты экстракта.

Выводы

Рассматривая все вышеприведенные данные можно сделать следующие выводы:

1. Комплексное использование фракций суммарных фенолов сланцевой смолы оправдывается лишь при условии разделения их на одно- и двухатомные фенолы. В основном это касается нафтольной и алкилнафтольной фракции, как наиболее богатых по содержанию двухатомных фенолов.

2. Показано, что низкопроцентные водно-метаноловые растворы можно с успехом применять для выделения двухатомных фенолов из суммарных сланцевых фенолов.

3. Доказано, что оптимальной концентрацией водно-метаноловых растворов для выделения двухатомных фенолов из нафтольной фракции (т. к. 155—190°C/20 мм Hg) является 25—35%. Для алкилнафтольной фракции (т. к. 190—230°C/20 мм Hg) необходимо применить 35% и 45% водно-метаноловые растворы.

4. Показано, что количество выделенных экстракцией фенолов зависит от концентрации и количества водно-метаноловых растворов. С повышением концентрации метанола, уменьшается содержание двухатомных фенолов в экстрактах, т. е. снижается селективность сольвента в отношении выделения двухатомных фенолов.

5. Показано, что с повышением концентрации метанола и с увеличением количества растворителя растет выход экстрактов. Одновременно снижается степень чистоты экстракта по содержанию двухатомных фенолов.

6. При применении для выделения двухатомных фенолов способ перекрестной экстракции недостаточно одной ступени экстракции. Необходимое число ступеней зависит от пределов кипения экстрагируемой фракции фенола сланцевой смолы, от концентрации и количества водно-метанолового раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп, Труды Таллинского политехнического института, Серия А, № 63, выпуск II, 1955, стр. 90.
2. Х. Т. Раудсепп, «О фенолах сланцевой смолы», Сборник АН ЭССР «Горючие сланцы», вып. 2, Таллин, 1956, стр. 107.
3. Э. К. Пийроя «Исследование реакции поликонденсации некоторых двухатомных фенолов». Автореферат диссертации, Таллинский политехнический институт, 1958.
4. В. А. Риккен, Сборник АН ЭССР «Горючие сланцы», вып. 2, 1956, стр. 203.
5. Н. Н. Зеленин, Е. А. Антропьянская, Е. Б. Калашникова. Труды Всесоюзного научно-исследовательского института по переработке сланцев (ВНИИПС), вып. 5, Ленинград, 1956, стр. 272.
6. Х. Т. Раудсепп, Труды ТПИ, Серия А, № 73, Таллин, 1956, стр. 144.
7. Г. Н. Безрадетский и А. В. Мазов, Труды ВНИГИ, вып. IV, 1952, стр. 195.
8. Г. И. Гарновская, Труды ВНИИПС, выпуск 4, Ленинград, 1955, стр. 199.
9. H. Meyer, Analyse u. Konst.-ermittelung org. Verb. 1916, 337.
10. C. W. Derval, R. A. Glenn, Analytical Chemistry, 24, 1789, 1952.
11. А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя, Труды ТПИ, Серия А, № 63, II выпуск, Таллин, 1955, стр. 134.
12. В. Я. Михкельсон, ЖАХ, том IX, вып. 1, стр. 22, 1954.
13. А. Альдерс, Жидкостная экстракция, стр. 82, И. Л. Москва, 1957.

А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя, К. Р. Кийслер

О ВОЗМОЖНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ КЕТОНОВ ИЗ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Специфическим свойством смолы Прибалтийских сланцев является высокое содержание кислородных соединений. Наряду с фенолами и карбоновыми кислотами важное место в смоле занимают кетоны. Основная масса кетонов сосредоточена во фракциях с температурой кипения 150—250°C.

Выделение чистых кетонов представляет практический интерес с точки зрения их использования в качестве растворителей или как сырья для химической переработки. Применение различных органических растворителей для выделения кетонов не давало положительного результата. Полученные с применением метанола, гликоля, глицерина, фурфурола экстракты содержали лишь 40—60% кислородных соединений.

В настоящей работе мы исходили из предложения Р. Кубичка и З. Квапил [1]. Указанные авторы применяли для выделения кетонов с хорошими результатами водные растворы производных пирокатехина и резорцина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты экстрагирования фракции смолы туннельных печей проводили в лабораторных делительных воронках и на непрерывно действующем аппарате экстракции с пульсирующей жидкостью. В качестве растворителя использовали водные растворы чистого резорцина и полифенолов подсмольной воды Сланцеперерабатывающего комбината Кохтла-Ярве в Эстонской ССР. Количество растворителя дано в виде соотношения содержания

карбонильной группы в смоле и фенольной гидроксильной группы в растворителе.

Характеристика фракции смолы дана в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Характеристика исходных фракций смолы туннельных печей

Показатели	I фракция	II фракция
Пределы кипения в °С (760 мм рт. ст.)	150 — 200	200 — 250
Выход фракции из суммарной смолы, в %	13	15
Элементарный состав в %:		
С	84,99	84,91
Н	12,97	12,45
S	1,19	1,06
O+N	0,85	1,58
Содержание карбонильной группы в %	1,17	1,18
Содержание карбонильного кислорода от общего содержания кислорода в фракции в %	78,8	57,2

Результаты однократного экстрагирования указанных фракций смолы приводятся в таблице 2. Из приведенных данных вытекает, что степень извлечения кетонов выше при более высокой концентрации раствора фенолов и при большом избытке растворителя. Раствор полифенолов при одинаковом соотношении карбонильной группы к фенолу лучше извлекает карбонилсодержащие соединения из смолы. Степень извлечения кетонов лучше при низкокипящей фракции сланцевой смолы.

В таблице 3 приводятся данные двухкратной экстракции с применением водного раствора резорцина. Интересно отметить, что первая ступень экстракции с применением соотношения $CO/OH = 1 : 16$ давала такой же результат как двухкратная экстракция с применением соотношения $1 : 8$. Отсюда вытекает, что глубина извлечения карбонилсодержащих соединений определяется избытком растворителя, а не числом степени экстракции.

В дальнейшем проводили экстракцию фракции 150—250°С сланцевой смолы на противоточном экстракционном аппарате с применением в качестве растворителя водного раствора промышленных полифенолов.

Т а б л и ц а 2
Результаты однократной экстракции смолы водными растворами фенолов

Концентрация фенолов в %	Соотношение СО/ОН в эквивалентах	Фракция 150 — 20,0° С			Фракция 200 — 250° С		
		Весовое соотношение смолы и растворителя	Содержание карбонильной группы в раффинате в %	Степень извлечения карбонильной группы в %	Весовое соотношение смолы и растворителя	Содержание карбонильной группы в раффинате в %	Степень извлечения карбонильной группы в %
Водный раствор резорцина							
60	1:2	13,2	0,98	17,9	8,8	1,60	13,9
60	1:4	6,6	0,75	37,6	4,4	1,36	27,2
60	1:8	3,3	0,67	44,4	2,2	1,19	36,1
60	1:16	1,7	0,42	65,8	1,1	0,93	51,1
40	1:2	8,4	1,03	12,8	5,7	1,65	10,6
40	1:4	4,3	0,97	17,9	2,9	1,58	15,6
40	1:8	2,2	0,83	30,8	1,4	1,51	17,8
40	1:16	1,1	0,63	47,0	0,7	1,28	31,7
Водный раствор полифенолов							
82	1:4	6,6	0,54	54,7	4,4	1,01	48,3
82	1:16	1,7	0,22	82,1	1,1	0,48	76,1
54	1:4	4,3	0,77	35,0	2,9	1,33	31,7
54	1:16	1,1	0,48	59,8	0,7	0,92	50,6

Таблица 3

Результаты двухкратной экстракции смолы с применением водного раствора резорцина

Фракция смолы	150 — 200° С				200 — 150° С			
	60		40		60		40	
Концентрация раствора резорцина в %								
Соотношение СО/ОН экв.	1:8	1:16	1:8	1:16	1:8	1:16	1:8	1:16
Содержание карбонильной группы в рафинате в %								
1. ступень экстракции	0,67	0,42	0,83	0,63	1,19	0,93	1,51	1,29
2. ступень экстракции	0,46	0,34	0,68	0,47	0,92	0,72	1,28	1,08
Степень извлечения карбонильной группы в %								
1. ступень экстракции	44,4	65,8	30,8	47,0	36,1	51,1	17,8	31,7
2. ступень экстракции	17,9	7,7	13,6	15,0	16,7	12,2	13,9	12,8
Всего:	62,3	73,5	44,3	62,4	52,8	63,3	31,7	44,5

Материальный баланс экстракции приводится в таблице 4.

Таблица 4

Материальный баланс экстракции

Содержание карбонильной группы в исходной фракции 1,62%

Концентрация раствора фенолов — 82,5%

Показатели	В граммах	В процентах
Взято для опыта:		
Сланцевая смола 150—250°С	2220	79,6
Раствор полифенолов —		
полифенолы	470	16,8
вода	100	3,6
Всего:	2790	100,0
Получено:		
Рафинат, обесфеноленный	2085	74,7
Полифенолы в рафинате	45	1,6
Полифенолы в экстракте	412	14,8
Экстракт	120	4,3
Вода	90	3,2
Потери	38	1,4
Всего:	2790	100,0

Полученный экстракт разделили на концентрат кетонов, воду и полифенолы дестилляцией. Рафинат и дестиллированные кетоны обесфеноливали с применением 10% раствора едкого натрия. Характеристика экстракта и рафината приводится в таблице 5.

Таблица 5
Характеристика рафината и экстракта

Показатели	Рафинат	Экстракт
Содержание карбонильной группы в % .	0,72	17,37
Содержание гидроксильной группы в % .	0,00	0,46
Элементарный состав: С%	85,56	76,82
Н%	12,87	11,09
S%	1,16	0,70
O+N%	0,41	11,39
Соотношение С/Н	6,65 : 1	6,93 : 1
Содержание карбонильного кислорода от общего содержания кислорода в % .	100	87
Содержание гидроксильного кислорода от общего содержания кислорода в % .	0	4

Экстракт содержит примерно 85—90% кетонов и 10—15% углеводородных примесей и сернистых соединений. Проведенные опыты показывают, что экстракция сланцевой смолы с применением в качестве растворителя водных растворов двухатомных фенолов позволяет получение концентрата с высоким содержанием кетонов. Вместе с кетонами извлекаются и остающиеся в смоле монофенолы. Полученный рафинат имеет слабозелтый цвет и является устойчивым при хранении. Настоящий метод может найти практическое применение для извлечения ценных кетонов в большом масштабе, а также для исследовательских целей.

ЛИТЕРАТУРА

I. R. Kubička, Z. Kvařil, Chem. Techn. 9, 661, (1957).

А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер

О ТЕРМИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ ФЕНОЛОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Специфическим свойством фенолов сланцевой смолы является высокое содержание высококипящих компонентов. Известно, что для химического синтеза более ценными являются низкокипящие фенолы и поэтому превращение высших фенолов в низкокипящие представляет практический интерес. Для достижения этой цели можно использовать методы деструктивной гидрогенизации и термического крекинга. В настоящей работе мы ставили задачу исследовать возможности термического крекинга алкилированных сланцевых фенолов.

Из более ранних работ по систематическому исследованию термического крекинга фенолов можно отметить работу А. Хагемана [1]. А. Хагеман одним из первых исследователей постарался выяснить механизм термического разложения фенолов. И. Козака [2] и Р. Накай [3] исследовали механизм крекинга крезолов. И. Козака исследовал также крекинг каменноугольных фенолов при температуре 700—850°C. Б. Чонс и М. Ньюорт [4] исследовали термический крекинг каменноугольных фенолов в среде водяного пара. При проведении опытов с временем контакта 0,05 до 0,15 сек. и соотношением водяного пара к фенолам 1,7 удалось достижение превращения фенолов в низкокипящие фракции (до 230°C), примерно, 23 до 33%. Эти авторы пришли к выводу, что термический крекинг крезолов протекает по радикальному механизму следующим образом:

1. Образование гидроксibenзильного радикала в результате разрыва С—Н связи с образованием водородного атома.

2. Атака водородного атома к крезолу с образованием метильного радикала и фенола.

3. Гидрокрекинг гидроксильной группы с образованием воды и толуильного радикала.

4. Образование молекулярного водорода и гидроксibenзильного радикала. Образование толуола и метана.

5. Образование димера из гидроксibenзильных радикалов.

В интересах получения максимального выхода при крекинге простых компонентов необходимо избежать образование димера. Для этой цели наиболее перспективным путем кажется проведение термического крекинга в среде водяного пара. Проведение крекинга фенолов в среде водяного пара должно снизить или вообще исключить коксообразование.

Экспериментальная часть

Опыты крекинга фенолов проводились в цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали. Диаметр реактора 200 мм, высота 625 мм. Нагревание реактора проводилось электрически. Для измерения температуры крекинга реактор был снабжен термопарами: одна в реакторе, другая на стене реактора. Генератор водяного пара имел емкость 5 литров. Пар поступал в пароперегреватель и затем в реактор. Фенол подавали в трубу перегретого водяного пара при помощи бюретки. Таким образом фенолы поступали в реактор в виде паров в смеси с перегретым водяным паром. В нижней части реактора находилась отводная труба и конденсатор-холодильник. Конденсат собирался в круглодонную колбу, а газы крекинга собирались в лабораторный газгольдер. Схема установки показана на рис. 1.

В качестве сырья использовались сланцевые фенолы бензино-керосиновой фракции туннельной смолы. Из этих фенолов отгоняли фракцию 218—270°C/760 мм рт. ст. Разгонку проводили в вакуумной колонне с 5 теоретическими тарелками при остаточном давлении 10 мм рт. ст. Характеристика исходной фракции фенолов дана в таблице 1.

Переработку крекинг-продукта проводили по следующей схеме:

К конденсату прибавляли 40% раствор едкого натри для растворения фенолов в виде фенолятов. Конечная

Характеристика исходных фенолов

Показатели	Найдено
Удельный вес при 20°C	1,021
Показатель преломления при 20°C	1,5202
Содержание гидроксильной группы, в %	10,4
Бромное число, экв/г	0,01255
Содержание нейтрального масла, в %	24,8
Начало кипения, °C	218
10% отгоняется до °C	230
50% отгоняется до °C	249

концентрация щелочи в смеси была 10%. Фенолят экстрагировался в перфораторе серным эфиром. После отгонки эфира получили нейтральное масло. Фенолят подкисляли 20% раствором серной кислоты и фенолы экстрагировали опять в перфораторе эфиром. После отгонки эфира получили фенольную часть.

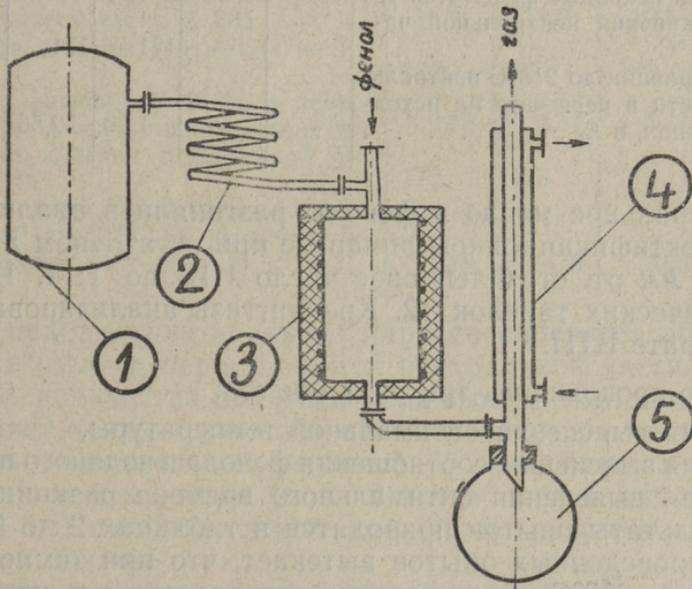


Рис. 1

1. Генератор водяного пара
2. Пароперегреватель
3. Реактор
4. Холодильник
5. Приемник

Таблица 2

Влияние температуры опыта на выход и качество продуктов крекинга

Показатели	Температура опытов °С				
	550	600	625	650	675
Выход фенолов, в %	64,0	54,4	49,6	46,2	17,1
Выход нейтрального масла, в %	29,3	34,8	39,8	42,6	58,3
Выход газа, в %	5,2	7,6	9,4	11,3	17,5
Выход кокса + потери, в %	1,5	3,2	1,2	0,9	6,1
Состав крекинг-газа, в %:					
CO ₂	25,8	26,8	22,7	19,4	14,2
C _n H _m	14,1	15,2	20,6	21,9	18,9
CO	7,3	9,5	13,0	14,8	16,3
H ₂	6,3	5,0	6,0	5,1	6,2
C _n H _{2n+2}	46,5	43,5	37,7	38,8	44,3
Содержание гидроксильной группы фенольной части, % ОН	12,0	11,7	11,8	12,5	12,3
Начало кипения фенольной части, в °С	216	207	202	188	183
Выход фракции до 218°С в пересчете на исходные фенолы, в %	0,85	2,1	2,97	3,44	1,84
Начало кипения нейтральной части, в °С	—	—	171	171	174
Выход фракции до 218°С нейтральной части в пересчете на исходный фенол, в %	—	—	1,99	2,56	4,36

Нейтральное масло и фенолы разгоняли в аналитическом ректификационном аппарате при остаточном давлении 11 мм рт. ст. Флегмовое число 1:10 до 1:14. Число теоретических тарелок 12. Крекинггазы анализировались в аппарате ВТИ.

Всего проводились три ряда опытов:

1. для выяснения оптимальной температуры,
2. для выяснения соотношения фенола и водяного пара и
3. для выяснения оптимального времени реакции.

Результаты опытов приводятся в таблицах 2 до 5.

Из проведенных опытов вытекает, что при температурах ниже 600°С реакция крекинга протекает с незначительной скоростью. Лучшие выходы низкокипящих фенолов получены при температуре 650°С. В этих условиях образование продуктов уплотнения незначительно.

Соотношение фенолов и водяного пара существенно влияет на выход и качество крекинг-продуктов. Неболь-

Таблица 3

Влияние количества водяного пара на выход и качество
продуктов крекинга

Продолжительность крекинга 48,3 сек.
Температура крекинга 650°C

Показатели	Соотношение количеств водяного пара и фенолов (по весу)			
	1,8 : 1	2,6 : 1	3,9 : 1	5,8 : 1
Выход фенолов, в %	24,4	34,3	46,2	47,2
Выход нейтрального масла, в %	57,2	50,1	42,6	40,9
Выход газа, в %	17,9	14,8	11,3	10,0
Выход кокса и потери, в %	0,5	0,8	0,9	1,9
Состав крекинг-газа, в %:				
CO ₂	13,8	16,5	19,4	18,0
C _n H _m	19,0	19,3	21,9	20,8
CO	17,0	16,1	14,8	13,7
H ₂	6,8	5,4	5,1	6,1
C _n H _{2n+2}	43,4	40,7	38,8	41,4
Содержание гидроксильной группы фенольной части, % OH	10,2	11,2	12,5	11,9
Начало кипения фенольной части, °С	182	186	188	188
Выход фракции до 218°C в пересчете на исходные фенолы, в %	2,75	2,31	3,44	2,33
Начало кипения нейтральной части, °С	173	173	171	175
Выход нейтральной части, выкипающей до 218°C в пересчете на исходные фенолы, в %	2,86	2,75	2,56	2,25

шое прибавление водяного пара способствует образованию в щелочи нерастворимой нейтральной части. Увеличение количества водяного пара выше оптимального замедляет крекинг реакции и не позволяет протекания реакции с достаточной глубиной. При небольших количествах водяного пара увеличивается выход окиси углерода, что свидетельствует протекание разрыва ароматических циклов.

