

TALLINNA POLÜTEHNILISE  
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 254

СБОРНИК СТАТЕЙ  
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ  
XVII

ТАЛЛИН 1967



Ср. 6.1

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED  
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА  
СЕРИЯ А № 254

1967

УДК 662.67

СБОРНИК СТАТЕЙ  
ПО  
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ  
XVII



7.2.4

СЪВЕЩАНИЕ НА СЪВЕЩАНИЕТО ЗА  
ОБЩОТО СЪВЕЩАНИЕ НА СЪВЕЩАНИЕТО  
НА СЪВЕЩАНИЕТО НА СЪВЕЩАНИЕТО

1927

СЪВЕЩАНИЕТО  
НА

СЪВЕЩАНИЕТО НА СЪВЕЩАНИЕТО  
НА СЪВЕЩАНИЕТО НА СЪВЕЩАНИЕТО  
НА СЪВЕЩАНИЕТО НА СЪВЕЩАНИЕТО

СЪВЕЩАНИЕТО  
НА СЪВЕЩАНИЕТО  
НА СЪВЕЩАНИЕТО  
НА СЪВЕЩАНИЕТО

Ep. 8481

А. Я. Аарна, Ю. М. Канн, А. О. Мянник

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ МОЧЕВИНЫ С ДИМЕТИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

При окислении керогена кукерсита с азотной кислотой образуется сложная смесь дикарбонových кислот  $C_4$  до  $C_{10}$  и других продуктов окисления. Для извлечения и разделения дикарбонových кислот из продукта окисления до сих пор в нашем распоряжении нет подходящего метода. Так как подобные смеси дикарбонových кислот, где ни одна кислота, по сравнению с другими, не содержится в значительном перевесе, получают и при окислении целого ряда других органических соединений [1, 2, 3, 4, 5, 6], проблема выделения и разделения отдельных кислот представляет большой интерес.

Более распространенным методом выделения кислот из различных смесей является экстракция с органическими растворителями. Так Г. Гай и др. [7] выделили алифатические дикарбонové кислоты  $C_2$  до  $C_{20}$  из продукта окисления парафина при помощи нитропарафинов — нитрометана и нитропропана.

Г. Ю. Елдер и Н. В. Франке [8] этерифицировали смесь, полученную при окислении парафина с азотной кислотой, этанолом в протяжении 5 часов. Катализатором была использована паратолуосульфоновая кислота. Диэтиловые эфиры кислоты были выделены фракционированной разгонкой.

По некоторым литературным данным при разделении дикарбонových кислот можно применять экстракцию с триоктиламином [9], этилацетатом [10], адсорбцию с силикогелем [11], дистилляцию с перегретым водяным паром [12], прямую вакуумную дистилляцию с последующей перекристаллизацией из органических растворителей [13] и т. д.

Из приведенного короткого обзора литературных данных явствует сложность разделения продуктов окисления различных органических веществ, так как ни один из перечисленных

методов разделения не имеет существенных преимуществ перед другими.

Из теории возникновения соединений включения известно, что соединения с прямой цепью могут образовывать с мочевиной кристаллические комплексы [14, 15, 16].

При выкристаллизации из насыщенного раствора в присутствии алифатических соединений с достаточно длинной углеродной цепью, мочеви́на переходит из тетрагональной кристаллической формы в гексагональную. Образуются каналы с молекулярными размерами, куда помещаются алифатические соединения, так называемые молекулы-гости.

Прочность комплексного соединения зависит от длины углеродной цепи молекулы-гости.

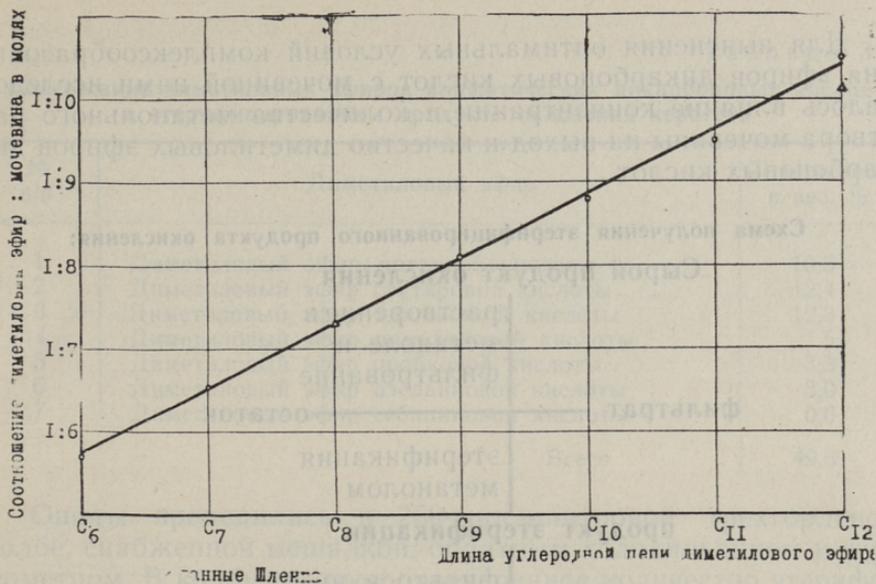
Некоторые данные о соединениях включения диметиловых эфиров алифатических дикарбоновых кислот с мочевиной приведены в работе В. Шленка [17]. Даны молекулярные соотношения диметилового эфира адипиновой и себациновой кислот с мочевиной.

Пользуясь методикой В. Шленка нами определена зависимость молекулярных соотношений диметиловых эфиров алифатических дикарбоновых кислот  $C_4$  до  $C_{10}$  с мочевиной, в зависимости от длины углеродной цепи эфира. Соответствующие данные приведены в таблице 1 и на фиг. 1.

Таблица 1

Зависимость молекулярных соотношений диметиловых эфиров дикарбоновых кислот с мочевиной от длины углеродной цепи эфира

№ п/п.	Диметиловые эфиры	Молекулярное соотношение диметиловый эфир : мочеви́на	Молекулярные соотношения по данным В. Шленка [17]
1	Диметиловый эфир янтарной кислоты	1 : 5,7	
2	Диметиловый эфир глутаровой кислоты	1 : 6,5	
3	Диметиловый эфир адипиновой кислоты	1 : 7,3	1 : 7,3
4	Диметиловый эфир пимелиновой кислоты	1 : 8,1	
5	Диметиловый эфир пробковой кислоты	1 : 8,8	
6	Диметиловый эфир азелаиновой кислоты	1 : 9,5	
7	Диметиловый эфир себациновой кислоты	1 : 10,5	1 : 10,1



Фиг. 1. Зависимость молекулярных соотношений диметилвых эфиров алифатических дикарбоновых кислот к мочеvине от длины углеродной цепи эфира

Из приведенных данных видно хорошее совпадение данных наших исследований с результатами Шленка. Прямолинейная зависимость молекулярных соотношений от длины углеродной цепи эфира указывает на образование чистых соединений включения в настоящем гомологическом ряду.

В настоящей работе исследовались возможности выделения диметилвых эфиров дикарбоновых кислот из этерифицированного продукта окисления керогена кукуерсита.

Продукт окисления этерифицировали метанолом в течение 5 часов при температуре 220÷230°C и при давлении 100 атм. Катализатором применяли азотную кислоту. Этерифицированный продукт окисления получили по схеме на стр. 6.

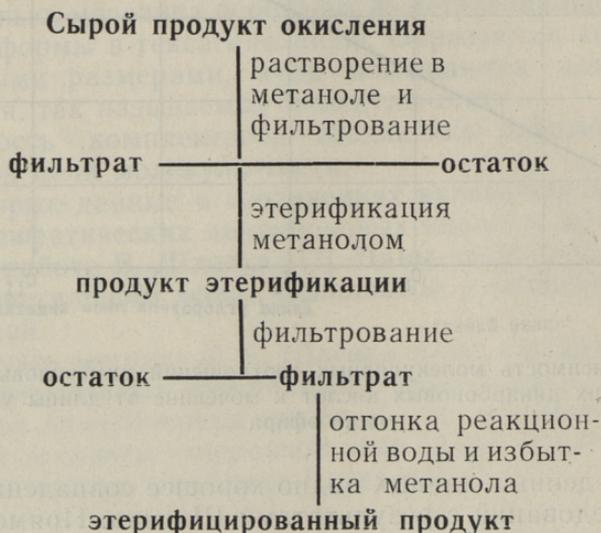
Некоторые физико-химические показатели этерифицированного продукта приведены в таблице 2. Выход этерифицированного продукта составляет 79% от исходного керогена.

Содержание отдельных диметилвых эфиров дикарбоновых кислот в этерифицированном продукте определяли при помощи газожидкостной хроматографии на приборе УХ-1. Полученные данные приведены в таблице 3.

Как явствует из приведенных в таблицах 2 и 3 данных, этерифицированный продукт характеризуется достаточно высоким кислотным числом и сравнительно низким содержанием диметилвых эфиров кислот.

Для выяснения оптимальных условий комплексообразования эфиров дикарбоновых кислот с мочевиной нами исследовалось влияние концентрации и количества метанольного раствора мочевины на выход и качество диметилвых эфиров дикарбоновых кислот.

Схема получения этерифицированного продукта окисления:



Предварительными опытами показано, что комплексообразование этерифицированного продукта с водным раствором мочевины не целесообразно, так как примеси исходного продукта прилипают к выкристаллизованным комплексам и загрязняют их.

Таблица 2

Некоторые физико-химические показатели этерифицированного продукта

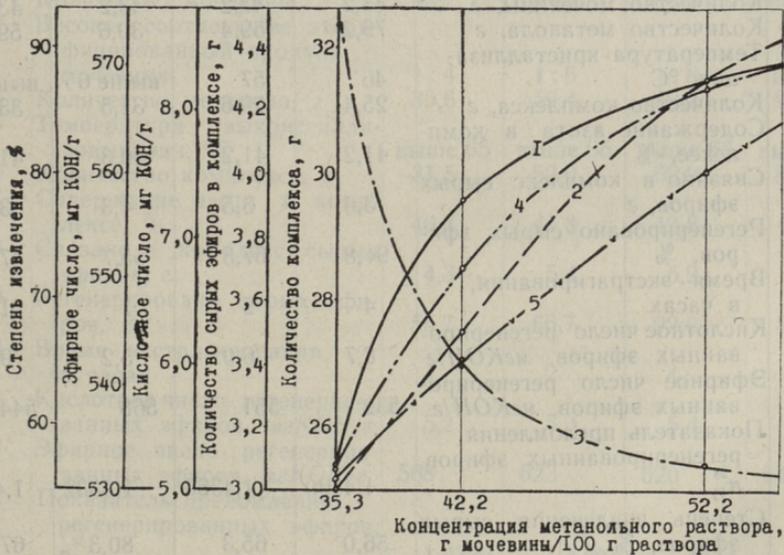
№ п/п	Характеристика этерифицированного продукта	Единица измерения	Содержание или показатель
1	Цвет		темно-коричневый до черного
2	Кислотное число	мгКОН/г	20,5
3	Эфирное число	мгКОН/г	338
4	Показатель преломления	$n_D^{20}$	1,4384
5	Удельный вес	г/см <sup>3</sup>	1,084
6	Содержание азота	%	0,51

Таблица 3

Содержание диметилвых эфиров алифатических дикарбоновых кислот в этерифицированном продукте окисления керогена

№ п/п	Диметилвый эфир	Содержание, в вес. %
1	Диметилвый эфир янтарной кислоты	10,5
2	Диметилвый эфир глутаровой кислоты	12,4
3	Диметилвый эфир адипиновой кислоты	12,3
4	Диметилвый эфир пимелиновой кислоты	7,5
5	Диметилвый эфир пробковой кислоты	3,3
6	Диметилвый эфир азеланновой кислоты	3,0
7	Диметилвый эфир себациновой кислоты	0,6
Всего		49,6

Опыты проводились в 250-миллилитровой трехгорловой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром. В колбу вводили определенное количество этерифицированного продукта, мочевины и метанола. Смесь растворялась на водяной бане. Реакционную смесь охлаждали до начала выкристаллизации, фиксировали температуру выкристал-



Фиг. 2. Влияние концентрации метанольного раствора мочевины на выход и качество диметилвых эфиров дикарбоновых кислот:

- 1 — количество комплекса, г;
- 2 — количество сырых эфиров в комплексе, г;
- 3 — кислотное число эфиров, мг КОН/г;
- 4 — эфирное число эфиров, мг КОН/г;
- 5 — степень извлечения эфиров, %

лизации и затем охлаждали до +20°C. Перемешивание продолжалось до образования равновесного состояния (около 1 часа). Обычно образовывался осадок с однородной структурой.

Образовавшийся кристаллический комплекс фильтровали, высушивали под вакуумом, взвешивали и анализировали. Регенерацию эфиров из комплексов проводили экстракцией хлороформом в аппарате Соклета.

Результаты исследования приведены в таблице 4 и на фиг. 2. Степень извлечения выражена в % связанных в комплекс сырых эфиров на исходное содержание эфиров в этерифицированном продукте окисления.

Таблица 4

**Влияние концентрации метанольного раствора мочевины на степень извлечения сырых эфиров**

№ п/п.	Опыт №				
	Характеристика	1	2	3	4*
1	Количество этерифицированного продукта, г	10,8	10,8	10,8	10,8
2	Количество мочевины, г	43,2	43,2	43,2	43,2
3	Количество метанола, г	79,2	59,4	39,6	59,4
4	Температура кристаллизации, °С	46	57	выше 65	выше 65
5	Количество комплекса, г	25,4	29,6	31,5	33,2
6	Содержание азота в комплексе, %	41,2	41,2	40,3	41,6
7	Связано в комплекс сырых эфиров, г	3,0	3,5	4,3	3,6
8	Регенерировано сырых эфиров, %	91,8	67,3	55,7	47,5
9	Время экстрагирования, в часах	4	2	1	1
10	Кислотное число регенерированных эфиров, мгКОН/г	8,7	6,0	5,2	9,3
11	Эфирное число регенерированных эфиров, мгКОН/г	532	551	568	544
12	Показатель преломления регенерированных эфиров, $n_D^{20}$	1,4400	1,4366	1,4332	1,4361
13	Степень извлечения сырых эфиров, %	56,0	65,3	80,3	67,2
14	Концентрация метанольного раствора мочевины, г мочевины/100 г раствора	35,3	42,2	52,2	42,2

\* В качестве активатора добавили 20,0 мл смеси метилэтилкетона и бензола (в объемном соотношении 30 : 70).

Весовое соотношение этерифицированного продукта к мочеvine в настоящей серии опытов оказалось равным 1:4.

Сравнивая данные в табл. 4 и в табл. 2, видно, что у сырых эфиров, извлеченных из комплексов, эфирное число более чем в полтора раза выше, а кислотное число в несколько раз ниже этерифицированного продукта окисления.

Судя по степени извлечения, кислотному и эфирному числам регенерированных эфиров наиболее подходящей концентрацией метанольного раствора мочеvины для извлечения диметиллов эфиров из этерифицированного продукта окисления керогена является 52,2 г мочеvины в 100 г раствора.

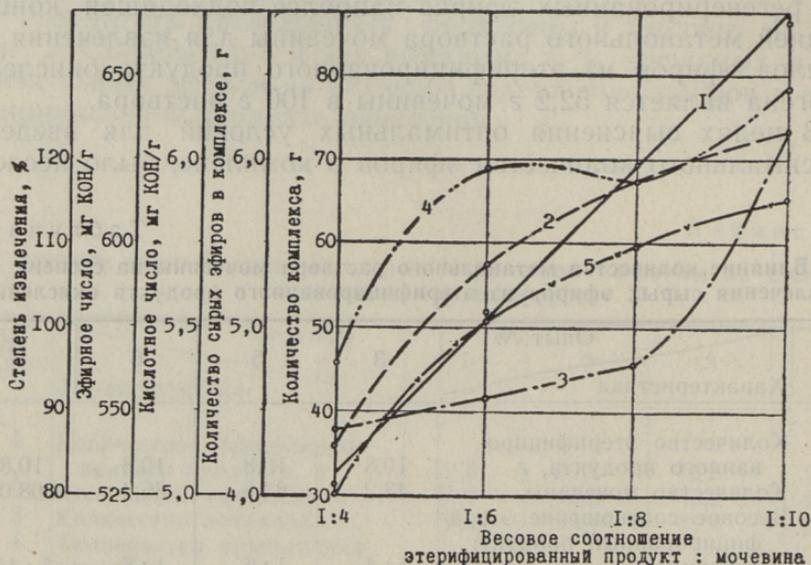
В целях выяснения оптимальных условий для введения максимального количества эфиров в комплекс, было исследо-

Таблица 5

**Влияние количества метанольного раствора мочеvины на степень извлечения сырых эфиров из этерифицированного продукта окисления**

№ п/п	Опыт №	3	5	6	7
	Характеристика				
1	Количество этерифицированного продукта, г	10,8	10,8	10,8	10,8
2	Количество мочеvины, г	43,2	64,8	86,4	108,0
3	Весовое соотношение этерифицированный продукт: мочеvина	1:4	1:6	1:8	1:10
4	Количество метанола, г	39,6	59,4	79,2	99,0
5	Температура выкристаллизовывания, °С	выше 65	выше 65	выше 65	выше 65
6	Количество комплекса, г	31,5	52,0	69,9	87,1
7	Содержание азота в комплексе, %	40,3	41,8	42,8	43,4
8	Связано в комплекс сырых эфиров, г	4,3	5,4	5,9	6,2
9	Регенерировано сырых эфиров, %	55,7	66,7	92,0	52,2
10	Время экстрагирования, в часах	1	2	4	1
11	Кислотное число регенерированных эфиров, мгКОН/г	5,2	5,3	5,4	6,1
12	Эфирное число регенерированных эфиров, мгКОН/г	568	623	620	648
13	Показатель преломления регенерированных эфиров, $n_D^{20}$	1,4332	1,4380	1,4423	1,4415
14	Степень извлечения сырых эфиров, %	80,3	101,0	110,0	115,8
15	Концентрация метанольного раствора мочеvины, г мочеvины/100 г раствора	52,2	52,2	52,2	52,2

вано влияние количества метанольного раствора на степень извлечения сырых эфиров. Во всех опытах концентрация метанольного раствора мочевины оставалась постоянной — 52,2 г мочевины в 100 г раствора. Соотношение этерифицированного продукта к мочеvine повысили от 1:4 до 1:10. Результаты опытов приведены в таблице 5 и на фиг. 3.



Фиг. 3. Влияние количества метанольного раствора мочевины на выход и качество диметилвых эфиров дикарбоновых кислот:

- 1 — количество комплекса, г;
- 2 — количество сырых эфиров в комплексе, г;
- 3 — кислотное число эфиров, мг KOH/г;
- 4 — эфирное число эфиров, мг KOH/г;
- 5 — степень извлечения эфиров, %

Таблица 6

Относительное содержание диметилвых эфиров в регенерированных из комплексов сырых эфиров

№ опыта	Относительное содержание диметилвых эфиров в регенерированных сырых эфирах, %							Теоретическое эфирное число, мг KOH/г	Найденное эфирное число, мг KOH/г
	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>		
1	2,5	2,8	20,4	12,4	24,9	22,7	14,3	570	532
2	2,2	3,2	28,5	14,3	22,9	21,6	7,3	583	551
3	3,2	5,8	34,0	25,7	22,7	6,9	1,7	607	568
4	1,3	1,3	9,2	4,4	6,5	54,4	22,9	534	544
5	7,0	8,6	34,1	17,4	20,3	11,3	1,3	615	623
6	7,5	8,2	31,5	16,5	24,0	9,3	3,0	612	620
7	9,0	11,5	33,3	15,5	24,7	4,8	1,2	656	648

Данные об относительном содержании отдельных диметил-овых эфиров в регенерированных сырых эфирах приведены в таблице 6. Относительное содержание диметил-овых эфиров в пробах определяли методом газо-жидкостной хроматографии.

Как видно из данных таблиц 5 и 6, оптимальные условия выделения этерифицированных карбоновых кислот следующие: концентрация мочевины в растворе метанола — 52,2 г/100 г раствора;

количество метанольного раствора 15,5 г/г этерифицирован-ного продукта окисления керогена;

весовое соотношение — этерифицированный продукт и мо-чевина — 1:8.

### Выводы

1. Определена зависимость молекулярных соотношений диметил-овых эфиров дикарбоновых кислот и мочевины. Пока-зано, что прямолинейная зависимость молекулярных соотно-шений диметил-овых эфиров дикарбоновых кислот и мочевины указывает на образование истинных соединений включения.

2. Разработаны оптимальные условия выделения дикарбо-новых кислот из сложной смеси окисления керогена сланца кукурсита путем образования соединений и включения их сложных эфиров с мочевиной.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Charles M. Selwitz. A. P. 2867657 vom 29/8. 1956.
2. Hajime Mihara, Ichiro Miwa, Kitaburo Ueno, Syugo Morita. A. P. 3060211, 10/12. 1959. Jap. Prior. 27/3. 1959.
3. Ellingboe Ellsworth K. Пат. ФРГ № 765731, 2. 03. 40.
4. Allan S. Hay. A. P. 2920087, 25/2, 1957.
5. Б. Л. Молдавский, М. В. Блинова и др. ЖПХ, С. 33, № 2, 463 (1960).
6. Б. Л. Молдавский. Химическая промышленность, № 2, 24, 1960.
7. Rusell G. Hay, Fox Chapel, Stanley M. Hazen. A. P. 2804475, 14/6. 1955.
8. Harry J. Elder, Norman W. Franke. A. P. 2911420, 12/8. 1953.
9. В. С. Смелов, А. В. Страхова. «Радиохимия», 5, № 4, 509, 1963.
10. Ю. Геллис, Н. Козулиц, В. Соколов и З. Шварцман. Се-рия технической информации «Сланцехимическая промышленность» № 6, стр. 13 (1965).
11. Higuchi Takegy. A. P. 2744067, 1. 05. 1956.
12. Б. Л. Молдавский. Химическая промышленность № 2, 24, 1960.
13. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль. Изв. АН ЭССР, № 3, стр. 203, 1962.

14. B. A. S. F.: D. P. 869070. Erf. F. Bengen, Angem. 19. 3. 40., Ausg. 2. 3. 53.
15. M. F. Bengen, Z. Angew. Chem. **63**, 207 (1951).
16. O. Redlich, C. M. Gable. Americ. Chem-Spc., **72**, 4153 (1950).
17. W. Schlenk jr. Liebig's Ann. Chem. **565**, 204 (1949).

*A. Aarna, J. Kann, A. Männik*

## Use of Inclusion Compounds the Dimethyl Esters of Alifatic Dicarboxylic Acids with Urea

### Summary

In this paper the possibilities of separation of the aliphatic dicarboxylic acids from the oxidation product of the oil-shale kerogen, which was previously esterificated with methanol are described. The extractive cristallisation with urea as the method of separation was used. The optimal conditions for separation of the dimethylic esters of the dicarboxylic acids are given.

*А. Я. Аарна, Е. Б. Карьяма*

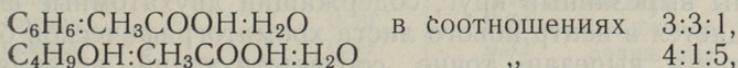
## РАЗДЕЛЕНИЕ ОДНО- И ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Настоящая работа является продолжением работы по разработке качественного метода определения фенолов подсмольной воды переработки эстонских горючих сланцев при помощи бумажной хроматографии.

Целью настоящей работы является качественное определение индивидуальных многоатомных фенолов, разделение их смесей и отделение от одноатомных фенолов методом хроматографирования на бумаге.

О хроматографировании многоатомных фенолов в литературе имеется сравнительно мало данных. Полученные разными авторами значения  $R_F$  для двухатомных фенолов равняются нулю или же настолько велики, что о точности их разделения друг от друга трудно судить.

Нами для хроматографирования двухатомных фенолов были применены следующие растворители:



бензол, циклогексан; смеси циклогексана и бензола в разных соотношениях; смеси бензола, циклогексана и уксусной кислоты, а также 5, 10, 15, 20 и 25-процентные водные растворы уксусной кислоты.

Опыты по хроматографированию двухатомных фенолов проводились на бумаге, пропитанной 20% раствором формамида в этаноле, а также на бумаге, обработанной водными растворами аминокислот (глицина,  $\alpha$ - и  $\beta$ -аланина), а также на бумаге, ничем не обрабатываемой до хроматографирования.

Наилучшие результаты получены, хроматографируя двухатомные фенолы на предварительно необработанной бумаге 5%-ным раствором уксусной кислоты. Полученные значения

$R_F$  хроматографированию подвергнутых двухатомных фенолов отражены в таблице 1.

