Ep. 6. 7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

Серия А № 185 1960

СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

VII

ТАЛЛИН, 1961

Ep. 6. 7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

Серия А № 185 1960

СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

VII

ТАЛЛИН, 1961

Ep 4517

Eesti NSV
KESKRAAMATUKOGU
Teaduste Akadeemia

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

Г. В. Озеров, Х. В. Липпмаа

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ НА КАЧЕСТВО И КОЛИЧЕСТВО ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Выход смолы при термическом разложении сланца зависит от состава керогена, от свойств сланца и от внешних условий, при которых ведется термическое разложение сланца. Если многочисленные работы подытоживают влияние свойств сланца на выход смолы, то, к сожалению, по вопросам влияния газовой среды на термическое разложение сланца имеется весьма скудная литература. Одна из первых работ, которая обращает внимание на влияние газовой среды на выход смолы, является работа К. Лутса [1]. Он подытоживает результаты опытов таблицей.

Таблица 1

Влияние газовой среды на выход и качество смолы (по Лутсу)

Продукты перегонки	Перегонка (данные в %)				
	сухая	в струе CO_2	в струе H_2	в струе N_2	в струе H_2O (пар)
Выход смолы на кероген	62,6	65,3	64,6	64,5	76,1
Фенолов в смоле .	27,7	41,9	31,9	32,8	48,6
Непредельных соединений в смоле	74,4	89,6	85,5	78,3	94,3
Удельный вес смолы	0,92	0,95	0,95	0,93	0,96

К сожалению, Лутс не указывает относительные количества пропускаемых газов и поэтому нет возможности глубже подойти к механизму процесса. Из таблицы видно, что применение газов ведет к более высоким выходам смолы. Более высокие выходы смолы, как видно из таблицы, достигаются за счет кислородных соединений смолы. К. Лутс определял непредельные соединения при помощи дымящей серной кислоты, в этом недостаток его метода, так как кроме непредельных углеводородов с дымящей серной кислотой соединяются и кислородные соединения. Так, результаты, полученные К. Лутсом под названием «непредельные соединения», отражают и количество кислородных соединений в смоле.

Таблица 2

Влияние газовой среды на выход и качество смолы

Газовая среда	Скорость газовой струи *л-мин.*	Выход на сухой газовый уголь		Изменение выхода фенолов в сравнении с нормальным в %
		смолы %	фенолы %	
N_2	0,3	12,13	2,41	+ 6,6
	0,7	12,34	2,52	+ 11,45
	1,5	13,20	2,75	+ 21,02
	2,0	14,07	2,91	+ 28,9
H_2	0,3	12,13	2,38	+ 5.55
	0,7	12,33	2,47	+ 9,38
	1,5	13,8	2,61	+ 15.48
	2,0	13,6	2,7	+ 19,52
CO	0,3	12,13	2,38	+ 5,48
	0,7	12,33	2,43	+ 7,5
	1,5	13,07	2,16	— 4 36
	2,0	13,60	2,03	— 9,92
H_2O (пар)	0,7	12,47	2,67	+ 15,4
	1,5	13,41	2,82	+ 24,84
	2,0	14,18	2,99	+ 32,56

Примечание: CO_2 дало аналогичные результаты относительно выхода и качества смолы как N_2.

Последние исследования, проведенные в 1958 году Х. Штейнбрехером и Р. Новотным [2] с газовым углем, показывают также, что при термическом разложении в струе инертного газа (N_2 и CO_2) происходит увеличение выхода смолы и содержания фенолов (см. таблицу 2).

Делается вывод, что увеличение выхода смолы и фенолов происходит за счет быстрого удаления образовавшихся паров смолы из нагретой зоны и что в случае применения инертного газа (N_2 и CO_2) не протекают химические реакции взаимодействия.

Исследования, проведенные Н. А. Клюквиным, Е. А. Абаренковой и Е. М. Тарасенковой [4] показывают также, что при термическом разложении в струе инертного газа (N_2 и CO_2) происходит увеличение выхода смолы и содержания количества кислых соединений, но одновременно делается вывод, что двуокись углерода не является инертным теплоносителем и простым десорбентом, а что при сравнительно низких температурах CO_2 химически взаимодействует с парогазовыми продуктами разложения керогена сланца.

При исследовании различных факторов на термическое разложение горючих сланцев были поставлены проблемной лабораторией химии и технологии горючих сланцев Таллинского политехнического института и опыты по выяснению влияния газовой среды на термическое разложение горючих сланцев.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в массивной стальной реторте с электрообогревом. В качестве сланца применялся прибалтийский сланец (фракция 2—5 *мм*), характеристика которого приводится в таблице 3.

Сланец располагался на сите, через которое снизу подавался газ. Углекислый газ предварительно очищался от кислорода при помощи активного препарата меди по способу, рекомендованному Л. М. Конторовичем и Ф. М. Рапопортом [3]. Опыты проводились при скорости струи газа 0,5 и 1,0 *л/мин*. Скорость струи замерялась реометром. Реторта загружалась при каждом опыте одинаковым количеством сланца в 150 *г*. Температура загрузки сланца поднималась в течение 2 часов до температуры 500°С и выдерживалась при ней в течение 10 мин., после

Таблица 3

Результаты технического анализа сланца

Показатели	Содержание
Влага, в %.	4,56
Зола, в % A^c	37,0
Минеральная углекислота, в % $CO_2{}^c$	12,05
Сера сульфатная в золе, в %	0,47
Органическая масса, в % O^c	49,24
Теплотворная способность, низшая в *ккал/кг* Q	4722
Перегонка в алюминиевой реторте	
смола, в %	33,0
вода, в %	8,7
полукокс, в %	55,3
газ и потери, в %.	3,0

чего опыт прекращался. Летучие продукты разложения сланца проходили соответствующую лабораторную систему конденсации. До улавливания газбензина газ промывался 20% раствором NaOH для удаления углекислого газа и сероводорода. Улавливание газбензина осуществлялось на активированном угле марки «БАУ» (ГОСТ № 6217-52). Количество газа измерялось газовыми часами и газ улавливался. Схема на рис. 1 с достаточной полностью передает экспериментальную установку для исследования влияния различных газов на качество и количество продуктов разложения сланца.

В ходе дальнейших опытов была существенно упрощена и улучшена система конденсации. Взамен системы холодильников был поставлен лабораторный электрофильтр. По конструкции он был аналогичен электрофильтру, который рекомендует Ф. Шульц-Хербругген [5]. Электрофильтр работал стабильно и при больших скоростях газа обеспечивал полную очистку газа от смолы.

Смола термического разложения сланца фракционировалась в лабораторной колонке с 4—5 теоретическими тарелками на фракции до 200°С, 200 — 340°С и фракции выше 340°С. Дистилляцию выше 130°С проводили в вакууме и температуры кипения пересчитывали на атмосферное давление. Полученные фракции смолы анализировались с определением растворимых в щелочи веществ.

Таблица 4

Материальный баланс полукоксования в %%

Показатели	Перегонка в струе (*л/мин.*)															
	Нормальная	CO_2		Нормальная	N_2		CO		H_2		C_3-C_4		H_2O			
		0,5	1,0		0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	1,0	1,7	3,7	5,0
Смола	29,6	31,8	31,0	26,4	30,4	31,1	31,3	30,5	32,0	31,9	30,8	30,8	31,8	33,9	35,2	35,0
Вода	8,9	9,1	9,6	10,0	9,1	8,7	8,8	8,7	8,5	6,9	9,0	9,5	8,7	8,7	8,7	8,7
Полукокс	53,2	51,5	50,3	55,1	52,7	52,4	51,2	52,5	50,6	50,0	51,8	52,2	50,9	50,0	48,5	48,0
Газбензин	1,0	1,3	1,5	0,9	1,0	0,9	1,3	1,2	0,4	—	0,8	0,7	1,1	1,1	1,1	1,1
Газ	2,7	3,7	4,4	2,8	6,8	6,9	7,4	7,1	8,3	11,2	7,6	6,8	2,5	2,3	2,5	2,5
Потери	4,6	2,6	3,2	4,8									5,0	4,0	4,0	4,7
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Выход смолы на истинную органическую массу в %	60,2	64,6	63,0	54,4	61,8	63,2	63,6	62,0	65,0	64,0	62,6	62,6	64,6	68,8	71,5	71,1

Характеристика смолы разложения сланца **Таблица 5**

Показатели	Перегонка в струе в (*в л/мин.*)								
	нормальная	CO_2		нормальная	N_2	CO	H_2	C_3-C_4	H_2O
		0,5	1,0		0,5	0,5	0,5	0,5	1,0
1. Суммарная смола									
Удельный вес при 20°С	0,9284	0,9620	0,9751	0,9277	0,9595	0,9613	0,9748	0,9606	0,9540
Показатель преломления при 20°С	1,5163	1,5313	1,5353	1,5109	1,5388	1,5316	1,5402	1,5328	1,5281
Выход на суммарную смолу в %%:									
фракции до 200°С . .	18,4	13,1	15,9	17,9	13,7	12,0	11,4	12,6	14,3
фракции 200—340°С .	32,6	23,2	16,9	37,2	19,9	25,0	22,0	25,6	23,0
остаток выше 340°С .	39,7	53,3	57,7	35,4	57,4	52,1	58,2	54,2	55,7
2. Фракция до 200°С									
Удельный вес при 20°С	0,7725	0,7862	0,7949	0,7868	0,7929	0,7875	0,7988	0,7926	0,7861
Показатель преломления при 20°С	1,4373	1,4377	1,4422	1,4355	1,4410	1,4362	1,4416	1,4420	1,4377
Кислые соединения в об. % . .	4,11	4,36	4,14	3,75	3,34	4,18	3,76	3,85	3,22
3. Фракция 200—340°С									
Удельный вес при 20°С	0,9314	0,9351	0,9276	0,9241	0,9304	0,9371	0,9361	0,9310	0,9244
Показатель преломления при 20°С	1,5091	1 5098	1,5066	1,5049	1,5104	1,5111	1,5085	1,5108	1,5064
Кислые соединения в об. % . .	25,5	27,9	27,1	18,5	22,2	23,5	22,2	21,5	19,5
4. Содержание кислых соединений в *мл* на 150 *г* сланца									
в фр. — 200°С	0,43	0,35	0,38	0,30	0,26	0,30	0,26	0,28	0,28
в фр. 200 — 340°С	3,96	3,30	2,30	3,13	2,17	2,94	2,29	2,80	2,32
5. Содержание гидроксильной группы									
в фр. — 200°С % . . .	—	—	—	0,54	0,50	0,40	0,39	0,30	0,42
$\frac{мэкв}{г}$	—	—	—	0,32	0,30	0,24	0,23	0,18	0,25
в фр. 200 — 340°С % . . .	—	—	—	2,38	2,43	2,72	2,17	2,38	2,54
$\frac{мэкв}{г}$	—	—	—	1,40	1,43	1,60	1,28	1,40	1,49