При всех проведенных опытах не наблюдалось образования кокса. В наших опытах крекинг фенолов проводился при более длительных временах контакта по сравнению с опытами других авторов [4]. В результате удалось проведение крекинга и при более низких температурах. Однако при всех опытах выход низкокипящих фено-

Таблица 4

Влияние продолжительности крекинга на выход и качество продуктов
Температура крекинга 650°C
Соотношение воды и фенола 4:1

Показатели	Продолжительность крекинга, сек		
	29,8	48,3	72,3
Выход фенолов, в %	48,2	45,2	24,7
Выход нейтрального масла, в %	40,2	42,6	55,6
Выход газа, в %	9,7	11,3	18,5
Выход кокса и потери, в %	1,9	0,9	1,2
Состав крекинг-газа, в %:			
CO ₂	17,0	19,4	17,8
C _n H _m	22,2	21,9	23,3
CO	13,2	14,8	12,9
H ₂	6,7	5,1	6,7
C _n H _{2n+2}	40,9	38,3	41,3
Содержание гидроксильной группы фенольной части, % OH	12,4	12,5	12,5
Начало кипения фенольной части, в °С	190	188	186
Выход фракции до 218°C в пересчете на исходные фенолы, в %	2,50	3,44	3,29
Начало кипения нейтральной части, °С	169	171	169
Выход нейтральной части, выкипающей до 218°C в пересчете на исходные фенолы, в %	1,88	2,56	2,47

Таблица 5

Характеристика нейтрального масла крекинг-фенолов

Показатели	Исходные фенолы	Крекинг при 650° С, соотношение воды и фенола 4:1	Крекинг при 650° С, соотношение воды и фенола 1,8:1	Крекинг при 650° С, соотношение в ды и фенола 4:1
Продолжительность крекинга, сек.	—	48,3	48,3	72,3
Образование нейтрального масла при крекинге, в %	—	18,7	32,4	15,4
Начало кипения, °С	218	171	173	169
Выкипает до 218°C, в %	0,0	14,4	8,8	9,1
Элементарный состав, в %:				
С	77,76	78,69	78,79	78,52
Н	9,20	8,95	8,53	8,82
О+S	13,04	12,36	12,68	12,66
Содержание гидроксильной группы, в %	3,8	3,6	5,6	4,4
Эмпирическая формула	C _{8,0} H _{11,5} O	C _{8,5} H _{11,6} O	C _{8,3} H _{10,8} O	C _{8,3} H _{11,1} O
	C _n H _{2n-4,7}	C _n H _{2n-4,7}	C _n H _{2n-5,8}	C _n H _{2n-5,5}

лов остается сравнительно низким. Кажется, что десалкирование фенолов протекает значительно медленнее, нежели реакции образования нейтральных компонентов и продуктов уплотнения. Вероятно, что в многократном цикле термического крекинга фенолов возможно повысить выход низкокипящих гомологов, однако экономическая эффективность такого процесса остается под сомнением.

Выводы

1. Проведены опыты термического крекинга фенолов бензино-керосиновой фракции сланцевой смолы в присутствии водяного пара.
2. Показано, что в присутствии водяного пара возможно проведение крекинга без образования кокса и с выходом выкипающих до 218°C фенолов до 3,5% в пересчете на исходную фракцию суммарных фенолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Hagemann, Z. Angew. Chem., **42**, 355, 503, (1929).
2. Y. Kosaka, J. Soc. Chem. Ind. (Japan), **30**, 108, (1931).
3. R. Nakai, Bull. Chem. Soc. (Japan), **5**, 136, (1930).
4. B. W. Jones, M. B. Neuworth, Ind. Eng. Chem., **45**, 2704, (1953); **44**, 2872, (1952).

А. Я. Аарна, К. Р. Кийслер, В. Т. Палуоя

ОБ ОКИСЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФЕНОЛОВ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

В одной ранней работе [1] был исследован вопрос окисления сланцевых фенолов в щелочной среде. В этой работе было показано, что глубина окисления фенолов зависит от избытка щелочи и поглощение фенолятом кислорода тесно связано с количеством щелочи. В целях уточнения механизма и кинетических закономерностей окисления сланцевых фенолов нами проводился ряд опытов окисления индивидуальных фенолов.

Экспериментальная часть

Опыты исследования кинетики поглощения кислорода проводились в стеклянной аппаратуре с применением электролитического кислорода (рис. 1). Для опытов использовали следующие фенолы: фенол, пара-крезол, тимол, пара-бутилфенол и тетраэтилфенол.

Щелочь добавлялась в несколько приемов. После добавления щелочи имеет место сильное поглощение кислорода фенолами. Через некоторое время поглощение кислорода замедляется и, наконец, прекращается совсем. После прекращения поглощения кислорода добавлялось новое количество щелочи и наблюдалось поглощение кислорода, которое снова протекало со значительной скоростью.

При всех опытах применялся 25% раствор фенола в ксилоле, в щелочь прибавляли в виде 50% водного раствора КОН.

Результаты опытов показаны на рис. 2 и 3 и в таблице 1.

Из приведенных данных вытекает, что скорость поглощения кислорода индивидуальными фенолами зависит

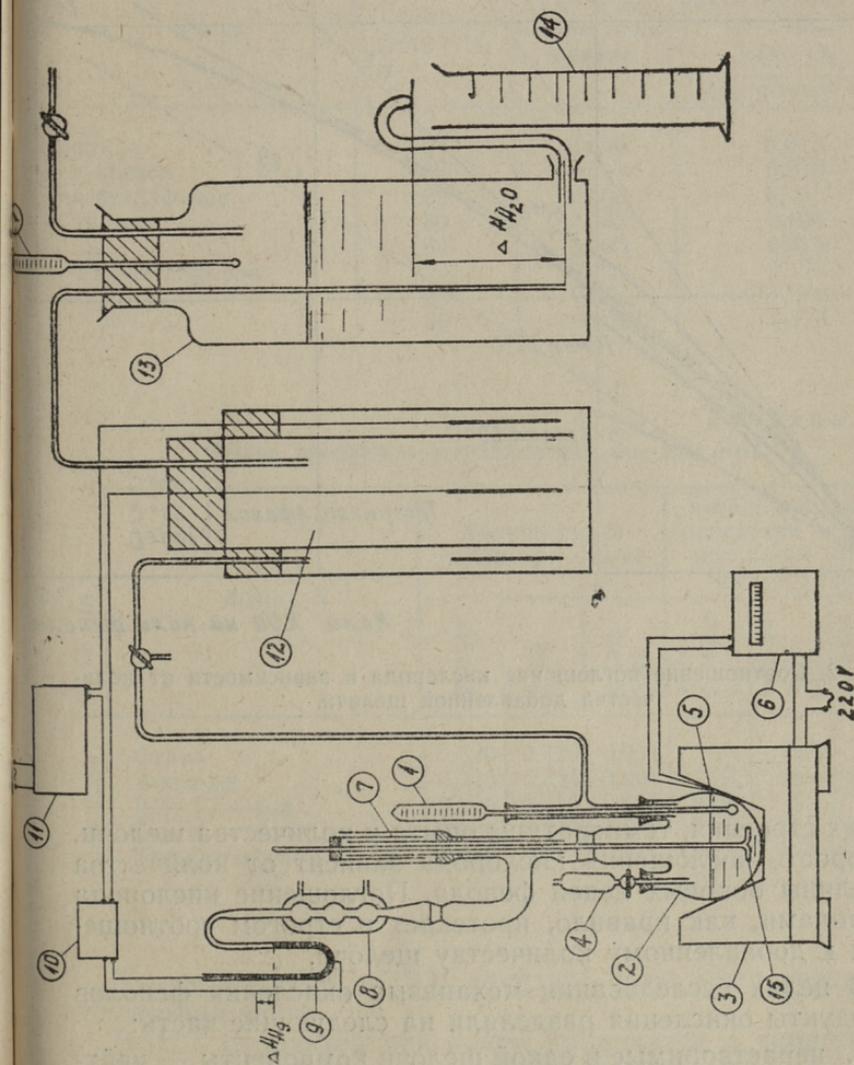


Рис. 1. Аппаратура окисления фенолов.

1. Термометры, 2. реакционная колба, 3. нагреватель колбы, 4. делительная воронка, 5. термометра для регулирования температуры, 6. терморегулятор, 7. ртутный затвор, 8. обратный холодильник, 9. контактный манометр, 10. реле, 11. выпрямитель, 12. генератор кислорода, 13. газометр, 14. измерительный цилиндр, 15 механическая мешалка.

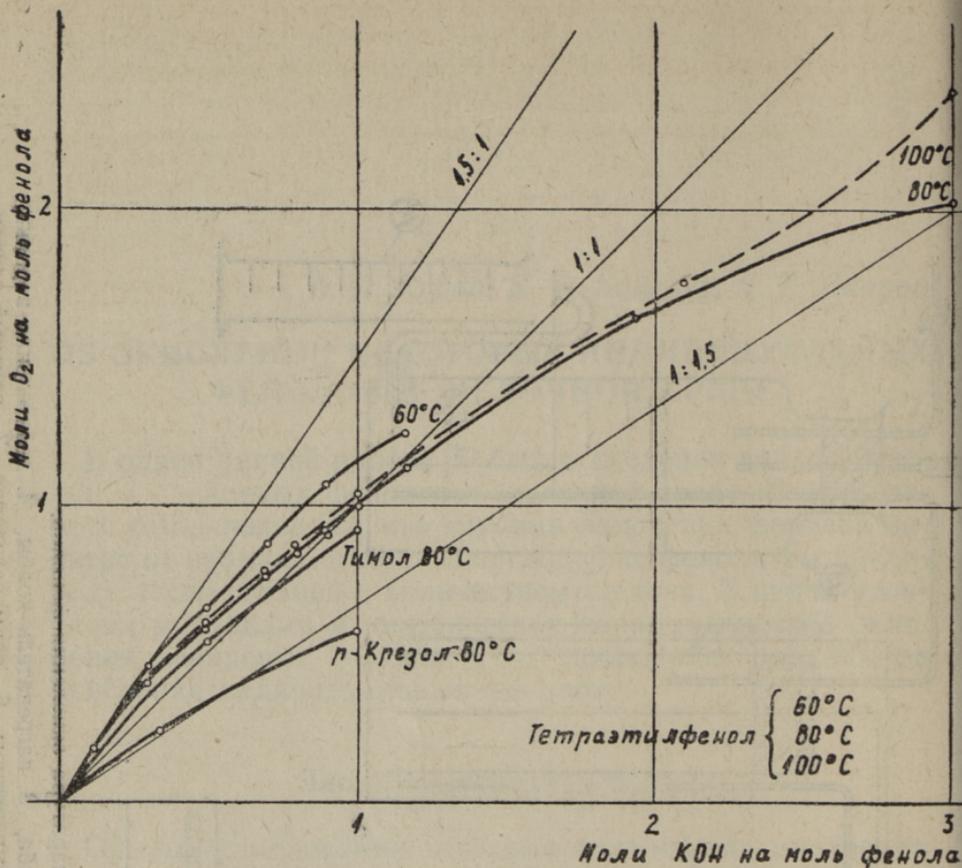


Рис. 2. Соотношение поглощения кислорода в зависимости от количества добавленной щелочи.

от их строения, температуры опыта и количества щелочи. Скорость поглощения кислорода зависит от количества и длины боковых цепей фенола. Поглощение кислорода фенолами, как правило, протекает в строгом соотношении к добавленному количеству щелочи.

В целях исследования механизма окисления фенолов продукты окисления разделили на следующие части:

1. нерастворимые в едкой щелочи компоненты — нейтральная часть;

2. нерастворимые в 10% растворе соды компоненты и растворимые в едкой щелочи (фенолы);

Таблица 1

Начальная скорость поглощения кислорода фенолами
(в течение первых 20 минут)

Фенол	Температура в °С	КОН в молях на моль фенола	Начальная скорость поглощения кислорода
			моль О ₂ моль фенола час
фенол	80	1,000	0,013
<i>n</i> -крезол	80	0,355	0,018
<i>n</i> -бутилфенол	80	0,500	0,166
тимол	80	0,496	0,104
"	80	1,000	0,315
Тетраэтилфенол	40	0,11	0,125
"	60	0,11	0,275
"	80	0,23	0,978

Таблица 2

Выход продуктов окисления фенолов при 80°С

№ № п/п.	Фенол	Количество в молях при опыте			Выход продуктов окисления в % от исходного количества фенола		
		фенола	КОН	кислорода	нейтральная часть	кислые прод. окисл.	щавелевая кислота
1	Фенол	0,320	0,320	0,064	—	6,7	—
2	<i>n</i> -крезол	0,345	0,345	0,204	48,8	13,3	3,4
3	<i>n</i> -бутилфенол	0,250	0,250	0,198	52,8	3,5	—
4	Тимол	0,250	0,249	0,232	73,3	13,6	3,7
5	Тетраэтилфенол	0,415	0,436	0,417	92,5	9,7	0,85

3. растворимые в 10% растворе соды компоненты — кислотная часть.

Выход продуктов окисления приводится в таблице 2.

Общая характеристика нейтральной и кислотной частей окисления фенолов приводится в таблице 3.

Продукты окисления тимола подвергались детальному исследованию. Для каждого опыта брали 20 г тимола в

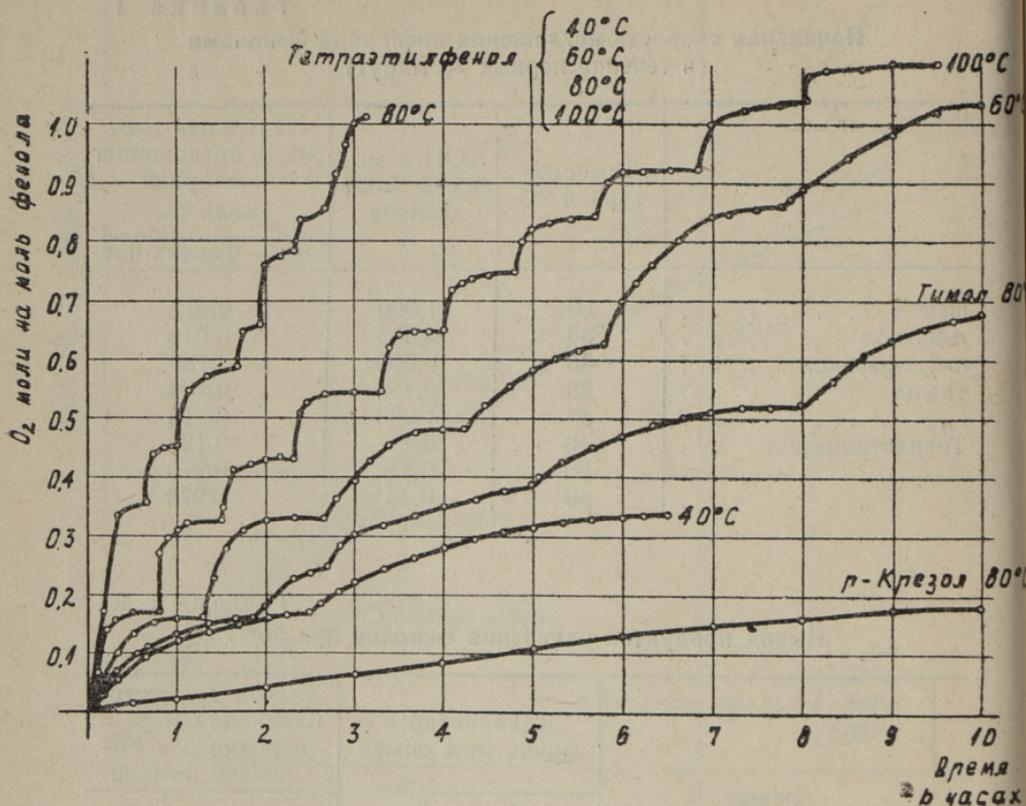


Рис. 3. Кинетика окисления фенолов.

виде 25% раствора в ксилоле и эквивалентное количество едкого калия (50% раствор). Температура окисления была 80°C.

Продукты окисления характеризовали определением следующих показателей:

1. молекулярный вес криоскопически в бензоле,
2. элементарный состав,
3. содержание карбонильной группы методом оксимирования,
4. содержание гидроксильной группы методом ацетилирования,
5. содержание карбоксильной группы прямым титрованием и

Характеристика продуктов окисления фенолов

№ п/п	Фенол	Элементарный состав в %			Молек. вес	Эмпирическая формула	Число функциональных групп в молекуле	
		С	ОН	О			ОН	СОН
Нейтральная часть								
1	<i>n</i> -крезол	77,68	6,46	15,86	364	$C_{23}H_{24}O_{3,6}$	1,9	—
2	<i>n</i> -бутилфенол	78,56	6,37	14,07	582	$C_{38}H_{42}O_{5,1}$	2,5	—
3	тимол	79,47	8,25	12,28	696	$C_{46}H_{52}O_{5,3}$	1,6	—
4	тетраэтилфенол	81,91	7,08	12,01	403	$C_{27}H_{39}O_{3,0}$	1,9	—
Кислотная часть								
1	фенол	56,43	5,07	38,50	380	$C_{18}H_{19}O_{9,2}$	—	—
2	<i>n</i> -крезол	68,68	5,43	25,89	491	$C_{28}H_{27}O_{8,0}$	2,2	1,8
3	<i>n</i> -бутилфенол	72,66	8,11	19,23	397	$C_{24}H_{32}O_{4,8}$	2,5	2,3
4	тимол	70,76	7,19	22,05	1167	$C_{68}H_{83}O_{10,0}$	3,0	2,8
5	тетраэтилфенол	71,20	6,01	22,79	667	$C_{40}H_{40}O_{9,5}$	2,3	3,2

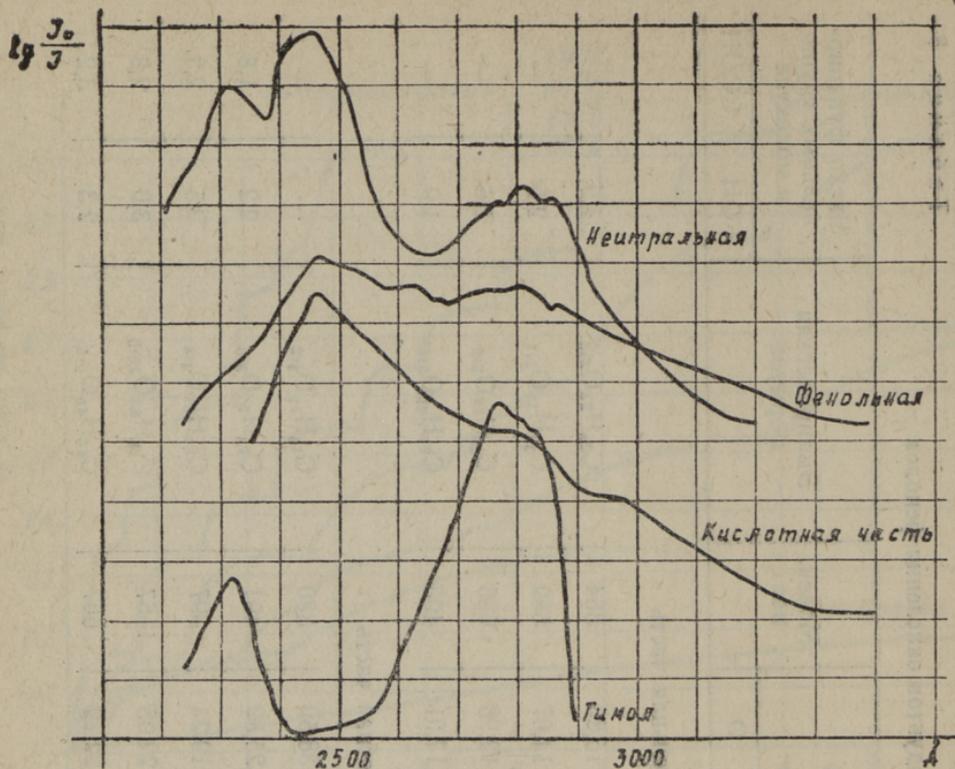


Рис. 4. Ультрафиолетовые спектры поглощения тимоло и продуктов его окисления.