Резорцин, гидрохинон и пирокатехин имеют близкие значения  $R_F$  вследствие чего их смесь не удастся разделить. Каждый из указанных фенолов имеет характерную окраску азосоединения с диазотированной сульфаниловой кислотой, используемой для проявления хроматограмм, но при совместном присутствии на хроматограмме всех троих двухатомных фенолов только это обстоятельство не дает возможности их разделения. Присутствие метиловых групп в молекуле изменяет значения  $R_F$ , причем при увеличении количества метиловых групп в молекуле значение  $R_F$  уменьшается: резорцин — 0,78; 5-метилрезорцин — 0,75, 2,5-диметилрезорцин — 0,73, и 4,4-диметилрезорцин — 0,69; пирокатехин — 0,84 и 4-метилпирокатехин — 0,77.

Из хроматограмм вытекает, что смеси моноциклических двухатомных фенолов, как резорцин, пирокатехин, гидрохинон и полициклических двухатомных фенолов с конденсированными бензольными кольцами (1,7- и 2,7-дигидроксинафталин) и с неконденсированными бензольными кольцами (2,2-дигидросидифенил) хорошо разделимы.

Для разделения смесей одно- и двухатомных фенолов разработан комбинированный метод хроматографирования с применением двух растворителей. Разделение заключается в том, что первый растворитель разделяет только одноатомные фенолы, причем двухатомные фенолы остаются на месте нанесения смеси. После окончания хроматографирования первым растворителем место нанесения смеси вырезается из хроматограммы и хроматограмма проявляется. Из первой хроматограммы вырезанный круг, содержащий двухатомные фенолы, помещается в центр нового листа хроматографической бумаги, в котором вырезан точно соответствующий вставляемому кругу круг. Дальнейшее хроматографирование проводится растворителем, распределяющим двухатомные фенолы. В качестве первого растворителя использовалась смесь бензола и циклогексана в соотношениях 1:10, а вторым 5%-я уксусная кислота. Таким образом были разделены смеси: фенол, *m*-крезол, 2,5-диметилрезорцин и 2,7-дигидроксинафталин, и фенол, гваякол, 5-метилрезорцин и пирокатехин.

Нами был проверен и другой метод разделения одно- и двухатомных фенолов. В отличие от предыдущего метода в этом случае двухосновные фенолы из вырезанного круга бумаги вымывались эталоном. Полученный раствор концентрировался путем выпаривания этанола и осадок растворялся в пяти  $\mu$ л этанола. Таким образом полученный раствор нано-

Таблица 1

Значение  $R_F$  многоатомных фенолов

№ п/п	Название фенола	Среднее значение $R_F$ на бумаге завода "Чистые соли"	Среднее значение $R_F$ на бумаге з-да № 2	Окраска зоны на хроматограмме
1	Резорцин	0,78	0,77	коричневая
2	Пирокатехин	0,84	0,80	розовая
3	Гидрохинон	0,81	0,80	фиолетово-розовая
4	5-метилрезорцин	0,75	0,73	темно-оранжевая
5	2,5-диметилрезорцин	0,73	0,71	оранжевая
6	4,5-диметилрезорцин	0,69	0,69	желтая
7	4-метилпирокатехин	0,77	0,77	розовая
8	2,7-дигидрокси-нафталин	0,40	0,36	серо-фиолетовая
9	1,7-дигидрокси-нафталин	0,50	0,49	фиолетовая
10	2,2-дигидрокси-дифенил	0,78	0,81	желтая
11	Флуороглюцин	0,66	0,63	желто-коричневая
12	Пирогаллол	0,77	0,73	серая

Таблица 2

Значение  $R_F$  одноатомных фенолов

№ п/п	Наименование фенола	Среднее значение $R_F$ на бумаге завода "Чистые соли"	Среднее значение $R_F$ на бумаге з-да № 2	Окраска зоны на хроматограмме
1	Оксибензол	0,19	0,16	желтая
2	<i>m</i> -крезол	0,29	0,24	оранжевая
3	<i>o</i> -крезол	0,39	0,32	оранжевая
4	<i>p</i> -крезол	0,33	0,28	розовая
5	1,3,5-ксиленол	0,44	0,35	темно-оранжевая
6	1,3,4-ксиленол	0,33	0,28	красно-розовая
7	2,4,6-диметилфенол	0,84	0,76	красновато-оранж.
8	2,3,5-триметилфенол	0,60	0,53	темно-оранжевая
9	3,4,5-триметилфенол	0,44	0,37	горчицная
10	Гваякол	0,55	0,48	красновато-оранж
11	Тимол	0,83	0,75	оранжевая
12	$\alpha$ -нафтол	0,37	0,24	фиолетовая
13	$\beta$ -нафтол	0,28	0,16	розово-красная
14	<i>o</i> -гидроксидифенил	0,76	0,66	оранжевая
15	<i>p</i> -гидроксидифенил	0,37	0,29	розовая

сился на бумагу и подвергался хроматографированию. Хроматограммы получались бледными, что указывает на потери анализируемых фенолов в ходе работы.

Также были проведены опыты по разделению фенолов на одном и том же листе бумаги. При этом бумага сначала обрабатывалась первым растворителем для разделения одноатомных фенолов, высушивалась и затем обрабатывалась вторым растворителем.

Получаемые таким способом хроматограммы были неясными, расплывчатыми, разделение фенолов не достигалось. Из-за недостатков последних двух вариантов для разделения фенолов применялся первый метод хроматографирования.

Результаты опытов приводятся в таблицах 1 и 2. Более ясные и четкие хроматограммы получаются на бумаге завода «Чистые соли».

### Методика хроматографирования

Хроматографирование фенолов проводилось между двумя шлифованными стеклянными пластинками, радиальным способом. Анализируемый раствор фенолов наносится в центр бумаги. Бумага помещается между пластинками, в верхней из них имеется отверстие диаметром в 5 мм, через которое вставляется пипетка с растворителем.

Бумага, применяемая для хроматографирования одноатомных фенолов, обрабатывалась 96%-ным этанолом, высушивалась на воздухе в горизонтальном положении 10—15 минут и вторично пропитывалась 20%-ным раствором формамида в этаноле, после чего опять высушивалась.

Для хроматографирования двухатомных фенолов применялась чистая, необработанная бумага.

Рабочий раствор фенолов и их смесей приготавливался растворением их в 96%-ном этаноле с расчетом, чтобы 1 мл раствора содержал 10 мг каждого фенола. На бумагу наносилось 3—4 мл раствора, т. е. 30—40 мг каждого индивидуального фенола. Диаметр образующегося на бумаге пятна раствора не превышал 10 мм. После высыхания пятна листы подвергались хроматографированию при комнатной температуре. Время хроматографирования 3—3,5 часа. Ширина получаемых зон на хроматограммах была 4—8 мм.

Для проявления хроматограмм применялась диазотированная сульфаниловая кислота. Реагент приготавливался из 0,1 г диазониевой соли сульфаниловой кислоты в 20 мл 10%-го карбоната натрия. Реагент на бумагу наносился при помощи пульверизатора. После проявления хроматограммы бумагу

высушивали при комнатной температуре. Из полученных хроматограмм вычислялся фенол, характеризующий коэффициент.

## Выводы

1. Произведено хроматографирование двухосновных фенолов, применяя в качестве растворителя 5%-ю уксусную кислоту.
2. Разработана методика работы для хроматографического разделения одно- и двухосновных фенолов.

*A. Aarna, E. Karjama*

## The Separation of Monohydric and Dihydric Phenols by Paper Chromatography

### Summary

In this paper are described the qualitative method for the determination of individual dihydric phenols, their separation from each other and from monohydric phenols.

Chromatography of the phenols was carried out by the radial method between two glass plates.

The solvent used for the separation dihydric phenols was 5% acetic acid and for the separation of monohydric phenols — mixture of benzene and cyclohexane (1:10).

A combined paper — chromatographic method is given for the separation of monohydric phenols from dihydric phenols. Chromatograms were developed with diazotized sulfanilic acid.



УДК 678.632'32'21

*Э. Х. Сиймер, К. Р. Кийслер, К. Ю. Сиймер*

## О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

Резорцин и его производные широко применяются для синтеза клеевых смол. Фенолы, выделенные из подсмольных вод полукоксования сланцев прибалтийского месторождения, содержат в основном метил- и диметилпроизводные резорцина и находят применение для изготовления клеевых смол типа ДФК и дубильных веществ. Лабораторные исследования по получению смол ДФК и промышленная практика показывают, что технологический режим конденсации и отверждения смол, а также тепловой баланс реактора непосредственно зависят от состава и свойств применяемых фракций фенолов, а от последних, в свою очередь, зависит качество клеевых смол. При этом значительно лучшее качество имеют клеи, полученные из двухатомных фенолов, выделенных из «суммарных» фенолов дистилляцией. В зависимости от свойств суммарных фенолов, содержания в них одноатомных фенолов и нейтральных масел, условий дистилляции (давление, температура, количество головки и остатка, пределы кипения фракции двухатомных фенолов), а также от условий хранения, для синтеза клеевых смол ДФК применяются самые различные фракции фенолов. Поэтому для оценки применимости той или другой промышленной партии фенолов для получения клеевой смолы с определенными свойствами и для определения технологического режима крайне необходимо знать свойства фенолов. Обычные лабораторные анализы (фракционный состав, содержание гидроксильной группы) для охарактеризования фенолов недостаточны. Целесообразно определять реакционную способность фенолов калориметрическим методом, измеряя динамику выделения теплоты при конденсации фенолов с формальдегидом. В условиях заводской лаборатории реакционная способность должна быть определена быстро и просто.

Теплоты конденсации с формальдегидом определены при получении новолачных и резольных смол. Г. Б. Равич и А. А. Фролова [1], применяя дифференциальный термический анализ, нашли, что максимальный тепловой эффект — 135 кал на 1 г фенола — наблюдается при синтезе новолака, если молярное соотношение фенола и формальдегида равно 1,19. При термическом анализе четко намечается двухстадийность образования резитов через резолю. Зависимость выделения теплоты от времени определена для новолака и резола Л. М. Песиным и Ч. Т. Хасановым [2] при температуре кипения реакционной смеси. Суммарный тепловой эффект оказался равным для новолака 150 кал/г (14 ккал/моль) и для резола — 80 кал/г (7,5 ккал/моль). И. Шнупарек [3] измерял теплоту образования о-новолачной смолы и получил величины 4,5 ккал/моль и 18,5 ккал/моль соответственно для реакций присоединения и реакций конденсации.

Предлагаемая Х. Нурксе и Э. Райдма [4] методика оценки реакционной способности сланцевых фенолов предназначена для охарактеризования фракций фенолов, выделенных из смолы полукоксования и содержащих в большом количестве одноатомные фенолы. Методика выработана с целью оперативной проверки реакционной способности промышленных фракций фенолов, применяемых для синтеза резольных смол.

В методике Нурксе-Райдма мерой реакционной способности принят максимальный подъем температуры реакционной смеси, наблюдаемый при смешении фенолов с формалином в сильнощелочной среде в известных условиях охлаждения.

По-видимому метод Нурксе-Райдма может быть применен для оценки реакционной способности фенолов, имеющих в данных условиях реакционную способность ниже, чем у резорцина. Также применение этого метода для характеристики реакционной способности фракций, богатых нейтральными маслами, нецелесообразно, так как малое повышение температуры реакционной смеси может быть вызвано не только химическими реакциями, но и теплотой смешения [5].

Соответствующие опыты показали, что распространение метода Нурксе-Райдма на оценку реакционной способности фракций фенолов, выделенных из подсмольной воды и применяемых для синтеза клеев, неоправдано. Например известно, что в первой стадии конденсации скорости реакции суммарных фенолов подсмольной воды с формальдегидом значительно превышают скорость реакции резорцина [6, 7]. По методу Нурксе-Райдма эти фенолы имеют реакционную способность, составляющую приблизительно 90% реакционной способности резорцина [4].

Нами проведен ряд опытов по измерению теплот реакций резорцина и фенолов подсмольной воды с формальдегидом при 20°C в диатермическом калориметре. Мы использовали для характеристики относительной реакционной способности этих фенолов также скоростной метод, отличающийся от метода Нурксе-Райдма, в основном, в следующем:

- 1) реакция протекает при участии малых количеств катализатора и формалина, характеризуя таким образом именно первую стадию реакций двухатомных фенолов с формальдегидом;
- 2) тепловой обмен между реакционной смесью и оболочкой уменьшен;
- 3) учитывается зависимость выделения теплоты от времени.

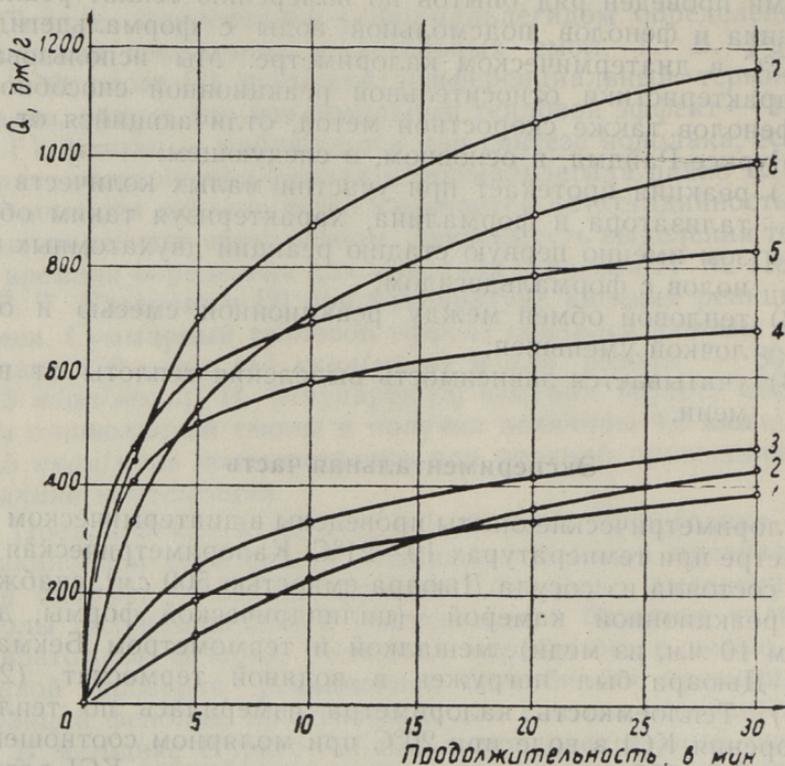
### Экспериментальная часть

Калориметрические опыты проведены в диатермическом калориметре при температурах 19—21°C. Калориметрическая система состояла из сосуда Дьюара емкостью 500 см<sup>3</sup>, снабженного реакционной камерой (цилиндрической формы, диаметром 10 мм, из меди), мешалкой и термометром Бекмана. Сосуд Дьюара был погружен в водяной термостат (20 ± 0,05°C). Теплоемкость калориметра измерялась по теплоте растворения KCl в воде при 20°C при молярном соотношении воды и KCl 600 (принимая теплоту растворения KCl равной —18,3 кдж/моль). Из теплоемкости калориметра (1,99 кдж/моль) 89% составляет теплоемкость воды.

Теплообмен с оболочкой рассчитывался приблизительно по постоянной теплообмена (0,0012 град/град·мин) и показаниям термометра в начальном периоде, так как точное его определение ввиду отсутствия конечного периода являлось невозможным. Максимальную погрешность измерений, возрастающую с увеличением продолжительности опытов, можно оценить в 3%.

Ряд проведенных опытов по конденсации резорцина и фенолов подсмольной воды показали непрерывность выделения тепла, подтверждая таким образом параллельное протекание реакций присоединения и конденсации в начале опытов. Вода, метиловый спирт и этиловый спирт в качестве растворителей являются весьма инертными, но этиленгликоль явно тормозит протекание реакций. Влияние количества щелочного катализатора на скорость реакций значительно.

На фиг. 1 изображен ряд типичных кривых тепловыделения по времени. Теплота реакции дана в джоулях на один грамм фенолов.



Фиг. 1. Зависимость общего теплового эффекта конденсации двухатомных фенолов с формальдегидом от времени:

- I** — Растворитель — вода, вес водного раствора фенолов 2,2 г, катализатор — 1 мл 5%-ного водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , формалин 30%-ный, 3 г.  
**I** — суммарные фенолы (сод. —  $\text{OH}$  11,8 мэкв/г) 1,4 г; 2 — резорцин 1,1 г; 3 — дистилл. фенолы (сод. —  $\text{OH}$  13,7 мэкв/г) 1,4 г.  
**II** — Растворитель — этиловый спирт 1 мл (96%-ный), катализатор — 1 мл 40%-ного водного раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , формалин 30%-ный, без метилового спирта 4,1 г; 4 — суммарные фенолы 1,4 г; 5 — дистилл. фенолы 1,4 г; 6 — резорцин 1,4 г; 7 — резорцин 1,1 г

Из фиг. 1 видно, что в начальной стадии реакции скорость конденсации резорцина с формальдегидом меньше скорости реакции его производных, а в конечном счете общее количество тепла конденсации резорцина значительно превышает количество тепла, выделяющегося при конденсации двухатомных фенолов подсмольной воды. Причина такого явления, конечно, состоит в наличии большего количества активных атомов водорода в ядре резорцина.

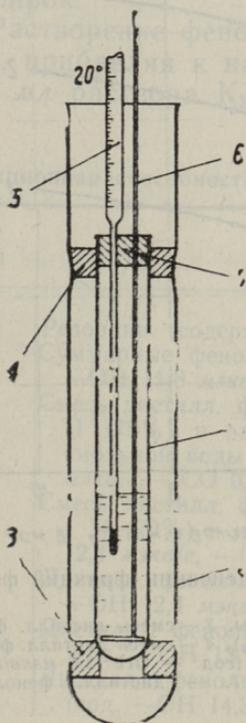
Умножая приведенные на фиг. 1 количества тепла на молекулярный вес фенолов, можно получить тепловой эффект в Дж/моль. Молекулярный вес резорцина равен 110, средний молекулярный вес дистиллированных фенолов — около 140; применение величины среднего молекулярного веса фракции

суммарных фенолов неоправдано ввиду содержания во фракции значительного количества одноатомных фенолов и «нейтральных» соединений. Таким образом по кривым 5 и 7 (фиг. 1) можно найти, что за 30 минут выделяется тепло 116 кдж/моль (27,7 ккал/моль) и 128 кдж/моль (30,6 ккал/моль) для дистиллированных фенолов и резорцина соответственно.

При полной конденсации тепловой эффект, видимо, может быть порядка 140—170 кдж/моль (35—40 ккал/моль).

### Скоростной метод определения реакционной способности двухатомных фенолов

**Аппаратура.** Прибор для определения реакционной способности (см. фиг. 2) состоит из пробирки (1) с внешним диаметром около 16 мм и длиной около 15,5 мм, помещенной в свободном состоянии в центр пробирки (2), имеющей диаметр 38 мм и длину 220 мм (резиновые пробки (3) и (4) имеют отверстия соответственно диаметрами 16 и 18 мм). В пробирке (1) помещаются термометр (шкала имеет деления по 0,1 град) (5) и мешалка из винипласта (6), входящая в пробирку через соответствующий вырез на краю пробки (7).



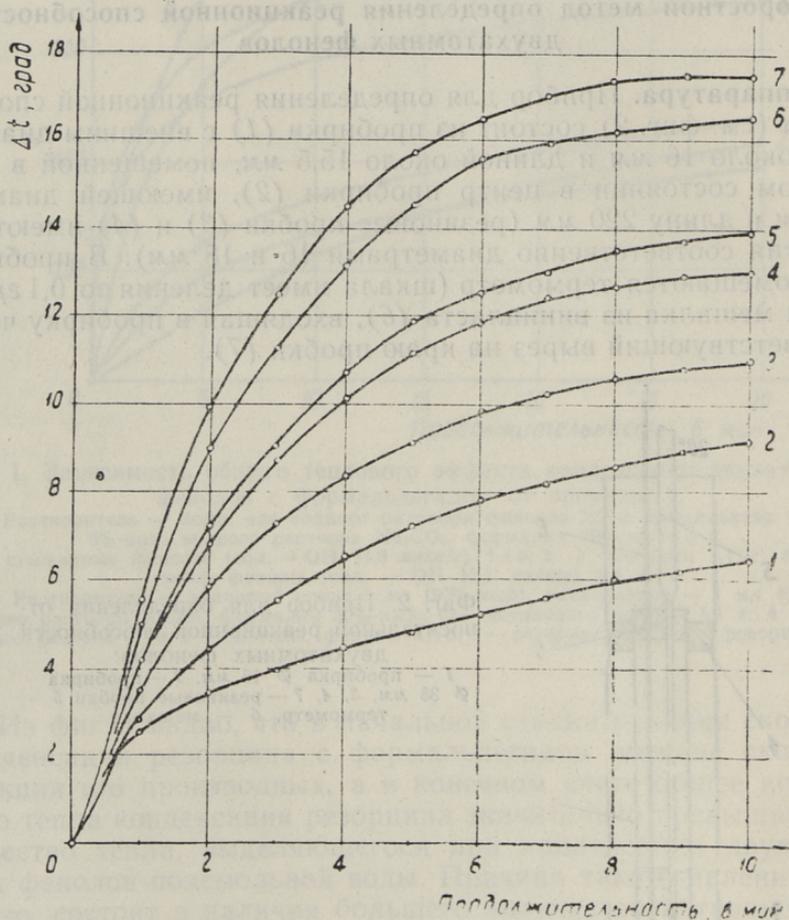
Фиг. 2. Прибор для определения относительной реакционной способности двухатомных фенолов:

1 — пробирка  $\varnothing$  16 мм, 2 — пробирка  $\varnothing$  38 мм, 3, 4, 7 — резиновые пробки, 5 — термометр, 6 — мешалка.

Весь прибор во время опыта находится в водяном термостате при  $20^{\circ}\text{C}$  (уровень воды не ниже верхнего конца внутренней пробирки).

**Применяемые реактивы.** 35—37%-ный формалин, 2%-ный раствор  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 40%-ном (об. %) этиловом спирте, исследуемые фенолы.

**Ход испытаний.** В пробирку отвешивают  $4 \pm 0,01$  г фенолов, прибавляют пипеткой 4 мл раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и фенолы растворяют при осторожном нагревании. После охлаждения пробирки до  $20^{\circ}\text{C}$  ее помещают в центр большой пробирки, ставят



Фиг. 3. Кривые изменения температуры при конденсации фракций фенолов с формалином:

1 — резорцин, 2 — суммарные фенолы подсмольной воды, 3 — смесь дистилл. фенолов II (70%) и одноатомных фенолов подсмольной воды (30%), 4 — смесь дистилл. фенолов II (70%) и м-крезола (30%), 5 — дистилл. фенолы I (сод. — ОН 12,4 мэкв/г), 6 — дистилл. фенолы II (сод. — ОН 13,7 мэкв/г), 7 — дистилл. фенолы III (сод. — ОН 14,3 мэкв/г)

на свое место мешалку и термометр. Спустя 5—10 минут после достижения теплового равновесия, температура раствора должна быть в пределах  $20 \pm 0,3^\circ\text{C}$ . Одновременно включают секундомер и пипеткой прибавляют 2 мл формалина (термостатированного при  $20^\circ\text{C}$ ). Раствор перемешивают вручную в течение 30 секунд, термометр укрепляют в центральном положении. Температуру реакционной смеси регистрируют спустя 5 минут (точно). Вычисляют разницу конечной и начальной температур.

Для калибровки проводят 2—3 опыта с резорцином и находят среднее значение подъема температуры.

За реакционную способность исследуемых фенолов принимается отношение изменения температуры реакционной смеси к соответствующей величине в опыте с резорцином.

### Результаты опытов

Для проверки репродуцируемости результатов нами проведен ряд опытов. Обычно расхождение в параллельных опытах не превышало 0,3 град. В опытах применяли несколько пробирок, выбранных по весу и диаметру из большего количества пробирок.