Таблица 6

Характеристика газа разложения сланца

Показатели	Перегонка в струе (в *л/мин.*)							
	Нормальная	CO_2		водяной пар				Нормальная
		0,5	1,0	1,0	1,7	3,7	5,0	
1. Количество газа в литрах при нормальных условиях	7,11	9,49	11,25	7,16	6,65	6,58	7,16	7,94
2. Состав газа в об. %								
CO_2	17,83	16,80	17,05	20,40	19,40	22,10	20,00	18,00
H_2S	7,94	7,05	6,31	7,89	7,98	7,90	7,90	7,80
$C_n H_m$	0,63	1,05	1,77	—	—	—	—	0,23
O_2	3,05	1,89	1,67	1,12	1,26	1,16	1,10	1,65
CO	3,71	5,27	5,04	0,30	0,30	0,29	0,11	2,64
H_2	0,93	1,99	2,30	0,85	1,09	1,04	0,92	0,80
$C_n H_{2n+2}$	6,33	9,59	9,63	1,09	0,83	1,06	0,55	3,66
N_2	59,75	56,35	56,24	68,35	69,14	66,45	69,42	65,22
3. Количество газа (без O_2 и N_2) в литрах при норм. условиях	2,66	3,96	4,74	2,19	1,97	2,13	2,11	2,63

Таблица 7

Характеристика сланцевого полукокса

Показатели	Перегонка		
	Нормальная	В струе CO_2 (*л/мин.*)	
		0,5	1,0
Минеральная углекислота, в % . .	20,78	23,09	23,30
Зола, в %	63,40	65,50	66,10
Летучие вещества, в %	15,82	11,41	10,60

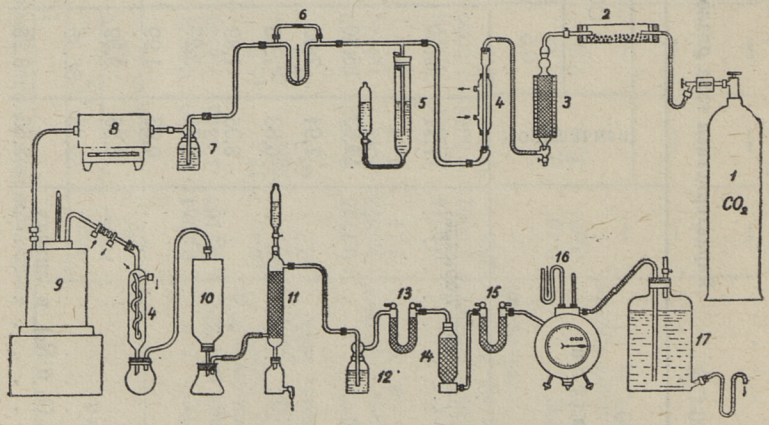


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования влияния различных газов на качество и количество продуктов разложения сланца.

1 — баллон; 2 патрон для сушки газа; 3 — колонка для очистки газа от кислорода; 4 — холодильник; 5 — маностат; 6 — реометр; 7 — склянка для очистки газа (конц. H_2SO_4); 8 — электропечь; 9 — реторта; 10 — конечный холодильник; 11 — абсорбер для CO_2; 12 — склянка для очистки газа (40% NaOH); 13 — трубка для сушки газа; 14 — башня с активированным углем; 15 — контрольная трубка; 16 — газовые часы; 17 — газометр.

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные изложены в таблицах 4—7 и позволяют сделать ряд предварительных заключений о влиянии газа на качество и количество продуктов термического разложения горючих сланцев.

Из приведенных экспериментальных данных видно, что примененные газы увеличивают выход смолы. Увеличение выхода смолы происходит за счет выхода более тяжелого остатка смолы (выкипающего выше 340°С). Одновременно происходит уменьшение содержания летучих веществ в полукоксе.

Газовый теплоноситель разбавляет образовавшуюся паро-газовую смесь и понижает парциальное давление паров смолы в потоке. Это, в свою очередь, тормозит вторичные процессы, протекающие в межкусковом пространстве, что и способствует качественной сохранности смолы и увеличению ее количественного выхода.

Опыты в струе CO_2 показывают, что при температуре полукоксования происходит реакция восстановления CO_2, которая увеличивает содержание CO в газе.

Выводы

1. В настоящей работе исследовано влияния N_2, CO_2, CO, H_2 C_3H_8 — C_4H_{10} и водяного пара на качество и количество продуктов термического разложения сланца.
2. Показывается, что при термическом разложении сланца в среде газов и водяного пара происходит увеличение суммарного выхода смолы. Увеличение происходит за счет выхода более тяжелого остатка смолы.
3. Показывается, что при применении газового теплоносителя общее количество кислых компонентов во фракциях, выкипающих до 350°, понижается.
4. Экспериментальные данные показывают, что значительная часть кислых компонентов в фракции смолы, выкипающей до 350°С, образуется за счет вторичных реакций, которые протекают в парогазовой смеси во время пребывания ее в межкусковом пространстве.
5. Показывается, что при температуре полукоксования (510°) развивается реакция восстановления $CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Luts, Põlevkivi utmise meetodid ja nende mõju esiõli omaduste peale. Ajakiri «Loodus», 1924.
2. H. Steinbrecher und R. Novotny, Die Schwelung von Gasflammkohle mit verschiedenen Gasen als Spülmittel. Brennstoff-Chemie Nr. 2, Bd. 40, 1959.
3. Очистка газов от кислорода с применением активного препарата меди по способу, рекомендованному Л. М. Конторовичем и Ф. М. Раппопортом. Заводская лаборатория № 5, стр. 632—633, 1951.
4. Н. А. Клюквин, Е. А. Абаренкова, Е. М. Тарасенкова, О взаимодействии двуокиси углерода с продуктами разложения сланца. Труды Ленинградского инженерно-экономического института, вып. 25. Изд. ЛГУ, 1959.
5. F. Schulz Herbruggen, Versuche mit einem neuartigen elektrostatischen Teerabscheider. Brennstoff-Chemie Bd. 40/6, 1959.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

В. М. Ефимов,) Э. Э. Пийк, Р. Э. Метсик*

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МАЛЫХ СЛАНЦЕПЕРЕГОННЫХ ГЕНЕРАТОРОВ

Малые сланцеперегонные генераторы Сланцеперерабатывающего комбината им. В. И. Ленина в г. Кохтла-Ярве имеют сравнительно большую историю.

Первый промышленный цех с шестью генераторами типа «Пинч» (пропускной способностью по 33 *т* сланца в сутки каждый) был пущен в январе 1925 г. [1].

После успешного освоения этого цеха [2] несколько позднее началось строительство и других сланцеперерабатывающих цехов. Однако в основу была взята иная конструкция генератора, более простая (без пережима и стояков), получившая название цилиндрического генератора [1, 3].

Это обстоятельство было вызвано, в основном, сложившейся в то время коньюнктурой на мировом рынке: сырая сланцевая смола получила большой спрос по высоким ценам. Поэтому потребовалось в короткий срок и с наименьшими затратами сил и средств увеличить ее производство.

Так в течение 1936—1938 гг. возникло еще два генераторных цеха (№ 2 и № 3).

В 1943 г. был построен четвертый цех, в основу которого была взята снова конструкция сланцеперегонного генератора типа «Пинч», но с некоторыми изменениями [1].

За многолетний период существования малых генераторов коллективом этих цехов была проделана большая работа по их совершенствованию [1, 3, 4, 5].

*) Научный руководитель А. Я. Аарна.

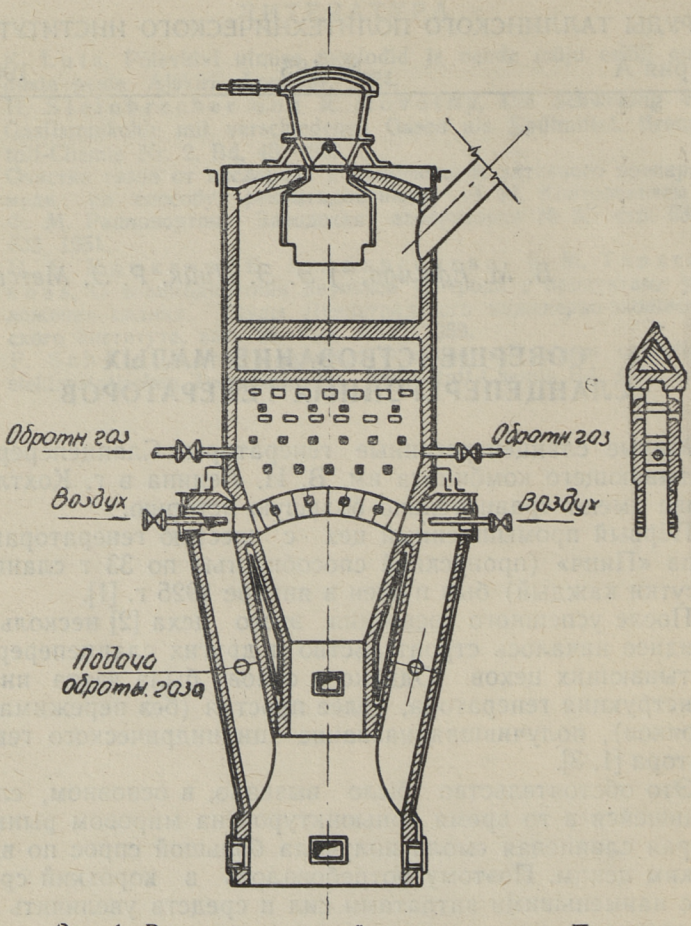


Рис. 1. Реконструированный генератор типа «Пинч» первого цеха.