Таблица 4

Баланс продуктов окисления тимоло

Продукты окисления	Количество поглощенного кислорода в молях на моль тимоло	
	0.249	0.507
	Выход в % на исходный тимол	
Нерастворимая в КОН нейтральная часть	32,8	33,5
Нерастворимая в соде фенольная часть	5,5	4,25
Растворимая в соде кислотная часть	6,0	12,2
Летучая с водяным паром, нерастворимая в КОН часть	57,8	58,5
Всего:	102,1	108,45

6. содержание простоэфирной связи с расщеплением ее безводным бромистым алюминием и последующим определением фенольной гидроксильной группы.

Общий баланс продуктов окисления приводится в таблице 4.

Характеристика продуктов окисления тимола приводится в таблицах 5 и 6.

Ультрафиолетовые спектры поглощения тимола и продуктов его окисления приводятся на рис. 4.

Обсуждение результатов

Проведенные опыты окисления фенолов доказывают существенную роль щелочи. В первой стадии окисления реакция очевидно протекает без расхода щелочи. Таким образом в начальной стадии окисления фенола поглощение кислорода примерно в 1,5 раза превышает количество едкой щелочи. В дальнейшем это соотношение приближается к единице, а затем постепенно падает. Очевидно образование кислот выделяет щелочь из реакционной смеси и приводит к снижению скорости поглощения кислорода.

Нейтральные продукты окисления тимола, несмотря на различные количества поглощенного кислорода, не показывают существенных отличий в химических свойствах. По молекулярному весу здесь имеются смесь ди- и тримеров исходного тимола. Основная масса кислорода находится в гидроксильной форме. Примерно 20—30% ароматических ядер присоединены через кислородные мостики.

Кислотная часть окисления содержит значительное количество карбонильной группы. Очевидно образование кислот связано с окислительным и гидролитическим расщеплением хинонов и оксихинонов. Определение функциональных групп в кислотной части доказывает, что весь кислород находится в форме гидроксильной, карбонильной и карбоксильной группы. В кислотной части простоэфирный кислород отсутствует.

Спектры продуктов окисления показывают, что нейт-

ральная и фенольная часть не отличаются друг от друга. Очевидно в этой стадии окисления сохранились ароматические ядра и они связаны углеродными и кислородными

Характеристика тимола и

Продукт окисления	Отношение: $\frac{\text{моли } O_2}{\text{моли тимола}}$	Молекулярный вес	Элементарный состав в %		
			С	Н	О
Тимол	—	150	80,00	9,33	10,67
Нейтральная часть	0,249	385	78,74	8,35	13,18
	0,507	384	79,59	8,52	11,89
Фенольная часть	0,249	398	73,97	8,01	18,02
	0,507	444	68,24	7,94	23,82
Кислотная часть	0,247	375	68,56	7,60	23,84
	0,507	379	68,68	7,53	23,79

1) Эфирной группы не определяли.

Распределение кислорода в

Продукт окисления	Отношение: $\frac{\text{моли } O_2}{\text{моли тимола}}$	Распределение		
		CO	OH	COOH
Тимол	—	—	100	—
Нейтральная часть	0,249	5,22	70,41	—
	0,507	9,08	69,44	—
Фенольная часть	0,249	5,59	44,57	—
	0,507	1,68	38,69	—
Кислотная часть	0,249	13,35	57,85	29,93
	0,507	11,03	53,80	35,11

1) Эфирная группа не определялась.

связями. Спектр кислотной части существенно отличается от других спектров.

Из приведенных данных вытекает, что окисление фенолов в щелочной среде протекает через несколько промежуточных стадий. В первой стадии окисления имеет ме-

продуктов его окисления

Таблица 5

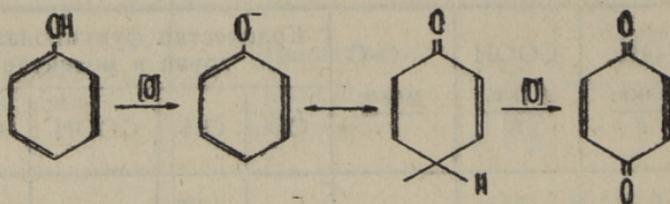
СО мэкв. г	ОН мэкв. г	СООН мэкв. г	С-О-С мэкв. г	Количество функциональных групп в молекуле			
				СО	ОН	СООН	С-О-С
—	6,66	—	—	—	1,00	—	—
0,43	5,80	—	1)	0,17	2,23	—	1)
0,67	5,16	—	1,39	0,26	1,98	—	0,53
0,63	5,02	—	1)	0,45	2,0	—	1)
0,25	5,76	—	1)	0,20	2,56	—	1)
1,99	8,62	2,23	—	0,75	3,23	0,84	—
1,52	8,0	2,61	—	0,58	3,03	0,99	—

продуктах окисления тимола

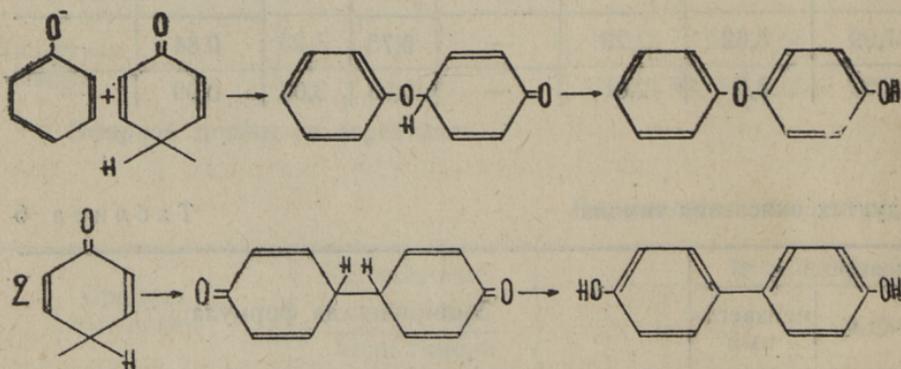
Таблица 6

кислорода в %		Эмпирическая формула
С-О-С	неизвестный	
—	—	$C_{10} H_{14} O$
1)	24,37	$C_{25,0} H_{29,7} O_{0,8} (OH)_{2,2} (CO)_{0,2}$
18,57	2,97	$C_{25,2} H_{30,4} O_{0,1} (OH)_{2,0} (CO)_{0,2} (-O-)_{0,5}$
1)	49,84	$C_{24,0} H_{29,6} O_{2,0} (OH)_{2,0} (CO)_{0,5}$
1)	59,63	$C_{25,0} H_{32,7} O_{3,9} (OH)_{2,6} (CO)_{0,2}$
—	—	$C_{19,9} H_{24,2} (OH)_{3,2} (CO)_{0,8} (COOH)_{0,8}$
—	0,06	$C_{20,2} H_{24,5} (OH)_{2,0} (CO)_{0,6} (COOH)_{1,0}$

сто образование свободного арокси радикала [2, 3]. Эта реакция легко протекает в присутствии щелочи. Дальнейшее окисление этого радикала приводит к образованию хинона:

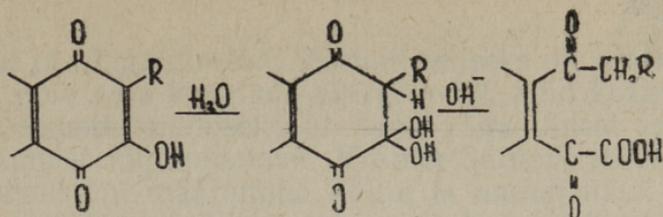


Арокси радикал может образовать димер через эфирную и углеродную связи:



Таким образом в настоящей реакционной системе возможно уплотнение молекул фенола по двум основным направлениям. Вероятно, что кислотность получаемых продуктов и, следовательно, их растворимость в щелочи определяется характером кислородных связей и их расположением в молекуле. В этой стадии реакции щелочь является катализатором и в реакции не расходуется.

В следующем этапе под действием щелочи имеет место гидролитическое расщепление оксихинона с образованием карбоксильной группы [4]:



Щелочь расходуется на нейтрализацию карбоксильной группы, исключается из реакционной системы и скорость поглощения кислорода падает.

Настоящий экспериментальный материал недостаточен для того, чтобы сделать более глубокие выводы о механизме протекания этой реакции. Однако этот материал достаточно ясно показывает основные закономерности действия щелочи при окислении фенолов.

Выводы

1. Показано, что скорость окисления фенолов в щелочной среде зависит от степени алкилирования фенола.
2. Показано, что поглощение кислорода фенолами происходит в твердом соотношении к добавленной щелочи.
3. Показано, что в начальной стадии окисления фенолов образуются продукты уплотнения. Ароматические ядра связаны, в основном, углерод-углеродными связями и только 20—30% ароматических ядер конденсируется через простозэфирные связи. В следующем этапе имеет место окислительно-гидролитическое расщепление, что приводит к образованию карбоксильной группы с расщеплением ароматического ядра.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Аарна, Е. Ф. Петухов, Труды ТПИ, Серия А, № 63, 116—126 (1955).
2. Л. Физер, М. Физер, Органическая химия, 567—568 (1949).
3. Органические реакции, Сборник 4, Изд. И.-Л., 1951 г., стр. 270—276.
4. М. М. Шемякин, Л. Я. Щукина и др., ЖОХ, 18—22 (1948—1952).

PÖLEVKIVIBITUUMENITE ANALÜÜSI METOODIKAST

Bituumenite kvaliteeti hinnatakse lähtudes järgmistest nõuetest:

1. bituumenid peavad omama nõuetavat viskoossust (plastilisi omadusi);
2. bituumenite plastilised omadused peavad säilima võimalikult laias temperatuuri intervallis;
3. bituumenid peavad omama ilmastikukindlust;
4. bituumenid peavad omama head nidusust kivimaterjaliga.

Bituumenite tehnilisel analüüsil (GOST 2400-51) määratavatest näitajatest pehmenemistäpp ja penetratsioon iseloomustavad bituumenite viskoossust. Duktiilsus iseloomustab bituumeni sitkust. Lenduvuskadu ja pehmenemistäpi ning penetratsiooni määramine peale lenduvuskatset väljendavad bituumenite stabiilsust temperatuuri ja õhu hapniku oksüdeerivale toimele. Ülejäänud tehnilisel analüüsil määratavad näitajad iseloomustavad peamiselt bituumenite tootmisel kasutatud lähteõli omadusi ja tootmise tehnoloogiat. Tehnilisel analüüsil määratavad näitajad ei väljenda bituumenite plastiliste omaduste muutust olenevalt temperatuurist ega bituumenite nidusust kivimaterjaliga.

Põlevkivibituumenite tehnilisel analüüsil kasutatakse praegu tehnilisi tingimusi TT590-54, mis näevad ette põhimiselt samade näitajate määramist nagu GOST 2400-51. Ära on jäetud ainult duktiilsuse määramine, kuna paljude põlevkivibituumeni uurijate tulemused on näidanud, et põlevkivibituumenid omavad väga head duktiilsust [1,2].

Bituumenite pehmenemistäpi määramisel kasutatakse Krämer-Sarnovi (K-S) ning kuul ja rõnga (k ja r) meetodit. Nõukogude Liidus on viimasel ajal kasutamisel peami-

selt kuul ja rõnga meetod. Meetodi eeliseks on see, et määramisel pole vaja kasutada elavhõbedat, kuid kokkulangevate tulemuste saamiseks on vaja väga täpset temperatuurirežiimist kinnipidamist. Krämer-Sarnovi meetodil on pehmenemistäpi määramine lihtne ja annab hästi kokkulangevaid tulemusi. Viimastel aastatel meetodi täiustamiseks tehtud ettepanekud võimaldavad pehmenemistäpi määramist suure täpsusega [3].

Bituumenite lenduvuskadu määratakse 55 mm või 128 mm läbimõõduga kausis kuumutamisel termostaadis 160° C juures 5 tundi. GOST 2400-51 näeb ette lenduvuskao määramist Ø 55 mm kausis. Kuna põlevkivibituumenitel lenduvuskadu on märksa kõrgem, kui naftabituumenitel, siis mõned autorid [1, 2] on soovitanud põlevkivibituumenitel lenduvuskadu määrata temperatuuril 130 või 123° C. J. Usk [4] ei pidanud neid ettepanekuid otstarbekateks ja soovitas põlevkivibituumenitel lenduvuskadu määrata 163 või 160° C juures Ø 128 mm kausis, kuna tugevatel tingimustel lenduvuskadu ilmekamalt väljendab bituumeni kvaliteeti.

Tabelis 1 toodud bituumeni analüüsides nähtub, et jääkbituumenite ja raskeõlist puhutud bituumenite puhul on otstarbekam määrata lenduvuskadu Ø 128 mm kausis. Läbimõõduga 55 mm kausis lenduvuskadu on madal ja võib jääda katsevea piiridesse. Madalakvaliteediliste kütteleõlist (erikaal 1,0—1,01) puhutud bituumenite juures on otstarbekam määrata lenduvuskadu Ø 55 mm kausis, kuna Ø 128 mm kausis bituumeni pehmenemistäpp tõuseb niivõrd palju, et peale lenduvuskatset on penetratsiooni määramine ebatäpne.

Tehnilisel analüüsil määratavate näitajate järgi võib otsustada, et tabelis 1 toodud bituumenitest jääkbituumen BC-II on kõrgema kvaliteediga kui puhutud bituumen BC-II, kuna jääkbituumeni lenduvuskadu ja pehmenemistäpi tõus on madalam, jääkpenetratsioon aga kõrgem kui puhutud bituumenil. Tegelikult on aga olukord vastupidine. Täiendavate näitajate määramine bituumenitele näitab, et puhutud bituumen omab paremaid struktuurviskoosseid omadusi ja on märksa kõrgema kvaliteediga kui jääkbituumen.

Bituumenite struktuurviskoossete omaduste hindamiseks soovivad J. Pfeiffer ja van Doormaal [5] kasutada penetratsiooniindeksit. Naftabituumenitele võib penetratsiooni-

Bituumenite tehnilisi analüüse

Näitajad	Põlevkivibituumen			Naftabituumen BH—III
	BC — I	BC — II	BC — II	
Bituumeni tootmisviis	puhutud bituumen		jääk-bituumen	puhutud bituumen
Lähteõli erikaal	1,01	1,039	—	—
Pehmenemistäpp k ja r, °C	35	40	40	52
Pehmenemistäpp K-S, °C	17,6	25,2	26,4	40
Penetratsioon, 25° C	—	152	123	44
Lenduvuskadu 160° C, 5 tundi	Ø 55 mm	5	0,8	0,0
	Ø 128 mm	13,9	3,8	0,1
Pehmenemistäpi tõus lenduvuskatsel K-S, °C	Ø 55 mm	11,4	1,3	1,9
	Ø 128 mm	33,0	7,2	2,8
Jääkpenetratsioon, %	Ø 55 mm	26	75	80
	Ø 128 mm	4	35	64
Asfalteenide sisaldvus, %	16,2	22,6	9,8	19
Penetratsioonindeks	-1,2	-1,9	-3,5	-1,5
Murdumistäpp Fraasi järgi, °C	-24	-17,5	-9	-13
Pehmenemistäpi ja murdumistäpi diferents, °C	41,6	42,7	35,4	53

indeksit arvutada penetratsiooni väärtusest 25° C juures autorite poolt antud nomogrammi abil. Nomogramm pole aga rakendatav põlevkivibituumenite juures ja seepärast arvutatakse põlevkivibituumenite penetratsioonindeksi mittel temperatuuril määratud penetratsioonide alusel.

J. Pfeiffer ja van Doormaal liigitavad bituumeneid olevalt penetratsioonindeksi (PJ) väärtusest järgmiselt:

PJ > 2 — geeli tüüpi tiksotroopsete omadustega bituumenid. Enamus puhutud naftabituumeneid kuulub siia piirkonda.

PJ = 2 kuni —2 — sooli tüüpi väheste tiksotroopsete omadustega bituumenid.

PJ < -2 — pigide tüüp. Bituumenitel puudub kolloidne struktuur ja neid võib liigitada viskoosete lahuste juurde.

Põlevkivi jääkbituumenitel penetratsiooniindeks on alla -3, puhutud bituumenitel üle -2. Põlevkivibituumenite madal penetratsiooniindeksi väärtus on põhjustatud nende keemilisest koosseisust.

Üheks oluliseks näitajaks bituumenite kvaliteedi hindamisel on murdumistäpp. Murdumistäpp näitab, millisel temperatuuril bituumeni kelme kaotab oma plastilised omadused ja muutub niivõrd hapraks, et painutamisel murdub. Mitmetest murdumistäpi määramise viisidest on kõige laialdasemat kasutamist leidnud A. Fraasi [6] meetod. Kuna bituumenite murdumistäpid suurel määral oleuvad nende pehmenemistäppidest, siis kvaliteedi hindamisel võrreldavate andmete saamiseks võetakse aluseks pehmenemistäpi ja murdumistäpi diferents. Mida suurem on pehmenemistäpi ja murdumistäpi diferents, seda laiemas temperatuuri intervallis säilivad bituumeni plastilised omadused ja seda kvaliteetsem on bituumen.

Põlevkivi jääkbituumenitel on pehmenemistäpi ja murdumistäpi diferents 35—40° C piires, puhutud bituumenitel aga 40—45° C piires ja seepärast tuleb puhutud bituume-
neid lugeda kvaliteetsemaks jääkbituumenitest.

Bituumenite nidususe määramiseks kivimaterjaliga kasutatakse Riedel ja Weberi [7] ning A. I. Lõsihina Союз-ДопНИИ [8] meetodi. Meie poolt teostatud katsed näitasid, et põlevkivibituumenite omaduste uurimisel on otstarbekam kasutada Riedel ja Weberi meetodit.

Tabelis 2 toodud andmeist nähtub, et põlevkivibituume-
nid omavad kivimaterjaliga märksa paremat nidusust kui naftabituumenid. Seejuures jääkbituumenite nidusus on madalam puhutud põlevkivibituumenite nidususest. Bituumenite nidususe kivimaterjaliga määrab nii kivimaterjali kui ka bituumeni keemiline koosseis. Puhutud bituumenite koosseisus leidub rohkem madalamaid hapnikkuisaldavaid funktsionaalseid rühmitusi omavaid ühendeid kui jääkbituumenites ja seetõttu on nende nidusus kivimaterjaliga parem.

Bituumenite detailsemal analüüsil kasutati kaua aastaid Marcusoni meetodit, kus selektiivsete solventidega bituumen jagati keemiliselt koosseisult ja molekulkaalult lähedastemaks ühendite rühmadeks: õlid (malteenid), vaigud, asfalteenid ning asfalteenhapped ja anhütriidid. Kuna

Bituumenite nidusus kivimaterjalidega

Tabel 2

Bituumen	Bituumeni pehmene- mistäpp k ja r °C	Kivimater- jal	Nidusus palli
Raskeõlist puhutud põlev- kivibituumen	36,5	Lubjakivi Harku karjäärist	9
Kütteõlist puhutud põlevkivi- bituumen	35		10
Tunnelahju jääkbituumen . .	40		6
Naftabituumen (Batumi) . .	45		3
Raskeõlist puhutud põlev- kivibituumen	36,5	Liiv Männiku karjäärist	9
Kütteõlist puhutud põlevkivi- bituumen	35		10
Tunnelahju jääkbituumen . .	40		5
Naftabituumen (Batumi) . .	45		2

lahutamise ei toimunud küllalt selektiivselt, siis viimasel ajal on loobutud meetodi kasutamisest. Praegu piirduakse ainult asfalteenide määramisega bituumenis.