Растворение фенолов может быть проведено в другом сосуде, прибавляя к навеске фенолов соответствующее количество мл раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$  из бюретки. Так удобно проводить

Таблица 1

Реакционная способность двухатомных фенолов с 36%-ным формалином

№ п/п	Фенолы	$\Delta t_{5 \text{ мин.}}$	Реакционная способность
1	Резорцин (содержание —ОН 18,1 мэкв/г)	4,8	1,00
2	Суммарные фенолы подсмольной воды (сод. —ОН 11,8 мэкв/г, —СО 2,4 мэкв/г)	7,2	1,50
3	Смесь дистилл. фенолов подсмольной воды II (70%) и одноатомных фенолов подсмольной воды (30%) (сод. —ОН 12,6 мэкв/г, —СО 0,1 мэкв/г)	9,1	1,89
4	Смесь дистилл. фенолов подсмольной воды II (70%) и м-крезола (30%) (сод. —ОН 12,4 мэкв/г, —СО 0,1 мэкв/г)	11,2	2,34
5	Дистилл. фенолы подсмольной воды I (сод. —ОН 12,4 мэкв/г, —СО 0,5 мэкв/г)	11,8	2,46
6	Дистилл. фенолы подсмольной воды II (сод. —ОН 13,7 мэкв/г, —СО 0,1 мэкв/г)	14,5	3,02
7	Дистилл. фенолы подсмольной воды III (сод. —ОН 14,3 мэкв/г, —СО 0,3 мэкв/г)	15,7	3,27

параллельные опыты. Для каждого опыта берут по 8 г раствора (при взвешивании в пробирку общая масса составляет не 8, а 7,86 г; на ход опыта такое расхождение практически не влияет).

Коэффициент теплопередачи оказался равным приблизительно 0,05 град/град·мин и за 5 минут тепловые потери составляют около 15%.

Ряд кривых  $t=f(\tau)$  изображен на фиг. (3).

В таблице 1 приведены данные об изменении температуры за 5 минут и вычисленные реакционные способности по отношению к резорцину для опытов, результаты которых приведены на фиг. 2.

Из фиг. 3 и таблицы 1 видно, что отдельные фракции фенолов весьма значительно различаются по реакционной способности. По сравнению с калориметрическими опытами, проведенными при 20°C, различия в данном случае более отчетливы, так как в результате повышения температуры реакционной смеси происходит резкое увеличение скорости реакции («термический автокатализ»).

Дистиллированные фенолы различных партий заметно различаются по своей реакционной способности; в лабораторных опытах показана прямая зависимость между реакционной способностью этих фенолов и качеством изготовленных из них партий клеев ДФК.

### Выводы

1. Проведены калориметрические опыты по изучению теплоты реакции конденсации двухатомных фенолов с формальдегидом в щелочной среде.
2. Видоизменена методика скоростного определения относительной реакционной способности двухатомных фенолов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Равич, А. А. Фролова. Термическое исследование реакции получения фенол-формальдегидных смол. Доклады АН СССР, т. 90, № 3 (1953), 361.
2. Л. М. Песин, Ч. Т. Хасанов. О теплотах феноло-формальдегидной конденсации. Промышленность органической химии, т. 7, № 6 (1940), 314.
3. J. Šnupárek. Dana Besanová. Ortho — Novolake, Plaste und Kautschuk 12 (1963), 724.
4. Х. Нурксе, Э. Райдма. Метод оценки реакционной способности сланцевых фенолов при конденсации с формальдегидом. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, вып. 12. Гостоптехиздат, Ленинград, 1963, 257.
5. А. Аарна, К. Кийслер. СмолаДФК и ее применение. Таллин 1961.
6. С. С. Мериакри. Получение и применение полимеров на основе газогенераторного дегтя рабдописситового угля. Автореферат диссертации. Москва 1966.
7. И. Ю. Хюссе. Сланцевые диметилрезорцины как новое фенольное сырье для химической промышленности. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, вып. 9. Гостоптехиздат, Ленинград, 1960, 242.

*E. Siimer, K. Kiisler, K. Siimer*

### **A Study on the Reaction Between Diphenols and Formaldehyde**

#### Summary

The thermal effects of condensation of resorcinol and its alkyl derivatives with formaline in basic medium by calorimetric method at 20°C have been measured.

The express-method for determination of the reaction capability of diphenols has been proposed. At the synthesis of glue resins from the phenols, obtained by low-temperature carbonization of oil shale, this method for control the qualities of industrial lots of phenols can be used.



*А. И. Кёстнер*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ БИТУМНЫХ СМЕСЕЙ

В производстве кровельных материалов большое значение имеют битуминозные материалы. Качество названных материалов не всегда соответствует потребностям строительства. При повышении качества битуминозных кровельных материалов (толя, руберойда и т. д.), в первую очередь нужно повысить качество пропиточной битумной массы.

В эксплуатационных условиях кровельные материалы подвергаются разрушительным влияниям атмосферы (дождь, солнечная радиация) и микроорганизмов. Для получения высококачественных материалов необходимо использовать битумные смеси с максимальной атмосферо- и биостойкостью. В условиях Эстонской ССР в производстве кровельных материалов наряду с нефтяными широко используются сланцевые битумы.

В настоящей статье изложены основные результаты хозяйственной работы, проведенной по исследованию стойкости кровельных материалов по заказу з-да «Силикат».

### Экспериментальная часть

Определение атмосферостойкости проводили в везерометре (аппарате искусственного климата), построенном на заводе «Терас». Во время обработки в везерометре на образцы влияют повышенная температура воздуха, инфракрасное и ультрафиолетовое излучение, а также дождевание дистиллированной водой. Под влиянием комплекса различных факторов устаревание образцов в сравнении с природными условиями резко ускоряется.

В первых этапах работы нами обрабатывались лабораторные и производственные образцы кровельных материалов. После обработки определялись водонепроницаемость и прочность на разрыв образцов. Так как свойства кровельных материалов сильно зависят от условий их получения (качество

картонной основы, условия пропитки и т. д.), сравнение свойств битумов этим способом очень затрудняется. Поэтому основные опыты для сравнения битумных смесей были сделаны весовым методом. Слой исследуемого битума нанесли на специальную алюминиевую подложку. Поверхность битумной пленки равнялась во всех опытах  $35 \text{ см}^2$ , толщина пленки колебалась от 30 до 200 мк. Подложки вместе с битумом периодически взвешивались. Влияние атмосферы на образцы определяли по потере веса.

Биологическую стойкость битумов определяли на культуре домового гриба *Coniophora cerebella*. Нами использовалась культура гриба, полученная из ЦНИИ строительных конструкций. Культуру гриба выращивали на смеси опилок и овсяной муки в конических колбах. На активную культуру гриба наложили образцы типа пергамина (картон, пропитанный 130% битумом) и выдерживали в термостате при  $20^\circ 50$  суток. До и после биологической обработки образцы взвешивались, а также определялась их прочность на разрыв. Для получения достоверных результатов чрезвычайно важно иметь образцы со строго одинаковым содержанием пропиточной массы. Мы применяли образцы, изготовленные в лаборатории, с содержанием пропиточной массы  $130 \pm 2\%$  от веса картонной основы.

В качестве исходных материалов нами использовались битумы, свойства которых приведены в табл. I.

Таблица I  
Свойства исходных битумов

№ пробы	Характеристика	Температура размягчения
I	Сланцевый битум	36,8
II	Сланцевый битум БС-11	47,2
III	Сланцевый битум	36,4
IV	Нефтяной битум БНК	58,0
V	Нефтяной битум БНК-2	44,1
VI	Нефтяной битум БНК	49,8

Смешиванием исходных проб при повышенной температуре были получены смеси нефтяных и сланцевых битумов. Определение атмосферостойкости чистых и смешанных битумов проводилось в трех сериях по вышеописанной методике. Всего обрабатывалось 144 образца. Длительность каждой серии опытов составляла около 600 часов. При обработке полученных результатов применялась следующая методика. По взве-

## Атмосферостойкость смесей битумов

№ пробы	Состав пробы				Количество проб	Относительная стойкость							сред- ная.	
	сланцевый битум		нефтяной битум			203 ч	240 ч	283 ч	308 ч	423 ч	523 ч	586 ч		630 ч
	проба	содержание, %	проба	содержание, %										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	I	100	—	—	6	0,39	0,41	0,36	0,34	0,43	0,38	0,26	0,47	0,38
2	I	90	V	10	4	0,48	—	0,42	—	—	0,49	—	0,47	0,46
3	I	80	V	20	4	0,81	—	0,69	—	—	0,91	—	0,47	0,46
4	I	75	V	25	2	—	0,85	—	1,18	1,32	—	1,04	—	1,13
5	I	70	V	30	4	—	—	1,10	—	—	1,20	—	1,10	1,13
6	I	50	V	50	2	—	1,50	—	1,42	1,01	—	1,02	—	1,36
7	I	75	IV	25	2	—	0,58	—	0,52	0,66	—	0,64	—	0,60
8	I	75	IV	25	2	—	0,49	—	0,41	0,49	—	0,48	—	0,47
9	I	50	IV	50	2	—	0,65	—	0,59	0,72	—	0,84	—	0,70
10	I	50	IV	50	2	—	0,41	—	0,45	0,60	—	0,54	—	0,50
11	II	100	—	—	6	0,37	0,64	0,30	0,34	0,39	0,36	0,20	0,34	0,36
12	II	90	V	10	4	0,64	—	0,55	—	—	0,71	—	0,72	0,66

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
13	II	80	V	20	4	0,88	—	0,74	—	—	0,86	—	0,78	0,81
14	II	75	V	25	2	—	0,55	—	0,42	0,59	—	0,41	—	0,49
15	II	70	V	30	4	0,88	—	0,86	—	—	0,89	—	0,72	0,83
16	II	75	IV	25	2	—	0,69	—	0,59	0,84	—	0,65	—	0,69
17	II	75	IV	25	2	—	0,50	—	0,52	0,63	—	0,58	—	0,55
18	II	50	IV	50	2	—	0,43	—	0,37	0,35	—	0,36	—	0,35
19	II	50	VI	50	2	—	0,86	—	0,53	0,65	—	0,54	—	0,64
20	III	100	—	—	2	—	0,23	—	0,17	0,22	—	0,17	—	0,19
21	III	75	IV	25	2	—	—	—	0,28	0,31	—	0,31	—	0,31
22	III	75	V	25	2	—	—	—	0,37	0,44	—	0,44	—	0,42
23	III	75	VI	25	2	—	0,40	—	0,35	0,39	—	0,38	—	0,38
24	III	50	IV	50	2	—	0,47	—	0,34	0,44	—	0,46	—	0,42
25	III	50	VI	50	2	—	0,37	—	0,44	0,46	—	0,50	—	0,44
26	—	—	IV	100	6	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
27	—	—	V	100	6	0,64	—	0,76	0,63	0,81	0,82	0,79	0,90	0,76
28	—	—	VI	100	6	0,97	1,15	0,94	1,05	1,34	1,12	0,71	0,98	1,03

шиваниям определялась относительная потеря веса образца в процентах от веса битума. Затем вычислялась относительная стойкость материала за данный период:

$$\text{Относительная стойкость} = \frac{\text{Отн. потеря веса контроля}}{\text{Отн. потеря веса образца}}$$

Условно за контроль был взят нефтяной битум с точкой размягчения 58° (проба IV). Сравнительно сходимые значения относительной стойкости с образцов были получены начиная с 200 часов обработки. Составы битумных смесей и полученные значения их относительных стойкостей приведены в табл. 2.

Данные табл. 2 показывают, что атмосферостойкость сланцевых битумов 3—5 раз ниже контрольного нефтяного битума. Даже небольшая (10—25%) прибавка нефтяного битума значительно повышает атмосферостойкость битумных смесей. В некоторых случаях получают смеси с атмосферостойкостью не ниже контрольного.

Предварительными опытами показано, что нефтяные битумы имеют весьма низкую биологическую стойкость. Сланцевые битумы, наоборот, обладают значительным бактерицидным действием. Испытание биологической стойкости образцов типа пергамина (картон, пропитанный 130% количеством битума) дала следующие результаты (см. табл. 3).

Таблица 3  
Биологическая стойкость образцов типа пергамина

№ п/п	Состав пропиточной массы, %		Потеря веса образца, %	Прочность на разрыв	
	Нефтяной бит.	Сланцевой бит.		кг/см	% исходного
1	100	0	30	0,3	2
2	0	100	3	19,6	98
3	95	50	25	0,6	3
4	90	10	21	0,7	4
5	85	15	23	0,6	3
6	80	20	18	2,3	11
7	70	30	15	1,9	9

Данные табл. 3 показывают, что сланцевый битум хорошо предохраняет образцы от действия гриба *Coniophora cerebella*. Образцы, пропитанные нефтяным битумом, сильно разрушаются. Содержание сланцевого битума в пропиточной массе значительно уменьшает потерю в весе образцов. В то же время

повышается их прочность к разрыву. Но даже лучшие образцы со смешанной пропиточной массой 10 раз менее прочны, чем образцы со сланцевым битумом.

### Выводы

1. Обработкой битумных пленок в везерометре определена относительная стойкость материала по потере веса. Показано, что сланцевые битумы обладают несколько раз меньшей стойкостью, чем нефтяные. Добавкой нефтяного битума к сланцевому возможно значительно повышать стойкость последнего.

2. Обработкой образцов типа пергамина культурой гриба *Coniophora cerebella* определена их биологическая стойкость. Сланцевый битум хорошо предохраняет образцы от действия гриба. Образцы, пропитанные нефтяным битумом и его смесью со сланцевым, гораздо менее стойки.

*A. Köstner*

### Investigations about Stability of Bitumen Mixtures

#### Summary

The relative atmospheric stability has been determined by losses of weight after treating bitumen films in wetherometer. The oil-shale bitumens have stability several times lower than that of the oil bitumen. The stability of oil-shale bitumens may be raised by adding oil bitumen.

The biological stability has been determined by means of treating pergamine-type specimens on the culture of fungus *Coniophora cerebella*. The specimens impregnated with oil-shale bitumen had high stability. The other specimens have been appreciably affected.

*Х. Т. Раудсепп, Х. Э. Раудсепп*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ 1- И 2-НАФТОЛОВ

Термическая деструкция нафтолов сравнительно мало изучена.

По Гагеману [1] активная деструкция 1- и 2-нафтолов с образованием газов и продуктов конденсации начинается при температуре 650°C, при чем происходит также восстановление нафтолов в нафталин.

Лозовой [2] изучал восстановление разных фенолов в атмосфере водорода над катализатором  $\text{MoS}_2$  и установил, что скорость восстановления 2-нафтола выше скорости восстановления 1-нафтола.

Калечиц и Салимгараева [3—4] показали, что в процессе деструктивной гидрогенизации нафтолов доминируют реакции конденсации и восстановления, при чем **низшие фенольные соединения образуются лишь в незначительных количествах.**

В данной работе исследовали деструкцию нафтолов в атмосфере водяного пара. По литературным данным [5—8] известно, что водяной пар препятствует образованию кокса и реакции дегидроксилирования при деструкции фенолов.

### Экспериментальная часть

Опыты деструкции нафтолов проводились в установке проточного типа. В качестве реактора использовалась кварцевая трубка, которая была установлена под наклоном 25°. В верхней части реактора происходило испарение воды и нагревание паров воды до температуры реакции. Нижняя часть кварцевой трубки объемом 180 мл являлась реактором для деструкции.

Исследуемые нафтолы вводили в реактор через боковую трубу. Нагрев реактора осуществлялся с помощью двух электротечей. Температура в реакторе измерялась в четырех точках термомпарами и регистрировалась самопишущим потенциометром. Для дозировки исходного нафтола и воды применяли механические колбовые дозаторы.

Состав продуктов деструкции 1- и 2-нафтолов в присутствии водяного пара при 700—850°C. Молярное соотношение воды и нафтолов = 16:1. Время контакта 6 секунд

Температура деструкции, °C	1-нафтол				2-нафтол			
	700	750	800	850	700	750	800	850
Степень конверсии, в мол. %	6,70	35,0	71,8	100,	1,80	11,9	30,1	61,0
	Выход продуктов деструкции, в мол. % на прореагировавший нафтол							
Бензол	2,51	0,396	0,206	—	—	2,47	следы	следы
Толуол	0,864	0,336	0,92	0,039	—	следы	следы	следы
1-метил-2-этилбензол	1,63	0,367	0,168	0,052	—	—	—	—
1-метил-2-пропилбензол	0,834	0,462	0,111	—	—	—	—	—
Индан	—	0,800	—	—	—	0,76	3,98	—
Инден	8,67	20,4	16,22	9,82	36,6	53,7	66,2	63,4
Нафталин	13,92	29,7	35,1	24,3	—	—	—	8,36
CO <sub>2</sub>	3,76	4,92	7,31	13,08	1,15	4,31	4,63	6,87
CO	68,9	95,6	126,8	167,2	33,9	100,2	102,2	124,0
H <sub>2</sub>	75,6	73,7	117,0	221,0	19,5	54,3	41,2	60,5
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	0,42	2,50	—	—	—	—	—	—
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	—	1,69	0,831	1,00	3,39	2,62	1,77	1,82
Остаток дест. исх. нафтол	3,69	9,30	15,1	20,0	—	4,04	7,50	10,05
Кокс, в вес. % на исх. нафтол	0,141	0,270	0,696	1,31	—	0,043	0,110	0,658

Парогазовая смесь, образующаяся при реакции, проходила через холодильник и электрофильтр. Жидкий продукт реакции собирали в приемнике, газы в газометре, который служил и регулятором давления. Жидкие продукты реакции, состоящие из воды и продуктов разложения нафтолов, экстрагировали эфиром. Полученный экстракт разгоняли в вакууме. Состав продуктов реакции исследовался методом газо-жидкостной хроматографии. В качестве стационарных фаз в колонках хроматографа использовали 20% полиэтиленгликоля на диатомитовом кирпиче и 5% апиезона на пористом стекле.

Анализ продуктов проводился на газоанализаторе ВТИ.

Реакции деструкции проводили при температурах 700—850°C. Весовое соотношение воды и нафтола составляло 2:1. Молярное соотношение — 16:1. Скорость подачи нафтолов составляла 42 г в час. Время контакта — 6 секунд.

В таблице 1 даны результаты проведенных опытов. Состав продуктов деструкции приведен в молярных % в пересчете на прореагированный нафтол.

### Обсуждение результатов опытов

Результаты проведенных опытов показывают, что 2-нафтол является значительно более стабильным чем 1-нафтол. В данных условиях деструкция 1-нафтола начинается при 650°C и достигает при 850°C уже 100%. Деструкция 2-нафтола при 700°C незначительная и при 850°C степень конверсии 2-нафтола лишь 61%. Продукты реакции содержат бензол, толуол, 1,2-метилэтилбензол и 1,2-метилпропилбензол в незначительных количествах 0,2—0,8% на прореагированные нафтолы. Газы деструкции содержат CO<sub>2</sub>, CO и H<sub>2</sub>. Их количества повышаются с повышением температуры реакции. Однако их количества больше, чем могло бы образоваться при деструкции нафтолов. Следовательно, часть вышеуказанных газов образовалась в результате реакции с водяным паром.

Основными же продуктами деструкции нафтолов являются инден и нафталин. При деструкции 1-нафтола образуется инден и нафталин, а при деструкции 2-нафтола инден. Образование нафталина при деструкции 2-нафтола незначительное. Этим отличается механизм деструкции 1-нафтола от деструкции 2-нафтола. Образование пятичленного кольца в процессе деструкции фенолов впервые отмечено нами.

Нахождение индена в продуктах деструкции нафтолов помогает объяснить механизм деструкции фенолов при повышенных температурах и показывает, что одной реакцией при термическом разложении нафтолов является отщепление CO и образование пятичленного цикла.

## Выводы

1. Изучена деструкция 1- и 2-нафтолов в присутствии водяного пара при температурах 700—850°C.
2. Показано, что одним из основных продуктов термической деструкции нафтолов является инден.
3. Показано, что при деструкции 1-нафтола образуется нафталин, а при деструкции 2-нафтола образование нафталина имеет второстепенное значение.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Hagemann. Das thermische Verhalten der Phenole. *z. Angew. Chem.* **42**, 355, (1929).
2. А. В. Лодовой. О зависимости между строением углеводородов и фенолов и скоростями из гидрирования, разложения и восстановления под давлением водорода. Труды ИГИ АН СССР **3**, 124 (1954).
3. И. В. Калечиц, Ф. Г. Салимгараева. Деструктивная гидрогенизация некоторых индивидуальных фенолов. Труды Вост.-Сиб. фил. АН СССР, серия хим. н., 1956, вып. 4, 12.
4. И. В. Калечиц, Си Цзу-вей, Ф. Г. Салимгараева. Превращения некоторых индивидуальных фенолов в условиях деструктивной гидрогенизации. Труды Вост.-Сиб. фил. АН СССР, серия хим. н., 1959, вып. 26, 45.
5. B. W. Jones, M. B. Neuworth. Thermal Cracking of Alkyl Phenols. Mechanism of Dealkylation. *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2872 (1952).
6. P. H. Given. Verfahren zur Herstellung von Phenolen. *Brit.* 695 464 (1953).
7. А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер. О термическом крекинге фенолов сланцевой смолы. Труды ТПИ, серия А, № 153, 59 (1958).
8. Х. Т. Раудсепп, Х. А. Карик. Влияние водяного пара при каталитическом крекинге фенолов сланцевой смолы. Труды ТПИ, серия А, № 185, 100 (1961).

*H. T. Raudsepp, H. E. Raudsepp*

### Investigation of the Destruction of the Naphthols 1 and 2

#### Summary

The thermic destruction of the 1-naphthol and 2-naphthol in presence of steam at 700°—850° C has been studied. The composition of the destruction products has been determined by gas chromatographic method. It appears from the results of the experiments that the main products of the destruction of naphthol are naphthalene and indene, whereas the main product of the destruction of the 2-naphthol is indene. The results of the experiments show that 2-naphthol is thermically more stable than 1-naphthol.

*Х. Т. Раудсепп, М. А. Сийрак*

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Сообщение III)

### Исследование каталитической дегидрогенизации гексана на окисях ванадия

В нашей предыдущей работе [1] было показано, что при дегидрогенизации гексана на катализаторах из окисей ванадия  $V_2O_5$  уже в первых этапах реакции восстанавливается до низших окислов и что поэтому действительными катализаторами процесса дегидрогенизации могут являться только низшие окислы ванадия. В этом сообщении мы приводим данные дегидрогенизации гексана на катализаторах, состоящих из окисей трех- и четырехвалентного ванадия. Особое внимание при этом было обращено на зависимость образования ароматических углеводородов от состава катализатора.

### Экспериментальная часть

При проведении опытов дегидрогенизации использовалась аппаратура, описанная в нашей предыдущей работе [1]. Для каждого опыта бралось 20—40 мл гексана. Пробы катализата отбирались после пропускания примерно 5—10 мл гексана. Газы, образующиеся за тот же промежуток времени, собирались в отдельных газометрах. В отдельных пробах катализата определяли непредельные углеводороды титрованием бромид-броматным раствором. Параллельно проводился газохроматографический анализ катализатов для определения количества гексана, гексенов и бензола в катализате. Кокс, образовавшийся в результате деструкции гексана, обжигался и определялся в виде  $CO_2$ . Определение состава катализатора проводилось перед началом и после окончания каждого опыта.

Дегидрогенизация гексана на катализаторах, состоящих из двуокиси ванадия с содержанием 0 — 7%  $V_2O_5$  при температурах 400—500°. Объемная скорость 0,16 час.<sup>-1</sup>

№ опыта	Этап опыта	Температура, °С	Содержание $V_2O_5$ в катализаторе, в %		Вязко гексана, в 2	Получено, в % на исходный гексан				Состав катализатора		Кворерсия, %	Селективность, %
			до опыта	после опыта		катализатора, %	неперельных, %	бензола, %	С, %	неперельных, %	бензол, %		
36		400	0	61,3	19,80	88,5	—	—	1,63	5,30	—	28,25	14,70
	1				6,60	78,5	4,16	2,38		4,05	—	13,00	28,40
	2				6,60	91,1	3,69	—		3,42	—	7,20	45,70
29		450	5,8	91,4	19,80	80,2	—	—	1,89	7,04	4,29	55,80	6,65
	1				6,60	50,3	3,54	2,16		6,40	0,90	15,00	40,30
	2				6,60	94,5	6,05	0,85		5,40	0,65	10,90	47,40
35		500	4,5	68,7	19,80	75,7	—	—	1,72	—	—	—	—
	1				6,60	55,9	5,71	6,20		10,25	11,10	57,10	10,00
	2				6,60	84,0	6,33	0,80		7,54	0,95	25,10	25,20
	3				6,60	87,2	6,96	0,45		7,97	0,26	22,20	35,60

Таблица 2

Состав газов, образовавшихся при дегидрогенизации гексана на катализаторах; состоящих из двуокиси ванадия с содержанием 0—7%  $V_2O_5$  при температуре 400—500°. Объемная скорость 0,16 час.<sup>-1</sup>

№ опыта	Этап опыта	Температура, °C	Образовалось газов, в мл на 1 г гексана	Состав газа, в %									
				CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	CO	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>					
36	1	400	65	68,00	3,70	13,30	3,00	12,00					
	2		127						19,80	3,95	2,75	52,40	21,60
	3		38						30				
29	1	450	110	63,80	3,50	13,70	16,75	2,25					
	2		178						11,15	4,85	4,40	71,65	7,95
	3		83						68				
35	1	500	178	43,60	7,61	4,11	35,07	9,43					
	2		307						1,50	25,95	2,75	45,60	24,30
	3		118						109				

При опытах использовался катализатор, состоящий из смеси окислов трех- и четырехвалентного ванадия.