Особенно больших успехов удалось достичь работникам четвертого цеха: пропускная способность каждого генератора была увеличена на 15 *т* сланца в сутки.

Реконструкция этих генераторов сводилась, в основном, к снижению их гидравлического сопротивления и улучшению распределения теплоносителя в слое топлива шахты полукоксования путем увеличения количества дюз в кольцевом канале (с 6 до 12) и расширения козырька над ними.

В 1959 г. началась реконструкция генераторов первого цеха, заключавшаяся в применении здесь принципа раздельной подачи воздуха в газификатор и топку [6].

В результате реконструкции (рис. 1) пропускная способность генераторов в среднем по цеху была увеличена на 15 *т* сланца в сутки.

В начале 1960 г. с целью уточнения количественных и качественных показателей трех реконструированных к этому времени генераторов первого цеха коллективом Всесоюзного научно-исследовательского института по переработке топлива, теплотехстанции Главгаза СССР, Научно-исследовательского института по добыче и переработке сланцев СНХ ЭССР и комбината было проведено их балансовое испытание.

Необходимо отметить, что испытание трех реконструированных генераторов (остальные три были остановлены на чистку) ставило их в более выгодные условия в отношении гидравлического режима и охлаждения парогазовой смеси, чем при одновременной работе шести генераторов цеха.

После проведения балансового испытания реконструированных генераторов (назовем I этапом), Институтом сланцев совместно с коллективом работников комбината и при участии инженеров ТТС, было проведено испытание этих же генераторов с отключением подачи воздуха в топки (назовем II этапом), т. е. используя последние только в качестве распределителей теплоносителя [7].

Как известно из практики [8], применение распределителей теплоносителя на реконструированных генераторах Ленгипрогаза не дало положительного эффекта, их производительность по сланцу осталась на прежнем уровне.

Проведенная нами проверка на аналогичных генераторах комбината «Кивиыли» также подтвердила последнее.

Анализируя это обстоятельство, мы пришли к заключению, что реконструкция генераторов Ленгипрогаза по типу генераторов с центральным вводом теплоносителя [9] заметно ухудшила распределение теплоносителя в газификаторе, а следовательно, и эффективность его работы.

Из практики известно [10, 11], что с целью сохранения прежней глубины газификации (т. е. прежней теплотворности газа и прежнего содержания остаточного кислорода в теплоносителе) в случае ухудшения равномерности распределения теплоносителя в слое топлива газификатора, необходимо увеличить время контакта между теплоносителем и топливом.

Последнее же в наших условиях может быть достигнуто либо увеличением высоты слоя топлива, либо уменьшением расхода паровоздушного дутья. На сланцеперегонных генераторах Прибалтийского бассейна пошли по последнему пути.

Следовательно, в случае использования на реконструированных генераторах Ленгипрогаза встроенных в шахту полукоксования топок только в качестве распределителей теплоносителя, расход паровоздушного дутья должен быть ниже, чем он был на этих генераторах до их реконструкции.

Повышение расхода паровоздушного дутья в данном случае приведет к снижению теплотворности газа, увеличению содержания остаточного кислорода в теплоносителе, выходящем из газификатора и, как следствие этого, к понижению содержания легких фракций в генераторной смоле [12, 13].

Таким образом применение распределителей теплоносителя на реконструированных генераторах Ленгипрогаза не может обеспечить повышение их производительности по сланцу.

Применив аналогичный анализ к малым сланцеперегонным генераторам, в частности к генераторам первого цеха, мы пришли к обратному выводу: применение центрального распределителя теплоносителя в шахте полукоксования должно обеспечить увеличение их производительности по сланцу.

Действительно, как упоминалось нами раньше [14], сочетание пережимного профиля, т. е. обводных стояков и кольцевого канала с центральным распределителем теплоносителя в шахте полукоксования должно значительно снизить гидравлическое сопротивление генератора, что является залогом увеличения его пропускной способности по сланцу.

Кроме того, указанное сочетание пережимного профиля с центральным распределителем теплоносителя ни в коей мере не снижает эффективности работы газификатора, а лишь создает благоприятные условия для равномерного распределения теплоносителя как в газификаторе, так и в шахте полукоксования.

Приступая к испытанию реконструированных генераторов первого цеха с использованием топок только в качестве распределителей теплоносителя, мы ставили перед собою следующие задачи:

а) проверить наше предположение о возможности значительного повышения производительности генераторов по сланцу,

б) определить качество смолы,

в) получить необходимые данные для изучения вопроса возникновения хлористых солей в генераторном процессе и распределения последних в продуктах полукоксования.

Проведенная работа позволила полностью выполнить поставленные перед нею задачи, оттенив в первую очередь качественную сторону жидких продуктов.

Для более наглядного выявления влияния некоторых факторов технологического режима на качество полу-

Таблица 1

Характеристика переработанного сланца на реконструированных генераторах

Наименование показателей	Реконструированные генераторы	
	I этап	II этап
Влажность рабочего сланца, %	8,3	8,7
Содержание на сухую массу, %:		
углекислоты карбонатов, CO_2^c	20,5	20,8
золы прокаливания, A^c	46,6	47,9
условной органической массы $100 - (CO_2^c + A^c)$	32,9	31,3
Теплотворность высшая по бомбе, *ккал/кг:*	3080	2931
на сухой сланец	2824	2676
на рабочий сланец	22,4	21,4
Выход смолы в аллюминиевой реторте, % .		

чаемых продуктов в работе проводится сравнение с соответствующими показателями, полученными в I этапе.

Характеристика переработанного за период испытаний сланца приводится в таблице 1.

Испытания подтвердили наше предположение о возможности эффективного применения на малых генераторах распределителей теплоносителя без организации в них горения газа.

Средняя производительность одного генератора по сланцу за период испытаний в I этапе составила 60,5 *т/сутки,* во II этапе соответственно 59,6 *т/сутки.* Причем длительность аварийных простоев в I этапе составила примерно 2%, а во втором этапе — 8% от периода испытаний. В таблице 2 даются показатели технологического режима реконструированных генераторов.

Таблица 2

Показатели технологического режима реконструированных генераторов

Наименование показателей	Единица измерения	Реконструированные генераторы	
		I этап	II этап
Общий удельный расход воздуха на процесс (при t = 20°C)	*м³т*	423	443
в т. ч. в газификатор	„	344	443
„ в топку	„	79	—
Общий удельный расход обратного газа на процесс (при t = 20°C)	„	298	258
в т. ч. в топку*)	„	129	76
Разрежение:			
в газосливе	*мм в. ст.*	158	170
в топке	„	45	55
в средней части шахты полукоксования (у ее стенок)	„	68	84
в верхней части газификатора	„	40	53
Температура:			
в газосливе	°C	215	229
в топке	„	735	761
Содержание кислорода в теплоносителе, выходящем из топки	%	1,4	1,0
Конечная температура охлаждения парогазовой смеси	°C	31	28

*) Остальная часть обратного газа поступала в обводные стояки.

Из данных таблицы 2 следует, что в случае поступления всего воздуха только через газификатор (II этап), гидравлическое сопротивление генератора несколько увеличивается за счет газификатора. При

Таблица 3

Характеристика полученной генераторной смолы

Наименование характеристик	Единица измерения	Генераторная смола			
		I этап		II этап	
		суммарная	средняя	суммарная	средняя
Примерное соотношение смол	вес.	100,0	90,0	100,0	90,0
Удельный вес, $d\frac{20}{20}$		1,015	1,007	1,016	0,990
Содержание влаги	%	1,93	6,9*)	1,89	11,3*)
Механические примеси	„	1,58	1,55	2,06	1,63
Зольность	„	0,34	—	0,35	—
Температура вспышки	°С	113	94	110	69
Условная вязкость при 75°С	°Е	3,22	2,55	3,31	2,0
Фракционный состав, %:					
начало кипения	°С	182	175	195	169
выкипает до 170°С	% об.	—	—	—	2,0
„ 180 „	„	—	—	—	3,0
„ 190 „	„	0,2	2,0	—	5,5
„ 200 „	„	1,1	3,0	1,0	7,6
„ 210 „	„	2,4	4,1	2,2	10,2
„ 220 „	„	4,2	8,1	3,7	12,7
„ 230 „	„	6,6	10,2	5,4	14,8
„ 240 „	„	7,7	12,2	7,2	16,8
„ 250 „	„	9,6	14,3	9,2	20,4
„ 260 „	„	12,3	16,3	11,3	22,4
„ 270 „	„	14,6	18,4	13,5	24,5
„ 280 „	„	17,0	20,4	15,5	27,5
„ 290 „	„	18,8	22,4	17,7	30,1
„ 300 „	„	23,5	26,5	20 5	32,1
„ 310 „	„	26,9	29,6	23,3	34,2
„ 320 „	„	35,4	38,8	31,5	42,3
Содержание суммарных фенолов	% вес.	27,2	—	27,2	21,5
Содержание низкокипящих фенолов (выкипающих до 300°С) на исходную смолу	„	1,70	—	1,90	—

* Примечание. Проба смолы бралась до ее предварительного отстоя от воды.

этом основная часть гидравлического сопротивления в обоих случаях приходится на участок распределитель теплоносителя — газоотвод.

В таблице 3 дана характеристика полученной генераторной смолы. Необходимо указать, что в период испытания вся смола цеха проходила циркуляцию через барильет и в таблице называется «суммарной»; средняя же смола отбиралась на анализ до ее закачки в барильетный цикл.

Из данных таблицы 3 вытекает, что многократная циркуляция смолы через барильет значительно снижает содержание легких фракций в исходной смоле. Средняя генераторная смола II этапа заметно отличается от смолы I этапа большим содержанием легких фракций, низкокипящих фенолов и механических примесей.