Asfalteene defineeritakse kõrgemolekulaarsete heterogeenseid sidemeid sisaldavate ühenditena, mis lahustuvad bensoolis, kuid ei lahustu petrooleetris ega etanoolis. H. I. Nellensteyni [9] bituumenite kolloidse struktuuri teooria järgi moodustavad asfalteenid mitselli keskused. Vaigutüüpi ühendid ümbritsedes asfalteene moodustavad kaitsekolloidi. Malteenid on peptiseerivaks keskkonnaks. Juhul kui bituumenis on asfalteene vähe, või malteenid on kõrge aromaatsete süsivesinike sisaldavusega, siis asfalteenid on peptiseeritud olekus, bituumen on sooli tüüpi ning omab ainult puhtviskoosseid omadusi. Juhul kui asfalteenid on osaliselt välja sadestunud, on bituumen geeli tüüpi ja omab struktuurviskoosseid omadusi.

R. Ruck [10], tehes kokkuvõtet paljudest naftabituumeni kohta avaldatud uurimistest, väidab, et bituumenite plastiliste omaduste piirkond suurel määral oleneb asfalteenide sisaldavusest (tabel 3).

Vaatamata asfalteenide küllalt tähtsale osale bituume-

Tabel 3

Naftabituumenite omaduste sõltuvus asfalteenide sisaldavusest

Näitajad	Bituumeni päritolu			
	Mehhiko	Venezuela	Kalifornia	Miri
Penetratsioon 25°C	46	44	46	20
Asfalteene, %	26,2	19,2	12,6	3,5
Penetratsiooniindeks	+0,4	-0,3	-1,3	-2,2
Pehmemistäpi ja murdumistäpi diferents	73,5	70	50	43

nite struktuuris, ei ole senini välja kujunenud ühtset meetodit asfalteenide määramiseks. Nii kasutatakse asfalteenide määramiseks propaani, n-pentaani, n-heksaani, n-heptaani, petrooleetrit 40–60°C, 60–80°C, 60–95°C ja eetrit. Määratav asfalteenide sisaldavus suurel määral oleneb ka sellest, kas bituumeni kaalutis eelnevalt lahustatakse bensoolis või ei.

Põlevkivibituumenites asfalteenide määramisel J. Usk kasutas petrooleetrit 60–95°C, ilma bituumeni eelneva lahustamiseta bensoolis. E. Liiv [11] kasutas asfalteenide määramisel ГрозНИИ meetodi, teostades asfalteenide sadestamist kaks korda. A. I. Lõsihina [12] lahustas bituumeni kaalutise bensoolis või kloroformis ja kasutas asfalteenide sadestamiseks atsetooni. M. V. Morozova ja J. I. Hisin [13], määrates asfalteenide sisaldavust kivisöe poolkoksistamise tõrvas, leidis, et pestes petrooleetriga sadestatud asfalteene etanooliga, ei olene asfalteenide kogus sellest, kas tõrv eelnevalt lahustati solvendis või ei.

Tabelis 4 on toodud andmed asfalteenide määramise kohta mimesugustel meetoditel bituumenites ja põlevkivi raskeõlides. Kõige kõrgemad asfalteenide sisaldavused saadakse meetodil, mida on kasutanud J. Usk. Kõige madalamad tulemused saadakse A. I. Lõsihina meetodil.

Otstarbeka asfalteenide määramise meetodi valikul tuleb arvestada põlevkivibituumeni keemilist koosseisu. Eri- nevalt naftabituumenitest koosnevad põlevkivibituumenid põhimiselt hapnikuühenditest. Hapnikuühendid on üldiselt hästilahustuvad atsetoonis, kuid mõned suhteliselt madala molekulkaaluga hapnikuühendid (difenoolid, alused) ei

Tabel 4

Asfalteenide määramine bituumenites ja põlevkivi raskeõlides

Näitajad	Määramise meetod (autor)				
	J. Usk	Гроз- НИИ	E. Liiv	A. I. Lõ- sihina	M. V. Mo- rozova ja J. I. Hisin
Tunnelahju raskeõli . . .	7,2	—	—	—	1,7
Generaatori raskeõli . .	8,5	—	—	—	2,8
Tunnelahju jääkbituumen	18,5	16,1	11,7	0,7	4,6
Generaatori jääkbituumen	41,0	34,4	25,1	1,1	11,8
Puhutud põlevkivibituu- men	35,4	32,4	28,2	2,9	22,8
Naftabituumen	—	19,4	—	—	19,0

lahustu madalamates parafiinsetes süsivesinikes. Siit võib järeldada, et A. I. Lõsihina meetod annab põlevkivibituumene puhul liiga madala asfalteenide sisaldavuse. Meetodid, kus sadestatud asfalteene ei pesta etanooliga, mis võimaldab asfalteenidega kaasa sadenenud madala molukulkaaluga ühendite eraldamist, saadakse liiga kõrged asfalteenide sisaldavused. Seega võib arvata, et kõige otstarbekohasemaks meetodiks asfalteenide määramiseks põlevkivibituumenites osutub M. V. Morozova ja J. I. Hisini poolt kasutatud meetod.

Sobiva meetodi valikuks teostati põlevkivi puhutud ja jääkbituumenist eraldatud asfalteenide detailsem analüüs. Bituumenid lahustati bensoolis ja asfalteenid sadestati 40 kordse (bituumen+bensool) koguse petrooleetriga 60—80°C. Peale üleöö seismist sadestamist korrati. Asfalteenid eraldati ja ühel katsel asfalteene pesti petrooleetriga, teisel katsel petrooleetriga ja etanooliga. Asfalteenid kuivatati vaakumis 2 mm Hg temperatuuril 56° C ja oksüdeerumise vältimiseks säilitati väikestes lämmastikuga täidetud klaasampullides.

Tabelites 5 ja 6 on toodud generaatorõlist vaakumdestillatsioonil toodetud jääkbituumeni (pehmenemistäpp 35°C k ja r) ja kütteõlist puhutud bituumeni (48°C k ja r) asfalteenide ja ekstraktide analüüsid. Erinevail määramise meetodeil saadud asfalteenid erinevad molekulaalult kui ka

Tabel 5

Põlevkivi jääkbituumeni asfalteenide ja ekstraktide analüüs

Näitajad	Saagis %	Molekulkaal	Elementaar-koosseis, %				Funktsionaalsete rühmade sisaldavus, %		
			C	H	S	O+N	hüdrosüül	karbonüül	karbonsüül
Petrooleetri ekstrakt .	75,1	432	83,7	9,44	0,67	6,15	3,64	1,05	0,03
Etanooli ekstrakt .	13,2	507	80,80	7,83	0,73	10,64	6,40	2,27	—
Asfalteenid (pestud etanooliga) . . .	10,9	880	85,30	6,27	14,1	6,89	2,96	8,4	—
Asfalteenid (etanooliga pesemata) .	25,1	657	82,84	7,35	1,04	8,77	4,87	5,5	—

Tabel 6

Põlevkivi puhutud bituumeni asfalteenide ja ekstraktide analüüs

Näitajad	Saagis %	Molekulkaal	Elementaar-koosseis, %				Funktsionaalsete rühmade sisaldavus, %		
			C	H	S	O+N	hüdrosüül	karbonüül	karbonsüül
Petrooleetri ekstrakt .	70,2	457	84,13	10,24	0,63	5,0	2,05	0,93	0,11
Etanooli ekstrakt . .	7,8	522	79,02	8,09	0,80	12,09	6,57	2,53	—
Asfalteenid (pestud etanooliga) . . .	21,5	1350	84,33	7,42	0,95	7,30	3,80	3,13	—
Asfalteenid (etanooliga pesemata) .	28,1	1120	82,99	7,53	0,90	8,68	5,50	2,97	—

keemiliselt koosseisult. Nii puhutud kui ka jääkbituumenist eraldatud etanooliga pestud asfalteenid on märksa kõrgema molekulkaaluga ja hapnikuvaesemad kui etanooliga pesemata asfalteenid. Etanooli ekstraktid on molekulkaaluga üle 500 ja sisaldavad keskmiselt kaks hüdroksüülrühma

molekulis. Petrooleetri ekstraktid on küllalt kõrge hapniku sisaldavusega ja erinevad asfalteenidest peamiselt ainult molekuli suuruse poolest.

Võrreldes puhutud ja jääkbituumenite koostist, näeme, et puhutud bituumeni asfalteenide sisaldavus on kõrgem ja ühtlasem kui asfalteenide keskmine molekulkaal kõrgem kui jääkbituumenis. Etanooli ekstrakti kogus jääkbituumenis on ligi kaks korda kõrgem kui puhutud bituumenis. Siit võib järeldada, et puhumise protsessil esmajoones reageerivad õhu hapnikuga ja võtavad asfalteenide moodustamisest osa hüdroksüülrühmarikkad (difenoolide tüüpi) ühendid.

Naftabituumenitest eraldatud asfalteenidest on isoleeritud ühendite rühmi molekulkaaluga 1000 kuni 5000 [14]. Põlevkivibituumenites asfalteenid on madalama molekulkaaluga kui naftabituumenites. Bituumenite koostisosade lahustuvuse madalamates parafiinsetes süsivesinikes ei määra üksinda molekuli suurus, vaid ka keemiline koosseis. Põlevkivibituumenites on rohkem hapnikurikkaid ühendeid kui naftabituumenites ja seepärast sadenevad põlevkivibituumenites olevad suhteliselt madala molekulkaaluga, kuid hapnikurikkad ühendid, asfalteenide juurde. Neil põhjustel osutub kõige otstarbekamaks põlevkivibituumenites asfalteenide määramise meetodiks asfalteenide sadestamine madalamate parafiinsete süsivesinikega ja sademe pesemine etanooliga.

Komplitseeritud koosseisu tõttu on bituumenite keemilise koosseisu määramisega raskusi. Viimastel aastatel on kaasaegsete analüüsimeetodite rakendamisel siiski teatavat edu saavutatud. Kasutades molekulaardestillatsiooni, kromatograafilist adsorptsiooni, selektiivset ekstraktsiooni, fraktsioneerivat sadestamist ja spektraalanalüüsi on õnnestunud bituumenid ja pigisid jagada kitsasteks ühendite rühmadeks ja mõnel juhul isoleerida ka individuaalseid ühendeid. Seni kirjanduses avaldatud andmete põhjal sisaldavad bituumenid kõrgemaid parafiinseid, naftenseid ja aromaatseid süsivesinikke ning hapniku-, väävli- ja lämmastikuühendeid. Hapnikusisaldavatest funktsionaalsetest rühmadest J. Goppeli ja J. Knotneruse [15] andmeil puhutud bituumenid sisaldavad hüdroksüül-, karbonüül-, karboksüül- ja esterrühmi. W. Fuchsi ja G. Nettesheimi [16] andmeil puhutud ja jääkbituumenid sisaldavad karbonüül- ja eeterühmi. E. Liiv [17] kasutades keemilisi analüüsi meetodeid

ja spektrograafilist analüüsi, leidis puhutud põlevkivibituumenites hüdroksüül-, ja karbonüül-, karboksüül-, ester-, ja eeterrühmi.

Põlevkivibituumenite keemilise koosseisu uurimisel bituumen jagati molekulaardestillatsioonil fraktsioonidesse ja keemiliste meetodite rakendamisel määrati fraktsioonide hapniksisaldavate funktsionaalsete rühmade sisaldavus. Molekulaardestillatsioonil destillatsioonijäägi hulk vastab ligikaudselt asfalteenide sisaldavusele bituumenis. Võib ka kasutada asfalteenide eelnevat sadestamist bituumenist ja «malteenide» jagamist fraktsioonideks molekulaardestillatsioonil. Viimasel meetodil molekulaardestillatsioon märksa kiireneb, kuna madalama viskoossuse tõttu destilleeritava aine pinna uuenemine kuubis toimub kiiremini.

Bituumenite molekulaardestillatsioonil kasutatud seadme kirjeldus on avaldatud meie poolt varem [18]. Hüdroksüülrühma määramisel kasutati atsetüleerimise ning aktiivse vesiniku määramise meetodit. Mõlemad meetodid andsid hästi kokkulangevaid tulemusi. Karbonüülrühma määramisel kasutati hüdroksüülamiinhüdrokloriidiga oksimeerimise meetodit [19, 20]. Karboksüülrühma määramisel kasutati konduktomeetrilist tiitrimist. Seebistusarvu määramisel bituumen seebistati naatriumbutülaadiga isoleerituna hapniku juurdepääsust [20].

Bituumenite molekulaardestillatsioonil saadud fraktisioonide analüüsid on toodud tabelites 7 ja 8. Fraktsioonide molekulkaalude võrdlemine näitab, et bituumenite molekulkaalud on väga erinevad. Puhutud naftabituumenis (Lääne-Ukraina) praktiliselt puudub kergem fraktsioon. Põlevkivibituumenite fraktsioonide molekulkaalud on märksa madalamad kui naftabituumenil. Kütteõlist puhutud põlevkivibituumen (Maardu bituumenitehas) on väga heterogeense koosseisuga. Kõrge molekulkaaluga asfalteenide (tabel 6) kõrval sisaldab bituumen 17,5% ühendeid keskmise molekulkaaluga 248. Tunnelahju raskeõlist vaakumdestillatsioonil toodetud jääkbituumen on võrreldes puhutud bituumeniga palju ühtlasema fraktsioonilise koosseisuga. Jääkbituumenis puuduvad kergemad fraktsioonid, kuid ka asfalteenidetüüpi ühendite sisaldavus on madal. Tingituna rohkest madala molekulkaaluga fraktsiooni sisaldavusest näitavad kütteõlist puhutud põlevkivibituumenid tehnilisel analüüsil suurt lenduvuskadu ja kõrget pehmenemistäpi tõusu peale lenduvuskatset. Rohke kerge

Tabel 7

Bituumenite molekulaardestillatsiooni fraktsioonide analüüs

	Fraktsioon	Saagis, %	Molekulkaal	Elementaarkoosseis, %				$\frac{C}{H}$
				C	H	S	O+N	
Naftabituumen БН-III pehm. täpp 52° C k ja r	Bituumen БН-III	—	1005	86,61	11,20	0,87	1,32	7,75
	I	1,1	355	86,60	12,05	0,61	0,74	7,19
	II	37,1	702	86,69	11,77	0,88	0,66	7,36
	III	21,8	900	86,13	11,54	0,97	1,36	7,46
	jääk	39,8	1360	86,69	9,63	1,06	2,62	9,0
Puhutud põlevkivibituumen БС-III pehm. täpp 48° C k ja r	Bituumen БС-III	—	580	83,95	9,39	0,70	5,96	8,95
	I	17,5	248	82,71	9,88	0,57	6,84	8,37
	II	21,2	379	83,52	10,05	0,73	5,70	8,31
	III	20,7	527	84,02	10,10	0,72	5,16	8,33
	jääk	40,4	—	85,17	8,43	0,73	5,67	10,1
Põlevkivi jääkbituumen БС-I pehm. täpp 18° C k ja r	Bituumen БС-I	—	459	83,93	9,03	0,66	6,38	9,27
	I	63,2	362	83,63	9,35	0,59	6,43	8,95
	II	16,0	476	85,39	8,68	0,67	5,93	9,82
	III	12,8	622	85,57	8,58	0,77	5,08	9,87
	jääk	7,9	—	85,98	7,47	0,59	5,98	11,5

fraktsiooni sisaldavus on peamiseks põhjuseks kütteõlist puhutud bituumenite madalas kvaliteedis.

Põlevkivibituumenid sisaldavad hapnikusisaldavatest funktsionaalsetest rühmadest hüdroksüül-, karbonüül- ja

Tabel 8

Hapniksisaldavate funktsionaalsete rühmade sisaldavus
põlevkivibituumenite molekulaardestillatsiooni fraktsioonides

Bituumen	Fraktsioon	Funktsionaalsete rühmade sisaldavus, %			Tundmatu hapniku %
		hüdrok- süül	karbo- nüül	karbok- süül	
Puhutud põlevkivi- bituumen BC-III	Bituumen	2,91	1,68	0,13	2,17
	I	3,53	1,05	0,14	2,83
	II	3,27	0,92	0,12	2,09
	III	2,74	1,29	0,12	1,77
	jääk	2,06	2,40	—	2,36
Jääkbituumen BC-I	Bituumen	3,47	2,91	0,03	1,43
	I	3,85	0,81	0,04	2,32
	II	3,16	0,97	—	2,44
	III	2,77	1,93	—	1,37
	jääk	3,0	5,1	—	0,23

karboksüülrühmi. Esterhapnikku määravates kogustes põlevkivibituumenites ei esine. Puhutud bituumenis 46% hapnikust on seotud hüdroksüülrühma ja 16% karbonüülrühma. Karboksüülrühmas oleva hapniku kogus on madal (1,5%). Jääkbituumenis hüdroksüülrühmas on 51%, karbonüülrühmas 26% ning karboksüülrühmas 0,3% hapnikust. Ülejäänud osa hapnikust esineb põlevkivibituumenites arvatavasti eeterhapnikuna ja tsüklites. Puhutud bituumenis on hüdroksüül- ja karbonüülrühmades esineva hapniku sisaldavus madalam kui jääkbituumenis, kuna puhumise protsessil toimub bituumeni rikastumine tundmatus vormis esineva hapnikuga.

Molekulaardestillatsioonil saadud fraktsioonides madalamad fraktsioonid on hapnikurikkamad kui kõrgemad fraktsioonid. Hüdroksüülrühma sisaldavus fraktsiooni molekulkaalu tõustes langeb, karbonüülrühma sisaldavus aga tõuseb. Tundmatus vormis esineva hapniku sisaldavus

on madalamates fraktsioonides märksa kõrgem kui kõrgemates fraktsioonides.

Naftabituumenite kromatograafilisel adsorbtsiooni meetodil fraktsioonideks lahutamisel on kasutatud mitmeid adsorbente. Enamkasutatavate adsorbentide, silikageeli ja alumiiniumoksiidi kõrval on kasutatud ka aktiivmuldasid, aktiivsütt jt. Väga oluline on eluentide valik adsorbtsioonil. Eluentide adsorbtsiooniindeks määrab saadavate fraktsioonide saagise ja keemilise koosseisu.

Võib arvata, et põlevkivibituumenite lahutamine fraktsioonideks kromatograafilisel adsorbtsiooni meetodil on vähem perspektiivne kui naftabituumenite lahutamine. Erinevalt naftabituumenitest koosnevad põlevkivibituumenid põhiliselt hapnikuühendeist. Kõrge molekulaalu tõttu võib ühes ja samas molekulis esineda nii mitmesuguse ehitusega tsükleid kui ka erinevaid funktsionaalseid rühmitusi, mille tagajärjel molekuli paiknemine kromatogrammis pole täpselt fikseeritud.

Näitena kromatograafilise adsorbtsiooni meetodi rakendatavusest põlevkivibituumenite analüüsil on toodud Maardu bituumenitehases kütteõlist puhutud bituumeni analüüs, millest eelnevalt petrooleetriga sadestati asfaltenid (tabel 6). Adsorbendina kasutati alumiiniumoksiidi, mida võeti kahekümnekordne kogus analüüsita vast ainst. Eluentidena kasutati petrooleetrit 40—60° C, segu petrooleetrist ja bensoolist ($n^{20} = 1,3990$), bensooli, atsetooni ja metanooli. Saadud fraktsioonidest inertgaasi voolus destilleeriti lahustaja ja jääk kuivatati vaakumis keeval vesivannil. Kromatograafiliste fraktsioonide analüüs on toodud tabelis 9. Esimene kromatograafiline fraktsioon oli värvitu tahke aine, teine fraktsioon nõrgalt kollase värvusega viskoosne õli, millest seismisel eraldusid üksikud kristallid. Võib arvata, et mõlemad fraktsioonid sisaldavad kõrgemaid parafiinseid süsivesinikke. Fraktsioonid lahutati karbamiidi abil kaheks osaks, millede analüüs on toodud tabelis 10.