Первая серия опытов была проведена с катализаторами, состоящими в основном из окиси четырехвалентного ванадия. Состав катализатора при отдельных опытах колебался в пределах 0—7%  $V_2O_5$  + 93—100%  $VO_2$ .

Опыты были проведены при температурах 400—500°. Объемная скорость в пересчете на жидкий гексан составляла 0,16 час.<sup>-1</sup>. Из данных опытов вычислялись: степень конверсии — количество прореагирующего гексана, в % на исходный гексан и селективность — количество непредельных углеводородов, в % на прореагированный гексан.

Результаты опытов приведены в таблицах 1 и 2.

Результаты опытов показывают, что ванадиевые катализаторы содействуют дегидрированию гексана. При опытах образуется 3,28—6,90% непредельных соединений в пересчете на исходный гексан. Одновременно образуется некоторое количество бензола, которое при температуре 500° достигает 6,2% в пересчете на исходный гексан.

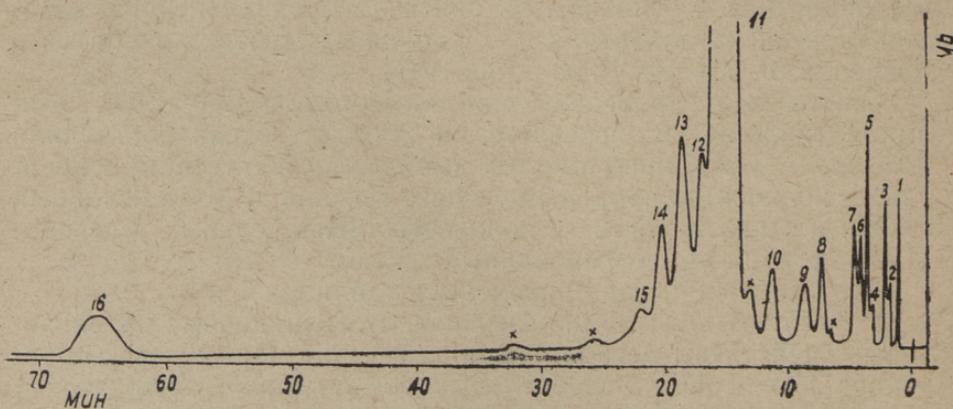
В процессе дегидрогенизации происходит в некоторой степени деструкция гексана с одновременным образованием углерода (кокса) на катализаторе, а также газообразных непредельных и предельных углеводородов.

Результаты опытов показывают, что с повышением температуры реакции увеличивается степень конверсии гексана, но уже при температуре 500°C селективность процесса падает. Можно предполагать, что оптимальной температурой при данной объемной скорости является температура в пределах 450°. Изменения состава катализаторов, а также состава газа, выделившегося при дегидрогенизации, указывают на то, что в первых этапах реакции протекает интенсивное восстановление катализатора до трехвалентного ванадия.

Так, из взятых в ходе опыта трех проб газа первая проба содержит от 45—85%  $\text{CO}_2 + \text{CO}$ , что указывает на то, что в первый период опыта происходит интенсивное окисление гексана за счет кислорода катализатора. Количество  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  падает в следующих отобранных пробах и тем быстрее, чем выше температура опыта. Анализ состава катализатора показывает, что все катализаторы восстанавливаются в ходе реакции.

При всех опытах образовалось 1,63—1,89% кокса на катализаторе.

Главным продуктом реакции являются непредельные углеводороды. Если не считать первого этапа реакции, в которой происходит интенсивное образование продуктов окислительной деструкции за счет кислорода высших окислов ванадия, то при общей конверсии гексана в количестве  $\sim 11\%$ , количество



Фиг. 1. Хроматограмма катализата первого этапа опыта № 40:

2 3 пропан + пропилен; 4. бутан; 5, 6, 7, бутилены; 8. пентан; 9. пентены; 10. метилпентан; 11. гексан; 12. гексен-1+транс-гексен-3; 13. гексен-2; 14. цис-гексен-3; 15. метилциклопентан; 16. бензол; x — неизвестное.

## Дегидрогенизация гексана при температурах 500° и 550° при разных объемных скоростях

№ опыта	Этап опыта	Температура, °С	Объемная скорость, час <sup>-1</sup>	Содержание V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в катализаторе, в %		Вязко гексана, в с <sup>2</sup>	Получено, в % на исходный гексан				Состав катализата		Конверсия, %	Селективность, %
				до опыта	после опыта		катализата, %	непредельных, %	бензола, %	С, %	непредельных, %	бензол, %		
35	1	500	0,16	4,5	68,7	19,80	75,7	5,71	6,20	1,72	10,25	11,10	57,10	10,00
	2						55,9	6,33	0,80		7,54	0,95	25,10	25,20
	3						84,0	6,96	0,45		7,97	0,25	22,20	35,60
34	1	500	0,27	6,5	100	19,80	85,5	5,85	3,61	1,38	8,32	5,13	42,00	13,95
	2					6,60	70,4	5,13	0,38		5,76	0,43	18,20	28,20
	3					6,60	89,0	4,63			4,78	—	9,80	50,00
44	1	550	0,38	4,1	99,2	19,80	57,0	3,68	3,92	2,08	8,45	9,00	64,20	5,77
	2					6,60	48,6	5,43	0,57		8,59	0,90	44,50	12,20
	3					6,60	63,2	5,25	—		8,18	—	43,50	12,10
45	1	550	1,62	7,2	—	39,60	78,80	4,31	4,29	0,63	7,21	7,15	49,00	8,80
	2					6,60	60,00	3,94	—		4,84	—	23,40	16,80
	3					6,60	81,50	3,70	—		4,50	—	22,60	16,35
	4					6,60	82,20	3,48	—		4,43	—	26,20	13,20
	5					6,60	78,30	3,39	—		3,96	—	18,80	18,10
	6					6,60	85,60	3,21	—		3,76	—	18,50	17,40

Состав газов, образовавшихся при дегидрогенизации гексана при температурах 500 и 550°

№ опыта	Этап опыта	Температура, °С	Объемная скорость, час <sup>-1</sup>	Образовалось газов, в мл на 1 г гексана	Состав газов, в %									
					CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	CO	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>					
35	1	500	0,16	178	43,60	7,69	4,11	35,07	9,43					
	3			307										
	3			118						1,50	25,95	2,75	45,60	24,30
34	1	500	0,27	104	43,0	7,50	4,40	37,80	7,30					
	2			201						6,20	18,20	2,45	57,45	14,70
	3			55										
44	1	550	0,38	306	48,25	14,35	3,80	20,25	13,35					
	2			413						1,00	41,70	1,90	25,00	30,40
	3			296										
45	1	550	1,62	146	1,25	47,20	7,15	13,20	31,20					
	2			265										
	3			193						0,25	52,10	2,25	20,40	25,00
	4			98										
	5			110										
	6			106						103				

непредельных соединений составляет 5,2% (в пересчете на исходный гексан). Следовательно, селективность процесса составляет 47%.

В процессе дегидрогенизации образование ароматики протекает в незначительном количестве и главным образом, как указано выше, в первых этапах реакции. Во втором и третьем этапе количество образовавшегося бензола составляет примерно 0,5% в пересчете на исходный гексан или 10% в пересчете на образовавшиеся непредельные углеводороды.

Исследование состава катализата газожидкостной хроматографией показало, что основным продуктом дегидрогенизации является 2-гексен, количество 1-гексена составляет меньшую часть (фиг. 1).

Следующая серия опытов была проведена для изучения влияния объемной скорости на процесс дегидрогенизации. При этом температура реакции при некоторых опытах была повышена до 550°. Результаты опытов приведены в таблицах 3 и 4. Результаты опытов показывают, что при увеличении

Таблица 5

Дегидроенизация гексана на катализаторах с содержанием  $V_2O_5$  15—87%

№ опыта	Этап опыта	Температура, °С	Объемная скорость, час <sup>-1</sup>	Содержание $V_2O_5$ в катализаторе, в %		Взято гексана, в г	Получено, в % на исходный гексан				Состав катализатора		Конверсия, %	Селективность, %		
				до опыта	после опыта		катализатора, %	непердельных, %	бензола, %	С, %	непердельных, %	бензола, %				
37	1	500	0,15	15,3	55,4	19,47	73,00	5,46	5,84	1,80	9,27	9,90	53,10	19,90		
	2						59,00	6,22	0,72	—	7,71	0,89	—	—	28,80	22,00
	3						80,70	5,61	—	—	7,05	—	—	—	31,30	17,10
40	1	500	0,27	32,5	100	19,80	70,70	5,69	5,14	2,17	9,71	8,54	51,80	11,00		
	2						60,20	6,70	0,98	—	8,55	1,20	—	—	28,80	23,20
	3						81,70	6,00	0,98	—	7,81	1,39	—	—	39,00	15,30
42	1	500	0,35	31,0	100	13,20	67,30	5,43	5,15	2,42	9,45	9,20	67,40	5,90		
	2						56,00	6,19	2,43	—	8,20	3,10	—	—	33,50	20,00
	3						78,40	6,21	0,48	—	8,55	0,61	—	—	29,50	21,00
41	1	500	0,27	87,5	100	19,80	68,90	5,90	4,59	2,05	10,60	8,25	57,20	10,00		
	2						55,60	6,44	1,06	—	8,50	1,40	—	—	33,90	19,00
	3						75,80	7,07	0,86	—	8,30	1,13	—	—	34,25	20,00

Таблица 6

Состав газов, образовавшихся при дегидрогенизации гексана на катализаторе с содержанием  $V_2O_5$  15—87%

№ опыта	Этап опыта	Температура, °C	Объемная скорость, час <sup>-1</sup>	Образовалось газов, в мл на 1 г гексана	Состав газа, в %									
					CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	CO	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>					
37	1	500	0,15	202	43,20	9,60	4,40	32,85	9,95					
	2			356										
	3			187						1,80	29,95	2,25	39,75	26,25
40	1	500	0,27	235	31,40	5,60	3,95	43,40	15,75					
	2			364						0,55	31,00	1,70	44,65	22,10
	3			159						0	36,30	1,05	30,15	32,50
42	1	500	0,35	237	37,70	11,50	3,90	38,10	14,80					
	2			341						2,70	30,35	2,35	38,35	22,90
	3			79										
41	1	500	0,27	232	15,20	12,80	4,60	48,00	19,40					
	2			356						0,65	35,90	9,20	28,85	25,90
	3			250						0,55	35,30	0,50	35,35	28,35
				180										

объемной скорости пропускаемого через катализатор гексана степень конверсии падает, хотя общие закономерности, описанные при обсуждении ранее приведенных опытов, остаются в силе. Интересно отметить, что при увеличении объемной скорости гексана параллельно с уменьшением степени конверсии не повышается существенно селективность образования непредельных соединений. Из этого можно заключить, что основным фактором, определяющим селективность процесса, является температура реакции. Поэтому и при проведении процесса дегидрогенизации при температуре 550°, несмотря на большую объемную скорость гексана, селективность процесса низкая, основными продуктами являются продукты деструкции гексана.

Следующая серия опытов была проведена для изучения влияния состава катализатора.

Опыты были проведены при 500°, при объемных скоростях 0,15 час<sup>-1</sup>, 0,27 час<sup>-1</sup> и 0,35 час<sup>-1</sup>. Результаты опытов приведены в таблицах 5 и 6.

Результаты опытов показывают, что параллельно с увеличением содержания  $V_2O_5$  в катализаторе увеличивается, при

той же объемной скорости пропускания гексана, степень конверсии и выход непредельных углеводородов в пересчете на сырье, хотя при этом селективность мало изменяется. Является вполне нормальным уменьшением содержания  $\text{CO}_2$  в газе.

### Обсуждение результатов опытов

Из результатов опытов вытекает, что при пропускании гексана при  $400\text{--}550^\circ$  над катализаторами, состоящимися из смесей окислов трех- и четырехвалентного ванадия, происходит дегидрирование гексана и образование гексенов. При этом параллельно с образованием непредельных соединений происходит также термическое разложение гексана с образованием предельных и непредельных газовых углеводородов. Катализаторы различного состава в процессе дегидрирования восстанавливаются, при этом часть углеводородов окисляется в  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и воду.

Одновременно с образованием гексенов протекает процесс циклизации и образование бензола. При этом образование бензола протекает в первых этапах процесса, между тем как в дальнейшем ходе реакции содержание бензола в катализате постепенно уменьшается и в конечных пробах совершенно отсутствует. Можно сделать вывод, что образование бензола связано главным образом с окислительной дегидрогенизацией гексана в диеновые и триеновые углеводороды, которые в дальнейшем превращались в бензол. Параллельно с процессом дегидрогенизации и циклизации происходит в значительной мере крекинг гексана и образование газовых продуктов и кокса. Хотя нет данных об образовании кокса в разных этапах опыта, так как количество кокса определили в конце опыта, но можно предполагать, что вследствие активной окислительной дегидрогенизации гексана происходит образование диеновых и полиеновых углеводородов, которые при полимеризации образуют высокомолекулярные вещества, отлагающиеся на катализаторе и являющиеся причиной образования кокса. Этим можно объяснить то, что при разных опытах образовались примерно равные количества кокса, несмотря на разные температуры проведения реакции. Образование непредельных углеводородов в пересчете на исходный гексан повышается в процессе реакции. Данные таблиц показывают, что повышение выхода непредельных соединений связано с повышением селективности процесса. Повышение выхода непредельных соединений в процессе реакции, по всей вероятности, связано с повышенным содержанием  $\text{V}_2\text{O}_3$  в катализаторе и с уменьшением окислительных побочных реакций. Количество непре-

дельных соединений достигает  $\sim 10\%$  в катализате или до  $7\%$  на исходный гексан. Определение индивидуального состава газо-жидкостной хроматографии показало, что главным продуктом реакции является 2-гексен, в меньшей степени образуются другие гексены (фиг. 1).

По проведенным опытам максимальная селективность процесса наблюдалась при температуре  $450^\circ$ , при которой образование гексенов достигает  $47\%$  от общего количества прореагированного гексана. При температуре реакции  $500^\circ$  селективность образования гексенов понижается до  $20\text{--}35\%$ . При температуре  $550^\circ$  селективность процесса ниже  $20\%$ . Из этого можно заключить, что оптимальной температурой проведения процесса дегидрогенизации является  $450\text{--}500^\circ$ .

### Выводы

1. Изучен процесс дегидрогенизации гексана на катализаторах, состоящих из окислов четырех- и трехвалентного ванадия при температурах  $400\text{--}550^\circ$  при объемных скоростях  $0,15\text{--}1,62 \text{ час}^{-1}$ .

2. Показано, что при дегидрировании гексана на катализаторах, состоящих из  $V_2O_3$  и  $VO_2$ , образование бензола протекает в первых этапах реакции и обусловлено по всей вероятности окислительной дегидрогенизацией за счет восстановления  $VO_2$ .

3. Показано, что количество образовавшихся гексенов составляет  $15\text{--}50\%$  от прореагированного гексана в зависимости от условий процесса дегидрирования.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп, М. А. Сийрак. Исследование каталитической дегидрогенизации гексана на окисях ванадия. Сообщение I. Труды ТПИ, серия А, № 243, 1966.

**Investigation of the Catalytical Destruction of  
Hydrocarbons and Oxygen Compounds III  
Investigation of Catalytic Dehydrogenation on the  
Basis of the Catalysts Containing Vanadium Oxide**

Summary

The catalytic dehydrogenation of hexane at the temperatures of 400°—450° C has been studied, using catalysts consisting of three or fourvalent vanadium oxides. The product obtained by dehydrogenation contains as much as 10% unsaturated compounds the major part of which according to the results of the gas chromatographic analysis is made up of 2-hexene. In the process of the dehydrogenation parallel to the production of hexenes, benzene is formed. Forming of benzene takes place at the beginning of the reaction and decreases in the further course of it.

As the fourvalent vanadium oxide is reduced to the threevalent vanadium oxide during the process, it may be concluded that the production of benzene has been caused by the oxidative dehydrogenation under the effect of  $\text{VO}_2$ . Simultaneously the thermal splitting of hexene and the formation of gaseous products is taking place. This process intensifies at a temperature above 500° C. The dehydrogenation process has the greatest selectivity at 450° C.



*М. А. Сийрак, Х. Т. Раудсеп*

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Сообщение IV)

### Исследование процесса дегидрирования гексана в присутствии кислорода на $V_2O_3$

В последние годы широко исследовался процесс каталитической дегидрогенизации в присутствии кислорода и других соединений (галоиды, галоидоводороды) [1—18]. Особенно широко исследовался метод дегидрирования в присутствии кислорода при синтезе бутадиена и изопрена из соответствующих алканов и алкенов. Предложены также механизмы протекания реакции дегидрирования в присутствии кислорода [19]. Однако в литературе полностью отсутствуют данные о протекании процессов дегидрирования алканов, содержащих 6 или больше атомов углерода в главной цепи. Нет также данных о протекании процессов циклизации, которые наблюдаются при дегидрировании гексана.

Как показали наши опыты [20, 21], при дегидрировании гексана на катализаторах, состоящих из различных окислов ванадия, в первых этапах процесса дегидрирования протекает восстановление катализатора до  $V_2O_3$ , из чего следует, что дегидрирование в этом этапе протекает за счет кислорода катализатора. Одновременно в первых этапах дегидрирования протекает также процесс циклизации и образование бензола, которое прекращается после восстановления высших окислов ванадия до  $V_2O_3$ . Из этого можно сделать вывод, что действительным катализатором дегидрирования является  $V_2O_3$  и что содержание высших окислов ванадия ( $VO_2$  и  $V_2O_5$ ) в катализаторе обуславливает протекание процесса циклизации вследствие «окислительной дегидрогенизации». Представляет большой интерес исследование процесса дегидрирования в присутствии кислорода, что дало бы возможность полнее понять процесс дегидрирования на ванадиевых катализаторах.

В настоящем сообщении мы приводим данные по дегидрированию гексана в присутствии кислорода на катализаторах, состоящих в основном из  $V_2O_3$ .

### Экспериментальная часть

Опыты были проведены на установке, состоящей из реактора, дозаторной системы, холодильников и из батареи газометров. Реактором служила кварцевая трубка, диаметром 20 мм, установленная в трубчатой печи. Температура измерялась термпарой, установленной в средней части реактора. Смесь кислорода и азота, в выбранных соотношениях, готовили в газометре. Газ из газометра поступил через реометр в испаритель, где насыщался парами гексана. Количество испаряемого гексана регулировали температурой водяной бани, в которую был опущен испаритель гексана. Как в бане, так и в испарителе жидкость перемешивалась для сохранения постоянной температуры. После насыщения газа гексаном до предусмотренного состава, газ с гексаном направляли в реактор. Выходящая из реактора газо-паровую смесь охлаждали водяными холодильниками и холодильником с твердой углекислотой, после чего неконденсируемые газы вступали в калиброванные газоприемники. Конденсаты из водяных холодильников и от холодильника с твердой углекислотой собирали отдельно. В полученном катализате определяли непредельные соединения титрованием бромид-броматным методом. Параллельно было проведено определение состава катализата газо-жидкостной хроматографией. Состав газов определяли газоанализатором ВТИ. Катализатор изготовляли сплавлением порошкообразного  $V_2O_5$ . После измельчения и отсеивания нужной фракции гранулированный катализатор восстанавливался до  $V_2O_3$ . Катализаторы при некоторых опытах содержали некоторое количество  $VO_2$ .

Опыты дегидрирования были проведены при температуре  $400^\circ$ . Испаритель гексана держали при всех опытах при одной и той же температуре, поэтому соотношение гексан: газ осталось постоянным. Изменением соотношения кислорода и азота регулировали соотношение кислорода к гексану. Первый опыт был проведен в отсутствии кислорода. Примешанный к гексану газ состоял из азота. При следующих опытах количество гексана составляло 0.45—1.0 молей на 1 моль гексана. Основная часть опытов была проведена при объемной скорости  $0.30 \text{ час}^{-1}$ , некоторые опыты при объемной скорости  $0.45 \text{ час}^{-1}$  и  $0.90 \text{ час}^{-1}$ . Результаты опытов приведены в таблицах 1 и 2.

Результаты опытов показывают, что при каталитическом дегидрировании гексана при температуре  $400^\circ$  в отсутствие кислорода степень дегидрирования незначительна и составляет в среднем 3,7% на исходный гексан. При примешивании к гексану 0,45 молей кислорода степень дегидрирования повышается примерно на 20%. Одновременно повышается общая степень конверсии и образование продуктов окисления CO и CO<sub>2</sub>. При повышении количества добавленного кислорода до 0,7 молей на 1 моль гексана резко повышается степень образования непредельных и доходит до 13,5% в катализате или в пересчете на исходный гексан до 11%. Одновременно уменьшается выход катализата, что указывает на повышенную деструкцию углеводорода. Количество непредельных соединений в катализате увеличивается еще при повышении количества кислорода в реакционной смеси, хотя дальнейшее повышение выхода непредельных в пересчете на исходный гексан существенно не увеличивается. При увеличении объемной скорости подачи гексана наблюдается некоторое уменьшение выхода непредельных соединений в катализате, однако поскольку при этом выход катализата увеличивается, выход непредельных в пересчете на исходный гексан не уменьшается. Из этого следует, что объемная скорость  $0,3 \text{ час}^{-1}$  при высших концентрациях кислорода не является оптимальной и при повышении концентрации кислорода в исходной смеси можно увеличивать соответственно объемную скорость. Интересно отметить, что при повышении концентрации кислорода в исходной реакционной смеси не увеличивается существенно количество образуемого бензола. Из этого можно заключить, что введение кислорода в реакционную смесь позволяет при более низкой температуре увеличивать степень образования непредельных углеводородов, причем количество ароматики не увеличивается.

Анализ катализата методом газо-жидкостной хроматографии показал, что катализат содержит кроме исходного гексана, образовавшихся гексенов и бензола еще весьма незначительное количество циклогексана. Диеновых углеводородов C<sub>6</sub> не найдено в катализате.

Интересно отметить, что количество образовавшегося при реакции кокса меньше, чем при реакции дегидрогенизации без кислорода.

Газы, образующиеся при реакции, содержат до 50% CO и CO<sub>2</sub>. Газы содержат также значительное количество водорода. Из введенного в реакционную смесь кислорода при объемной скорости  $0,3 \text{ час}^{-1}$  примерно 50% кислорода использовано при образовании CO<sub>2</sub> и CO. При объемной скорости

Каталитическое дегидрирование гексана на катализаторе  $V_2O_5$  в присутствии кислорода при  $400^\circ$ .  
 Данные по количеству и составу катализата относятся к сумме конденсатов из водяных холодильников и холодильника с твердой углекислотой

№ опыта	Этап опыта	$O_2$ : гексан	Объемная скорость гексана, час <sup>-1</sup>	Время контакта, сек	Содержание $V_2O_5$ в катализаторе		К-во исходного гексана, в г	Образовалось, в % на исходный гексан				Состав катализата, в %	
					до опыта	после опыта		катализата	непоредежных	бензола	С	непоредежные	бензол
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
98	—	—	0,30	14	92,50	15,12 6,94	95,15 97,2	4,14 5,05	—	—	—	5,25 5,05	0,42 1,27
	1	—	—	—	—	8,18	93,1	3,35 3,64	—	—	—	3,84 3,66	0,12
	2	—	—	—	—	—	87,2 99,4	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
93	—	0,45	0,27	15	53,0	13,73	85,3	—	—	—	0,71	—	—
	1	—	—	—	—	—	71,0	4,28	0,53	—	—	6,02	2,76
	2	—	—	—	—	—	92,3	5,55	—	—	—	6,01	2,10
	3	—	—	—	—	—	97,4	5,72	—	—	—	5,88	—
	4	—	—	—	—	—	82,7	4,95	—	—	—	5,95	—
	9	—	—	—	—	—	75,7	3,68	—	—	—	4,86	—
10	—	—	—	—	—	90,8	4,22	—	—	—	4,65	—	

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
79	1	0,70	0,30	14,3	97,3	83,6	23,64	77,0	8,90		1,14	12,30	
	2							72,3	11,01			13,54	
77		0,70	0,90	4,8	73,0	96,1	11,76	72,5	7,68			10,60	
62	1	1,0	0,32	15	100	90,2	25,28	76,8	8,94		0,98	12,29	0,57
	2							72,8	10,05			12,38	0,98
61	1	1,0	0,46	10,7	74,4	94,9	37,15	86,0	8,35		0,46	9,57	следы
	2							87,3	8,30			10,01	1,58
	3							83,0	8,50	1,33		10,12	
	4							84,0	9,22			10,25	

Таблица 2  
 Состав газов, образовавшихся при дегидроенизации гексана при температуре 400°

№ опыта	Этап опыта	O <sub>2</sub> : гексан	Объемная скорость гексана, час <sup>-1</sup>	К-во образовавшегося газа на 1 г гексана, мл	Состав газа, в объемных %						O <sub>2</sub> прореагировал в % до
					CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	CO	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	CO	
98	2	—	0,30	87	3,6	—	1,7	83,6	11,1	—	—
	4	—			2,8	4,2	—	93,0	—		
93	3	0,45	0,27	127	58,1	—	7,0	15,7	19,2	45	4,13
	9	—			54,1	—	4,9	38,3	2,7		
79	1	0,70	0,30	280	34,6	8,6	6,8	48,1	1,9	54,4	3,95
	2	—			40,0	8,0	4,8	37,2	10,0		
77		0,70	0,90	232	36,8	10,2	14,7	31,8	6,5	45,0	7,45
62	1	1,0	0,32	277	46,1	5,9	—	40,5	7,5	46,6	—
	2	—			43,2	5,0	—	46,5	5,3		
61	2	1,0	0,46	215	43,8	5,7	0,7	29,9	29,9	37,4	—
	4	—			43,5	5,4	—	21,4	29,7		

гексана  $0,45 \text{ час}^{-1}$  степень использования кислорода при образовании  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  уменьшается. Резюмируя данные проведенных опытов можно сделать вывод, что добавление кислорода к реакционной смеси при каталитической дегидрогенизации гексана над катализатором  $\text{V}_2\text{O}_5$  позволяет увеличивать степень образования непредельных соединений. При этом количество образовавшего бензола не увеличивается. В продуктах реакции обнаружены следы кислот, однако альдегидов и кетонов не обнаружено.