Таблица 4

Характеристика газового бензина реконструированных генераторов

Наименование показателей	Единица измерения	Реконструированные генераторы	
		I этап	II этап
Удельный вес, $d\frac{20}{20}$		0,7345	—
Молекулярный вес		89	85
Бромное число		106,2	112,8
Сульфируемые	% вес.	79,6	85,7
Парафиновые и нафтеновые углеводороды	„	20,4	14,3
Непредельные углеводороды	„	60,7	59,9
Ароматические углеводороды	„	18,9	25,8
Фракционный состав:			
начало кипения	°С	40	38
выкипает до 50°С	% об.	7,0	6,0
„ 60 „	„	16,0	14,0
„ 70 „	„	27,0	28,0
„ 80 „	„	41,0	44,0
„ 90 „	„	54,0	58,0
„ 100 „	„	66,0	70,0
„ 110 „	„	74,0	78,0
„ 120 „	„	83,0	84,0
„ 130 „	„	88,0	88,0
„ 140 „	„	92,0	9 ,0

Наряду со смолой при испытании реконструированных генераторов изучался также состав газового бензина, который улавливался на активированном угле. Характеристика его приводится в таблице 4. Отсюда видно, что газовый бензин II этапа заметно отличается от I этапа бóльшим содержанием ароматических углеводородов. Последнее может быть объяснено более высокой температурой процесса полукоксования во II этапе.

Впервые в работе малых генераторов был снят точный баланс подсмольной воды, приведенный в таблице 5.

Из данных таблицы 5 видно, что при поступлении всего воздуха в газификатор, количество испаряющейся воды значительно больше, чем при его частичном поступлении.

Таблица 5

Баланс подсмольной воды реконструированных генераторов на одну тонну рабочего сланца

Наименование показателей	I этап		II этап	
	количество, *кг*	%	количество, *кг*	%
Приход				
Влага сланца	83,0	48,8	87,0	39,5
Пирогинетическая влага*)	25,0	14,7	25,0	11,3
Влага дутьевого воздуха .	1,9	1,2	2,0	0,9
Влага от испарения орошающей воды (по разности) **)	60,1	35,3	106,2	48,3
Итого	170,0	100,0	220,2	100,0
Расход				
Откачено в цех дефеноляции	147,3	86,7	199,0	90,5
Откачено на маслосклад со смолой (влага смолы) . .	5,9	3,5	3,6	1,5
Влагосодержание генераторного газа	16,8	9,8	17,6	8,0
Итого	170,0	100,0	220,2	100,0

*) Принято по средним лабораторным данным.

**) Сюда включена и вода, образующаяся в результате горения газа в топке и полукокса в газификаторе.

Однако, как следует из таблицы 6, существенного различия в качестве подсмольных вод не наблюдается.

Если учесть многочисленные материалы [2, 15, 16, 17], свидетельствующие о благоприятном влиянии водяного пара на выход смолы и содержание в ней низкокипящих фенолов, то наличие большего количества испаряющейся воды, полученной во II этапе, следует считать положительным фактом.

Таблица 6

Характеристика подсмольной воды реконструированных генераторов

Наименование показателей	Реконструированные генераторы	
	I этап	II этап
Содержание, *г/л*		
Суммарные фенолы	7,91	7,12
Нелетучие „	6,74	6,84
Летучие „	0,95	0,72
Окисляемые	7,00	7,00
Летучие кислоты в пересчете на CH_3COOH	0,79	0,78
Ацетон	0,18	0,22
Свободные кислоты в пересчете на CH_3COOH	0,83	0,87
pH	4.0	3,8

Не исключена возможность, что именно этот фактор и повлиял на лучшее качество полученной смолы в случае использования встроенных в шахту полукоксования топок только в качестве распределителей теплоносителя.

Положительное влияние водяного пара сказалось, однако, и в вопросе распределения хлора в продуктах термического разложения сланца.

Как известно, наличие в сланцевой смоле хлора в виде хлоридов является одной из главных причин коррозии смолоперерабатывающей аппаратуры. Поэтому вопрос уменьшения содержания хлора в генераторной смоле является очень важным и злободневным.

Следует указать, что составленный полный баланс хлора в продуктах термического разложения сланца при его переработке в генераторах является одной из первых работ, посвященных указанной проблеме.

Ранее в литературе [18, 19] отмечалось, что хлор находится в продуктах термического разложения сланца в виде неорганических соединений.

Таблица 7

Содержание общего хлора в исходном сланце, сланце с различной степенью обогащения и керогене

Наименование этапов	Содержание в исходном сланце в вес. %		
	условной органической массы	общего хлора	общего хлора в пересчете на 100% условной органической массы
1	32,9	0,227	0,690
	80,5	0,560	0,695
	90,2	0,620	0,687
2	31,3	0,208	0,665
	92,0	0,616	0,671

Из данных таблицы 7 видно, что содержание хлора в сланце зависит от содержания в нем керогена. Из этого следует, что основная масса хлора находится в горючем сланце в виде органических соединений и в результате их термического разложения в генераторном процессе возникают неорганические соединения хлора. В полученной генераторной смоле было найдено только несколько миллиграммов органического хлора на литр.

Содержание хлора в продуктах полукоксования приводится в таблице 8, баланс хлора — в таблице 9. В потери с неучтенными продуктами входит количество хло-

Таблица 8

Содержание хлора в продуктах термического разложения сланца

Наименование продуктов	Единица измерения	Реконструированные генераторы	
		I этап	II этап
Переработанный сланец (сухой) . .	%	0,227	0,208
Суммарная смола с содержанием воды:			
1,93%	г/л	2,13	—
1,89%	„	—	1,46
Вода подсмольная	„	1,95	2,27
Зола	%	0,260	0,226

ридов, осаждаемых вместе с фусами в конденсационной аппаратуре и емкостях, содержание органического хлора в смоле, уносы с газом и т. д.

Таблица 9

Распределение хлора в продуктах термического разложения сланца

Наименование показателей	Содержание хлора в пересчете на рабочий сланец			
	I этап		II этап	
	г/т	*%*	*г/т*	*%*
Приход				
Содержание хлора в исходном рабочем сланце	2080	100,0	1900	100,0
Расход				
Содержание хлоридов:				
в суммарной смоле	365	17,5	244	12,8
в подсмольной воде	286	13,7	434	22,8
в золе	1400	67,3	1200	63,1
Потери с неучтенными продуктами (по разности)	29	1,5	22	1,3
Итого . . .	2080	100,0	1900	100,0

Из данных таблиц 8 и 9 следует, что повышение наличия в процессе водяного пара благоприятно влияет на снижение содержания хлора в смоле за счет большего перехода его в водную фазу, и что 30—35% хлора, содержащегося в исходном сланце, выносится из генератора вместе с продуктами полукоксования.

Из данных таблицы 10 мы видим, что с увеличением подачи воздуха в газификатор увеличивается степень раз-

Таблица 10

Характеристика золы реконструированных генераторов

Наименование показателей	Содержание %	
	I этап	II этап
Зола прокаливания	80,4	82,6
Углекислота минеральная	16,6	12,1
Углерод	4,0	3,6

ложения карбонатов и улучшается полезное использование углерода.

Следовательно, применение распределителей теплоносителя на малых генераторах обеспечивает увеличение их производительности по сланцу с вполне удовлетворительным использованием органической массы исходного сланца.

Выводы

1. Применение центральных распределителей теплоносителя в шахте полукоксования малых генераторов обеспечивает увеличение их производительности по сланцу.

2. С увеличением поступления в газификатор генераторов дутьевого воздуха увеличивается выход подсмольной воды за счет увеличения испаряющейся воды орошения.

3. На малых генераторах типа «Пинч», использующих для расшлаковки воду в незначительных количествах, выход подсмольной воды составляет, примерно, 220 *кг* на тонну рабочего сланца, с содержанием влаги 8—9%.

4. Высказано предположение о том, что наличие большего количества водяного пара в генераторном процессе во время испытаний привело к улучшению качества генераторной смолы и что многократная циркуляция сланцевой смолы через барильет приводит к снижению содержания в ней легкокипящих фракций.

5. Хлор, содержащийся в исходном сланце в виде органических соединений, в процессе термического разложения переходит в неорганические соединения — хлориды.

Содержание органического хлора на литр генераторной смолы не превышает нескольких миллиграммов.

6. Около 65% хлора, содержащегося в исходном сланце, в генераторном процессе адсорбируется полукоксом и золой, а остальная часть выходит из генератора вместе с парогазовой смесью.