Esimesest fraktsioonist moodustas karbamiidiga kompleksi 82% fraktsioonist. Kompleksi moodustav osa on värvitu, parafiinitaoline tahke aine tilktäpiga 38° C, kuid elementaaranalüüsist järeldub, et normaalsete parafiinsete süsivesinike kõrval sisaldab aine ka rohkesti tsüklilisi pika külghelaga süsivesinikke, mis samuti võivad karbamiidiga kompleksühendeid moodustada.

Tabel 9

Põlevikviitumene kromatograafilisel adsorbtsiooni meetodil lahutamisel saadud fraktsioonide analüüs

Fraktsioon	Eluendi kogus ml	Saagis %	$D_{n_20}^D$	Molekulkaal	Bromaar	Elementaarkoostis %				Funktsionaalsete rühmade sisaldavus, %	
						C	H	S	O+N	hüdroksüül-rühm	karbonüül-rühm
lähteaine	—	—	—	457	—	84,13	10,24	0,63	5,0	2,05	09,3
1	petrooleeter 600	18,1	1,4802	472	6,3	86,14	13,72	0,14	—	—	—
2	petrooleeter + bensool 100	12,5	1,5268	449	19,3	87,12	11,56	0,89	0,43	—	—
3	petrooleeter + bensool 500	5,4	1,5793	382	29,4	87,58	9,64	1,19	1,59	0,14	0,1
4	bensool 500	9,8	1,6068	469	23,1	87,54	9,29	0,92	2,95	0,18	1,06
5	atsetoon 100	15,7	1,5772	474	—	83,86	9,89	0,78	5,47	1,56	2,86
6	atsetoon 500	17,7	1,553	367	—	80,53	9,95	0,63	8,89	5,57	3,64
7	metanool 400	14,6	—	329	—	78,56	9,04	0,60	11,80	7,23	5,3

Kromatograafiliste fraktsioonide lahutamine karbamiidiga

Fraktsioon	Fraktsiooni osa	Saagis lähteainetes, %	Elementaar-koosseis, %			n_D^{20}	Broom- arv
			C	H	S		
1	Kompleksi moodustav . . .	14,8	86,24	13,57	0,13	1,4802	4
	Kompleksi mittemoodustav	3,3	—	—	—	1,4875	25,6
2	Kompleksi moodustav . . .	0,4	—	—	—	1,5358	14,4
	Kompleksi mittemoodustav	12,1	87,28	11,50	0,92	1,5258	19,4

Teine ja kolmas fraktsioon koosnevad peamiselt polütsüklilistest aromaatseist süsivesinikest, väävelühendeist ja hapnikühendeist, kus hapnik esineb tundmatus vormis. Neljas fraktsioon sisaldab polütsüklilisi aromaatseid süsivesinikke alla 30%. Kõrgemad fraktsioonid koosnevad aromaatseid tsükleid sisaldavaist hapnikühendeist, kus üle 50% hapnikust on seotud hüdroksüülrühma.

Kütteõlist puhutud põlevkivibituumeni rühmalise koosseisu võib anda järgmiselt:

Küllastatud süsivesinikud	6%
ühe tsükliga külghelatega aromaatsed süsivesinikud	7%
kahe tsükliga külghelatega aromaatsed süsivesinikud	7%
kolme tsükliga külghelatega aromaatsed süsivesinikud	4%
tsüklilised väävelühendid	6%
polüfenoolide tüüpi hapnikühendid	15%
hapnikühendid aromaatsete tsüklitega	30%
asfalteenid	21%
kaod analüüsil	4%

Võrreldes kütteõlist puhutud bituumeniga sisaldavad jääkbituumenid märksa vähem süsivesinikke. Tunnelahju raskeõlist vaakumdestillatsioonil saadud jääkbituumen BC-I sisaldab kromatograafilise analüüsi andmeil ainult 6% süsivesinikke. Madal süsivesinike sisaldavus on pea-

miseks põhjuseks, miks jääkbituumenite plastilised omadused on madalamad kui puhutud bituumenitel.

Silikageeli kasutamisel bituumenite fraktsioonide kromatograafilisel analüüsil saadakse küll mõnevõrra parem fraktsioonide lahutamise teravus, kuid silikageelil toimub bituumeni koostisosade tugevam polümeriseerumine kui alumiiniumoksidil. Atsetooni kasutamine eluendina ei ole soovitatav, kuna atsetoon eriti silikageelil polümeriseerub. Otstarbekam on kasutada eluendina metüületüülketooni.

Mitmesugustel tingimustel teostatud katsed näitasid, et kromatograafilise meetodi rakendamisel põlevkivibituumenite analüüsil ei saada oodatud lahutusteravust ühendite tüüpide järgi. Süsivesinikosaga kaasneb väävelühendeid ja vähesel hulgal ühendeid, mis sisaldavad hapnikku tsükliks. Hapnikühendite komplitseeritud koosseisu keerulise ehituse tõttu (ühes molekulis leidub mitmesuguseid funktsionaalseid rühmitusi) toimub kromatograafilisel adsorbtsioonil ainult teatavate ühenditüüpide kontsentreerumine fraktsioonidesse. Vaatamata neile puudustele tuleb kromatograafilist adsorbtsiooni meetodit lugeda üheks otstarbekamaks põlevkivibituumenite koostisosadeks lahutamise meetodiks, eriti kui analüüsil lähtuda kitsastest molekulaardestillatsioonil saadud fraktsioonidest.

Järeldused

1. Tehnilisel analüüsil määratavad näitajad ei võimalda täielikult hinnata põlevkivibituumenite kvaliteeti. Täiendavate näitajatena on soovitatav kasutada penetratsioonindeksi ning pehmenemistäpi ja murdumistäpi diferentsi.

2. Põlevkivi jääkbituumenite plastiliste omaduste piirkond on kitsam ja nidusus kivimaterjaliga halvem kui raskeõlist puhutud bituumenitel.

3. Otstarbekaimaks meetodiks põlevkivibituumenites asfalteenide määramiseks osutus asfalteenide sadestamine petrooleetri fraktsiooniga 60—80°C ja sademe pesemine etanooliga. Sel meetodil eraldatakse jääkbituumenist asfalteenid keskmise molekulaaluga 900 ja puhutud bituumenist 1000 kuni 1300.

4. Hapnikku sisaldavatest funktsionaalsetest rühmadest sisaldavad põlevkivibituumenid hüdroksüül-, karbonüül-

ja karboksüülrühmi. 20—30% bituumenis olevast hapnikust esineb tundmatus vormis, tõenäoliselt eeterrühmitustes ja tsüklites.

5. Kromatograafiline adsorbtsioonimeetod võimaldab põlevkivibituumenite rahuldavat lahutamist fraktsiooni-deks ühenditüüpide järgi ja teha järeldusi bituumeni kvaliteedi kohta.

KIRJANDUSE LOETELU

1. С. И. Гельфанд, М. А. Зелейшиков, Дорожный битум из прибалтийских сланцев, Дориздат, Москва, 1950, стр. 98.
2. K. A. Hoepfner, Über die Untersuchung von estnischen Brennschiefer-Asphalten unter Anwendung einiger neuartiger Verfahren, Allgemeine Industrie Verlag, Berlin, 1932, S. 10.
3. F. Schlosser, S. Stopel, Bitumen, Teere, Asphalte, Peche, 5, 180 (1957).
4. И. А. Уск, Об изготовлении битума из тяжелой смолы туннельных печей сланцеперегонного завода Кивыили, ГИЗ Науч. Лит. Тарту, 1949.
5. I. Pfeiffer, The Properties of Asphaltic Biumen, Elsevier Publ. Comp., New York, 1950, p. 166.
6. A. Fraas, Asphalt u. Teer, Strassenbautechnik, 13, 367, 1930.
7. М. И. Волков, К. М. Штауб, В. О. Гельмер, Дорожные строительные материалы, Изд. Наркомхоза РСФСР, 1939, стр. 422.
8. А. И. Лысихина, Применение поверхностноактивных и других добавок при строительстве асфальтобетонных и подобных им дорожных покрытий, Автотрансиздат, Москва, 1957, стр. 50.
9. H. I. Nellensteyn, Chem. Weekblad, 21, 42 (1924).
10. R. Ruck, Bitumen, Teere, Asplalte, Peche, 4, 127 (1957).
11. Э. Х. Лийв, Исследование состава, свойств и процесса образования битума из дегтей эстонских горючих сланцев, Автоферат, Москва, 1957.
12. А. И. Лысихина, Строительство дорог, 5, 17 (1947).
13. М. В. Морозова, Я. И. Хисин, К вопросу о методе определения асфальтенов, Химия и технология искусственного жидкого топлива и газа, Труды ВНИГИ, вып. IV, Москва, 1952, стр. 257.
14. А. Бестужев, Д. Баргман, Новая техника фракционирования тяжелых нефтепродуктов, IV Международный нефтяной конгресс, том VI, Гостоптехиздат, Москва, 1956, ст. 217.
15. Д. М. Гоппель, Д. Кнотнерус, Основы производства окисленных битумов, IV Международный нефтяной конгресс, том IV, Гостептехиздат, Москва, 1956, стр. 433.

16. W. Fuchs, G. Nettesheim, Erdöl u. Kohle, 1, 15 (1957).
17. Э. Х. Лийв, Е. И. Казакова, Химия и технология топлива и масел, 9, 25 (1957).
18. К. А. Каск, В. Я. Михкельсон, О химическом составе термобитума сланца-кукерсита, Труды ТПИ № 97, 1957, стр. 68.
19. А. Аарна, В. Палуоя, Вопросы определения кислородсодержащих функциональных групп в сланцевой смоле, Труды ТПИ № 63, 1955, стр. 134.
20. J. Knotnerus, Journ. Inst. of Petroleum, 42, 355 (1956).

О МЕТОДИКЕ АНАЛИЗА СЛАНЦЕВЫХ БИТУМОВ

Показатели, получаемые при техническом анализе, не позволяют с достаточной полнотой оценить качество сланцевых битумов.

Определение дополнительных показателей — индекса пенетрации и разности температуры размягчения и затвердевания — показывает, что границы пластических свойств окисленных битумов значительно шире, чем у остаточных битумов.

Наиболее рациональным методом определения содержания асфальтенов в сланцевых битумах является осаждение асфальтенов фракцией петролейного эфира выкипающей в пределах от 60—80°C и промывка осадка этаноном. При помощи этого метода из остаточных битумов выделяются асфальтены с молекулярным весом 900 и из окисленных битумов с молекулярным весом от 1000 до 1300.

Высокие потери в весе при нагревании сланцевых битумов и повышение точки размягчения после определения потери в весе обусловлено фракционным и химическим составом битумов. Средние молекулярные веса фракций сланцевых битумов, полученных при их молекулярной дистилляции, значительно ниже, чем у нефтяных битумов. В отличие от нефтяных битумов сланцевые битумы состоят, в основном, из кислородных соединений. Из кислородсодержащих функциональных групп сланцевые битумы содержат гидроксильные, карбонильные и карбоксильные группы. От 20—30% кислорода, содержащегося в битуме встречается в неизвестной форме, по всей вероятности в виде эфирных группировок и циклов.

Метод хроматографической адсорбции позволяет осуществлять удовлетворительное разделение сланцевых битумов на фракции по типам соединений и делать выводы о химическом составе битумов.

TERMODIFUSIOON-MEETODI RAKENDAMISEST PÕLEVKIVI LAHUTAMISEKS

Teatavasti on põlevkiviõli analüütiliseks lahutamiseks kasutatud peamiselt destillatsiooni, ekstraktsiooni ja kromatograafilist adsorptsiooni. Kõik need meetodid annavad erineva koosseisuga fraktsioone. Seetõttu mitme lahutusmeetodi kombineeritud rakendamisel eraldatud fraktsioonide uurimine on võimaldanud saada olulisi andmeid põlevkiviõli koosseisu kohta.

Lahutamine termodifusioon-meetodil põhineb aineomadusel, mis on erinevad eelnimetatud meetodite puhul lahutamist põhjustavaist omadusist.

Seepärast on huvipakkuv selgitada, kas termodifusioonmeetod võimaldab saavutada nimetatud meetodeil halvasti lahutatavate komponendirühmade eraldamist.

Termodifusiooni nähet kirjeldati esmakordselt 1856. a., kusjuures soolade vesilahuse proovidel, millised olid võetud ebaühtlaselt kuumutatud nõu eri osadest, ilmnes kontsentratsioonide erinevus.

Selgus, et temperatuurigradiendi mõjul ühtlase kontsentratsiooniga lahuse komponentidest paiknevad ühed eelistatult kuuma, teised külma seina piirkonda.

Kuni 1938. aastani püüti termodifusiooni nähte uurimisel vältida segus konvektsioonivoolude teket, et ära hoida erineva kontsentratsiooni saavutanud vedelikukihtide segunemist. Seejuures saavutati niivõrd väike kontsentratsioonide erinevus, et lahutusefekt ei pakkunud mingeid perspektiive praktiliseks rakendamiseks.

1938. aastal avaldati Clusiuse ja Dickeli poolt seadme kirjeldus, milline võimaldas kasutada termodifusiooni gaasi- ja vedeliksegude efektiivseks lahutamiseks.

¹ Teaduslik juhendaja A. Aarna.

Seade koosnes vertikaalsest väljastpoolt jahutatavast torust ja selle tsentrit läbivast köetavast vardast.

Ulatuslikult kasutatakse termodifusioon-lahutusmeetodit isotoopide lahutamiseks. Orgaaniliste vedeliksegude lahutamisevõimalusi hakati uurima alles kümmekonna aasta eest.

Seniavaldatud praktilise suunaga töödes on uuritud peamiselt mitmesugustest ühenditüüpidest valmistatud binaarsete segude [1, 2, 3] ning mõningate mineraalõlide lahutamist [2, 3, 4, 5, 6].

Avaldatud töödest nähtub, et termodifusioon-meetod võimaldab lahutada segusid, millede lahutamine teiste tuntud lahutamismeetoditega on raskendatud.

Paljukomponentsete vedeliksegude termodifusioonil lahutamise teoreetiline külg on senini väga vähe uuritud. Seetõttu on selliste segude lahutatavus määratav vaid katselisel teel.

Järgneva katselise osa eesmärgiks oli selgitada protsessi tingimuste mõju põlevkiviõli lahutamisele.

Katseline osa

Kolonne konstruktsioon (joon. 1).

Käesoleva töö teostamiseks ehitatud kolonn koosneb kahest üksteisesse paigutatud roostevabast terastorust, mille seinte vaheline pilu moodustab kolonni tööruumi. Torusid hoitakse koos kahe välistoru otstesse pööratud keermestatud muhviga. Tööruumi otste tihendamiseks on muhvide vastavaisse uurdeisse paigutatud tihend.

Välistoru moodustab tööruumi kuuma seina, mille kütmine toimub kolmefaasilise küttemähise abil. Sisetoru moodustab tööruumi külma seina, mille jahutamine toimub läbivoolava jahutusvee abil. Selleks on sisetoru otsad suletud tihendatud ketastega, millele on kinnitatud torukolmikud veektorustikuga ühendamiseks ja termomeetrite paigutamiseks.

Välistoru seina läbivatele avadele on kinnitatud 11 nõelventiili, mis on paigutatud tööruumi pikkusele võrdsele kaugusele üksteisest. Ventiiolid võimaldavad täita tööruumi lahutatava vedelikuga soovitud kõrguseni ja võtta tööruumist kuni 10 fraktsiooni.

Tööruumi kõrgus on 1000 mm, sisetoru välisläbimõõt

mähise abil, kusjuures toide saadakse $3 \cdot 220 \text{ V}$ võrgust läbi kontaktori ja autotrafo.

Kolonne kuuma seina temperatuuri mõõtmiseks on välis- toru ja tema pinda katva asbestkihi vahele paigutatud 4 järjestikku ühendatud termopaari, mille pinget mõõdetakse näitava millivoltmeeter-regulaatori abil. Regulaator on sidestatud kontaktoriga, mis seina temperatuuri tõusul üle lubatava väärtuse lülitab välja küttevoolu.

Sisetoru jahutusvee surve kõikumiste tasandamiseks saabub vesi läbi 4 m kõrgusele paigutatud toitepaagi. Kui surve alanemise tõttu torustikus veevool toitepaaki lakkab, ühendatakse kolonn solenoidventiili kaudu otse veetorus- tikuga.

Siseneva ja väljuva jahutusvee temperatuuri mõõtmiseks on jahutussüsteemi algusesse ja lõppu paigutatud termomeetrid.

Eelkirjeldatud termodifusioon-kolonne lahutusvõime hindamiseks teostati katsed bensoolist ($n_D^{20} - 1,5009$) ja tetrakloorsüsinikust ($n_D^{20} - 1,4595$) valmistatud seguga.

Tööttingimused olid järgmised:

- 1) lähteseгу koosseis 50 : 50 mool. %
- 2) kolonne tööruumi kõrgus 900 mm,
- 3) „ „ pilulaius 0,2 mm,
- 4) temperatuuri režiim: kuuma seina keskmine tempe- ratuur 68°C , külma seina keskmine temperatuur 13°C , $\Delta t - 55^\circ \text{C}$,
- 5) otsfraktsioonide suurus — $1/9$ lähteainest,
- 6) lahutamise kestvus — 72 tundi.

Lahutamisel saadud otsfraktsioonide murdumisnäitajad on järgmised:

ülemine fraktsioon $n_D^{20} - 1,4995$,

alumine fraktsioon $n_D^{20} - 1,4620$.

Binaarsetele segudele, mille komponentide segamisel üksteisega segu murdumisnäitaja väärtus on võrdeline kontsentratsiooniga, on kohane väljendada lahutatavust järgmiselt:

$$\text{lahutatavus } \% = \frac{\Delta n_D^{20} \cdot 100}{\Delta \bar{n}_D^{20}}, \text{ kus murru lugejaks on}$$

alumise ja ülemise fraktsiooni murdumisnäitajate väärtuste vahe ja murru nimetajaks binaarse segu lähtekomponentide murdumisnäitajate väärtuste vahe.

Käesoleval katsel saavutati lahutatavus

$$\frac{(1.4995 - 1.4610) 100}{1.5009 - 1.4595} = 90,7 \%$$

A. L. Jones'i [1] poolt teostatud C_6H_6 ja CCl_4 segu lahutamisel saavutati lahutatavus 88%.

Põlevkiviõli lahutatavuse olenevus lahutustingimustest

Lahutusefekti sõltuvuse orienteeruvaks hindamiseks protsessitingimustest teostati põlevkivi bensiini laia fraktsiooni lahutamine, kusjuures uuritavaiks faktoreiks olid: lahutamise kestvus, kolonni kõrgus, temperatuuri diferents külma ja kuumade seinade vahel, fraktsiooni asukoht ja fraktsiooni suhteline suurus.

Lahutatavuse ulatust iseloomustavate näitajatena kasutati fraktsioonide murdumisnäitajat (n_D^{20}) ja väävlisisaldust ($S\%$); ühel katsel määrati ka broomary. Lähteainena kasutati Kiviõli Kombinaadi defenoleeritud bensiini keemispriiridega $120^\circ - 205^\circ C$, mille $n_D^{20} = 1.4424$ ja väävlisisaldus 1,16%.