### Выводы

1. Исследован процесс дегидрогенизации гексана над катализатором  $\text{V}_2\text{O}_5$  при температуре  $400^\circ$ , в присутствии кислорода в количестве  $0,45\text{—}1,0$  молей на 1 моль гексана.
2. При дегидрогенизации гексана при температуре  $400^\circ$  введение кислорода в реакционную смесь позволяет увеличивать степень дегидрогенизации до  $9\text{—}11\%$ .
3. Введение кислорода в реакционную смесь не увеличивает степени циклизации при  $400^\circ$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Колобихин, И. А. Тюръяев, В. М. Соболев, Я. М. Емельянова. Получение дивинила окислительным дегидрированием. ДАН СССР, 144, 5, 1053 — 5, 1962.
2. И. Я. Тюръяев. Основы получения бутадиена дегидрированием бутана и бутилена. Успехи химии, 35, 1, 121, 1966.
3. И. И. Юкельсон, Э. А. Богуславский. Получение дивинила окислительным дегидрированием *n*-бутенов над твердым катализатором. Нефтехимия, 4, 6, 834 — 8, 1964.
4. C. R. Adams a.o. Oxidation of butylenes and propylene over  $\text{BiMo}$ . J. Catalysis, 3, 4, 379—86, 1964.
5. М. С. Беленький, Т. Г. Алхазов. Мягкое каталитическое окисление бутилена в дивинил. Изв. ВУЗ, Нефть и Газ, 9, 56, 1963.
6. Т. Г. Алхазов, М. С. Беленький, Р. И. Мотякова, В. М. Хитеева. Изучение каталитического окисления бутилена в дивинил. Изв. ВУЗ, Нефть и Газ, 6, 48, 1964.
7. А. А. Варганов, Т. Г. Алхазов, М. С. Беленький. Изучение влияния концентраций кислорода и изоалкенов на их окислительное дегидрирование. Изв. ВУЗ, Нефть и Газ, 3, 72, 1965.
8. А. А. Варганов и др. О возможности получения изопрена окислительным дегидрированием изоамиленов. Изв. ВУЗ, Нефть и Газ, 6, 45—48, 1964.
9. Т. Г. Алхазов, М. С. Беленький, Н. А. Киселева. Влияние изобутилена на процесс окислительного дегидрирования бутиленов. Изв. ВУЗ, Нефть и Газ, 2, 82, 88, 1965.
10. И. И. Юкельсон и др. Окислительное дегидрирование *n*-бутиленов. Изв. ВУЗ, Нефть и Газ, 1, 18, 1965.
11. В. А. Колобихин и др. Катализаторы и окислительное дегидрирование бутиленов в дивинил. Научные основы подбора и производства катализаторов. АН СССР, Сибирск. отд. 237—43, 1965.

12. Claude Blejean, Pierre Boutry, Roger Montarnal. Окислительное дегидрирование бутилена в присутствии углекислого газа. *Compt. Rend.*, **260**, 4, 1174—7, 1965.
13. Патенты США 3 185 740, 1965, С. А. 638 196; 3 210 436, 1965, С. А. 63 17 894; 3 207 810, 1965, С. А. 63, 17 894; 3 211 800, 1965, С. А. 63, 17 895; 3 049 574, 1963, РЖХ 8 Н, 184 П, 1964; 308 043, 1963, РЖХ 24П 207, 1964; 3 110 746, 1963, РЖХ 15 Н 6П, 1965; 3 108 144, 1963, РЖХ 15Н 85П, 1965; 3 139 849, 1963, РЖХ 19Н 8П, 1965; 3 119 881, 1964, РЖХ 18Н 71П, 1965; 3 119 883, 1964, РЖХ 22П 182П, 1965.
14. Герм. пат. 1 169 919, 1964, С. А. 62, 2707.
15. Голл. пат. 106 343, 1963, РЖХ 4Н 2П, 1965.
16. Бельг. пат. 660 449, 1965, С. А. 64, 505 и 658 368, 1964, С. А. 64, 3346.
17. Англ. патенты 945 706, 1964, РЖХ 13Н 9П, 1965; 946 583, 1964, РЖХ 13Н 8П, 1965; 984 901, 1965, С. А. 62, 12957 е.
18. Франц. патенты 1 319 181, 1963, РЖХ 6Н 8П, 1965; 1 335 657, 1963, РЖХ 4Н 58П, 1965; 1 385 080, 1965, С. А. 62, 13044 е, 1965, 1 385 124, 1965, С. А. 62, 9006, 1965; 1 398 502, 1965, С. А. 63, 11 357 с, 1965; 1 407 830, 1965, С. А. 63, 17 768 а.
19. Lewis, F. Hatch. Consider oxidative dehydrogenation Hydrocarbon Process. *Petrol Refiner* **43**, 11, 171—2, 1964.
20. Х. Т. Раудсепп, М. А. Сийрак. Исследование каталитической дегидрогенизации гексана на окислах ванадия. Сообщение I. Труды ТПИ, серия А, № 243, 1966.
21. Х. Т. Раудсепп, М. А. Сийрак. Исследование каталитической деструкции углеводородов и кислородных соединений. Сообщение III. См. наст. сборник, стр. 39.

*M. Siirak, H. Raudsepp*

## Investigation of the Catalytical Destruction of Hydrocarbons and Oxygen Compounds IV Investigation of the Dehydrogenation Process of Hexane in the Presence of Oxygen on the Basis of $V_2O_3$ Catalysts

### Summary

The dehydrogenation reaction of hexane in presence of oxygen using catalysts consisting basically of  $V_2O_3$  at  $400^\circ\text{C}$  has been studied. During the experiments the mol relations 0.45, 0.7 of oxygen and of hexane were used. Oxygen was introduced into the reaction mixture mixed with  $N_2$ . The relation between the gas and hexane was the same in all the experiments.

The products of the reaction are unreacted hexane, hexenes and to a small extent benzene. During some experiments traces of cyclohexane were found. Oxidation products are also  $CO_2$ , CO and water. Also some gaseous hydrocarbons,  $H_2$  and coke produced. The introduction of oxygen into the reaction mixture tends to increase the formation of unsaturated compounds with the same C atomic number, while the production of aromatic compounds does not increase.

*Х. Т. Раудсепп, Э. К. Ярв\**

## О ВЫДЕЛЕНИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИФЕНОЛОВ ИЗ СУММАРНЫХ ФЕНОЛОВ СЛАНЦЕВОЙ ПОДСМОЛЬНОЙ ВОДЫ

Среди продуктов термической переработки горючих сланцев важное место занимают фенолы подсмольной воды. Под названием «суммарные фенолы подсмольной воды» подразумевают ту часть сланцевых фенолов, которая в технологическом процессе термической переработки сланцев извлекается пирогенетической и технологической водой из жидких продуктов переработки, а затем при обезвреживании подсмольной воды бутилацетатом получают в виде темного вязкого смолообразного продукта, с удельным весом более 1,1. Особый интерес представляет фракция с пределами кипения 270—330°, составляющая около  $\frac{2}{3}$  из суммарных фенолов. Эта, т. н. дифенольная фракция состоит в основном из изомеров алкилрезорцинов, которые могут служить сырьем для промышленности химического синтеза и полимеров.

Пока нет единства мнений о точном химическом составе фенолов подсмольной воды, в особенности их дифенольной части. Более тщательно изучались концентраты дифенолов, получаемые путем т. н. селективной кристаллизации из отдельных фракций. В трудах Б. И. Иванова и сотрудников [1, 3, 4] приводятся данные о наличии в них всех 4 изомеров диметилрезорцина (4,5-, 4,6-, 2,4- и 2,5-диметилрезорцина). Т. Алумяэ и Э. Лагеда [2] установили наличие в дифенолах 5-метилрезорцина или ордина. Изомеры метилрезорцина найдены и в двухатомных фенолах завода «Сланцы» В. Макейкиной и Б. Ивановым [5].

А. Я. Аарна и А. Я. Рятсеп [6] показали, что наилучшим растворителем для выделения кристаллических дифенолов является 1,2-дихлорэтан. Ими полученные концентраты дифенолов состояли в основном из 2,5-диметилрезорцина и 5-метилрезорцина.

\* При проведении хроматографического анализа участвовал И. Клеммент.

Большой интерес представляют данные Ю. Лилле и Х. Кунделя [7] о составе дифенольной части товарных фенолов подсмольной воды Кохтла-Ярвеского сланцеперерабатывающего комбината. Впервые идентифицированы такие соединения как резорцин, 2-метилрезорцин, 5-этилрезорцин и 2, 4, 5-триметилрезорцин. В исследованных пробах найдено значительное количество изомеров метилрезорцина.

Имеющиеся до сих пор данные о составе сланцевых дифенолов подтверждают, что в этой довольно сложной смеси присутствуют всевозможные изомеры метил-, этил- и диметилрезорцина с молекулярным весом 124—138. К ним прибавляются в меньшем количестве изомеры триметилрезорцина. В неперекристаллизованных фракциях кроме указанных соединений найдутся, по-видимому, и одно-, и трехатомные фенолы и другие кислородсодержащие соединения.

### Экспериментальная часть

Главной целью в настоящей работе было получение достаточного количества кристаллических дифенолов для синтеза поликарбонатов. Как известно, синтез высокомолекулярных соединений требует бифункциональное исходное вещество с очень высокой степенью чистоты. Крайне нежелательны в этом как одно-, так и трехатомные фенолы, а также и другие примеси. Разумеется, что суммарные дифенолы подсмольной воды не могут служить таким сырьем. Кроме препаративно-практической задачи в настоящей работе было уделено некоторое внимание на изучение химического состава получаемых кристаллических дифенолов.

Предварительными нашими опытами было установлено, что при селективной кристаллизации суммарных дифенолов 1,2-дихлорэтаном можно получить довольно однородное вещество, состоящее, по-видимому, только из алкилрезорцинов. Также было выяснено, что селективной кристаллизацией подается хорошо широкая фракция дифенолов, кипящая в пределах 270—310°. Такая фракция дифенолов подвергалась и кристаллизации из 1,2-дихлорэтана по нами специально разработанной методике, заключающейся в нижеследующем.

На промышленной установке вакуумной дистилляции Кохтла-Ярвеского сланцеперерабатывающего комбината была получена из суммарных фенолов подсмольной воды дифенольная фракция, характеризующаяся следующими данными:

Плотность, при 50°C . . . . .	1,123
Вязкость при 75°C, в сст. . . . .	81,6
Содержание воды, % . . . . .	0,98

Содержание нейтральных масел, % . . . . .	1,7
Содержание гидроксильной группы, % . . . . .	23,1
Молекулярный вес . . . . .	142
Начало кипения, °С . . . . .	268
Конец кипения, °С . . . . .	304
В том числе выкипает до 280°С, % . . . . .	19
„ до 290°С, % . . . . .	90

Данная фракция представляла собой темнокоричневую вязкую, частично кристаллизованную жидкость. Темный цвет фракции частично был обусловлен механической примесью окислов железа, которые при дальнейшей обработке удалялись.

Для выделения необходимого нам количества кристаллических дифенолов исходили из 3,5 кг дифенольной фракции, которой прибавили 1,75 литра 1,2-дихлорэтана (соотношение растворитель (л) : исходная фракция (кг) — 1:2). Смесь нагревали при постоянном перемешивании до кипения, и полученный раствор фильтровали в горячем виде через бумажный фильтр. Фильтрат — темножелтый, гомогенный. Для ускорения начала кристаллизации остывшему раствору прибавили 1 грамму кристаллов из ранее очищенных дифенолов и оставили постоять в закрытом сосуде при 22—25°С на одну неделю. Образовавшийся крупнокристаллический осадок отфильтровали в фарфоровую воронку (диаметр отверстий 2 мм) без применения фильтровальной бумаги, промывали несколько раз маленькими порциями чистого растворителя и высушили до постоянного веса. Выход продукта 610 граммов. Через 2 недели из маточного раствора было получено еще 55 граммов белого кристаллического продукта. Таким образом выход кристаллических дифенолов составил всего 665 граммов или 19% от количества исходной фракции. Полученный суммарный продукт подвергался еще 2 раза перекристаллизации из 25—30 процентного раствора 1,2-дихлорэтана, пока было получено совсем белое кристаллическое вещество, не имеющее никакого запаха. Выход кристаллических дифенолов уменьшился при этом за счет потери до 16% от количества исходной фракции.

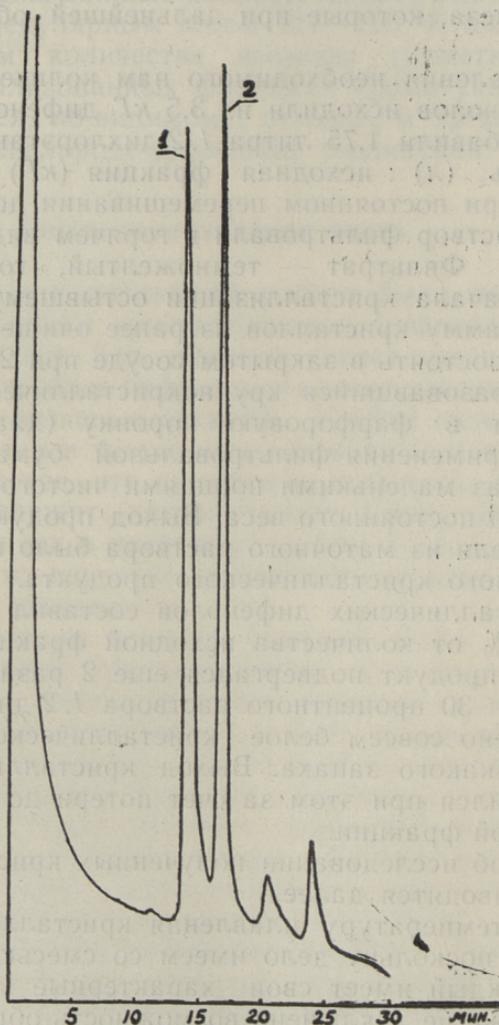
Данные об исследовании полученных кристаллических дифенолов приводятся далее.

Точную температуру плавления кристаллов было трудно определить, поскольку дело имеем со смесью соединений, из которых каждый имеет свои характерные физические константы. Также не исключена возможность образования эвтектических смесей. Начало плавления кристаллизата — 95°, последние кристаллики расплавились при 123°.

Средний молекулярный вес продукта 127, содержание гид-

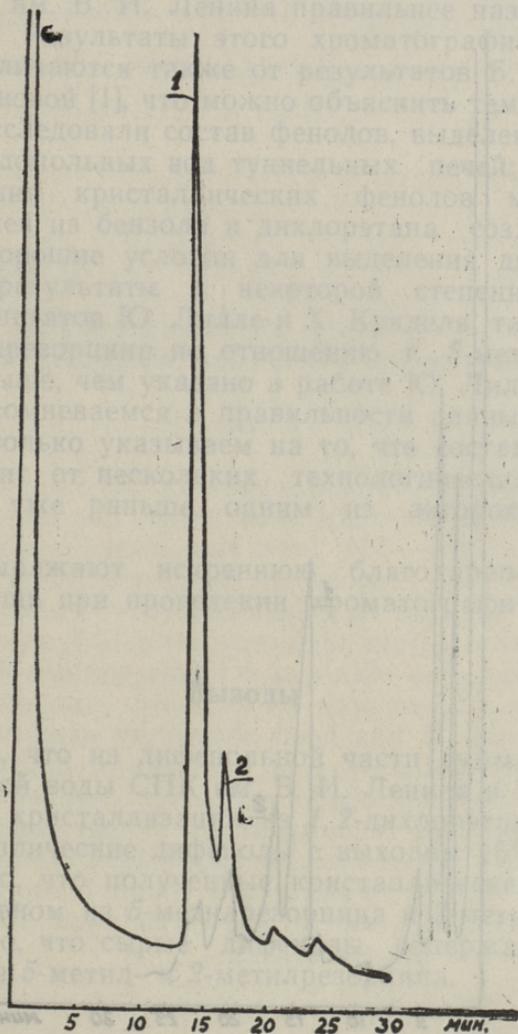
роксильных групп 26,8% или 2,00 гр. экв. на моль. По-видимому, полученные кристаллические дифенолы состоят в основном из метилрезорцинов с мол. весом 124.

Для выяснения состава кристаллические дифенолы исследовались при помощи газового хроматографа УХ—I, постоянная фаза Апиезон Л на хромосорбе, длина колонны 6 м, диаметр 4 мм, температура 200°, давление водорода 2,4 атм, скорость водорода 100 мл/мин. Стандартными соединениями применяли 2-метил- и 5-метилрезорцины.



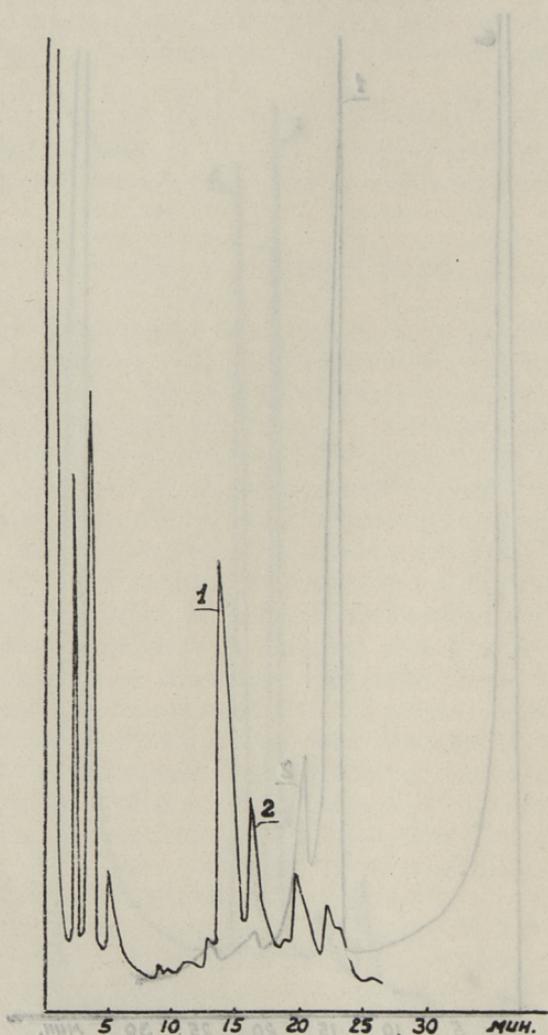
Фиг. 1. Хроматограмма кристаллических дифенолов:  
1 — 5-метилрезорцин, 2 — 2-метилрезорцин

На фиг. 1 приведена хроматограмма полученных нами кристаллических дифенолов. Как показывает хроматограмма, основными компонентами в кристаллических дифенолах являются 2-метил- и 5-метилрезорцины, которые содержатся почти в равных количествах. Кроме того, в кристаллических дифенолах содержатся еще другие соединения, по всей вероятности диметилрезорцины (2,5-диметилрезорцин и 4,5-диметилрезорцин). На фиг. 2 показана хроматограмма продукта,



Фиг. 2. Хроматограмма кристаллических дифенолов, полученных многократной кристаллизацией из дихлорэтана:  
1 — 5-метилрезорцин, 2 — 2-метилрезорцин

полученного из кристаллических дифенолов путем многократной кристаллизации их из 1,2-дихлорэтана. Хроматограмма показывает, что при многократной кристаллизации кристаллов происходит селективное обогащение их 5-метилрезорцином, между тем как 2-метилрезорцин переходит в маточный раствор. Возможно, этим можно объяснить несходные результаты о составе кристаллических дифенолов, полученные разными исследователями. Несомненно на состав кристалличе-



Фиг. 3. Хроматограмма сырой дифенольной фракции фенолов подсмольных вод СПК им. В. И. Ленина в Кохтла-Ярве:

1 — 5-метилрезорцин, 2 — 2-метилрезорцин

ских дифенолов может оказать влияние и технологический режим, при котором получены суммарные водорастворимые фенолы подсмольной воды. На фиг. 3 приведена хроматограмма сырых фенолов подсмольной воды Сланцеперерабатывающего комбината им. В. И. Ленина в Кохтла-Ярве. Как видно из хроматограммы, содержание 5-метилрезорцина и 2-метилрезорцина значительно выше содержания диметилрезорцинов. Поэтому дифенольную часть фенолов подсмольных вод СПК им. В. И. Ленина правильнее назвать «метилрезорцинами». Результаты этого хроматографического анализа резко отличаются также от результатов Б. И. Иванова и А. Ф. Шароновой [1], что можно объяснить тем, что названные авторы исследовали состав фенолов, выделенных в лаборатории из подсмольных вод туннельных печей; кроме того метод выделения кристаллических фенолов многократной кристаллизацией из бензола и дихлорэтана создал по всей вероятности хорошие условия для выделения диметилрезорцинов. Наши результаты в некоторой степени отличаются также от результатов Ю. Лилле и Х. Кунделя, так как содержание 2-метилрезорцина по отношению к 5-метилрезорцину значительно выше, чем указано в работе Ю. Лилле и Х. Кунделя. Мы не сомневаемся в правильности данных названных авторов. Мы только указываем на то, что состав суммарных фенолов зависит от нескольких технологических факторов, как показано уже раньше одним из авторов настоящей статьи [8].

Авторы выражают искреннюю благодарность И. Клементу за помощь при проведении хроматографического анализа.

### Выводы

1. Показано, что из дифенольной части суммарных фенолов подсмольной воды СПК им. В. И. Ленина в Кохтла-Ярве при помощи кристаллизации из 1,2-дихлорэтана выделены чистые кристаллические дифенолы с выходом 16%.
2. Показано, что полученные кристаллические дифенолы состоят в основном из 5-метилрезорцина и 2-метилрезорцина.
3. Показано, что сырые дифенолы содержат значительные количества 5-метил- и 2-метилрезорцина.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Иванов, Н. Ф. Шаронова. Труды ВНИИПС, вып. II, 164
2. Т. Алумяз, Э. Лагеда. Изв. АН ЭССР, т. VIII, № 4, 234 (1959), (1954).
3. Б. И. Иванов, Н. Ф. Шаронова, Ю. А. Козак. Труды ВНИИПС, вып. VII, 232 (1959).
4. Б. И. Иванов, Н. Ф. Шаронова, В. А. Шаманова. Труды ВНИИТ, вып. 9, 190 (1960).
5. В. В. Макейкина, Б. И. Иванов. Труды ВНИИТ, вып. 13, 74, (1964).
6. А. Я. Аарна, А. Я. Рятсеп. Труды ТПИ, серия А, № 215, 183, (1964).
7. Ю. Лилле, Х. Кундель. Сланцевая и химическая промышленность. № 6, 17 (1965).
8. Х. Т. Раудсепп, Э. Л. Раявее. Труды ТПИ, серия А, № 198, 93, (1962).