7. Высказано предположение, что наличие в генераторном процессе большего количества водяного пара способствует большему выносу хлоридов с парогазовой смесью из генератора с одновременным увеличением перехода последнего в водную фазу.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Л. Эпштейн, М. Я. Губергриц, «Практические заметки о конструкции и работе сланцеперегонных генераторов небольшой производительности». Вопросы техники и экономики промышленного коксования горючих сланцев, Гостоптехиздат, 1957, стр. 231.
2. K. Luts. «Der estländische Brennschiefer Kukersit, seine Chemie, Technologie und Analyse», Revaler Buchverlag, 1944, Bd. 112, 103.
3. В. М. Ефимов, «Развитие конструкции цилиндрических сланцеперегонных генераторов типа «Кохтла-Ярве». Сланцеперерабатывающее производство, Кохтла-Ярве, № 1, 3 (1959).
4. V. Jefimov, «Põlevkivi uttegeneraatorite tehnoloogilise protsessi parandamisest». Tehnika ja tootmine, № 5, 9 (1957).
5. В. М. Ефимов, «О смоляном режиме сланцеперегонных генераторов». Труды ТПИ, Серия А, № 165, 3 (1959).
6. Э. С. Безмозгин, М. М. Барщевский, А. С. Синельников, Л. С. Заглодин, «Промышленный опыт повышения производительности сланцевых газогенераторов». Газовая промышленность, Гостоптехиздат, № 2, 17 (1960).
7. Э. С. Безмозгин, М. М. Барщевский, Л. С. Заглодин, А. С. Синельников, Советское авторское свидетельство № 109152 «Печь-газификатор».
8. Я. И. Вайнштейн, «Испытание ГГС на газосланцевом заводе в г. Сланцы». Труды ВНИИТ, вып. 8, 1959, стр. 52.
9. М. М. Барщевский, Э. С. Безмозгин, А. С. Синельников, В. Н. Шувалов, «Сланцевые газогенераторы с центральным вводом теплоносителя». Труды ВНИИПС, вып. 7, 1959, стр. 120.
10. Н. Э. Рамбуш, «Газогенераторы». ГОНТИ 1939, стр. 44.
11. В. С. Альтшулер, «Методы интенсификации работы промышленных газогенераторов». Издательство Академии наук СССР, 1955, стр. 7.
12. А. Я. Аарна, «О влиянии кислорода воздуха при термическом разложении горючего сланца». Труды ТПИ, Серия А, № 153, 9 (1958).
13. А. К. Митюрев, «Кинетика окисления сланца Прибалтийского месторождения». Труды ВНИИПС, вып. 5, 1956, стр. 84.
14. В. М. Ефимов, Сланцевые газогенераторы высокой производительности. Бюлл. «Горючие сланцы», Изд. ГНТК СМ ЭССР, №1—2 (1960), стр. 16.
15. В. Е. Раковский, Ф. Л. Каганович, Е. А. Новичкова, «Химия пирогенных процессов», Минск, 1959, стр. 26, 57, 61, 77, 97.
16. H. Steinbrecher, R. Novotny, «Die Schwelung von Gasflamm-kohle mit verschiedenen Gasen als Spülmittel». Brennstof-Chemie № 2, 50 (1959).
17. В. Е. Раковский, О. Н. Мазина, «Влияние условий газификации на состав фенолов торфяного дегтя». Труды института торфа, том VII, 162 (1959).

18. О. П. Меркулова, А. Н. Немировский, М. О. Прейс, В. П. Теодорович, «Некоторые соображения по вопросу коррозии оборудования установки атмосферной дистилляции сланцевой смолы». Труды Института сланцев, вып. 9, 1960, стр. 114.
19. И. Ю. Хюссе, Р. Э. Метсик, Л. Ю. Метсик, «Отложения на тарелках колонн атмосферной дистилляции и в трубчатых печах опытной установки переработки смолы на Сланцеперерабатывающем комбинате в г. Кохтла-Ярве». Труды Института сланцев, вып. 9, 1960, стр. 132.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

*E. L. Rajavee**

PÕLEVKIVI UTTEVEE DEFENOLEERITAVUS BUTÜÜLATSETAADIGA, SÕLTUVALT UTTEVEE KOOSSEISUST

Põlevkivi termilisel lagundamisel saadakse väga erineva koostisega uttevett. Igale uttesüsteemile on iseloomulik uttevee koostis. Kui võrrelda eri uttesüsteemidelt saadud uttevett, siis on võimalik jagada neid Kohtla-Järvel Lenini nimelises põlevkivi töötlemise kombinaadis töötavate utte- ja gaasistamissüsteemide järgi nelja gruppi [1]: Kohtla-Järve ja Pintš tüüpi uttegeneraatorite, Lengiprogaasi tüüpi uttegeneraatorite, tunnelahjude ja kamberahjude uttevesi. Igas uttesüsteemis on uttetingimused erinevad. Fenoolide tekkimist kütuse termilise lagunemise erisugustes tingimustes on uurinud viimasel ajal H. Steinbrecher ja R. Novotny [2]. Teostades katseid laboratoorsel utteseadmel süsihappegaasi, süsinikoksüüdi, lämmastiku, vesiniku ja veeauru keskkonnas, neil õnnestus näidata, et vedelate utteproduktide saagis oleneb utteruumi läbivast gaasist ja uttematerjali läbimise kiirusest. Selgus fakt, et kui uttekeskkonda läbis veeaur, siis fenoolide saagis tõusis 32,5% võrra. Süsinikoksüüdi gaasi keskkonnas utmisel fenoolide saagis langes 30%, võrreldes utmisel ilma gaasi keskkonnata.

Senini ei ole piisavalt uuritud mainitud probleemi põlevkivi utteprotsesside puhul, kuid veeauru ja süsinikoksüüdi sisaldus soojuskandjas on igale uttesüsteemile erinev ja sõltub tehnoloogilise protsessi tingimustest.

Autori poolt varem avaldatud töö [1] põhjal on järgnevas tabelis toodud eri uttesüsteemide uttevete fenoolide koostis.

*) Juhendaja H. Raudsepp.

Tabel 1

Uttesüsteemi nimetus	Kergesti lenduvad fenoolid, g/l	Mittelenduvad fenoolid g/l	Lenduvate ja mittelenduvate fenoolide suhe
Kohtla-Järve tüüpi generaator	0,67	4,03	1 : 6
Lengiprogaasi tüüpi generaator	0,87	1,84	1 : 2,1
Tunnelahi	2,3	12,8	1 : 5,5
Kamberahi	2,48	12,3	1 : 4,9

Järeldub, et summaarsete fenoolide sisalduvus on ka kvalitatiivselt erinev igal uttesüsteemil.

Ekstraheerimisel butüülatsetaadiga keemiliselt individuaalseid ühe- ja kahealuselisi fenoole veest, näitas B. I. Ivanov [5], et iga individuaalne fenool omab erinevat jaotuskoefitsienti süsteemis vesi-butüülatsetaat. B. I. Ivanov selgitas põhilised massülekandetingimused butüülatsetaadiga põlevkivi uttevee ekstraheerimisel vastuvoolu põhimõttel töötavas kolonnsüsteemis [3, 4, 5]. A. K. Kollerov tõestas matemaatiliselt, toetudes B. I. Ivanovi töödele, et ekstraheerimisel butüülatsetaadiga vastuvoolu kolonnis selleks, et viia fenoolide kontsentratsioon 1000 mg/liitrites kuni 400 mg/liitrites, on vajalik 6 teoreetilist kontakti, kusjuures ratsionaalne butüülatsetaadi tarvidus moodustas 7—9% uttevee mahust [16].

Tööstuslik ekstraktsiooni protsessi juurutamine butüülatsetaadiga andis rahuldavaid tulemusi [9, 10]. Raskused peituvad vaid selles, et fenoolide jääkkontsentratsioon on liiga kõrge ja moodustab 360—400 mg/liitris. Suur on butüülatsetaadi kulu — kuni 90 kg 1 tonni saadavate fenoolide kohta. Liiga suur on neutraalõlide sisaldavus tarbefenoolides, kõrge on fenoolide omahind, mille peamiseks põhjustajaks on kallihinnaline solvent-butüülatsetaat.

Kasutatava solvendi asendamine mõne teise, odavamaga pole senini tööstuslikult lahendatud. E. Luhakooder ja E. Siirde [7] on uurinud põlevkivi uttevees leiduvate kõrgemate ketoonide kasutamise võimalust ekstraheerimise solvendina, kuid kõrgemate ketoonide vähese toodangu tõttu ei ole neid senini kui solventi tööstuslikult rakendatud.

1958/59. aastal S. Semjonov ja B. Gurewits uurisid kõrgemate alkoholide saamise võimalust tunnelahjude bensiini kergest fraktsioonist [8]. Mainitud protsessi pooltööstuslik katsetamine viidi läbi 1959. aastal. Tunnelahjubensiini olefiinse osa hüdratatsioonil väävelhappe menetlusel saadi solvent, mis oma omadustelt oli lähedane butüülatsetaadile. Tööstusliku produkti puudumise tõttu pole kõrgemaid alkohole uttevee ekstraktsioonil tegelikult kasutatud. Järelikult uttevete defenoleerimise protsess põlevkivitööstuses baseerub põhiliselt butüülatsetaadiga ekstraheerimise menetlusel.

Tööstuslikuks defenoleerimiseks eri uttesüsteemide utteveed kogutakse 5000 m^3 mahutisse, millest nad suunatakse edasi defenoleerimiseks. Tänini aga ei ole uuritud eri uttesüsteemidelt saadavate uttevete defenoleeritavust. Nii teoreetiliselt kui ka praktilistel kaalutlustel omab mainitud küsimus olulist tähtsust. Uttevete defenoleerimise protsessi tööstuslikul rakendamisel esinevate probleemide selgitamisel omaks see suurt tähtsust. Teades, kuidas on defenoleeritav iga tüüpkoostisega uttevesi individuaalselt, võib teha järeldusi, miks fenoolide jääkkontsentratsioon on veel nii kõrge, miks mõnel juhul ilmneb emulgeerumise nähe jne.

On tõestatud, et defenoleerimise aste on sõltuv vaba ammoniaagi sisaldusest uttevees [12, 13]. Vaba ammoniaagi manulusel ekstraktsiooni tulemused halvenevad. Tekivad solvendi keemilised kaod (kui solvendiks on butüülatsetaat) seebistamise protsessi tagajärjel.

Fenoolveed, millest eraldati vaba ammoniaak süsihappegaasiga läbipuhumise teel, olid paremini defenoleeritavad [11]. Süsihappegaasiga läbipuhumise tulemusena oli ekstraktsiooniefekt eriti märgatav kahealuseliste fenoolide juures [5].

Uttevee pH	Fenoolide jääkkontsentratsioon *mg/l*
2—6	0,28
7—7,2	0,35
8—9	1,06

Ka põlevkivi uttevete ekstraheerimisel laboratoorsetes tingimustes saadi märgatav vahe, kui ekstraheeriti 10%-

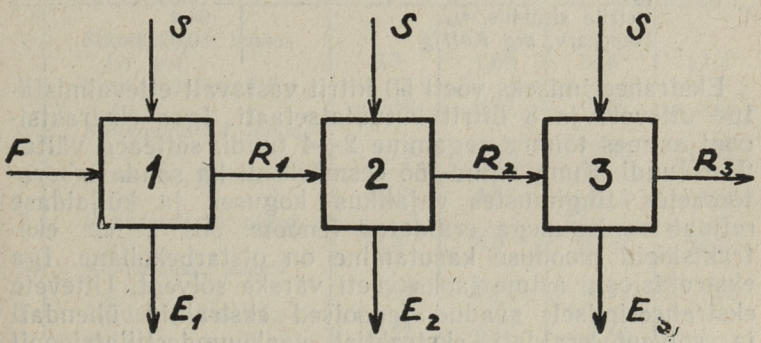
se koguse butüülatsetaadiga seitsmeastmelises vastuvooluekstraktoris erinevate pH väärtuste juures [5].