Lahutusefekti sõltuvus muudetava faktori väärtusest on väljendatav nn. suhtelise lahutusefekti kaudu, näit.: suhteline lahutusefekt töötamiskestvuse mitmesugustel väärtustel on $l_h = \frac{\Delta Z}{(\Delta Z)_{20}}$, kus ΔZ on otsfraktsioonide murdumisnäitajate või väävlisisalduste vahe ja $(\Delta Z)_{20}$ on samade suuruste vahe muudetava faktori algväärtuse (20 tundi) korral.

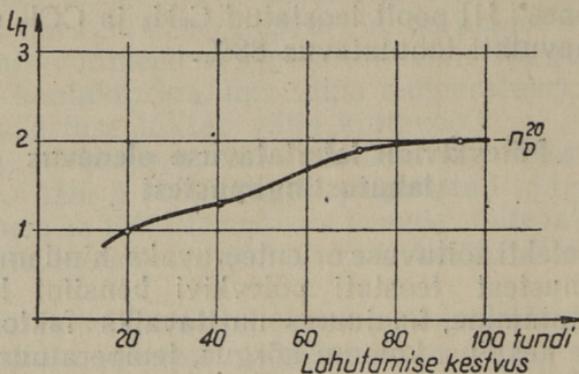
Analoogselt eeltoodule on ka temperatuuridiferentsi, kolonni kõrguse ning fraktsiooni suuruse ja kolonni kõrguse samaaegsel muutmisel suhteline lahutusefekt vastavalt:

$$l_t = \frac{\Delta Z}{(\Delta Z)_{44^\circ C}}, \quad l_L = \frac{\Delta Z}{(\Delta Z)_{30 \text{ cm}}} \quad \text{ja} \quad l_f = \frac{\Delta Z}{(\Delta Z)_{30 \text{ cm}; 1/3}}$$

Katsed lahutatavuse aegolenevuse hindamiseks teostati 20, 41, 72 ja 94 tunnise töökestvusega, tööruumi kõrgusega 90 cm ja temperatuuridiferentsiga $84^\circ C$, kusjuures uuritavate otsfraktsioonide maht oli $1/3$ lahutatavast ainehulgast.

Suhtelise lahutusefekti l_h aegolenevus otsfraktsioo-

nide n_D^{20} põhjal on esitatud joonisel 2, kust nähtub, et lahutamiskestvuse pikendamisel ligi viiekordseks suureneb suhteline lahutusefekt kahekordseks.

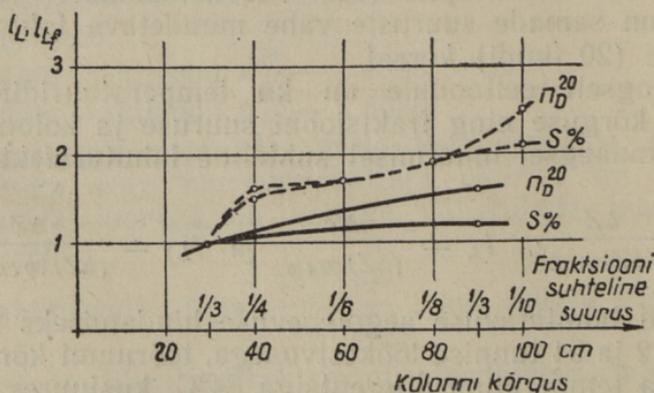


Joonis 2. Suhtelise lahutusefekti olenevus lahutamise kestvusest.

Katsed kolonni kõrguse mõju hindamiseks teostati 30 ja 90 cm kõrguse tööruumiga, kusjuures lahutamise kestvus oli 20 tundi, $t^\circ - 84^\circ\text{C}$ ja otsfraktsioonid moodustasid $1/3$ lahutatavast ainehulgast.

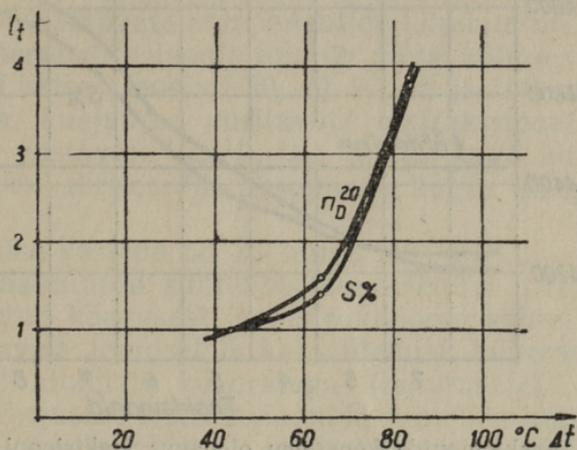
Suhtelise lahutusefekti olenevus tööruumi kõrgusest on toodud joonisel 3. Kaks alumist kõverat näitavad, et tööruumi kõrguse kolmekordistamisel suureneb suhteline lahutusefekt (L) n_D^{20} ja $S\%$ suhtes vastavalt 1,6 ja 1,2 kordseks.

Katsed seinte temperatuuri vahe mõju hindamiseks teos-



Joonis 3. Suhtelise lahutusefekti olenevus kolonni kõrgusest ja otsfraktsioonide suhtelisest suurusest.

tati Δt° väärtustel 44° , 64° ja 84°C , kusjuures kolonni tööruumi kõrgus oli 30 cm, töö kestvus 20 tundi ja otsfraktsioonide hulk moodustas lähteaine hulgast $\frac{1}{3}$.



Joonis 4. Suhtelise lahutusefekti olenevus kuuma ja külma seina temperatuuride vahest.

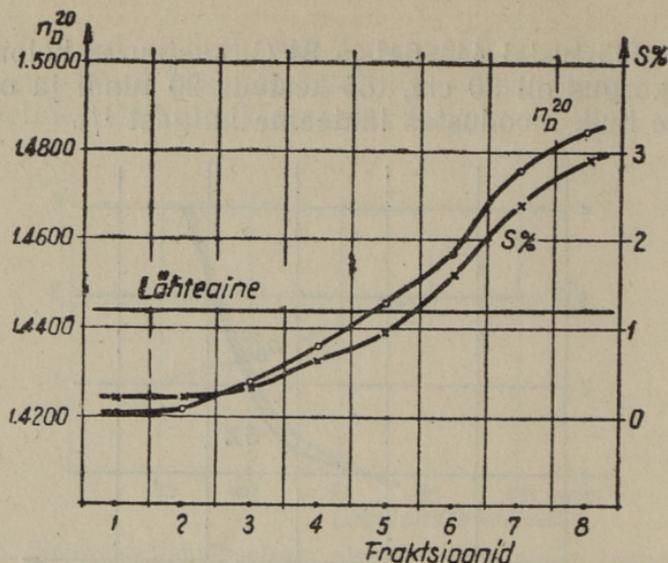
Katseil saavutatud suhtelise lahutusefekti (l_t) olenevust Δt° -st esitab joonis 4, millest nähtub, et Δt° suurendamisel kahekordseks suureneb suhteline lahutusefekt n_D^2 ja $S\%$ suhtes peaaegu neljakordseks. Seejuures ilmneb, et lahutusefekti suurenemine on järsult kiirenev Δt° suuremate väärtuste suunas.

Järgmisel katsel määrati kõigi fraktsioonide n_D^{20} ja $S\%$, kusjuures tööruumi kõrgus oli 80 cm, $\Delta t^\circ - 84^\circ\text{C}$, lahutuskestvus 67 tundi ja iga fraktsioon moodustas $\frac{1}{8}$ lähteaine hulgast.

Katsel saadud lahutustulemused on toodud tabelis 1 ja joonisel 5.

Tabel 1
 n_D^{20} ja $S\%$ sõltuvus fraktsiooni asukohast kolonnis

	Fraktsioon							
	I ülemine	II	III	IV	V	VI	VII	VIII alumine
n_D^{20}	1.4210	1.4221	1.4276	1.4362	1.4460	1.4572	1.4763	1.4845
S	0.1875	0.1896	0.2980	0.6165	0.9750	1.5940	2.3800	2.8800



Joonis 5. Fraktsioonide koosseisu olenevus fraktsiooni asukohast.

Andmetest selgub, et fraktsioonide koosseis muutub pidevalt piki kolonni, kusjuures suurim koosseisu erinevus saavutatakse otsfraktsioonides. Keskliste fraktsioonide koosseis erineb vähe lähteaine omast.

Kuna käesoleva tööloigu ülesandeks oli selgitada töötingimuste mõju iseloomu lahutusefektile, siis ei teostatud fraktsioonide koosseisu määramiseks nende igakülgset analüüsi, mis tuleb teostamisele järgneval tööetapil.

Katseil saadud andmeist võib fraktsioonide iseloomu kohta teha siiski mõningaid järeldusi:

1) Otsmiste fraktsioonide murdumisnäitajate väärtused (tabel 1) näitavad alefaatse osa kontsentreerumist kolonni ülaossa.

2) Fraktsioonide värvus, mis muutub tipust täiesti värvusetust kuni tumepruunini allosas, näitab õli hapnik- ja väävelühendite paiknemist kolonni allosas.

3) Fraktsioonide väävlisisalduse muutus (tabel 1) näitab väävelühendite tunduvat kontsentreerumist kolonni allosas.

Kuna 100°—214°-ni keeva tunnelõli kitsaste fraktsioonide väävlisisaldus on piirides 0,94—1,34%, toimub põlevkiviõli väävelühendite kontsentreerumine termodifusioonil põhiliselt mitte molekuli suuruse, vaid teiste omaduste erinevuse tõttu.

4) 1. ja 8. fraktsiooni broommarvu määramisel saadi 1. fraktsioonile 96,4 (g/100g) ja 8. fraktsioonile 93,3 (g/100g), mis ei erine oluliselt lähteaine broommarvust — 95,4 (g/100g). Seega broomi siduvate komponentide lahutamine põlevkivi-bensiinist termodifusioonil toimub väga väheses ulatuses.

Edasised katsed teostati 30, 40, 60, 80 ja 100 cm kõrguse tööruumiga, kusjuures uuritavate otsfraktsioonide kogus moodustas vastavalt $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{10}$ kogu ainehulgast, seejuures otsfraktsioonide absoluutne kogus oli igal katsel sama.

Lahutamise kestvus oli 20 tundi, $\Delta t^\circ - 84^\circ\text{C}$.

Katsel saavutatud suhtelise lahutusefekti 1_{Lf} olenevust tööruumi kõrgusest ja otsfraktsiooni suhtelisest suuruselt esitavad joonisel 3 kaks ülemist kõverat, millede võrdlemisel alumiste kõveratega (lahutusefekti sõltuvus tööruumi kõrgusest otsfraktsioonide suhtelise suuruse konstantsel väärtusel) nähtub, et fraktsiooni suhtelise hulga vähendamine võimaldab lahutusefekti omakorda suurendada.

Sama tulemus järeldub ka joonisel 5 esitatud kõverate kujust.

Kuna otsfraktsioonide absoluutse hulga vähendamine on limiteeritud olenevalt lahutusprotsessi eesmärgist, (ainehulk peab olema piisav koosseisu analüüside teostamiseks), siis on lahutusefekti suurendamine otsfraktsioonide suhtelise hulga vähendamise teel võimalik kolonni tööruumi pikendamisel otsfraktsioonide absoluutse hulga muutmaks jäädes.

Kokkuvõte

1. Protsessitingimuste mõju selgitamiseks põlevkiviõli lahutamisele termodifusioon-meetodil teostati rida katseid, millel saadud fraktsioonide n_D^{20} ja $S\%$ põhjal määrati lahutusefekti olenevus lahutamise kestvusest, kolonni kõrgusest, kuuma ja külma seina temperatuuri vahet, fraktsiooni asukohast ja fraktsiooni suhtelisest suuruselt.

2. Katseandmetest selgub, et kasutatud väärtuste piirkonnas lahutusefekti suurendamine on võimalik lahutuskestvuse, kolonni kõrguse ja Δt° suurendamisel ning otsfraktsioonide suhtelise hulga vähendamisel.

3. Lahutusefektile kõige mõjuvamaks faktoriks osutub

Δt° , mille suurendamist piiravad aga lahutatava segu keemistemperatuur ja kasutatava jahutusvee temperatuur.

4. Saadud katsetulemused võimaldavad termodifusioonkolonni pikkuse ja töötingimuste valikul hinnata erinevate faktorite mõju põlevkiviõli lahutamisefektile.

KIRJANDUS

1. A. L. Jones, E. C. Milberger «Separation of Organic Mixtures by Thermal Diffusion». Ind. Eng. Chem. 45, 2639—96 (1953).

2. Ch. R. Begeman, «Thermal Diffusion Separations of Organic Liquid Mixtures». Ind. Eng. Chem. 47, 202—8 (1955).

3. H. Kramers, J. J. Broeder, «Thermal Diffusion as a method for the analysis of hydrocarbon oils». Anal. Chem. Acta 2, 687—92 (1948).

4. A. L. Jones, «Lubricating Oil Fractions Produced by Thermal Diffusion». Ind. Eng. Chem. 47, 212—15 (1955).

5. C. J. Thompson, H. J. Coleman, H. T. Rall, H. M. Smith, «Separation of Sulfur Compounds from Petroleum». Anal. Chem. 27, 175—85 (1955).

6. A. L. Jones, «Liquid Thermal Diffusion». Petroleum Processing 6, 132 (1951).

Х. Нурксе¹

О ПРИМЕНЕНИИ ТЕРМОДИФФУЗИОННОГО МЕТОДА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СЛАНЦЕВОГО МАСЛА

В статье дается описание конструкции термодиффузионной установки, на которой производили опыты для выяснения влияния условий процесса на разделение сланцевого масла.

На основании показателя лучепреломления и содержания серы в полученных фракциях, определили зависимость эффекта разделения от продолжительности процесса, высоты колонны, разностей температур между холодной и горячей стенками, расположения фракций по высоте колонны и от относительного количества фракций.

Из результатов опытов вытекает, что эффект разделения растет с увеличением продолжительности процесса, высоты колонны, разности температур между холодной и горячей стенками и с уменьшением относительного количества фракции.

Следует также, что в нижней части колонны концентрируются цветные компоненты, кислородные и сернистые соединения, но распределение соединений, связывающих бром, остается по высоте колонны почти одинаковой.

Полученные данные позволяют при выборе высоты колонны и условий процесса оценить влияние разных факторов на эффект разделения.

¹ Научный руководитель А. Аарна.

*А. Я. Аарна,
К. Р. Кийслер*

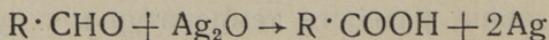
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ В СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЕ

Специфическим свойством смолы сланцев прибалтийского месторождения является высокое содержание кислорода. Общее содержание кислородных соединений в сланцевой смоле составляет 60—70% [1].

Природа части кислородных соединений в сланцевой смоле окончательно не выяснена, однако характер ряда функциональных групп до сих пор остался под вопросом, среди них и альдегидная группа.

Целью настоящей работы была разработка методики анализа альдегидной группы в сланцевой смоле.

Определение альдегидов в присутствии кетонов обосновано на окисление их окисью серебра по следующей схеме:



Для количественного определения альдегидов можно применять титрование избытка окиси серебра [2, 3, 4] или титрование образовавшейся карбоновой кислоты [5, 6]. Титрование избытка окиси серебра дает правильные результаты лишь в таком случае, если в смеси единственными восстановителями являются альдегиды. В противном случае расход окиси серебра не может характеризовать истинного содержания альдегидной группы. При наличии других восстановителей в реакционной смеси титрование карбоновой кислоты является более надежным методом.

Окисление альдегидов окисью серебра проводилось в растворе аммиака [3], в щелочной среде [2, 4] и в нейтральной среде [6]. Применение нейтральной среды, водного раствора диоксана дает хорошие результаты при многих альдегидах. Этот метод не позволяет определения

формальдегида и ацетальдегида, так как они при температуре определения (60°C) улетучиваются. Количественный результат при анализе ацетальдегида можно получить при комнатной температуре.

С. С. Семенов и Б. Е. Гуревич [7] проводили определение альдегидной группы в сланцевой смоле окислением с применением окиси серебра. В отдельных фракциях нейтральных кислородных соединений определили содержание альдегидов методом Пондорфа [2]. При этом авторы считают возможным восстановление окиси серебра и за счет других соединений кроме альдегидов.

Из этих данных вытекает, что в фракциях содержащих гидроксильную группу, изменение содержания альдегидной группы протекает аналогично изменениям содержания гидроксильной группы. Этот факт указывает на возможность связи между гидроксилсодержащими соединениями и восстановительными свойствами смолы.

На основании имеющегося экспериментального материала можно полагать, что большинство гидроксилсодержащих соединений в сланцевой смоле являются фенолами. Поэтому нами проведены опыты окисления индивидуальных фенолов, а также фракции обесфеноленной и необесфеноленной сланцевой смолы [8]. Все эти опыты показали, что фенолы и фракции сланцевой смолы способны восстановить окись серебра до свободного серебра и в этом отношении совсем аналогичны альдегидам. Полученные результаты показывают, что определение альдегидов в присутствии фенолов по методу Пондорфа в оригинальном виде невозможно. Алкилированные фенолы являются сильными восстановителями и дают аналогичную реакцию с альдегидами. Второй возможностью определения альдегидов в реакционной смеси является титрование карбоновых кислот. Окисление фенолов или других групп соединений окисью серебра не приводит к образованию карбоновых кислот. Следовательно титрование карбоксильной группы, образованной в результате окисления альдегидов, должно давать более надежные результаты.

Опыты проводили в растворе диоксана (50% диоксана и 50% воды по объему). Диоксан очистили при кипячении в присутствии соляной кислоты и затем дистиллировали. Окись серебра приготовили из раствора азотнокислого серебра при помощи едкого натрия.

Методика определения

К навеске с содержанием альдегида, примерно, 1 мэкв. альдегида, прибавили около 3 мэкв. окиси серебра. Количество растворителя при каждом опыте было 25 мл. Реакционную смесь нагревали на кипящей водяной бане под обратным холодильником в течение 1—7 часов. Свободные ионы серебра из раствора удалили осаждением при помощи 0,5н соляной кислоты. Осадок солянокислого серебра фильтровали из раствора.

Титрование кислот проводили 0,5н раствором диэтиламина в смеси диоксан-вода. Титрование проводилось кондуктометрически с применением в качестве индикатора осциллографа ЭО-7.

Для проверки методики проводили ряд опытов чистыми альдегидами. Результаты анализов приводятся в таблице 1.

Из приведенных результатов вытекает, что степень реагирования альдегидов достигает 85—95%. Очень низкий результат получен при анализе п-диметиламинобензальдегида. Это, повидимому, объясняется наличием в молекуле аминогруппы.

Кондуктометрическое титрование с применением амина в качестве титранта позволяет точное определение органической кислоты в смеси с соляной кислотой. В качестве примера приводится результат титрования продукта окисления анисового альдегида (см. на рис. 1).

Следующие опыты проводились с пробами сланцевой смолы. Для проведения этих опытов брали суммарную сланцевую смолу и обесфеноленную фракцию генераторной смолы 104—247°C/5 мм рт. ст.

При всех опытах определили содержание карбоновых кислот (карбоксильную группу) до окисления для введения необходимой поправки.

Титрование карбоксильной группы проводили в присутствии 0,5н соляной кислоты. Для проверки возможности титрования органических кислот в соляной кислоте при наличии сланцевой смолы проводили ряд опытов с прибавлением к сланцевой смоле салициловой кислоты. Кривые титрования приводятся на рис. 1.