*H. Raudsepp, E. Järv*

### **Separation of Crystal Diphenols from the Summary Phenols of the Distillation Waters of Shale Oil**

#### Summary

The aim of this work is separation pure diphenols from summary phenols in the distillation water. For this work a fraction of the phenols 268—304° separated from the distillation waters of the Oil Shale Processing Industrial Combine bearing the Name of V. I. Lenin at Kohtla-Jaerve was used. In the crystallization of those from dichloroethane 19% crystal compounds were obtained. The obtained crystals contain 2-methyl-resorcinol and 5-methyl-resorcinol as main components in almost equal amounts. It has been shown by experiments that in a repeated recrystallization of the separated crystals the substance becomes enriched with 5-methyl-resorcinol, whereas 2-methyl-resorcinol remains in the mother liquid. The chromatograph of the initial fraction shows that the main components of the distillation waters are methyl-resorcinols and not dimethyl-resorcinols as can be concluded from research by B. I. Ivanov and his coworkers.

*Х. Т. Раудсепп, К. К. Каролин*

## О СИНТЕЗЕ АЛКИЛФЕНОЛОВ МЕТОДОМ АЛКИЛИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ $ZnCl_2$

В литературе по химии имеется обширный материал по синтезу алкилфенолов. Целью всех описанных методов является получение как можно более высоких выходов целевых продуктов и уменьшение степени побочных реакций до минимума. Наиболее простым и эффективным методом синтеза алкилфенолов является метод алкилирования фенола соответствующими олефинами, алкилгалогенидами или спиртами в присутствии  $AlCl_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $BF_3$  и других подобных катализаторов. Но несмотря на большое количество различных методов в литературе отсутствуют достоверные данные о выходах и о составе продуктов алкилирования. Поэтому трудно оценить достоинство или недостаток того или иного метода алкилирования.

В настоящем сообщении даются результаты синтеза некоторых алкилфенолов алкилированием фенола первичными спиртами в присутствии хлористого цинка. Достоинством указанного метода является простота проведения синтеза, доступность исходных соединений, а также использование в качестве катализатора хлористого цинка, в присутствии которого конденсация спирта с фенолом происходит умеренно. Кроме того, хлористый цинк легко регенерируется.

Вышеуказанный метод впервые успешно применял в лабораторной практике при синтезе третичных бутил- и амилфенолов Либманн [1, 2], затем Ауер [3] и др., но в их работах отсутствуют достоверные данные о составе и выходах полученных продуктов. Слабо освещен вопрос о возможности получения этим методом первичных алкилфенолов.

Основной целью данной работы было получение некоторых первичных алкилфенолов, а именно этил-, пропил-, бутил- и амилфенолов, которые были необходимы для проведения исследований. Настоящая работа не имела целью изучение метода синтеза алкилфенолов алкилированием фенолов

спиртами в присутствии  $ZnCl_2$ . Однако результаты проведенных опытов позволяют делать некоторые общие выводы и предложить пути улучшения этого метода синтеза.

## Экспериментальная часть

### Методика проведения синтеза

Необходимые для синтеза алкилфенолов исходные вещества — фенол, соответствующий первичный спирт и  $ZnCl_2$  — взвешивали в трехгорловую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником. Смесь нагревали на газовой горелке до кипения реакционной смеси. Нагревание продолжали до тех пор, пока температура реакционной смеси не достигала  $180^\circ$ . После этого реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, прибавляли 100—200 мл 5%-ной соляной кислоты и кипятили 1—2 часа для разложения образовавшегося в процессе реакции комплекса. При этом образовались два слоя — верхний, содержащий фенолы, и нижний — водный раствор хлористого цинка. К реакционной смеси приливали бензол, после этого раствор  $ZnCl_2$  отделили в делительной воронке. Бензольный раствор фенолов промывали 2 раза по 10 мл водой, затем бензол отгоняли, а остающиеся в колбе фенолы дистиллировали в вакууме при 20 мм рт. ст. Состав полученных продуктов алкилирования был анализирован на газожидкостном хроматографе.

### Синтез этилфенолов

Для синтеза этилфенолов проводились 4 опыта. В первом опыте использовали обыкновенный этиловый спирт. Дальнейшие опыты проводились с абсолютным спиртом. При опыте № 2 этиловый спирт прибавляли порциями в ходе нагревания в реакционную смесь, при остальных опытах нужное количество спирта добавляли сразу, до начала нагревания.

Результаты проведенных опытов приведены в таблице 1.

Определение состава полученных дистиллированных фенолов методом газожидкостной хроматографии показало, что продукт реакции трех последних опытов имеет примерно одинаковый состав. Ниже приведены данные хроматографического анализа продукта реакции от опыта № 2:

непрореагированного фенола	30,8%,
о-этилфенола	17,4%,

*n*-этилфенола  
диэтилфенолов

30,8%,  
21,0%,

Таблица 1

Результаты синтеза этилфенолов

№ опытов	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH		ZnCl <sub>2</sub>		Продолж. опыта, в часах	Выход сырого продукта, в граммах	Выход сырого продукта от теор. возможного кол. этилфенола, в %
	в граммах	в молях	в граммах	в молях	в граммах	в молях			
1	23	0,5	47	0,5	134	0,99	—	20,2	33,1
2	97,7	2,05	131	1,4	400	2,94	22,5	152,9	89,5
3	154	3,34	282	3,0	800	5,9	11,5	286,3	78,2
4	230	5,0	470	5,0	500	5,15	18,5	431,1	70,7

Из вышеприведенных данных видно, что продукт реакции содержит в значительном количестве непрореагированного фенола, а также диэтилфенолов. Поэтому выход основных продуктов реакции т. е. *o*- и *p*-этилфенолов достигает (опыт 2) 43,1% от теоретически возможного количества. Выход сырого продукта реакции можно повысить путем увеличения времени нагревания, а также увеличением количества добавленного хлористого цинка.

Синтез пропилфенолов

Синтез пропилфенолов проводили аналогично синтезу этилфенолов. Всего проводилось 2 опыта. Все необходимые исходные вещества взвешивали в реакционную колбу до начала нагревания.

Таблица 2

Результаты синтеза пропилфенолов

№ опыта	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		ZnCl <sub>2</sub>		Продолж. опыта, в часах	Выход сырого продукта, в граммах	Выход сырого продукта от теор. возможного кол. пропилфенола, в %
	в граммах	в молях	в граммах	в молях	в граммах	в молях			
1	60	1,0	94	1,0	135	1,0	6,5	88,5	65,1
2	301	5,0	470	5,0	1200	8,8	17	543	79,8

Результаты опытов приведены в таблице 2.

Состав сырого продукта (опыт 2) по газожидкостному хроматографическому анализу:

непрореагированного фенола	32,1%,
о- и п-пропилфенолов и изо-пропилфенолов (3 пика по хроматограмме)	55,5%,
дипропилфенолов	21,0%,

Максимальный выход пропилфенолов составляет (из опыта 2) 44,3% от теоретического.

#### Синтез бутилфенолов

Синтез бутилфенолов проводился по ранее описанной методике. Все исходные вещества взвешивали в реакционную колбу до начала нагревания.

Результаты опытов приведены в таблице 3.

Результаты синтеза бутилфенолов

Таблица 3

№ опыта	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH		ZnCl <sub>2</sub>		Продолж. опыта, в часах	Выход сырого продукта, в граммах	Выход сырого продукта от теор. возможного кол. бутилфенола, в %
	в граммах	в молях	в граммах	в молях	в граммах	в молях			
1	375	5,07	470	5,0	1020	7,5	8	713	84,5

Газожидкостный хроматографический анализ сырого продукта показывал следующий состав:

непрореагированного фенола	3,8%,
бутилфенолов (о- и п-бутилфенолы, втор-бутилфенолы)	58,7%,
дибутилфенолов	37,5%.

Максимальный выход бутилфенолов составляет 55,8% от теоретического.

#### Синтез амилфенолов

Для синтеза амилфенолов проводили 2 опыта. Все исходные вещества взвешивали в реакционную колбу до начала нагревания.

Результаты опытов приведены в таблице 4.

Кол. ис- ходн. вещ.	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OH		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH		ZnCl <sub>2</sub>		Про- долж. опыта, в часах	Выход сыро- го про- дукта, в грам- мах	Выход сырого продукта от теор. возмож- ного кол. фенола, в %
	в грам- мах	в молях	в грам- мах	в малях	в грам- мах	в молях			
№ опыта									
1	89,5	1,02	94	1,0	200	1,47	6	154	93,8
2	264	3,0	382	3,0	800	5,88	4	402	81,7

Газожидкостный хроматографический анализ продуктов реакции показывал следующий состав:

непрореагированного фенола 3,9%,  
содержание суммарных амилфенолов  
(о- и п-амилфенолы, втор- и трет-амил-  
фенолы — на хроматограмме имеется 4 пика) 96,1%.

Максимальный выход (оп. 1) амилфенолов составляет 90,1% от теоретического.

Результаты проведенных опытов показывают, что при алкилировании фенолов со спиртами в присутствии хлористого цинка можно получить алкилфенолы с достаточно хорошими выходами. Выход алкилфенолов увеличивается при увеличении времени нагревания реакционной смеси, а также при увеличении количества хлористого цинка в реакционной смеси. Образование этилфенолов и пропилфенолов требует больше времени, чем образование бутил- и амилфенолов, что объясняется тем, что вследствие более высокой температуры кипения бутил- и амиловых спиртов температура реакционной смеси выше и соответственно выше скорость реакции алкилирования. Интересно отметить, что при синтезе амилфенолов (опыт 1) содержание непрореагированного фенола и диамилфенолов весьма незначительное. Можно предполагать, что диамилфенолы, образовавшиеся в первых этапах реакции, в конце реакции, реагируя с фенолом, образуют моноалкилфенолы. На основании проделанных опытов можно рекомендовать следующую методику синтеза алкилфенолов алкилированием фенола со спиртами в присутствии хлористого цинка.

В трехгорловую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, взвешивают 1 моль фенола, 0,69 молей спирта и 1,3 молей хлористого цинка. Реакционную смесь нагревают при перемешивании до кипения и поддерживают при кипении до тех пор, пока темпе-

ратура реакционной смеси больше не повышается при нагревании в течение 2 часов. После охлаждения реакционной смеси до 100° приливают маленькими порциями через обратный холодильник 30—40 мл 5% раствора соляной кислоты и 50 мл толуола (или бензола). Охлажденную до комнатной температуры смесь вливают в делительную воронку, отделяют нижний слой — раствор хлористого цинка. Верхний слой — раствор фенолов промывают 2 раза по 20 мл воды и отгоняют растворитель. Остаток в колбе фракционируют в вакууме при 20 мм рт. столба с помощью колонки  $\approx 10$  теор. тарелок; отбирают фракцию фенола, алкилфенолов и диалкилфенолов. Хлористый цинк может быть регенерирован нагреванием раствора в фарфоровой чашке под тягой.

### Выводы

1. Использованный в данной работе метод синтеза алкилфенолов является подходящим методом для синтеза алкилфенолов, так как выходы продуктов алкилирования достигают 85—90%. Методика проведения синтеза простая, и используемый в качестве катализатора  $ZnCl_2$  может быть легко регенерирован.

2. Полученные этим методом алкилфенолы являются многокомпонентными фенольными смесями, содержащими непрореагированный фенол, о- и п-алкилфенолы и диалкилфенолы.

3. Выход основных продуктов алкилирования можно увеличить повышением температуры и времени нагрева.

4. Необходимо значительное увеличение времени нагревания при синтезе этил- и пропилфенолов, так как из-за более низкой температуры кипения исходных спиртов первоначальная температура в реакционной смеси значительно ниже, чем при синтезе бутил- и амилфенолов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Liebmann. Ber. 14, 1842 (1881).
2. A. Liebmann. Ber. 15, 150 (1882).
3. H. Auer. Ber. 17, 669 (1884).

**On the Synthesis of Alkyl Phenols using  
the Method of Alkylizing in the Presence of  $ZnCl_2$**

Summary

Ethyl-, propyl-, butyl- and amylphenols have been synthesized by alkylizing phenols with alcohols in the presence of  $ZnCl_2$ . These experiments show that the reaction of alkylation proceeds easily. A mixture of o- and p-alkylphenols is obtained containing also dialkylphenols and unreacted phenols. In order to get the maximum yield it is necessary to heat the mixture as long as its temperature reaches the point at which it remains constant on further heating.

In the process of synthesis a mixture of alkylphenols is formed. In order to obtain individual phenols it is necessary to separate the product of the reaction by means of rectification by means of effective columns. Direction for synthesizing alkylphenols have are given.



Ю. А. Варвас, К. В. Керм

## ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ $A^{II}B^{VI}$

(Сообщение V)

### Фоточувствительные пленки сульфида кадмия, полученные химическим путем

Для получения тонких фоточувствительных пленок сульфида кадмия применяется обычно метод вакуумного испарения [1, 2, 3] или метод пульверизации водной суспензии сульфида кадмия с последующим спеканием [4]. Пленки могут быть получены также химическим путем — осаждением на твердой поверхности из щелочных растворов солей кадмия и тиомочевинны [5, 6]. Кинетика роста химических пленок определяется присутствием твердой фазы (гидроокиси кадмия или сульфида кадмия), которая оказывает каталитическое действие на разложение тиомочевинны. Проводя разложение тиомочевинны или образованного комплекса с кадмием термическим путем, можно химические пленки получить из смеси растворов солей кадмия и тиомочевинны (или вообще тиаамидов), пульверизируя этот раствор на нагретую подложку [7]. Данный метод имеет некоторое преимущество перед химическим осаждением из раствора, так как число компонентов меньше, следовательно, возможность засорения пленки посторонними примесями тоже меньше. Как правило, химические пленки после изготовления не обладают фоточувствительностью, но имеется указание на то, что пульверизированные пленки обработкой при температурах порядка  $550^{\circ}\text{C}$  в атмосфере инертного газа или вообще в среде без кислорода приобретают хорошую фотоувствительность [8].

Есть основания предполагать, что фотоувствительность в пульверизированных пленках может быть достигнута нагрева-

нием только в атмосфере воздуха, как это делается в случае спрессованных CdS таблеток [9].

Целью настоящей работы явилась практическая проверка этой гипотезы, т. е. получение fotocувствительных пульверизированных пленок без дополнительных обработок в кислой среде несодержащей атмосфере.

### Экспериментальная часть

Мы использовали методику пульверизации, данную в [7]. В качестве компонента, содержащего ионы кадмия, применяли  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , сульфидирующим компонентом — тиомочевину. Активатором служил  $\text{CuCl}_2$ . Раствор основных компонентов имел концентрацию  $10^{-2}\text{M}$ . Часть пульверизированных пленок подвергалась вторичной термической обработке на воздухе. На готовые образцы наносили индиевые электроды вакуумным испарением. Фоточувствительная поверхность имела размеры  $0,5 \times 4$  мм.

Были исследованы следующие зависимости:

- 1) структура пленок от применяемых компонентов реакции, от концентрации реагентов, от скорости пульверизации и от температуры подложки;
- 2) электрические и фотоэлектрические параметры пленок от применяемых солей кадмия, от концентрации меди, от температуры подложки и от режима вторичной термической обработки.

Структура полученных пленок зависит от применяемой соли кадмия. Пленки, образованные из  $\text{CdCl}_2$  и  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , являются кристаллическими, по внешнему виду матовые желтого цвета. Из  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  образуются аморфные прозрачные оранжевые пленки.  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  дает матовые оранжевые кристаллические пленки.

При заданной температуре подложки чрезмерное повышение концентрации реагентов засоряет пленку. Прозрачная пленка, полученная при низких концентрациях реагентов, становится матовой при повышении концентрации. Скорость пульверизации влияет в том же направлении, что и повышение концентрации. Сильное влияние на структуру пленок оказывает температура подложки. При низких температурах подложки  $\sim 200^\circ\text{C}$  образующиеся пленки матовые, содержат много примесей.

В таблице 1 приведены данные по толщине и содержанию хлора в пленках, образованные из  $\text{CdCl}_2$  и  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ . Толщины пленок определялись микроскопом МИС-11. Анализ со-

Таблица 1

Состав и толщина пленки в зависимости от температуры подложки

Температура, °С	Содержание хлора, %	Толщина пленки, мк
190	20,5	6,4
220	16,0	5,4
260	12,8	4,3
300	9,1	1,3
340	1,1	0,6

Таблица 2

Сопротивление образцов до и после термической обработки на воздухе

Компонент раствора	Непосредственно после пульверизации R ом	После термической обработки Rc/Rт, ом
CdCl <sub>2</sub>	2,5 · 10 <sup>5</sup>	20
Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1,2 · 10 <sup>8</sup>	2 · 10 <sup>7</sup> /2,8 · 10 <sup>7</sup>
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6 · 10 <sup>8</sup>	9 · 10 <sup>3</sup> /1 · 10 <sup>4</sup>

держания хлора проведен методом амперометрического титрования.

Пленки, полученные при пониженных температурах, вероятно содержат еще неразложившийся комплекс [Cd(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. Влияние температуры подложки на толщину пленки объясняется сублимацией примесей, а в области высоких температур сублимацией CdS.

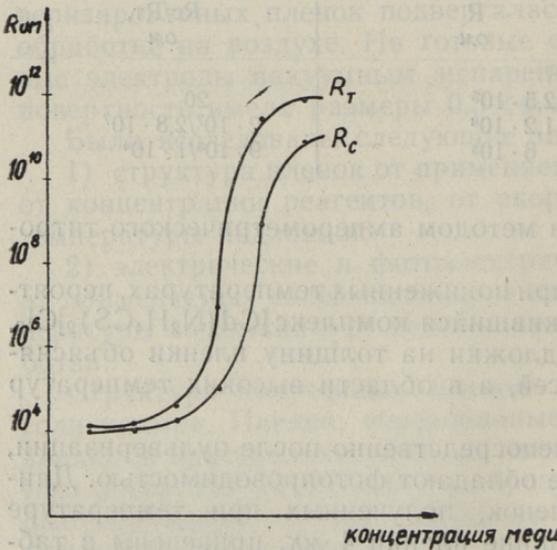
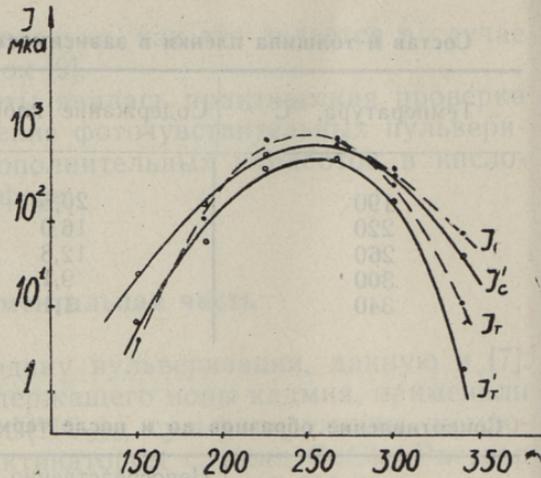
Пленки, полученные непосредственно после пульверизации, в большинстве случаев не обладают фотопроводимостью. Данные по проводимости пленок, полученных при температуре подложки 265°C при толщине пленки 4 мк, приведены в таблице 2.

После термической обработки при температуре 550°C пленки из ацетата кадмия обладали малым сопротивлением (R=20—50 ом). Введение меди в эти пленки не устраняло высокой проводимости. Вероятно в пленках, полученных из ацетата кадмия, много кислородных примесей, которые при термической обработке образуют другую хорошо проводящую фазу.

Термическая обработка на воздухе при 550°C нелегированных пленок, полученных из CdCl<sub>2</sub>, обуславливает появление небольшой фоточувствительности (см. фиг. 1).

Фиг. 1. Влияние температуры подложки на свойства нелегированных пленок:

- $J_c$  — световой ток после пульверизации
- $J_T$  — темновой ток после пульверизации.
- $J_c'$  — световой ток после термической обработки.
- $J_T'$  — темновой ток после термической обработки.



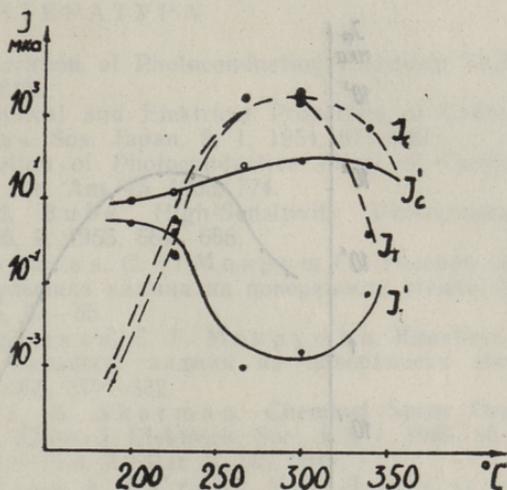
Фиг. 2. Зависимость сопротивления пленок от концентрации меди:

- $R_T$  — темновое сопротивление.
- $R_C$  — световое сопротивление.

Введение меди в пленки, полученные из хлорида кадмия, значительно повышает фоточувствительность. При этом появляется типичная концентрационная зависимость фотоэлектрических параметров [10] (см. фиг. 2). Максимум фоточувствительности наблюдается в узкой области концентрации меди при постоянной концентрации хлора (вторичная термическая обработка при 550°C).

На фиг. 3 приведена зависимость светового и темнового тока пленок, легированных медью от температуры подложки после пульверизации и после термической обработки при

Фиг. 3. Влияние температуры подложки на свойства легированных пленок:  
 $I_c$  — световой ток после пульверизации,  
 $I_T$  — темновой ток после пульверизации,  
 $I_c'$  — световой ток после термической обработки,  
 $I_T'$  — темновой ток после термической обработки,



550°C. Из этого следует, что значительная фотопроводимость возникает в легированных пленках уже в процессе пульверизации при температуре подложки 340°C. Вторичная термическая обработка уменьшает световые токи, но понижение темновой проводимости происходит в большей степени, в результате чего возрастает кратность (кратность — отношение фототока при 200 лк к темновому току). Фотоэлектрические параметры двух фоторезисторов А и В толщиной в 4 мк приведены в табл. 3. Фоторезисторы А и В отличаются по концентрации меди.

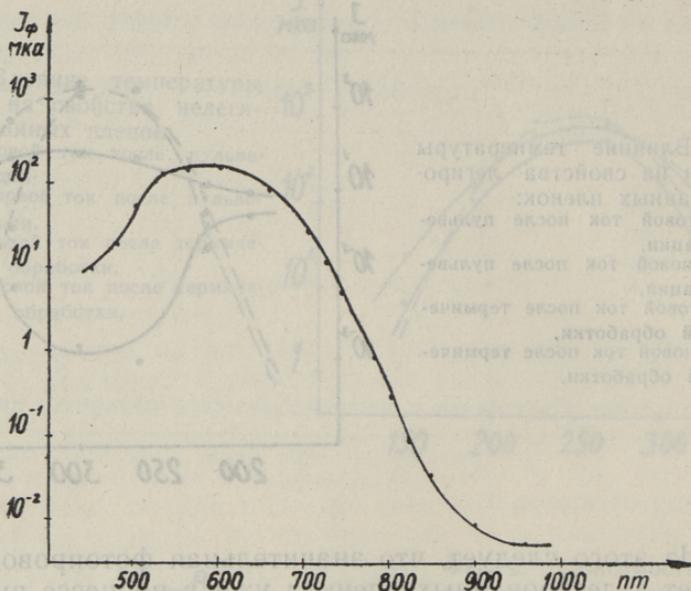
Таблица 3

Фотоэлектрические параметры фоторезисторов

Образец	Сопр. при 200 лк $R_c$ , ом	Темновое сопр. $R_T$ , ом	Инерционность при 200 лк				Удельная чувствительность, мкА/лм·в
			спад, мсек.		нарастание, мсек.		
			$\tau_{50}$	$\tau_{90}$	$\tau'_{50}$	$\tau'_{90}$	
А	$5 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{11}$	4	20	20	60	$5 \cdot 10^4$
В	$6 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^{13}$	1	3	10	28	$4 \cdot 10^3$
С	$1 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^6$					$1 \cdot 10^5$

Спектральная характеристика для образца А приведена на фиг. 4.

Вторичная термическая обработка пульверизированных слоев вызывает разрыхление пленок, они становятся непригодными для создания приборов, работающих в продольном режиме. Таким образом, достижение высокой фоточувстви-



Фиг. 4. Характеристика спектральной чувствительности пленок

тельности связано с ухудшением структуры пленок. Однако этот недостаток может быть устранен пульверизацией раствора на подложку, нагретую до  $400^\circ\text{C}$ . Приготовленные таким способом фоточувствительные пленки не требуют дополнительной обработки и обладают плотной структурой, позволяющей применять их в приборах типа сандвич.