Järelikult happeline keskkond parandab ekstraktsiooni tulemusi ka põlevkivi uttevete defenoleerimisel butüülatsetaadiga.

Käesoleva töö eesmärgiks on anda võrdlev ülevaade erinevatelt utteseadmetelt saadud uttevee defenoleeritavuse kohta ja saada suurem kogus fenoole nende lähemaks uurimiseks järgnevas töös.

Eksperimentaalosa

Uttevete fenoolide ekstraheeritavuse iseloomustamiseks valiti ristvoolu ekstraktsioonimenetlus, vastavalt toodud joonisele 1 [14].



Joon. 1. S—solvent; F—uttevesi; R—rafinaat; F—ekstrakt; 1, 2 3 — ekstraktsiooni astmete arv.

Iga ekstraktsiooni astme läbiviimiseks võeti värsket solventi 6% uttevee kogusest. Ekstraktsiooni läbiviimiseks kasutati reaktorit 50 liitrilise töö mahuga. Selleks, et tagada solvendi ja uttevee vahelist head kontakti, valiti segaja turbiintüüpi. Segaja tiirude arvuks valiti 150 t/minutis. Selline moodus on soovitatud kahe halvasti seguneva vedeliku kontakti viimiseks [15].

Kasutatud uttevee analüüsi tulemused on toodud tabelis 2.

Analüüsi metoodika on avaldatud varem [1].

Uttevesi vabastati enne ekstraheerimist õlist ja mehaanilistest lisanditest. Selleks kasutati kahekordset filtreeri-

mist. Algul filtreeriti uttevesi läbi laboratoorse liiva filtri ja järgnevalt läbi filterpaberi. Selliselt saadi õlist ja mehaanilistest lisanditest vaba uttevesi.

Ekstraktsiooni teostamiseks võeti butüülatsetaat alljärgneva koostisega:

Näitaja	Tulemus
Erikaal, $d\frac{20}{4}$	0,874
Fraktsiooniline koostis:	
Keemise algus, °C	115
Keeb üle kuni 120 °C, %	7
„ 135 °C, %	96
Keemise lõpp, °C	142
pH	5.53
Estrite sisaldus, %	94.4
Happearv, *mg KoH/g*	0,0224

Ekstraheerimiseks võeti 50 liitrit vastavalt ettevalmistatud uttevett ja 3 liitrit butüülatsetaati. Igas ekstraktsiooni astmes toimus segamine 2—4 tundi, setteaeg vältas 2—6 tundi. Kuna antud töö eesmärk oli ka saada laboratoorsetes tingimustes vajalikus koguses ja küllaldase rafinatsiooniastmega eraldatud fenoole, siis sellise ekstraktsiooni mooduse kasutamine on otstarbekohane. Iga ekstraktsiooni astme jaoks võeti värske solvent. Uttevete ekstraheerimisel saadud fenoolsed ekstraktid ühendati ja solvent eraldati ekstraktist vaakuumdestillatsioonil süsihappegaasi voolus. Iga ekstraktsiooni astme järele määrati summaarsete fenoolide jääkkontsentratsioon rafinaadis (uttevees).

Ekstraktsiooniprotsess teostati temperatuuril 10 °C.

Katse tulemused

Iga uttesüsteemi uttevee fenoolide ekstraheerimisel ilmnes vastav spetsiifika sellele vaatamata, et ekstraktsiooni tingimused olid ühesugused.

Kohtla-Järve tüüpi generaatorite uttevesi moodustas butüülatsetaadiga nõrgalt kollaka emulsiooni, mis seismisel või nõrgal soojendamisel kergesti lagunes. Moodustus selgepiirilise eraldumisega ekstrakti ja rafinaadi kiht. Kolmeastmelise ekstraktsiooni tulemusena saadi sum-

maarsete ühe- ja kahealuseliste fenoolide kontsentratsiooniks rafinaadis 0,240 *g*/liitris, mis vastab puhastusastmele 95,5%.

Tabel 2

Ekstraheerimiseks võetud uttevete koostis eri uttesüsteemides

Jrk. nr.	Utteseadme nimetus	Kohtla-Järve generaatorid, tsehh nr. 2	Lengiprogaasi generaatorid, tsehh nr. 5	Tunnelahjud	Kamberahjud
1	2	3	4	5	6
	Proovivõtmise aeg	29.9.57	20.10.57	11.10.57	28.9.57
1	Summaarsed fenoolid, *g/l*	5,3	1,06	14,6	17,3
2	Lenduvad fenoolid, *g/l*	0,66	0,77	2,3	3,2
3	Mittelenduvad fenoolid, *g/l*	4,48	0,84	13,55	12,45
4	Atsetoon (ketoonid), *g/l*	0,07	0,21	2,15	0,06
5	Oksüdeeruvad ained, *g/l*	12,4	6,0	20,37	22,2
6	Ammoniaak, alused *g/l*	0,40	0,19	0,56	1,98
7	Lenduvad happed, *g/l*	0,57	0,59	1,53	—
8	Tahke jääk, *g/l*	8,12	1,25	14,52	22,6
9	Mehaanilised lisandid, *g/l*	0,26	0,04	0,3	0,16
10	Õli, *g/l*	1,36	0,07	0.95	0.2
11	pH	4.0	4,22	5,0	7.2
12	H_2S, *g/l*	puudus	puudus	0,048	puudus

Lengiprogaasi tüüpi generaatortsehhi uttevesi sisaldas suhteliselt kõige vähem fenoole. Nende eraldamiseks ekstraheerimisel butüülatsetaadiga saavutati puhastusaste 90 mg/liitris juba pärast teist ekstraktsiooniastet. See on parim ja kõige kiiremini saavutatud tulemus, võrreldes teistelt uttesüsteemidelt saadud vete ekstraheerimise tulemustega. Peale selle ei esinenud emulgeerumise nähet.

Tunnelahjude tsehhi uttevesi ekstraheeriti viies astmes. Ka siin ei esinenud emulgeerumise nähet, mis oleks sega-

nud defenoleerimist. Viieastmelise ekstraktsiooni tulemusena langes fenoolide kontsentratsioon 180 mg/liitris.

Kõige suuremat erinevust ekstraheerimisel näitasid gaasistamisveed kamberahjude katsetsehhist. Ilmnes tugev emulgeerumine, mis mõjus segavalt. Jaotuskoefitsient oli teiste süsteemidega võrreldes halvim. Pärast kuueastmelist ekstraktsiooni saavutati puhastusastmeks 1 300 mg/liitris. Emulsioon lagunes, kui ekstraktile lisati 100 ml 0,1N *HCl* lahust kergel soojendamisel.

Tabel 3

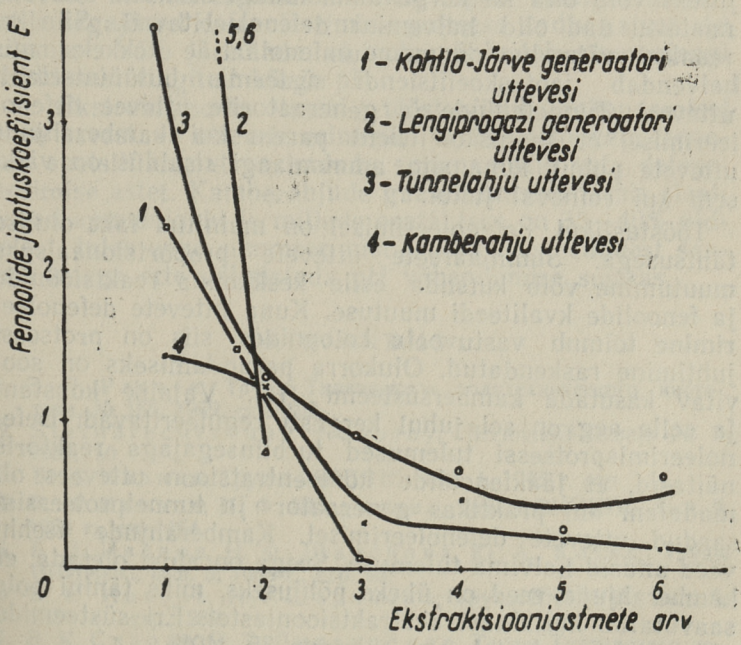
Põlevkivi uttevete summaarsete fenoolide ekstraktsioon 6% butüülatsetaadiga.

Ekstraktsiooni aste	Fenoolide kontsentratsioon lähtevees, *g/l*	Fenoolide sisaldus pärast ekstraktsiooni, *g/l*			
		BA	vees	E*	K**
Kohtla-Järve tüüpi generaatorid, tsehh nr. 2					
1	5,2	3,62	1,58	2,29	38,0
2	1,58	0,86	0,72	1,19	34,7
3	0,28	0,04	0,24	0,016	24,7
Lengiprogaasi tüüpi generaatorid, tsehh nr. 5					
1	1,06	0,90	0,16	5,62	90,3
2	0,16	0,07	0,09	0,78	12,3
Tunnelahjude tsehh					
1	14,6	11,1	3,1	3,57	61 5
2	3,1	1,7	1,4	1,22	20,2
3	1,4	0,67	0,73	0,92	32,8
4	0,43	0,31	0,42	0,74	24,6
5	0,42	0,08	0,34	0,23	11,5
6	0,34	0,16	0,18	0,89	16,7
Kamberahjude tsehh					
1	17,3	10,2	7,1	1,43	28,6
2	7,1	3,9	3,2	1,23	24,2
3	3,2	0,7	2,5	0,28	5,6
4	2,5	0,9	1,9	0,47	5,4
5	1,9	0,3	1,5	0,2	5,3
6	1,5	0,2	1,3	0,15	5,4

* — fenoolide jaotuskoefitsient, ** — fenoolide ekstraktsioonikoefitsient.