Проведенные опыты показывают, что в сланцевой смоле возможно раздельно титровать соляную кислоту

Окисление альдегидов окисью серебра

Альдегид	Молекулярный вес	Теоретич. содержание СО группы м экв	Найдено методом гидросиламина		Продолжительность реакции в часах	Соотношение: альдегид / окись серебра	Содержание кислоты м/мол / г	Найдено альдегида		
			м/мол / г	% от теорет.				м/мол / г	% от теоретического	
Бензальдегид					1	1/3,0	1,18	3,59	38,1	47,3
”	106,13	9,42	7,58	80,5	3	1/2,9	1,18	6,50	68,4	85,0
”					7	1/3,3	1,18	6,41	68,1	84,6
Голуальдегид	120,14	8,32	6,80	81,7	7	1/2,9	—	6,54	78,6	96,2
Анисовый альдегид	136,15	7,34	6,80	92,6	7	1/5,2	0,35	6,32	86,1	92,9
Коричный альдегид	132,16	7,57	6,52	86,1	7	1/3,0	0,80	5,92	78,2	90,8
Альдоль	88,10	11,35	6,05	53,3	7	1/1,8	—	7,04	62,0	116,4
Фурфурол	96,08	10,41	9,23	88,7	7	1/3,2	—	9,22	88,6	99,9
<i>n</i> -диметиламино-бензальдегид	140,19	6,70	6,67	99,6	7	1/3,1	—	1,89	28,2	28,3

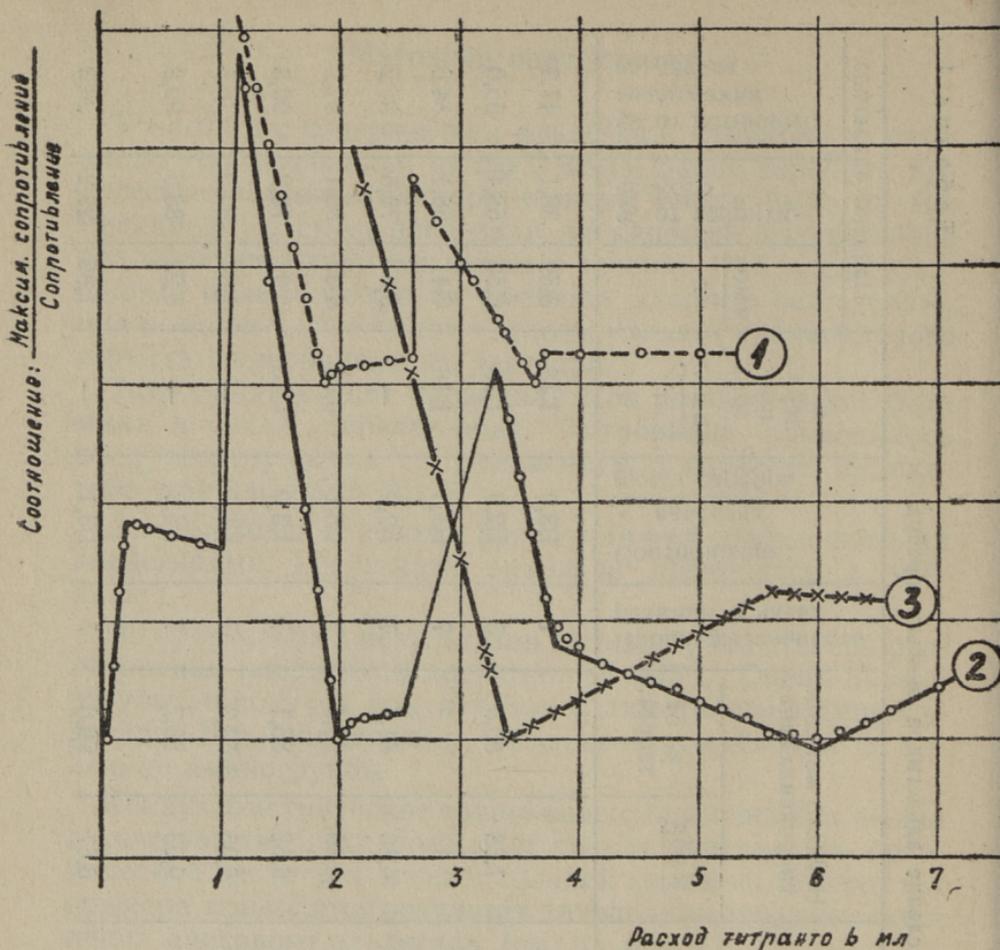


Рис. 1. Титрование карбоксильной группы и соляной кислоте.
 1. Соляная кислота. 2. Соляная и салициловая кислоты в сланцевой смоле. 3. Продукт окисления анисового альдегида.

и органические кислоты также в таком случае, если содержание органических кислот не велико.

Опыты окисления проб сланцевой смолы проводили по описанной выше методике определения индивидуальных альдегидов. Результаты приводятся в таблице 2 и на рис. 2.

Анализ результатов показывает, что в суммарной сланцевой смоле и в подсмольной воде содержание высококипящих альдегидов очевидно ничтожное или они отсутствуют совсем. Найденное содержание альдегидов в суммарной смоле очень низкое и находится в пределах

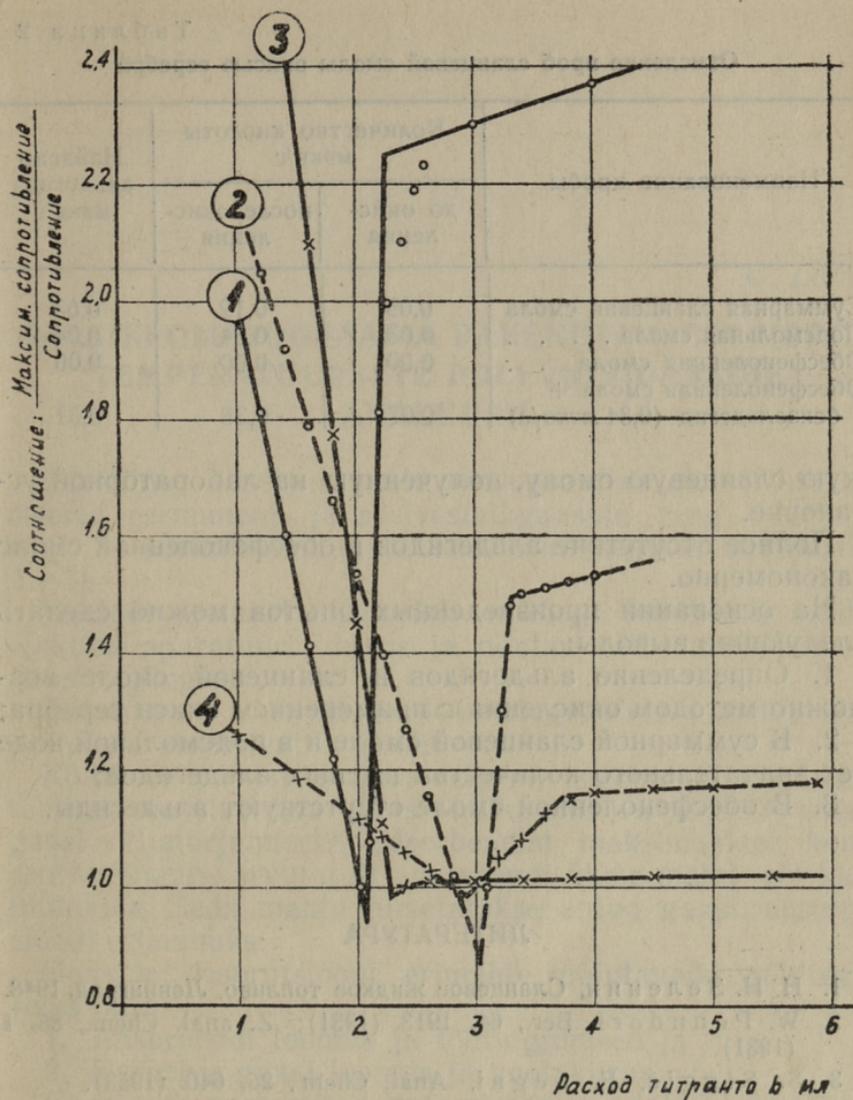


Рис. 2. Титрование карбоксильной группы в фракциях сланцевой смолы. 1. Суммарная сланцевая смола. 2. Подсмольная вода. 3. Обесфеноленая сланцевая смола. 4. Обесфеноленая сланцевая смола + бензальдегид (окисленный с окисью серебра).

неточности эксперимента. В суммарной сланцевой смоле и в подсмольной воде возможно содержание низкокипящих альдегидов, однако их определение по описанной в настоящей работе методике невозможно. Необходимо отметить, что в качестве суммарной смолы применяли све-

Окисление проб сланцевой смолы окисью серебра

Наименование пробы	Количество кислоты мэкв/г		Найдено альдегида мэкв/г
	до окис- ления	после окис- ления	
Суммарная сланцевая смола	0,09	0,12	0,03
Подсмольная смола	0,03	0,34	0,04
Обесфеноленная смола . . .	0,00	0,00	0,00
Обесфеноленная смола + бензальдегид (0,34 мэкв/г)	0,07	0,38	0,31

жую сланцевую смолу, полученную на лабораторной установке.

Полное отсутствие альдегидов в обесфеноленной смоле закономерно.

На основании произведенных опытов можно сделать следующие выводы:

1. Определение альдегидов в сланцевой смоле возможно методом окисления с применением окиси серебра;
2. В суммарной сланцевой смоле и в подсмольной воде нет значительного количества высших альдегидов;
3. В обесфеноленной смоле отсутствуют альдегиды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Зеленин, Сланцевое жидкое топливо. Ленинград, 1948.
2. W. Popndorf, Ber., **64**, 1913 (1931); Z. anal. Chem., **85**, 1 (1931).
3. S. Siggia, E. Segal, Anal. Chem., **25**, 640 (1953).
4. H. Siegel, F. J. Weiss, Anal. Chem., **26**, 917 (1954).
5. J. Mitchell, Jr., D. M. Smith, W. H. D. Bryant, J. Am. Chem. Soc., **63**, 573 (1941).
6. J. Michell, Jr. D. M. Smith, Anal. Chem., **22**, 746 (1950).
7. С. С. Семенов, Б. Е. Гуревич, Труды ВНИИПС, вып. 2. Ленинград, 1954, стр. 57—68.
8. А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя, Труды ТПИ, № **63**, Таллин, 1956, стр. 134—144.

GAASIKROMATOGRAAFIA RAKENDAMISEST KÕRG- TEMPERATUURSETE PÕLEVKIVIGAASIDE ANALÜÜSIL

Gaasiline adsorptsioon-kromatograafia on efektiivne meetod permanent- ja süsivesinikgaaside ning vedelate, kuni 7. süsinikaatomiliste süsivesiniksegude analüüsiks [1—5].

Meetodi peamiseks eeliseiks on kõrge tundlikkus, väike ajakulu, aparatuuri lihtsus ja nõutav väike analüüsitava gaasi alkogus.

Gaasilises adsorptsioon-kromatograafias kasutatakse peamiselt elueerivat meetodit.

Kõikidele puhastele gaasidele on iseloomulikuks konstandiks see elueeriva gaasi hulk, mis on vajalik antud gaasi väljatõrjumiseks adsorbendist maksimaalses kontsentratsioonis, arvatatult adsorbendi ühele mahu- või kaaluühikule. Seda mahtu nimetatakse antud gaasi desorptsiooni erimahtuks.

Gaaside desorptsiooni erimahte mõjutavaiks põhiteguriks on:

1. Adsorbendi loomus ja töötingimused ja
2. elueeriva gaasi loomus ja voolukiirus.

Gaasisegu paremaks lahutamiseks ja analüüsiaja lühendamiseks kasutatakse tihti kõrgendatud temperatuure, liikuvat temperatuuri gradienti [6] ja niiskeid adsorbente [7,8].

Reprodutseerivate andmete saamiseks peab elueeriva ehk kandja gaasi kiirus olema konstantne.

Kolmandaks faktoriks, millest oluliselt sõltub saadav resultaat, on kasutatav indikaatorsüsteem.

Levinenumaid indikaatorsüsteeme on soojusjuhtivusel põhinev süsteem ja süsihappegaasi kandja gaasina kasu-

¹ Teaduslik juhendaja A. Aarna

tamise korral süsihappegaasi lahustamine konts. kaaliumhüdroksüüdil.

Esimese süsteemi eeliseks on täpsus ja suhteline lihtsus, puuduseks aga nõutav täpne gradueerimine puhaste gaasidega.

Teise süsteemi eeliseiks on maksimaalne lihtsus ja võimalus otseselt mõõta kolonnist väljuvaid gaase. Puuduseks on väiksem täpsus.

Käesolevas töös ehitati gaasi adsorptsioon-kromatograaf põlevkiviõli pürolüüsil saadavate permanent- ja kergete süsivesinikgaaside segu analüüsimiseks.

Aluseks võeti J. Janaki'i [3] skeem, mis näis lihtsaimana ja otstarbekohasena. Selles skeemis kasutatakse adsorbentidena aktiivsütt ja silikogeeli. Tööviis on isotermiline, kandjaks gaasiks CO_2 , indikaatorsüsteem koosneb konts. kaaliumhüdroksüüdiga täidetud asotomeetrist.

Aparatuuri skeem on esitatud joonisel 1.

Aparatuuri osad selguvad jooniselt.

Aktiivsöe- ja silikogeeli kolonnid 2 ja 5 on koostatud mõlemad kahest U-kujulisest klaastorust siseläbimõõduga 7 mm ja üldpikkusega kumbki 230 mm.

Süsihappegaas saadakse Kippi aparaadis vaakumis ettevalmistatud marmori lagundamisel soolhappega. Veega täidetud nivoopudelite abil saavutatakse süsihappegaasi surve kuni 250 mm Hg. Suurima tarvitatava kiiruse — 100 ml/min — tagamiseks on vajalik surve silikogeelikoloni ees 170 mm Hg, söekoloni ees 150 mm Hg.

Adsorbentidena kasutati aktiivsütt ja silikogeeli marke IICM ja ACK.

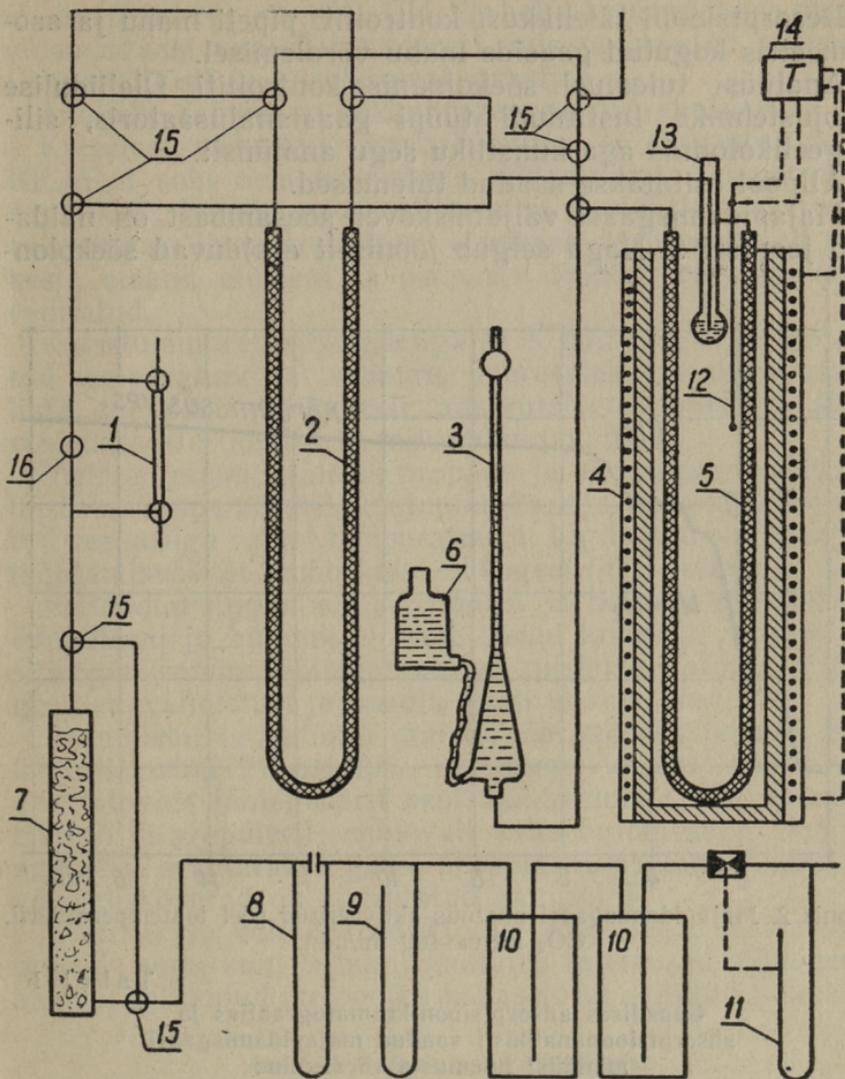
Aktiivsüsi jahvatati kuulveskis ja sõeluti välja fraktsioon 0,3—0,5 mm. Seda fraktsiooni kuivatati vaakumis vesivannil 6 tunni vältel.

Silikogeeli fraktsiooni 0,3—0,5 mm kuivatati kuivatuskapis 7 tundi 150—170°C juures, sõeluti ja kuivatati samal temperatuuril veel tund. Aktiivsöe kaal kolonnis 57 g, silikogeelide ACK ja IICM kaal vastavalt 40 ja 68 g.

Aparatuuri gradueerimiseks kasutati järgmisi gaase:

söekolonnis: majapidamisgaas,

silikogeelikolonnis: majapidamisgaas, etüleen ja propüleen (saadi etüül- ja propüülalkoholi dehüdratsioonis alumiiniumoksüüdil), Tallinna gaasijaamast toodud vedelgaas, mis sisaldas etaani, propaani ja butaani ja atsetüleen, mida saadi kaltsiumkarbiidi lagundamisel veega.



Joonis 1. Gaasi adsorptsioon-kromatograaf.

1 — gaasipipett, 2 — söekolonn, 3 — asotomeeter, 4 — termostaat, 5 — silikogeelikolonn, 6 — niivopudel, 7 — CaCl₂-kolonn, 8 — reomeeter, 9 — manomeeter, 10 — 8 l pudel, 11 — rõhuregulaator, 12 — kontaktermomeeter, 13 — niisutaja, 14 — elektriline rele, 15 — kolmekäiguline kraan, 16 — kahekäiguline kraan.

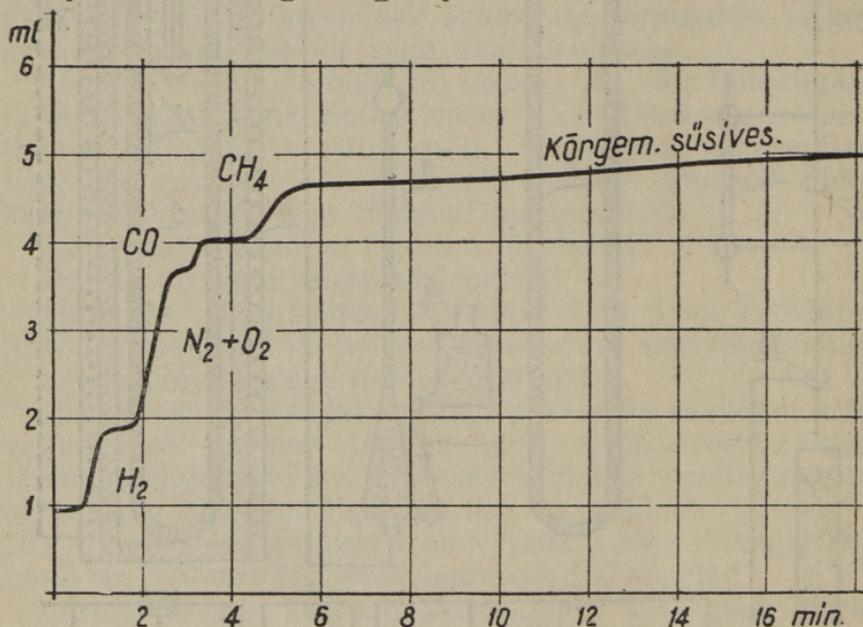
Asotomeetris kasutati 50% kaaliumhüdrosüüdi vesilahu, mis oli küllastatud atsetüleeniga (et vältida vigu, mis tulevad atsetüleeni vähesest lahustumisest hüdrosüüdis).