Опытные фоторезисторы типа сандвич с фоточувствительной поверхностью в  $0,5 \text{ см}^2$  и толщиной пленки 5—6  $\mu\text{к}$  обладали в среднем фотоэлектрическими параметрами, приведенными в табл. 3 (С).

### Выводы

1. Химический метод получения пленок из сульфида кадмия путем пульверизации реакционных компонентов на нагретую подложку был применен для создания фоторезисторов, работающих как в поперечном, так и в продольном режимах.
2. Доказана возможность получения высокоомных пленок с высокой фоточувствительностью обработкой пульверизированных пленок в атмосфере воздуха.
3. Доказана возможность получения фоточувствительных пленок непосредственно в процессе пульверизации на нагретую подложку.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Aitchison. Preparation of Photoconducting Cadmium Sulfide. *Nature*, 167, 1951, 812—813.
2. G. Kuwabara. The Optical and Electrical Properties of Cadmium Sulfide Films. *Journal Phys. Soc. Japan*, 9, 1, 1954, 97—102.
3. R. C. Nelson. Preparation of Photoconductive Films of Cadmium Sulfide. *Journ. Phys. Opt. Soc. Am.* 45, 1955, 774.
4. S. M. Thomsen, R. H. Bube. High-Sensitivity Photoconductor Layers. *Rev. Sci. Instr.*, 26, 7, 1955, 664—665.
5. Г. А. Китаев, А. А. Урицкая, С. Г. Мокрушин. Условия образования тонких пленок сульфида кадмия на поверхности стекла. *Коллоидн. ж.*, XXVII, 1, 1965, 51—55.
6. Г. А. Китаев, А. А. Урицкая, С. Г. Мокрушин. Кинетика образования тонких пленок сульфида кадмия на поверхности стекла. *Коллоидн. ж.*, XXVII, 3, 1965, 379—382.
7. R. R. Chamberlin, J. S. Skarman. Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films. *J. Elektroch. Soc.*, 113, 1, 1966, 86—89.
8. J. Hill, R. R. Chamberlin. *USPat.* 3, 148, 084.
9. Ю. А. Варвас, П. Л. Кукк, А. Х. Сталь, М. Т. Ляэтс. О новых типах поликристаллических фотосопротивлений из сернистого кадмия. *Труды ТПИ, серия А, № 195, 1962, 143—153.*
10. Р. Бьюб. Фотопроводимость твердых тел. *Изд. Иностр. Лит. М.*, 1962, 214.

*J. Varvas, K. Kerm*

### **Studies of Polycrystalline Compounds A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>. Photoconductive Chemically Sprayed Cadmium Sulfide Films**

#### Summary

The dependence of photoconductive properties and structure of chemically sprayed CdS films on the parameters of technological processes has been studied experimentally. Highly photosensitive films have been prepared by heat treatment in oxygen containing atmosphere. Data have been given on parameters of photoresistors, which have been gained by chemical spraying technique.



*Ю. Х. Рюнкла, Э. К. Сийрде*

## О ДИАГРАММАХ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ ПАР-ЖИДКОСТЬ

Основой процесса массообмена является равновесие системы, определяющее распределение концентрации между двумя фазами. Состояние равновесия характеризуется законом фаз Гиббса, определяющего связь между числом компонентов, фаз и степенями свободы. В справочниках обычно даны условия равновесия процесса дистилляции для простых систем, в которых число компонентов два.

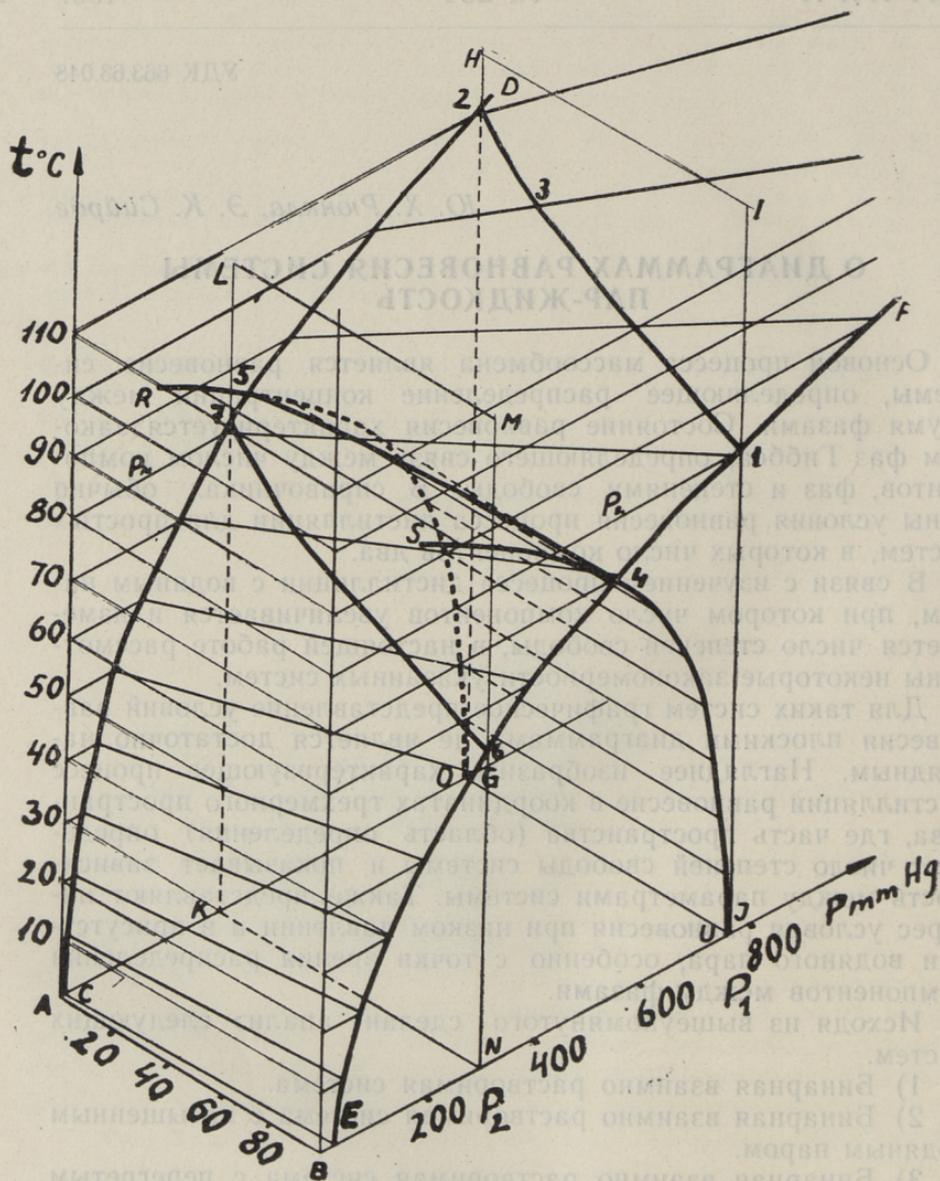
В связи с изучением процесса дистилляции с водяным паром, при котором число компонентов увеличивается и изменяется число степеней свободы, в настоящей работе рассмотрены некоторые закономерности указанных систем.

Для таких систем графическое представление условий равновесия плоскими диаграммами не является достаточно наглядным. Нагляднее изобразить характеризующее процесс дистилляции равновесие в координатах трехмерного пространства, где часть пространства (область определения) определяет число степеней свободы системы и показывает зависимость между параметрами системы. Также представляют интерес условия равновесия при низком давлении и в присутствии водяного пара, особенно с точки зрения распределения компонентов между фазами.

Исходя из вышеупомянутого сделан анализ следующих систем.

- 1) Бинарная взаимно растворимая система.
- 2) Бинарная взаимно растворимая система с насыщенным водяным паром.
- 3) Бинарная взаимно растворимая система с перегретым водяным паром.

Упомянутые системы изображены в пространственных координатах, где на осях координат представлены числовые значения концентрации жидкой фазы, температуры и давления насыщенного пара.



Фиг. 1. Диаграмма равновесия системы толуол (А) — бензол (В) в координатах: состав жидкой фазы — температура — давление паров ( $x-t-P$ )

## Бинарная взаимно растворимая система

Для системы (на фиг. 1), состоящей из веществ А и В\*, изображены на плоскостях  $A=100\%$  и  $B=100\%$  кривые давления CD и EF — пара чистых веществ в зависимости от температуры. При произвольно выбранной температуре  $t=t_1$  давления паров чистых веществ соответственно  $P_{A_1}$  и  $P_{B_1}$ . Давления паров смеси при различных концентрациях вычисляются по формуле

$$p_{AB} = \gamma_a P_A x + \gamma_b P_B (1 - x),$$

где  $P_A$  — давление пара чистого вещества А,  
 $P_B$  — давление пара чистого вещества В,  
 $p_{AB}$  — суммарное давление пара системы,  
 $x$  — концентрация вещества А в жидкой фазе,  
 $\gamma_a$  — коэффициент активности вещества А,  
 $\gamma_b$  — коэффициент активности вещества В.

Если система подчиняется закону Рауля, то  $\gamma_a = \gamma_b = 1$  и значения суммарного давления пара находятся на прямой, которая соединяет на графике (фиг. 1) значения давления паров чистых веществ. Когда система не подчиняется закону Рауля, то  $\gamma_a \neq 1$  и  $\gamma_b \neq 1$  и значения давлений чистых веществ  $P_A$  и  $P_B$  соединяет кривая линия.

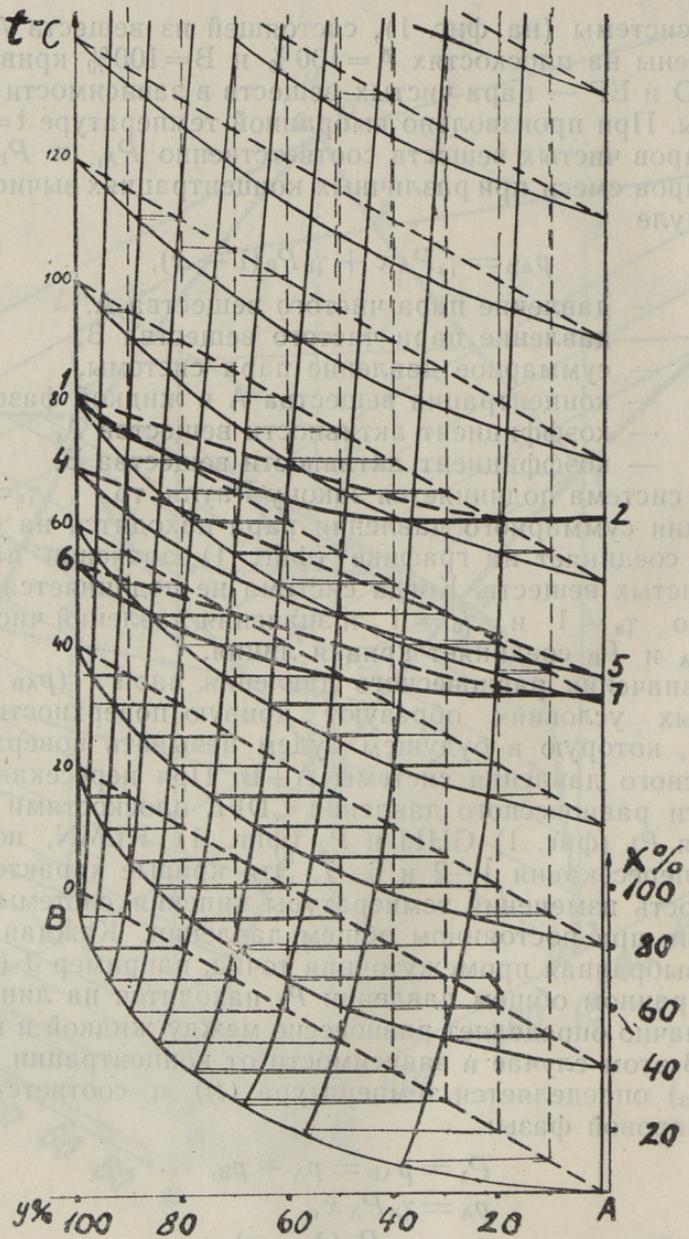
Все значения равновесного давления пара ( $p_{AB}$ ) при различных условиях образуют кривую поверхность CDFE (фиг. 1), которую в будущем будем называть поверхностью равновесного давления системы А+В. При пересечении поверхности равновесного давления CDFE плоскостями общего давления  $P_1$  (фиг. 1) GHIJ и  $P_2$  (фиг. 1) KLMN, получаем кривые пересечения 1—2 и 6—7. Эти кривые характеризуют зависимость изменения температуры кипения системы и концентрации при постоянном общем давлении. Каждая произвольно выбранная промежуточная точка, например 3 (фиг. 1), при выбранном общем давлении  $P_1$  находится на линии 1—2 и однозначно определяет равновесие между жидкой и паровой фазой. В этом случае в зависимости от концентрации жидкой фазы ( $x_3$ ) определяется температура ( $t_3$ ) и соответственный состав паровой фазы:

$$P_1 = p_{AB} = p_A + p_B,$$

$$p_A = \gamma_a P_A x,$$

$$p_B = \gamma_b P_B (1 - x).$$

\* На фиг. 1 и фиг. 2 представлены диаграммы равновесия системы толуол-бензол.



Фиг. 2. Диаграмма равновесия системы толуол (А) — бензол (В) в координатах: температура — состав жидкой фазы — состав паровой фазы ( $t-x-y$ )

$$y = \frac{\gamma_a P_A x}{\gamma_a P_A x + \gamma_b P_B (1 - x)},$$

где  $p_A$  — парциальное давление компонента А,  
 $p_B$  — парциальное давление компонента В,  
 $y$  — концентрация компонента А в паровой фазе,  
 $P_A$  и  $P_B$  — давления пара чистых веществ А и В при температуре  $t_3$ .

Если вычислить по предлагаемой методике концентрации паровой фазы ( $y$ ), находящиеся в равновесии с различными концентрациями жидкой фазы ( $x$ ) при разных температурах ( $t$ ) и давлениях ( $P$ ), то из полученных данных можно составить новый пространственный график. На осях этого графика отложены температура ( $t$ ), состав жидкой фазы ( $x$ ) и состав паровой фазы ( $y$ ), как показано на фиг. 2.

Если перенести кривую изменения температуры в зависимости от концентрации (1—2) при данном общем давлении ( $P_1$ ) с фиг. 1 на фиг. 2, то каждая температура  $t$  и концентрация жидкой фазы  $x$  однозначно определяют на поверхности равновесия состав паровой фазы ( $y$ ). Кривая 1—2 на поверхности равновесия на фиг. 2 определяет изменение состава паровой фазы ( $y$ ) соответственно выбранному общему давлению ( $P_1$ ) и начальной концентрации ( $x$ ).

Проекцию пространственной кривой равновесия 1—2 (фиг. 2) на плоскость  $t = \text{const}$  можно использовать для вычисления статистики процесса разделения системы А+В при данном общем давлении ( $P_1$ ).

### Бинарная взаимно растворимая система с насыщенным водяным паром

Вещества А и В взаимно растворяются, но нерастворимы в воде. В таком случае величина общего давления в системе определяется суммой давления паров

$$P = p_w + p_{AB},$$

где  $p_w$  — давление насыщенного водяного пара.

При данном общем давлении ( $P_1$ ) этим определяется температура кипения системы. Если нанести на график фиг. 1 разность ( $P_1 - p_w$ ) между общим давлением ( $P_1$ ) и давлением водяного пара ( $p_w$ ) в зависимости от температуры ( $t$ ), образуется поверхность ORSU. Поверхность равновесного давления ( $p_{AB}$ ) дистиллируемых веществ CDFE и поверхность ORSU, образуемая разностью ( $P_1 - p_w$ ), пересекаются

на фиг. 1 по линии 4—5. Линия 4—5 на фиг. 1 показывает состояние равновесия системы дистиллируемых веществ — насыщенный водяной пар при общем давлении  $P_1$  при всех концентрациях. При перенесении находящихся на кривой 4—5 значений концентраций ( $x$ ) и температуры ( $t$ ) с фиг. 1 на фиг. 2 они однозначно определяют и равновесные концентрации паровой фазы ( $y$ ).

Отношение веществ А и В в паровой фазе  $\left(\frac{y_A}{y_B}\right)$  можно вычислить на фиг. 2. Концентрация водяного пара ( $y_w$ ) в системе пропорциональна парциальному давлению водяного пара в системе ( $p_w$ ). Отношение количества водяного пара к количеству дистиллируемых веществ в паровой фазе можно вычислить по фиг. 1. Оно соответствует отношению  $\frac{p_w}{P - p_w}$ :

$$\frac{y_w}{1 - y_w} = \frac{p_w}{P - p_w},$$

где  $y_w$  — концентрация водяного пара в паровой фазе,  
 $p_w$  — парциальное давление водяного пара.

### Бинарная взаимно растворимая система с перегретым водяным паром

При дистилляции с перегретым водяным паром при общем давлении  $P_1$  область возможного проведения процесса находится на поверхности равновесного давления CDFE бинарной системы А+В (фиг. 1) между кривыми 1—2 (отвечающей бинарной системе) и 4—5 (отвечающей системе с насыщенным водяным паром). Линия, характеризующая действительный ход процесса, может быть различной формы и зависит от давления перегретого пара в системе.

Процесс дистилляции можно проводить, употребляя вместо перегретого водяного пара инертный газ. Все вышесказанное будет действительно и с ним. Однако поверхность, которая характеризует равновесие, не будет ограничена разницей между общим давлением и давлением насыщенного водяного пара ( $P - p_w$ ), как это видно на фиг. 1, т. к. тогда отсутствует линия 4—5, ограничивающая снизу поверхность равновесия 1—2—4—5, из-за отсутствия в рассматриваемой области  $y$  инертного газа точки росы и давления насыщения. Отсутствие линии 4—5 на фиг. 1 при использовании инертного

газа вместо перегретого водяного пара следует и из правила фаз Гиббса, так как отсутствие одной жидкой фазы увеличивает число степеней свободы.

Анализ различных условий равновесия в координатах температуры — состав жидкой фазы — состав паровой фазы ( $t-x-y$ ) показывает, что выпуклость поверхности (фиг. 2) состава паровой фазы ( $y$ ) больше при низких температурах. При высоких температурах выпуклость поверхности состава паровой фазы ( $y$ ) уменьшается и поверхность может пересекаться плоскостью  $x=y$ . При дальнейшем повышении температуры точка пересечения  $y$ -поверхности и  $x=y$ -плоскости движется к середине линии  $x=y$ . Физически это явление характеризует возникновение азеотропной точки и ее перемещение при повышении температуры. Тот же результат получается и в координатах концентрация жидкой фазы — температура — давление пара ( $x-t-P$ ), где возникновение азеотропа характеризуется точками, в которых при  $t = \text{const}$

$$p_{AB} > p_A \text{ и } p_{AB} > p_B \quad \text{или}$$

$$p_{AB} < p_A \text{ и } p_{AB} < p_B$$

и при  $P = \text{const}$  соответственно

$$t_{AB} < t_A \text{ и } t_{AB} < t_B \quad \text{или}$$

$$t_{AB} > t_A \text{ и } t_{AB} > t_B$$

или если при пересечении поверхности равновесных давлений (на фиг. 1 CDFE) плоскостью  $P = \text{const}$  или  $t = \text{const}$  получаемая линия пересечения имеет экстремальную точку. Точка экстремума отвечает азеотропной точке при условиях системы. При работе с перегретым водяным паром условия процесса характеризуются линией в координатах концентрация жидкой фазы — температура — давление пара ( $x-t-P$ ) на поверхности 1—2—4—5, проведенной от выбранной начальной концентрации и температуры к конечной концентрации и температуре. Если по всей длине линии  $\frac{\partial t}{\partial x}$  и  $\frac{\partial P}{\partial x}$  не меняют знака, то разделение смеси в этой области проводимо и не возникает азеотропа.

Зная зависимость давления паров системы и температуры и концентрации, можно по заданной методике конструировать пространственные диаграммы равновесия. При помощи последних можно при свободно выбранных условиях найти зависимости равновесия, которые можно применять при вычислении процессов дистилляции с водяным паром и при пониженном давлении.

## About the Equilibrium of the System of Vapor-liquid

### Summary

In this paper some laws of equilibrium of multicomponent systems and their application to the process of distillation are investigated. The equilibrium of systems is expressed in special coordinates (concentration of liquid phase — temperature — vapor pressure and temperature — concentration of liquid phase — concentration of vapor phase). The investigated systems are 1) the binary reciprocally dissolving, 2) the binary reciprocally dissolving with saturated water steam, 3) the binary reciprocally dissolving with superheated water steam.

*М. А. Вейдерма, А. А. Кууск*

## НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ СУПЕРФОСФАТА ФОСФОРИТНОЙ МУКОЙ

В соответствии с действующими стандартами содержание свободной кислоты (в пересчете на  $P_2O_5$ ) в простом суперфосфате не должно превысить 5% для порошковидного и 2,5% для гранулированного продукта. В вырешем на складе суперфосфате содержится обыкновенно 6—8% свободной  $P_2O_5$ . Поэтому суперфосфат перед грануляцией или отгрузкой подвергается нейтрализации.

Для нейтрализации порошковидного суперфосфата в настоящее время широко применяют костяную или эстонскую фосфоритную муку. Она добавляется к кислому суперфосфату за 1—2 суток, либо непосредственно до отгрузки в количестве 4—8% от веса суперфосфата. В результате этого свободная кислотность суперфосфата снижается в течение 2—5 суток до требуемой величины. В производстве гранулированного суперфосфата нейтрализация производится непосредственно перед грануляцией путем добавки молотого известняка или мела. Из-за более медленного разложения фосфоритная мука в последнем случае не используется.

Известняк является балластной добавкой и вызывает снижение содержания усвояемой  $P_2O_5$  в суперфосфате. Замена известняка фосфоритной мукой, при соблюдении определенных условий по качеству и норме последней, позволила бы, как показывают расчеты, значительно повысить качество гранулированного суперфосфата. Результаты этих расчетов, выполненных по формулам, предложенным Я. Я. Ансо для эстонского фосфорита [1], представлены на фиг. 1. При расчетах исходное содержание усвояемой  $P_2O_5$  в суперфосфате принято 19,7%, свободной  $P_2O_5$  — 8,0%, коэффициент разложения фосфорита принят 90%, известняка — 100%.

Согласно полученным данным при использовании фосфоритной муки, содержащей выше 24%  $P_2O_5$ , содержание усвояемой  $P_2O_5$  в суперфосфате растет, и тем больше, чем выше

Химический и гранулометрический состав нейтрализующих добавок (в процентах)

Номер пробы	1	2	3	4	5	6	7
Название пробы	Флотокон- центрат Маарду	Флотокон- центрат Маарду	Пыль рукав- ных фильт- ров Маарду	Флотокон- центрат Кингисепп	Пыль элект- рофильтров Кингисепп	Известковая мука	Обесфторен- ный фосфат
Обозначение компонента или гранулометрического класса	27,75 40,10 3,28 2,09 1,31 0,54	30,60 44,15 3,77 2,81 1,23 0,35	24,25 33,30 2,97 3,26 не опр. 0,86	28,27 40,83 5,15 не опр. не опр. 0,36	24,30 38,40 6,72 1,92 2,57 0,93	— 44,40 40,40 0,67 2,06 0,14	23,60 35,20 — 2,64 не опр. 0,07
+0,2 мм	7,35	12,80	2,39	7,05	2,02	0,01	6,31
-0,2+0,16 мм	8,91	3,35	2,22	7,14	1,75	0,32	7,60
-0,16+0,10 мм	20,79	12,14	7,34	16,30	5,19	18,09	18,56
-0,10+0,063 мм	31,03	15,82	14,41	27,71	16,47	25,26	23,18
-0,063+0,050 мм	17,11	12,80	42,35	22,27	39,99	30,33	30,44
-0,050 мм	14,80	43,09	31,29	19,00	34,58	25,99	13,82
Удельная поверхн. см <sup>2</sup> /г	649	1651	5385	1639	6020	не опр.	не опр.

норма добавки (в пределах, требуемых для нейтрализации свободной кислоты суперфосфата). Наоборот, применяя фоску с содержанием менее 24%  $P_2O_5$ , качество суперфосфата ухудшается, и тем больше, чем выше норма фосфоритной муки. Всегда содержание усвояемой  $P_2O_5$  в суперфосфате, нейтрализованном фосфоритной мукой, должно быть выше, чем при применении известняка или мела. Однако в практических условиях нейтрализации суперфосфата фоскуой результаты процесса лимитируются кинетическими факторами и обыкновенно значительно уступают вышеприведенным.