Tabelis 3 on toodud võrdlev ülevaade ekstraheerimise tulemuste kohta. Iseloomustavate näitajatena on toodud nii fenoolide jaotuskoefitsient, kui ka ekstraktsioonikoefitsient, mis iseloomustab igat ekstraktsiooniastet eraldi ja näitab keskkonna tingimuste mõju ekstraktsiooni tasakaalule. Oksübensooli vesilahuse ekstraheerimise tingimuste selgitamiseks butüülatsetaadiga Dierichs [11] näitas katseliselt, et fenoolide jaotuskoefitsient süsteemis butüülatsetaat-fenooli vesilahus pärast maksimumi saavutamist järsult langeb. Siit järeldab Dierichs, et selle põhjuseks võib olla mitmesuguste assotsiatsiooninähete esinemine. Põlevkivi uttevee ekstraheerimise protsess on selles suhtes palju keerukam.

Joonisel 2 on toodud ülevaade jaotuskoefitsiendi muutumisest sõltuvalt ekstraktsiooniastmete arvust. Reaalsetes tingimustes ainete jaotus faaside vahel on keerukas ja sõl-



Joon. 2. Fenoolide jaotuskoefitsiendi sõltuvus ekstraktsiooniastmete arvust.

tuv paljudest faktoritest. Kui langeb aine kontsentratsioon või tõuseb lahuse temperatuur, väheneb assotsiatsioon. Antud tingimustes toimusid kõik katsed ühesuguste temperatuuride juures. Muutuvaks faktoriks oli fenoolse komponendi kontsentratsioon, mis kõikus suurtes piirides. Lengiprogaasi generaatorite uttevees oli fenoolide kontsentratsioon madalaim ja sellest tingituna ekstraktsioonitingimused parimad. Seejuures tuleb arvestada fenoolse komponendi kvalitatiivse koostisega. Saadud uttevee fenoolses osas on rohkesti ühealuselisi, kergesti lenduvaid fenoole ja vähe raskesti lenduvaid, kahealuselisi fenoole. Esimesed ekstraheeruvad kergemini.

Kamberahjude uttevee defenoleerimisel ilmnes tugev emulgeerumine. Sama toimub ka tööstuslikus defenoleerimise protsessis, eriti talvetingimustes. B. I. Ivanov täheldas sama nähet vastuvoolu töötavas kolonnis, kui solvendi sisseandmise kiirus ületas 2,3 m/sek. Selle põhjuseks võib olla ka kõrge ammoniaagi sisaldus uttevees, mistõttu nad olid halvemini defenoleeritavad. Siin on reaalne võimalus ammooniumfenolaatide tekkeks, mis halvendab jaotuskoefitsiendi süsteemis butüülatsetaat-uttevesi. Tunnelahjude ja generaatorite uttevee defenoleerimisel on jaotuskoefitsient parem kui kamberahjude uttevete puhul, kuna siin ammoniaagi sisaldus on väiksem kui eelneval juhul.

Tööstuslikul defenoleerimisel on mainitud fakt olulise tähtsusega. Summaarsete uttevete proportsionaalsuse muutumine võib kutsuda esile keskkonna reaktsioonide ja fenoolide kvaliteedi muutuse. Kuna uttevete defenoleerimine toimub vastuvoolu kolonnides, siis on protsessi juhtimine raskendatud. Olukorra parandamiseks on soovitav kasutada kambersüsteemi [11]. Vajalik konstant ja selle aeg on sel juhul kergesti reguleeritavad. Defenoleerimisprotsessi tulemused turbiinsegajaga reaktoris näitasid, et jääkfenoolide kontsentratsioon uttevees oli madalam kui praktikas generaator- ja tunnelprotsessist saadud uttevete defenoleerimisel. Kamberahjude tsehhi veed andsid halvima tulemuse. Seega on alust oletada, et kamberahjude veed on üheks põhjuseks, miks tänini pole saavutatud küllaldast ekstraktsiooniastet. Eri süsteemide uttevetest moodustab aga viimane 35—40%.

Seoses kamberahjude ümberladumisega diinasvooderdusele, tõuseb kambrite tootlikkus, suureneb ammoniaagi

sisaldus. Järelikult suureneb uttevee kogus üldvete bilansis. Seega kamberahjude vete defenoleeritavuse parandamise küsimus aktuaalne. Antud probleemi lahendamiseks on vajalik teada fenoolide individuaalkoostist eri uttevetel. Alles siis võib teha teoreetilisi ja praktilisi järeldusi.

Järeldused

1. Käesolevas töös uuriti põlevkivitööstuses eri uttesüsteemidelt saadud uttevete fenoolide ekstraheerimise protsessi butüülatsetaadiga ristvoolu ekstraktsioonitingimustes.
2. Katsetest tulenes, et eri uttesüsteemide uttevete fenoolide ekstraktsiooni koefitsient ja fenoolide jaotuskoefitsient süsteemis uttevesi-butüülatsetaat on iseloomulikud eri süsteemidelt saadud uttevetele. Kamberahjude uttevete defenoleerimisel ilmnes tugev emulgeerumine, mille tagajärjel defenoleerimise protsess andis halvemaid tulemusi. Võib järeldada, et seda põhjustab ammoniaagi sisaldusest tingitud kõrge pH.
3. Ekstraktsiooniprotsessi tööstuslikul rakendamisel tuleb arvestada uttevete erinevust ja neis leiduvate fenoolide spetsiifikat, et parandada summaarsete vete defenoleerimise astet. Kamberahjude gaasistamisveed, mis sisaldavad ammoniaaki ja millede osatähtsus on 35—40% üldvetest, tuleb enne summeerimist teistest süsteemidest saadud vetega ette valmistada pH vähendamise suunas.

KIRJANDUS

1. Э. Л. Раявее, Труды Таллинского политехнического института, № 165, 1959, стр. 162.
2. Steinbrecher und Novotny, Brennstoff-Shemie № 2, 1959, 50.
3. Б. И. Иванов, Труды ВНИИПС, вып. 1, 1948 г. стр. 121.
4. Б. И. Иванов, Н. Ф. Шаронова, Труды ВНИИПС, вып. 2, 1954 г., стр. 164.
5. Б. И. Иванов, Н. Ф. Шаронова, Ю. А. Козак, Труды ВНИИПС, вып. 3, 1955 г., стр. 90.
6. Б. И. Иванов, Н. Ф. Шаронова, Труды ВНИИПС, вып. 5, 1956 г., стр. 289.
7. Э. К. Сийрде, Э. Т. Лухакоодер, Труды Таллинского политехнического института, вып. 2, Таллин, 1955 г., стр. 169.
8. С. С. Семенов, Б. Е. Гуревич, Труды ВНИИПС, вып. 6, 1958 г., стр. 197.

9. Г. Иванов, Г. Л. Исаков и др., Труды ВНИИПС, вып. 7, 1959 г., стр. 247.
10. Н. А. Берновская, Л. Б. Черняк, Газовая промышленность № 10, 1959 г.
11. А. Дирих, Р. Кубичка, Фенолы и основания из углей, Гостоптехиздат, 1958 г., стр. 112—115 и стр. 107.
12. R. Kubicka, Voda, 33, 308 (1953).
13. И. Ф. Филиппов, С. М. Карпачева, Газовая промышленность № 1, 1958 г.
14. Л. Альдерс, Жидкостная экстракция, Москва, 1957 г., стр. 82.
15. А. Г. Касаткин, Основные процессы и аппараты химической технологии. 1948 г., стр. 800.
16. А. К. Коллеров, Труды ВНИИПС, вып. 3, 1955 г., стр. 125.

Э. Л. Раявее

ДЕФЕНОЛИРУЕМОСТЬ ПОДСМОЛЬНЫХ ВОД БУТИЛАЦЕТАТОМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА ВОД

РЕЗЮМЕ

В настоящей работе был исследован процесс выделения фенолов из подсмольной воды, полученной из разных систем переработки горючих сланцев бутилацетатом.

Процесс экстрагирования был проведен в экстракторе с турбинной мешалкой.

Из результатов работы следует, что:

1) коэффициент экстракции и коэффициент распределения фенолов в системе подсмольная вода—бутилацетат при водах разных систем швелевания являются характерными для этих вод.

При дефенолировании подсмольных вод камерных печей появилось эмульгирование, вследствие чего процесс дал неудовлетворительные результаты. Предполагается, что причиной этого является повышенное значение pH из-за содержания аммиака.

2) при промышленном применении процесса экстрагирования необходимо учитывать специфику фенолов в разных подсмольных водах, чтобы улучшить степени дефенолирования суммарных вод.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

А. Я. Аарна, К. Р. Кийслер

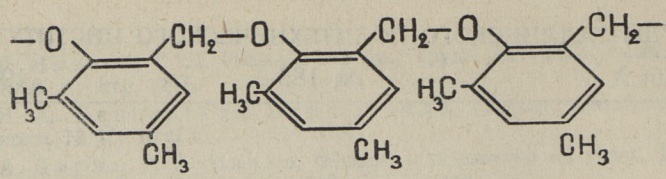
О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА С ДВУХАТОМНЫМИ ФЕНОЛАМИ ПОДСМОЛЬНОЙ ВОДЫ

Двухатомные фенолы подсмольной воды переработки горючих сланцев нашли практическое применение для синтеза клеевых смол и дубителей. Основными компонентами этой смеси фенолов являются моно-, ди- и триметил производные резорцина [1, 2, 3]. Таким образом, часть активных водородных атомов блокированы здесь в ароматическом ядре метильными группами. Однако, несмотря на это, фенолы подсмольной воды при конденсации с формальдегидом образуют неплавкие и нерастворимые продукты конденсации. Образование трехмерного полимера только образованием метиленовых мостиков между молекулами резорцина трудно объяснить. В связи с этим возникает вопрос о возможности участия в конденсации гидроксильных групп.