Desorptsiooni täielikkust kontrolliti pipeti mahu ja aso-
tmeetril kogutud gaaside mahu võrdlemisel.

Analüüsi tulemusi söekolonnis kontrolliti Üleliidulise
Soojustehnika Instituudi tüüpi gaasianalüsaatoris, sili-
kogeelikolonnis aga kunstliku segu analüüsil.

Allpool esitatakse saadud tulemused.

Majapidamisgaasi väljumiskõver söesambast on näida-
tud joonisel 2. Nagu selgub jooniselt eralduvad söekolon-



Joonis 2. Majapidamisgaasi analüüs aktiveeritud söel toatemperatuuril,
CO₂ kiirus 100 ml/min.

Tabel 1

Gaasilises adsorptsioon-kromatograafias ja
absorptsioonanalüüsil saadud majapidamisgaasi
analüüsi tulemuste võrdlemine

Gaasi komponent	Sisaldus mahu %		Vahe
	Absorptsioonanalüüs	Gaasikromatograafia	
CO ₂	16,1	16,9	+0,8
H ₂	2,3	19,8	-0,5
O ₂ + N ₂	35,0	36,8	+1,8
CO	8,3	7,1	-1,2
(nH _{2n} +2 C _n H _{2n})	15,4 4,9	CH ₄ 12,5 kõrg. 6,9	19,4 -0,9

nis hästi H_2 , $N_2 + O_2$, CO , CH_4 . Tabelis 1 võrreldakse majapidamisgaasi analüüsi tulemusi, mis on saadud absorptsioonanalüüsil ja gaasikromatograafias.

Analüüsi tulemuste kokkulangemine on rahuldav.

Katsetest silikogeeli sambal selgus, et silikogeel mark IIIICM ei sobi neis tingimuses töötamiseks (temperatuur kuni $80^\circ C$, kandja gaas küllastatud samal temperatuuril veeauruga), kuna propüleen ja butaan desorbeeruvad raskesti, etaani, etüleen ja propaani tsoonid on aga välja venitatud.

Katsetulemused silikogeeliga ACK näitasid, et kõrgendatud temperatuur ja veeauru juuresolek desaktiveerivad liiga tugevasti silikogeeli adsorptsioonivõimet ja süsivesinikgaasid lahutuvad mitterahuldavalt.

Metaan, etaan, etüleen, propaan ja atsetüleen eralduvad hästi toatemperatuuril, kusjuures kandja gaas on küllastatud veeauruga samal temperatuuril. Ligikaudu samasugust lahutamisevõimet omab kuiv silikogeel $50^\circ C$ juures.

Eeltoodud tingimuses propüleeni ja butaani ei lahutata. Propüleeni ja butaani ei õnnestunud lahutada varieerides silikogeelisamba töötemperatuuri, niiskusesisaldust, silikogeeli ettevalmistust ja kandja gaasi voolukiirust.

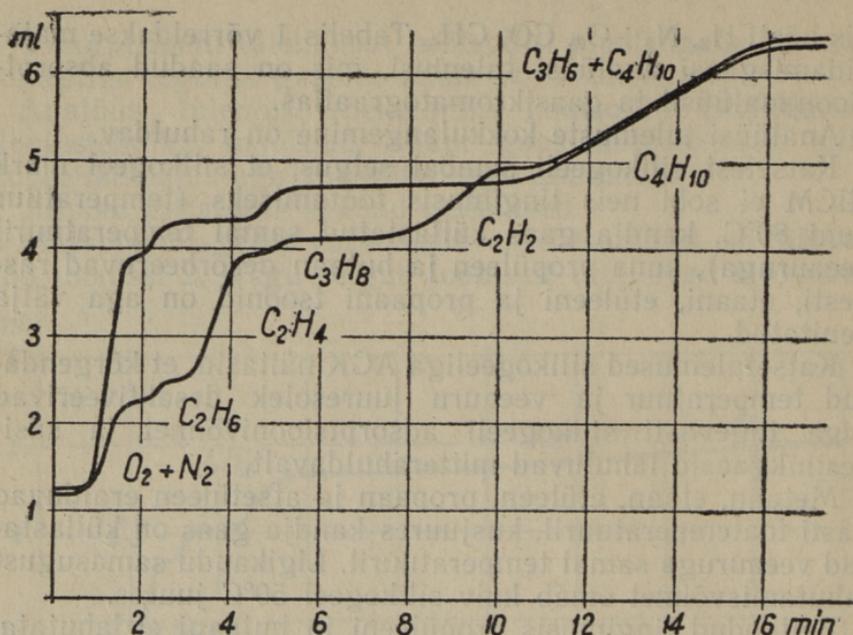
Propüleeni ja butaani eraldi määramiseks teostati silikogeelisambal 2 analüüsi, kusjuures teiseks analüüsiks kasutatavast lähtegaasist pesti küllastamata süsivesinikud etüleen ja propüleen) eelnevalt välja broomveega. Saadud andmeist arvutatakse gaasi propüleeni sisaldus. Vastavad väljumiskõverad on kõrvutatud joonisel 3.

Kunstlikult valmistatud kindla koostisega süsivesinikgaaside segu kuni butaani analüüsi tulemused silikogeelisambal eeltoodud meetodika kohaselt on esitatud tabelis 2.

Tabel 2

Analüüsi tulemuste kontrollimine silikogeelisambal

Gaasi komponent	Sisaldus mahu %		Vahe
	tegelikult	analüüsi andmeil	
$O_2 + N_2$	22,5	24,4	+1,9
C_2H_4	17,5	17,0	-0,5
C_3H_6	10,0	9,8	-0,2
C_3H_8	50,0	7,8	1,2-
C_4H_{10}		41,0	



Joonis 3. Kunstliku süsivesinikgaaside segu analüüs silikogeelil ACK toatemperatuuril, CO_2 kiirus 100 ml/min, CO_2 küllastatud veeauruga samal temperatuuril.

Seega nii söe- kui ka silikogeelikolonnis analüüsi absoluutsed vead ulatuvad kuni kahe protsendini proovi mahust, kuigi asotomeetril loetakse gaasi mahte täpsusega kuni 0,5% (0,025 ml). See on tingitud leelise osalisest vahutamisest asotomeetris ja kasutatava CO_2 ebapuhtusest. Elementaaranalüüsil kasutatava süsihappegaasi valmistamise reeglite järgi valmistatud süsihappegaas sisaldas minimaalselt 0,2 ml/l leelises mittelahustuvaid osi. Selle õhu hulga arvestamiseks tehakse vastav parandus, mis aga muutub töö käigus.

Eeltoodud puudused ei suuda vähendada esitatud meetodika väärtusi.

Antud meetodika järgi kulub permanent- ja süsivesinikgaaside kuni butaanini segu täisanalüüsiks maksimaalselt 2 tundi (koos lihtsate arvestustega).

Esitatud meetodika näitab kromatograafilise gaasanalüüsi suuri eeliseid võrreldes madaltemperatuurse rektifikatsiooniga.

KIRJANDUS

1. J. Janak, Chem. Techn. 8, 125 (1956).
2. H. Kögler, Chem. Techn. 9, 400 (1957).
3. O. Horn jt., Brennstoff-Chemie, 38, 116 (1957).
4. Н. М. Туркельтауб, А. А. Жуховицкий, Зав. лаборатория, 23, 1120 (1957).
5. S. A. Greene, M. L. Moberg, E. M. Wilson, Anal. Chem., 28, 1369 (1956).
6. А. А. Жуховицкий, О. В. Золотарева, В. А. Соколови Н. М. Туркельтауб, ДАН СССР, LXXVII, 435 (1951).
7. Н. М. Туркельтауб, А. И. Колюбякина, М. С. Селенкина, ЖАХ, XII, 302 (1957).
8. H. W. Patton, G. P. Toney, Anal. Chem., 28, 1685 (1956).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В АНАЛИЗЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СЛАНЦЕВЫХ ГАЗОВ

Целью настоящей работы была создание аппаратуры для хроматографического анализа газов пиролиза сланцевой смолы.

В качестве адсорбентов применялись активированный уголь и влажный силикагель. Способ работы был изотермический.

В качестве газа-носителя применяли углекислоту.

Индикаторная система состояла из азотометра, заполненного 50 процентным раствором щелочи.

Объем пробы был 5 мл.

На активированном угле при комнатной температуре происходит разделение H_2 , N_2+O_2 , CO и CH_4 .

На влажном силикагеле марки АСК при комнатной температуре разделяются CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} , $C_3H_6+C_4H_{10}$. Такое же разделение достигается на сухом силикагеле при температуре $50^\circ C$.

Для раздельного определения пропилена и бутана пропускают через силикагелевую колонну две пробы, причем последнюю пробу до ввода в аппаратуру обрабатывают бромной водой.

Точность анализа $\pm 2\%$ от объема пробы.

По данной методике для полного анализа смеси перманентных и углеводородных газов до бутана (включительно) требуется 2 часа и 200 мл исходного газа.

E. Lippmaa

KEROGEENI MURDUMISNÄITAJA JA MOLEKULAARREFRAKTSIOON

Eesti põlevkivi kerogeeni elementaaranalüüsidest tuleneb, et ta süsinikskelett peab koosnema kas peaaegu ainult naftenseist ringidest või siis aromaatsist ja naftenseist ringidest ja parafiinseist ahelaist. Kuna esineda võivate struktuurelementide vahel puhtkeemiliste meetoditega vahetegemisel esineb raskusi, eriti oksüdeerivate lagundamismeetodite kasutamisel, on see küsimus aegajalt olnud elava diskussiooni objektiks. Arvestades, et naftense ringi molekulaarrefraktsiooni inkrement aga on 0 [1.], aromaatsi ringi inkrement aga on $3 \times 1,733$ [2.], osutub molekulaarrefraktsiooni määramine eriti sobivaks meetodiks küsimuse lahendamisel.

Molekulaarrefraktsioon on arvutatud Lorenz-Lorentzi valemist

$$R = \frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20})^2 + 2} \cdot \frac{M}{d_D^{20}}, \text{ kusjuures } M = 100.$$

Murdumisnäitaja n_D^{20} on määratud Pulfrichi tüüpi refraktomeetriga ИРФ-23, kasutades prisma Nr. 2. Kuna määramisel ei või esineda sadet prisma pinnal, kasutati kolloidset kerogeeni.

Kerogeen peenestati, hõõruti teda 10 tundi jaspisuhmris, kasutades I proovi suspenderimiskeskonnaks α -broomnaftaliini, II proovil parafiinõli. Saadi kolloid, mille osakesed olid $1350 \times$ suurendusel vaevu nähtavad.

Määramisel suspendeeriti umbes 5 mg kerogeeni suurema murdumisnäitajaga orgaanilises vedelikus ja lisati siis tilgaviisi väiksema murdumisnäitajaga ainet. Kui suspendeeritud kerogeeni ja keskkonna murdumisnäitajad ei ole võrdsed, esineb tugev valguse hajumine ja refrakto-

Kerogeeniproovide koostis

Näitajad	I	II
Kerogeeni sisaldus	97%	90%
Kerogeeni elementaaranalüüs:		
C	76,83	78,40
H	9,68	9,51
N	0,18	0,20
S	1,97	1,7
Cl	0,52	0,59
O	10,81	9,93

meetri vaateväljas esineb mõõdetava joone all tugev foon. Kui murdumisnäitajad on võrdsed, on valguse hajumine minimaalne ja foon nõrk või puudub. Kuna selgus, et kerogeeni kolloidne suspensioon on püsiv ainult amiinides, kasutati enamikul katseist keskkonnaks kinoliini. Joodbensoolist, α -broomnaftaliinist ja kaneelaldehüüdist sadeneb kerogeen kiiresti suurte, kuni 0,5 mm läbimõõduga helveta, kuid läheb püridiini või kinoliini lisamisel taas kolloidlahusesse.

n_D^{20} määramisel kasutati naatriumaurulampi, n_C^{20} ja n_F^{20} määramisel vesiniklampi.

Kerogeeni erikaaluks annab Polozov [3.] $d^{20} = 1,11$, ehkki tema poolt toodud kõver annaks ekstrapoleerimisel $d^{20} = 1,14$. Meie katsed kerogeeniproovidega I ja II andsid erikaaluks $d_4^{20} = 1,05 \pm 0,01$, kui kasutada vett ja oktaani määramis-keskkonnaks. Tegelikult ei ole ükski neist arvudest täpne, sest alati esineb määramisvedeliku absorptsioon kerogeeni pinnale. Kahjuks ei olnud võimalik heeliumi puudumise tõttu täpset määramist läbi viia.

Kasutades Hückeli toodud inkremente [2.], võttes väevli inkremendiks $S = 7,69$ ja arvestades hapniku jaotust kerogeenis [4.], leiame kerogeeni molekulaarrefraktsiooniks $R_I = 27,87$ ja $R_{II} = 27,70$.

Katseandmeist molekulaarrefraktsiooni leidmisel tuleb arvestada andmete hajuvust. Võttes arvesse, et $n_D^{20} = 1,597 \begin{smallmatrix} +0,002 \\ -0,028 \end{smallmatrix}$ ja $d_4^{20} = 1,11 \begin{smallmatrix} +0,03 \\ -0,07 \end{smallmatrix}$, saame molekulaarrefraktsiooniks $R = 30,7 \begin{smallmatrix} +2,2 \\ -2,0 \end{smallmatrix}$. Madalaim võimalik molekulaarrefraktsioon $R = 28,7$, mis on elementaaranalüüsi alusel saadust siiski märksa suurem. Kui aga arvestada aro-

Katsetulemused

Määratav suurus	Kero- geen	Keskkond	Lisatav aine	Murdumisnäitaja		Pris- ma
				ülempiir	alampiir	
n_D^{20}	I	Kinoliin	Etanol	1,599	1,596	2.
n_D^{20}	I	Kinoliin	Aniliin	1,598	1,595	2.
n_D^{20}	I	Kinoliin	Anisool	1,599	1,595	2.
n_D^{20}	II	Kinoliin	Etanol	1,597	1,591	2.
n_D^{20}	II	Kinoliin	Etanol	1,599	1,597	2.
n_D^{20}	II	Kinoliin	Püridiin	1,597	1,583	2.
n_D^{20}	II	Kaneel- aldehüüd	Püridiin	1,597	1,569	2.
n_C^{20}	I	Kinoliin	Etanol	1,593	1,591	1.
n_C^{20}	I	Kinoliin	Etanol	1,593	1,587	3.
n_F^{20}	I	Kinoliin	Etanol	1,617	1,613	1.

maatsete ringide sisaldust kerogeenis $0,20 \pm 0,03$ *ekv/100g* [4.] suureneb molekulaarrefraktsioon $(0,20 \pm 0,03) \times 3 \times \times 1,733 = 1,04 \pm 0,16$ võrra, omandades väärtuse $R = 28,83 \pm \pm 0,25$, milline suurus on ka väike, kuid juba võimalik.

Asjaolu, et kerogeeni molekulaarrefraktsioon on märksa suurem alifaatsele alitsüklilisele struktuurile vastavast, on täiendavaks tõendiks aromaatsete ringide esinemisele kerogeenis. Eksaltatsiooni täpse suuruse saab aga anda alles peale kerogeeni tõelise erikaalu määramist.

Итоги

Определены показатели преломления и молекулярная рефракция керогена эстонского горючего сланца.

$$n_D^{20} = 1,597 \begin{matrix} +0,002 \\ -0,028 \end{matrix} \quad n_C^{20} = 1,590 \mp 0,003$$

$$n_F^{20} = 1,615 \mp 0,002 \quad R_D = 30,7 \begin{matrix} +2,2 \\ -2,0 \end{matrix}$$

KIRJANDUS

1. H. C. Comton, Journ. Inst. of Petroleum, 39, 305 (1953).
2. W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie
3. В. Ф. Полозов, Труды ВНИИПС, вып. II, стр. 5, Ленинград 1954.
4. A. Aarna, E. Lippmaa, TPI Toimetised Nr. A-63, 3 (1955).

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
1. <i>А. Я. Аарна</i> . О влиянии кислорода воздуха при термическом разложении горючего сланца	3
2. <i>К. Д. Хельп</i> . Опыт измерения температуры в слое топлива при термическом разложении сланца в камерных печах . .	10
3. <i>Х. Т. Раудсепп, Л. С. Трапидо</i> . Исследование возможностей выделения двухатомных фенолов из суммарных фенолов сланцевой смолы низкопроцентными водными растворами метанола	36
4. <i>А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя, К. Р. Кийслер</i> . О возможности выделения кетонов из сланцевой смолы	54
5. <i>А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер</i> . О термическом крекинге фенолов сланцевой смолы	59
6. <i>А. Я. Аарна, К. Р. Кийслер, В. Т. Палуоя</i> . Об окислении некоторых индивидуальных фенолов в щелочной среде .	66
7. <i>К. Каск</i> . Põlevkivibituumenite analüüsi meetodikast	78
<i>К. Каск</i> . О методах анализа сланцевых битумов (<i>аннот.</i>)	96
8. <i>Н. Нурксе</i> . Termodifusioon-meetodi rakendamisest põlevkivi lahutamiseks	97
<i>Х. Нурксе</i> . О применении термодиффузионного метода для разделения сланцевого масла (<i>аннот.</i>)	107
9. <i>А. Я. Аарна, К. Р. Кийслер</i> . Определение альдегидов в сланцевой смоле	108
10. <i>Ü. Lille</i> . Gaasigromatograafia rakendamisest kõrgtemperatuursete põlevkivigaaside analüüsil	115
11. <i>Ю. Э. Лилле</i> . Применение метода газовой хроматографии в анализе высокотемпературных сланцевых газов (<i>аннот.</i>)	122
12. <i>Е. Липптаа</i> . Kerogeeni murdmisnäitaja ja molekulaarrefrakt-sioon	123



ОГЛАВЛЕНИЕ

1. А. М. Аарна, О некоторых свойствах горючего сланца 1

2. А. М. Аарна, О некоторых свойствах горючего сланца 2

3. А. М. Аарна, О некоторых свойствах горючего сланца 3

4. А. М. Аарна, О некоторых свойствах горючего сланца 4

5. А. М. Аарна, О некоторых свойствах горючего сланца 5

6. А. М. Аарна, О некоторых свойствах горючего сланца 6

7. А. М. Аарна, О некоторых свойствах горючего сланца 7

8. А. М. Аарна, О некоторых свойствах горючего сланца 8

9. А. М. Аарна, О некоторых свойствах горючего сланца 9

10. А. М. Аарна, О некоторых свойствах горючего сланца 10

11. А. М. Аарна, О некоторых свойствах горючего сланца 11

СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА V

Таллинский Политехнический Институт

*

Редактор **А. Аарна**
 Технический редактор **А. Тамм**
 Корректор **Д. Ахерма**

Сдано в набор 1 X 1958. Подписано к печати 3 I 1959. Формат бумаги 54×84¹/₁₆. Печатных листов 8,0. Учетно-издательских листов 6,28. Тираж 1000. МВ-00804. Заказ № 3026. Типография «Юхисэлу», Таллин, ул. Пикк 40/42.

Цена 4 руб. 40 коп.

10.04.59

~~15.8.59~~

1.1.1.1

14.11.60

28.4.60

2.03.69