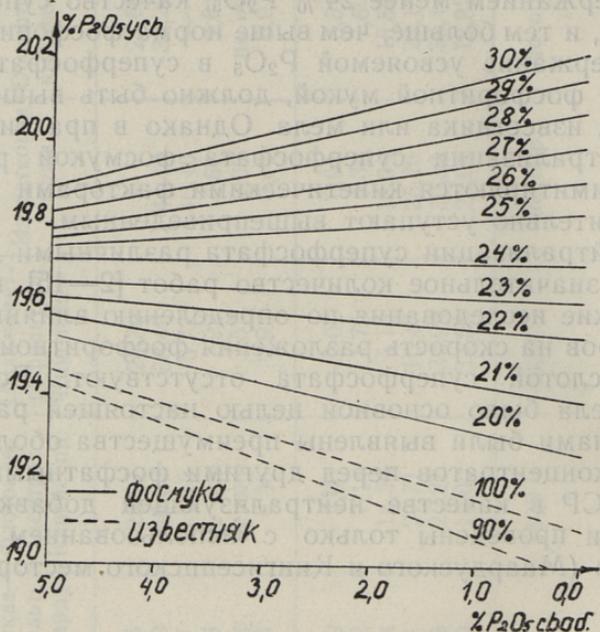
Хотя нейтрализации суперфосфата различными добавками посвящено значительное количество работ [2—15], все же систематические исследования по определению влияния различных факторов на скорость разложения фосфоритной муки свободной кислотой суперфосфата отсутствуют. Восполнение этого пробела было основной целью настоящей работы. Так как ранее нами были выявлены преимущества оболочных фосфоритных концентратов перед другими фосфатными концентратами СССР в качестве нейтрализующей добавки [16], то опыты были проведены только с использованием оболочных фосфоритов (Маардуского и Кингисеппского месторождений).

### Экспериментальная часть

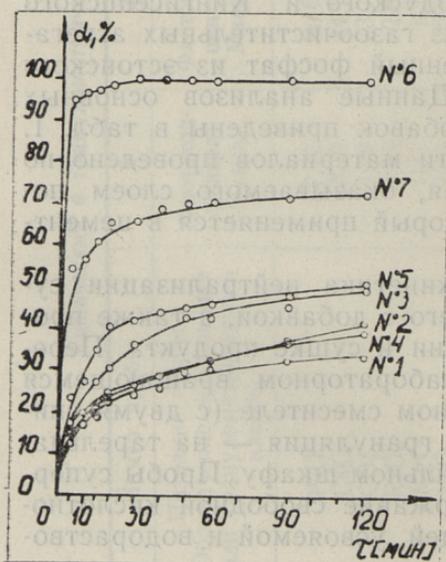
В качестве исходного суперфосфата в опытах был использован апатитовый суперфосфат со склада Маардуского химического комбината. Нейтрализующими добавками служили фосфоритные концентраты Маардуского и Кингисеппского комбинатов, фосфоритная пыль из газоочистительных агрегатов этих предприятий, обесфторенный фосфат из эстонского фосфорита и известковая мука. Данные анализов основных примененных нейтрализующих добавок приведены в табл. 1. Определение удельной поверхности материалов проведено по методу измерения сопротивления, оказываемого слоем порошка проходящему воздуху, который применяется в цементной промышленности.

В опытах была исследована кинетика нейтрализации суперфосфата при перемешивании его с добавкой, а также продолжение процесса при грануляции и сушке продукта. Перемешивание осуществлялось в лабораторном вращающемся барабане или спиральном ленточном смесителе (с двумя спиралями противоположного хода), грануляция — на тарельчатом грануляторе, сушка — в сушильном шкафу. Пробы суперфосфата анализировали на содержание свободной кислотности, иногда и на содержание общей, усвояемой и водораство-

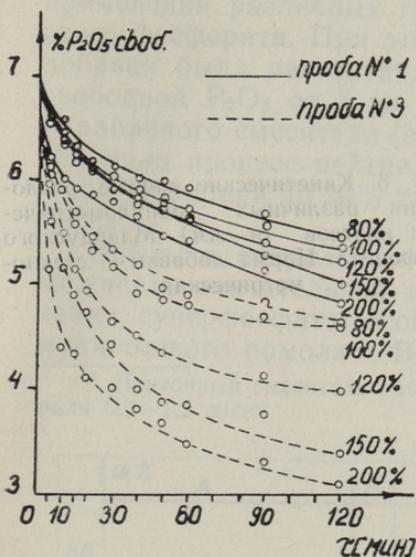
римой  $P_2O_5$  и влаги [17]. По данным анализов был рассчитан коэффициент разложения добавки  $\alpha$ .



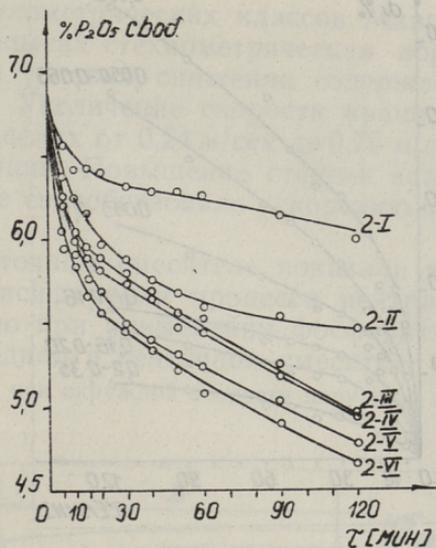
Фиг. 1. Зависимость качества нейтрализованного суперфосфата от глубины нейтрализации (конечного содержания свободной  $P_2O_5$ ) и качества добавки (содержание  $P_2O_5$  в фосмуке или  $CaCO_3$  в известняке)



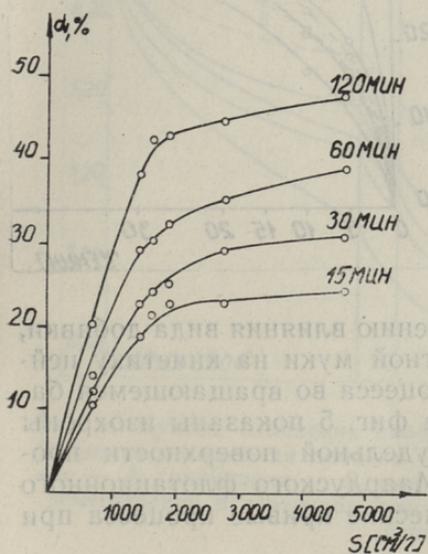
Фиг. 2. Кинетические кривые разложения нейтрализующих добавок при перемешивании их с суперфосфатом во вращающемся барабане. Обозначение добавок по табл. 1. Норма добавок — стехиометрическая



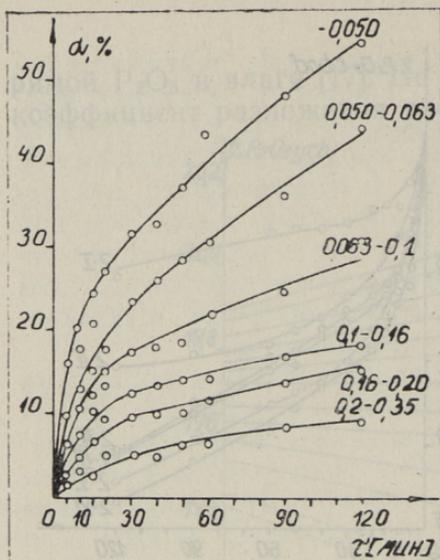
Фиг. 3. Кривые снижения свободной кислотности суперфосфата при смешении его с флотоконцентратом (проба 1) и фосфоритной пылью (проба 3) Маардуского химкомбината при различных нормах последних (в отношении к стехиометрической норме).



Фиг. 4. Кривые снижения свободной кислотности суперфосфата при смешении его с пробами Маардуского флотоконцентрата различного помола. Удельные поверхности проб, в  $см^2/г$ . 2-I—729; 2-II—1455; 2-III—1651; 2-IV—1914; 2-V—2717; 2-VI—4710. Норма добавок — стехиометрическая

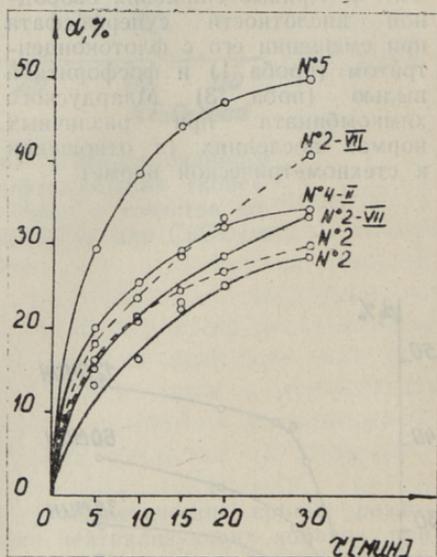


Фиг. 5. Изохроны разложения фосфоритной муки действием свободной кислоты суперфосфата в зависимости от ее удельной поверхности



Фиг. 6. Кинетические кривые разложения различных гранулометрических классов (в мм) Маардуского фосфорита. Норма добавки — стехиометрическая

Фиг. 7. Кинетические кривые разложения нейтрализующих добавок при перемешивании их с суперфосфатом в ленточном смесителе. Обозначение и состав добавок по табл. 1 (удельная поверхность пробы 2-VII—3640; пробы 4-II—2680  $см^2/г$ ). Норма добавок стехиометрическая для снижения содержания свободной  $P_2O_5$  до 0% (сплошные линии) либо до 2% (прерывистые линии)

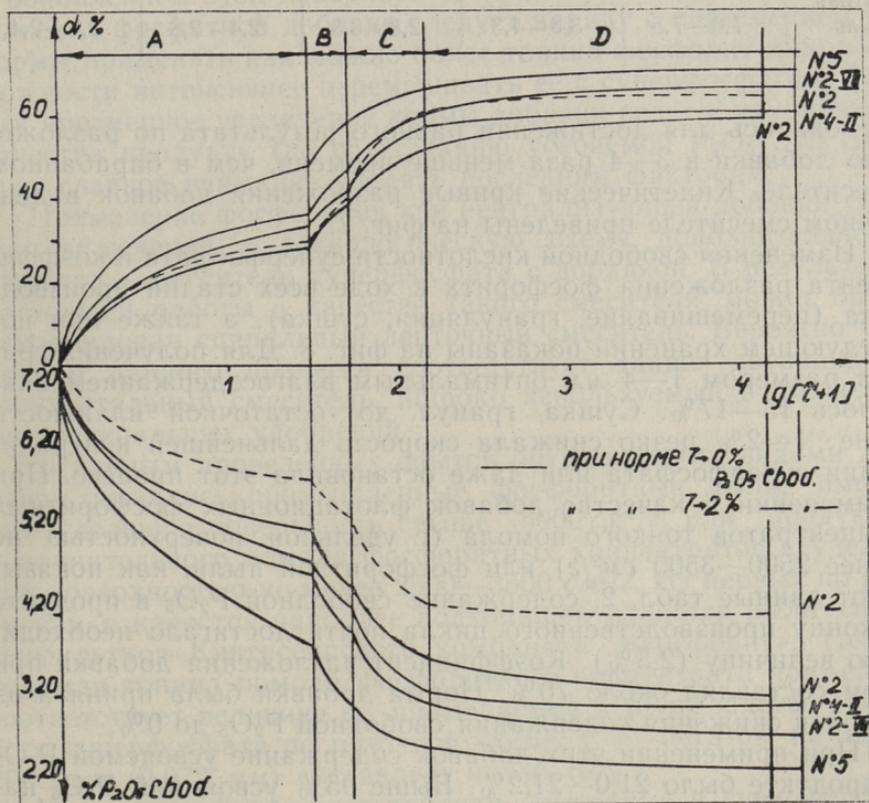


Результаты опытов по установлению влияния вида добавки, нормы и тонины помола фосфоритной муки на кинетику нейтрализации при осуществлении процесса во вращающемся барабане показаны на фиг. 2—4. На фиг. 5 показаны изохроны нейтрализации в зависимости от удельной поверхности продуктов дополнительного помола Маардуского флотационного концентрата, на фиг. 6 — кинетические кривые процесса при

применении различных гранулометрических классов Маардуского фосфорита. При этих опытах стехиометрическая норма добавки была рассчитана из условия снижения содержания свободной  $P_2O_5$  от 7 до 2%. Увеличение скорости вращения барабанного смесителя (в пределах от 0,24 м/сек до 0,76 м/сек) ускоряло процесс нейтрализации. Повышение степени заполнения барабана до 20% также способствовало ускорению процесса.

Опыты в спиральном ленточном смесителе показали возможность значительной интенсификации процесса нейтрализации суперфосфата, особенно при применении фосфоритной муки тонкого помола\*. В среднем в ленточном смесителе по-

\* Ленточный смеситель работал при окружной скорости наружной спирали 0,9—1,2 м/сек.



Фиг. 8. Кривые изменения свободной кислотности суперфосфата и коэффициента разложения добавки в ходе всех стадий процесса (перемешивание — А, грануляция — В, сушка — С, хранение — D). Длительность перемешивания в ленточном смесителе 30 мин, грануляции — 15—20 мин, сушки — 90 мин.

Таблица 2

Изменение свободной кислотности суперфосфата по оптимальным вариантам переработки (%  $P_2O_5$ )

Название добавки	Начальный суперфосфат	После перемешивания	После грануляции	После сушки	На 5 суток после выпуска
Фосфоритный концентрат тонкого помола	7,0—7,5	4,6—4,9	3,6—4,0	3,2—3,5	2,4—2,6
Фосфоритная пыль	7,0—7,5	3,8—4,3	2,8—3,3	2,4—2,8	2,2—2,4

требовалось для достижения равного результата по разложению добавки в 3—4 раза меньше времени, чем в барабанном смесителе. Кинетические кривые разложения добавок в ленточном смесителе приведены на фиг. 7.

Изменения свободной кислотности суперфосфата и коэффициента разложения фосфорита в ходе всех стадий производства (перемешивание, грануляция, сушка), а также при последующем хранении показаны на фиг. 8. Для получения гранул размером 1—4 мм оптимальным влагосодержанием оказалось 15—17%. Сушка гранул до остаточной влажности менее 1—2% резко снижала скорость дальнейшей нейтрализации суперфосфата или даже остановила этот процесс. При применении в качестве добавок флотационных фосфоритных концентратов тонкого помола (с удельной поверхностью не менее 2500—3500  $см^2/г$ ) или фосфоритной пыли, как показывают данные табл. 2, содержание свободной  $P_2O_5$  в продукте к концу производственного цикла почти достигало необходимой величины (2,5%). Коэффициент разложения добавки при этом составлял около 70%. Норма добавки была принята из условия снижения содержания свободной  $P_2O_5$  до 0%.

При применении этих добавок содержание усвояемой  $P_2O_5$  в продукте было 21,0—21,2%. Выше 95% усвояемой  $P_2O_5$  находилось в водорастворимой форме. В течение месячного хранения продукта ретроградации  $P_2O_5$  суперфосфата не было установлено. Гранулы суперфосфата, нейтрализованного фосфоритными добавками, являлись достаточно прочными и не уступали по этому показателю гранулам, полученным при применении известняка.

## 2. Обсуждение результатов

Результаты настоящей работы подтверждают возможность применения фосфоритов Маардуского и Кингисеппского месторождений в качестве нейтрализующей добавки при производстве гранулированного суперфосфата, несмотря на более низкую скорость их разложения в сравнении с известковой мукой.

Нейтрализация суперфосфата фосфатными добавками, как показывает анализ полученных результатов, относится к гетерогенным процессам, скорость которых лимитируется диффузией реагентов через реакционную смесь\*. Скорость этого процесса определяется не только градиентом концентрации реагирующих веществ, но и величиной поверхности их контакта и обновлением этой поверхности. Поэтому для ускорения разложения фосфатной добавки следует наряду с повышением ее нормы применять как можно более тонкий фосфорит и по возможности интенсивнее перемешивать ее с суперфосфатом. Так как чрезмерное увеличение нормы добавки ведет к ухудшению качества продукта (по содержанию усвояемой  $P_2O_5$ ), то следует главное внимание уделять последним факторам.

Применение фосфоритов как нейтрализующей добавки требует включения в технологическую схему дополнительного агрегата — смесителя суперфосфата с добавкой. В результате настоящей работы в качестве такого смесителя может быть рекомендован спиральный ленточный смеситель. Вероятно условием данного процесса соответствует также двувальный горизонтальный смеситель, широко используемый в технологии минеральных удобрений.

По данным проведенных опытов оптимальными видами добавок оказались промышленные фосфоритные пыли, имеющие удельную поверхность свыше  $5000 \text{ см}^2/\text{г}$ , или продукты дополнительного помола фосфоритных концентратов с удельной поверхностью не менее  $2500\text{—}3500 \text{ см}^2/\text{г}$ . Из первых по ресурсам и качеству наиболее подходящей является пыль электрофильтров Кингисеппского комбината «Фосфорит». Необходимая тонина помола фосфоритного концентрата примерно соответствует величине ее, применяемой в производстве двойного суперфосфата по поточной схеме, т. е. остаток на сите 200 меш (0,072 мм) составляет около 20%.

Указанные фосфатные добавки, внесенные в суперфосфат в дозах, необходимых по расчету для снижения свободной

\* Анализ проведен по обобщенному кинетическому уравнению гетерогенных процессов  $\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}$  с определением констант  $k$  и  $n$  [18].

кислотности до 0%, обеспечивают получение после грануляции и сушки продукта с содержанием свободной  $P_2O_5$  2,5—3,0%. Нейтрализация продолжается при хранении продукта и свободная кислотность в суперфосфате в течение первых 5 суток снижается до 2,2—2,6%. Следовательно, по лабораторным данным применение фосфатных добавок станет возможным в случае, если ГОСТом разрешается выполнение анализа на 5 суток после отгрузки, как это имеет место при производстве порошковидного суперфосфата. Аналогичный результат может быть достигнут также путем промежуточного хранения суперфосфата в складе после смешения его с добавкой (перед грануляцией). Содержание усвояемой  $P_2O_5$  в продукте должно быть 21% или более (в зависимости от качества исходного суперфосфата и добавки), что около 0,5% выше результатов, полученных при применении известковой муки.

Грануляция и сушка суперфосфата, нейтрализованного фосфоритом, не отличается от нынешних условий этих процессов в действующих цехах гранулированного суперфосфата. Во избежание прекращения процесса нейтрализации конечная влажность гранул должна быть в пределах 3—4%.

Себестоимость гранулированного суперфосфата, рассчитанная по проектным данным, в условиях Маардуского химического комбината практически одинакова — как при применении фосфорита, так и известняка. Прибыльность производства суперфосфата при использовании фосфорита выше на 10% (за счет повышенного качества), а капиталовложения на строительство новых цехов меньше на 20—25% (за счет исключения отделения подготовки известняка).

Данные лабораторных исследований следует уточнить в промышленных масштабах. При положительных результатах этих опытов целесообразно заменить известняк при производстве гранулированного суперфосфата фосфоритом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Я. Ансо. Сланцевая и химическая промышленность, № 4, 72 (1964).
2. W. H. Mac Intire, G. A. Shuey. *Ind. Eng. Chem.*, 28, Nr. 8, 933 (1932).
3. W. H. Mac Intire, W. M. Shaw. *Ind. Eng. Chem.*, 24, Nr. 12, 1401 (1932).
4. W. H. Mac Intire, L. I. Hardin, F. D. Oldham. *Ind. Eng. Chem.*, 28, Nr. 6, 711 (1936).
5. W. H. Mac Intire, L. I. Hardin, F. D. Oldham, I. W. Hammond. *Ind. Eng. Chem.*, 29, Nr. 7, 758 (1937).
6. W. H. Mac Intire, L. I. Hardin. *Ind. Eng. Chem.*, 32, Nr. 1, 88 (1940).

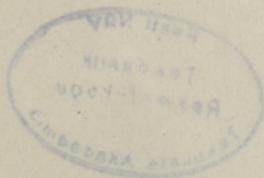
7. I. E. Fox. J. Agricult. Food Chem., 11, Nr. 6, 446 (1963).
8. Р. Е. Ремен, В. И. Головкин. ЖХП, 15, № 3, 26 (1938).
9. Л. В. Владимиров и др. ЖХП, 15, № 9, 19 (1938).
10. Р. Ремен, Н. Демиденко. Труды НИУИФ, вып. 147, 20 (1940).
11. А. И. Шерешевский. Хим. пром., № 8, 227 (1948).
12. Н. Е. Пестов, А. И. Шерешевский, Е. И. Пауткина. Хим. пром., № 8, 297 (1953).
13. А. И. Шерешевский, Л. С. Горицкая, Л. Н. Потапова. Сообщ. о научно-техн. работах НИУИФ, № 2, 22 (1957).
14. А. И. Шерешевский, Л. Н. Потапова. Труды НИУИФ, вып. 161, 16 (1958).
15. М. Л. Чепелевецкий, Е. Б. Бруцкус. Суперфосфат. Госхимиздат, 1958.
16. М. А. Вейдерма. Труды ТПИ, серия А, № 210, 305 (1964).
17. Ф. К. Кельман и др. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. Госхимиздат, 1963.
18. М. С. Захарьевский. Кинетика и катализ. Изд. Ленинградского университета, 1963.

*M. Veiderma, A. Kuusk*

## **Neutralization of Superphosphate with Ground Phosphate Rock**

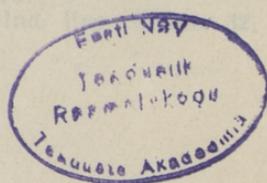
### **Summary**

In this paper the results of researches on neutralization of normal superphosphate with Estonian phosphate rock are presented. The influence of different factors, such as amount, composition and fineness of grind of rock, the intensity of mixing and others upon the kinetics of this process, and also the continuity of neutralization in granulating, drying and storing of superphosphate have been studied. The results of the investigations have shown that in production of granulated superphosphate limestone can be substituted by fine phosphate rock with the external specific area over 2500 sq cm per g. In this process the content of the soluble  $P_2O_5$  increases 0,5 per cent.



## СОДЕРЖАНИЕ

1. А. Я. Аарна, Ю. М. Канн, А. О. Мянник. Использование соединений включения мочевины с диметилловыми эфирами алифатических дикарбоновых кислот . . . . .	3
2. А. Я. Аарна, Е. Б. Карьяма. Разделение одно- и двухатомных фенолов методом бумажной хроматографии . . . . .	13
3. Э. Х. Сиймер, К. Р. Кийслер, К. Ю. Сиймер. О реакционной способности двухатомных фенолов с формальдегидом . . . . .	19
4. А. И. Кёстнер. Исследование стойкости битумных смесей . . . . .	29
5. Х. Т. Раудсепп, Х. Э. Раудсепп. Исследование деструкции 1- и 2-нафтолов . . . . .	35
6. Х. Т. Раудсепп, М. А. Сийрак. Исследование каталитической деструкции углеводов и кислородных соединений. (Сообщение III) . . . . .	39
7. М. А. Сийрак, Х. Т. Раудсепп. Исследование каталитической деструкции углеводов и кислородных соединений. (Сообщение IV) . . . . .	51
8. Х. Т. Раудсепп, Э. К. Ярв. О выделении кристаллических дифенолов из суммарных фенолов сланцевой подсмольной воды . . . . .	59
9. Х. Т. Раудсепп, К. К. Каролин. О синтезе алкилфенолов методом алкилирования в присутствии $ZnCl_2$ . . . . .	67
10. Ю. А. Варвас, К. В. Керм. Изучение поликристаллических соединений $A^{II} B^{VI}$ . (Сообщение V) . . . . .	75
11. Ю. Х. Рюнкла, Э. К. Сийрде. О диаграммах равновесия системы пар-жидкость . . . . .	83
12. М. А. Вейдерма, А. А. Кууск. Нейтрализация суперфосфата фосфоритной мукой . . . . .	91





СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И  
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XVII  
Таллинский политехнический институт

Редактор А. Аарна  
Технический редактор Я. Мыттус

Сдано в набор 6 III 1967. Подписано к  
печати 9 X 1967. Бумага  $60 \times 90 \frac{1}{16}$ . Печат-  
ных листов 6,5. Учетно-издательских  
листов 5,2. Тираж 500. МВ-09220.

Заказ № 736.  
Типография «Юхисэлу», Таллин,  
ул. Пикк, 40/42.

Цена 35 коп.



Цена 35 коп.