Участие фенольной гидроксильной группы в конденсации с формальдегидом до настоящего времени является спорным вопросом. Вероятно, что низкокипящие фенолы (фенол, крезолы) конденсируются с формальдегидом без участия гидроксильной группы. Этот вывод подтверждается исследованиями Смирнова и Серенкова [4]. Эти авторы показали, что при термическом твердении резольных смол метилолные группы реагируют с водородом ароматического ядра.

Возможность реагирования фенольных гидроксильных групп предполагал уже Бэкэланд [5, 6].

При конденсации ксиленолов формальдегидом 2,4 — ксиленол не давал ожидаемого метиленового производного. Была получена смола, со следующей предполагаемой структурой [7]:



Конденсация сильных алкилированных производных резорцина с формальдегидом до сих пор не исследована. Целью настоящей работы является исследование некоторых вопросов конденсации алкилрезорцинов с формальдегидом.

Экспериментальная часть

Для исследования использовалась фракция двухатомных фенолов сланцевой смолы, имеющая следующие показатели:

Таблица 1

Характеристика фракции фенолов подсмольной воды

Показатели	Количество
Пределы кипения при 10 *мм* рт. ст., °С	160—165
Элементарный состав в %:	
углерод	69,74
водород	6,99
кислород	23,18
сера	0,09
Содержание гидроксильной группы, %	23,07
Молекулярный вес	139

Согласно приведенным данным кислород гидроксильной группы составляет 94,0% от общего количества кислорода. Опыты проводились в присутствии ацетона. По данным наших исследований ацетон является регулятором реакции с образованием молекулярного соединения с фенолами. Для сравнения проводились опыты с чистым резорцином и без ацетона.

В стеклянный реакционный сосуд помещалось необходимое количество фенолов, затем добавлялся ацетон и производилось перемешивание до образования однородной смеси. Затем прибавлялось все количество 35,6% раствора формалина. При этом температура не превышала 30—40°С (охлаждение). После окончания выделе-

ния тепла реакционный сосуд закрывался. Реакционная смесь содержалась при комнатной температуре. Время от времени отбирались пробы для анализов. Соотношение исходных компонентов приводится в нижеследующей таблице.

Таблица 2

Соотношение компонентов в реакционной смеси

№ опыта	Количество в молях			
	Двухатомные фенолы		Ацетон	Формальдегид
1	подсмольн. вод.	1,0	0,76	0,44
2	„ „	1,0	0,76	0,88
3	„ „	1,0	—	0,44
4	резорцин	1,0	0,83	0,48
5	„	1,0	—	0,48

Содержание гидроксильной группы в реакционной смеси приводится в таблице 3.

Таблица 3

Содержание гидроксильной группы в реакционной смеси

№ опыта	Продолжительность реакции в днях					
	0	2	5	11	22	25
	Количество гидроксильных групп на моль фенола					
1	2,0	2,40	—	2,22	2,12	2,09
2	2,0	2,54	1,38	1,27	—	1,21
3	2,0	2,42	1,67	1,57	—	1,69
4	2,0	—	2,27	—	2,22	2,10
5	2,0	2,38	—	2,11	—	2,05

В опытах 3 и 5 реакция прекращалась после 11 дней с прибавлением воды и продукт реакции разделялся на растворимую и нерастворимую в воде части следующим образом:

к 10 *г* реакционной смеси прибавлялось 50 *мл* воды, смесь перемешивалась и вода декантировалась. Эта процедура повторялась многократно, пока вода не окрашивалась. Нерастворимая в воде часть растворялась в эфире, эфирный раствор высушивался хлористым каль-

цием и эфир отгонялся при 40°С и вакууме 15 *мм* рт. ст. Часть растворимая в воде экстрагировалась эфиром и эфирный раствор обрабатывался как указано выше.

Продукт конденсации двухатомных фенолов подсмольной воды практически не растворяется в воде. Анализ его приводится ниже: С — 69,18%; Н — 7,30%; О — 23,52%; ОН — 19,30%.

Гидроксильная группа составляет только 77% от общего количества кислорода, т. к. на три атома кислорода один атом не имеет характера гидроксила.

Чистый резорцин дает только 6,5% части нерастворимой в воде. Часть растворимая в воде имела следующий состав: С — 66,67%; Н — 5,52%; О — 27,78%; ОН — 27,93%.

Гидроксильная группа составляет 95% от общего количества кислорода.

По прошествии 25 дней от всех образцов были отобраны пробы весом примерно 10 *г*, которые высушивались при 120°С до постоянного веса. Анализ этих проб приводится в нижеследующей таблице 4.

Таблица 4

Характеристика продуктов конденсации двухатомных фенолов с формалином

№ опыта	Элементарный состав в %			Содержание функциональных групп в %		Распределение кислорода в %	
	С	Н	О	ОН	СО	ОН	СО
1	67,09	7,16	25,75	20,60	3,56	75	8
2	70,28	6,66	23,06	20,43	1,21	84	3
3	69,17	6,83	24,00	23,17	—	91	—
4	65,90	5,54	28,56	27,90	2,30	92	5
5	65,56	5,51	28,93	29,51	—	96	—

Гидроксильная группа определялась методом ацетилирования в растворе пиридина. Так как наличие воды может оказать влияние на результат определения, нами были проведены контрольные опыты с водными растворами двухатомных фенолов. Были получены следующие результаты:

безводные фенолы — 23,07% OH, т. е. 100%,
73% раствор фенолов — 20,76% OH, т. е. 90%,
52% раствор фенолов — 20,50% OH, т. е. 89%.

Таким образом содержание гидроксильной группы в присутствии воды получено на 10—11% ниже истинного.

Обсуждение результатов

Из приведенных данных вытекает, что при реакции резорцина и формальдегида вначале наблюдается увеличение содержания гидроксильной группы выше двух, а затем ее содержание падает до двух на молекулу фенола. В случае сильно алкилированных двухатомных фенолов наблюдается снижение количества гидроксильных групп ниже исходного. В продукте конденсации резорцина и формальдегида 96—97% от общего количества кислорода найдено в гидроксильной группе. В случае алкилированных двухатомных фенолов гидроксильный кислород составляет лишь 80% от общего количества кислорода и только при нагревании до температуры 120°С приближается к 90%.

На основании этих данных можно предположить, что метилолные группы первичного продукта реакции между резорцином и формальдегидом реагируют с водородными атомами ароматического ядра с выделением воды и образованием метиленовой связи. В случае алкилированных двухатомных фенолов метилолные группы реагируют повидимому с фенольными гидроксильными группами, что приводит к образованию просто эфирной связи. Исходя из вышеизложенного для алкилированных двухатомных фенолов можно предположить наличие следующей схемы реакции:

$$(CH_3)n\,Ar(OH)_2 + HCHO = (CH_3)n\,Ar\,(OH)_2\,CH_2OH$$

$$(CH_3)n\,Ar(OH)_2\,CH_2OH + (CH_3)n\,Ar(OH)_2 =$$

$$= (CH_3)\,n\,Ar(OH)_2\,CH_2{-}O{-}Ar(CH_3)\,n\,(OH)_2 + H_2O,$$

где: Ar — ароматическое ядро и
n = 1 до 3.

Из результатов опытов 1 и 3 вытекает, что присутствие ацетона тормозит реакцию между фенольной гидроксильной и метилолной группами. Торможение этой реакции происходит, повидимому, из-за образования молекулярного соединения между ацетоном и фенолом.

Выводы

1. Исследована реакция между алкилированными двухатомными фенолами и формалином.

2. Показано, что алкилированные двухатомные фенолы подсмольной воды реагируют с метилолной гидроксильной группой с образованием просто эфирной связи.

3. Наличие ацетона в реакционной смеси тормозит реакцию конденсации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Иванов, Н. Ф. Шаронова, Труды ВНИИПС, вып. 2, стр. 164 (1954).
2. Б. И. Иванов, Н. Ф. Шаронова, В. В. Шаманова, Труды ВНИИТ, вып. 9, стр. 190 (1960).
3. Т. Алумяе, Э. Лагеда, Изв. Акад. наук ЭССР, VIII, 4, 234, (1959).
4. З. С. Смирнова, В. И. Серенков, Высокомол. соед., т. 2. № 7, 1067 (1960).
5. L. H. Backeland, Ind. Eng. Chem., 1, 158 (1909).
6. L. H. Backeland, H. L. Bender, Ind. Eng. Chem., 17, 225 (1925).
7. F. S. Granger, Ind. Eng. Chem., 24, 442 (1932).

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

Х. Т. Раудсепп, А. И. Кэстнер

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ФЕНОЛОВ ПРЯМЫМ ТИТРОВАНИЕМ В БЕЗВОДНОЙ СРЕДЕ

Исследование кислородосодержащейся части сланцевых смол требует определения количественного содержания фенольных гидроксильных групп. Для этой цели широко используются методы анализа, основанные на реакции гидроксильных групп с уксусным ангидридом или с магнийорганическими соединениями. Хотя вышеупомянутые методы и находят широкое применение и дают удовлетворительные результаты, следует отметить их некоторые принципиальные недостатки, например приравнивание свойств фенольных и алифатных гидроксильных групп. Наличие этих недостатков вызывает необходимость в разработке нового метода, который был бы точным и удобным и мог быть применен при определении гидроксильных групп фенолов.

Исходя из этого, было решено провести опыты по определению фенольных гидроксильных групп прямым ацидиметрическим титрованием.

Определением гидроксильных групп фенолов прямым ацидиметрическим титрованием занимался целый ряд авторов; итоги этих определений подведены в реферирующих статьях [1, 2, 3, 4]. Большинство авторов использует для определения точки эквивалентности потенциометрический метод [5—20]. Кроме того для этой цели применяется кондуктометрический метод, метод высокочастного титрования и титрование с помощью индикаторов. В нижеследующем обзоре литературы упоминаются только методы потенциометрического титрования.

Фенолы, как очень слабые кислоты ($pK = 10—11$), соли которых в водных растворах сильно гидролизованы, можно титровать только в неводных, органических раст-

ворителях. В качестве среды применяются алифатические кетоны [9, 11, 16, 17], диметилформамид [9, 11, 12, 15], этилендиамин или другие алифатические амины [5, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14], пиридин [14, 15, 17, 19, 20] и др. органические растворители или их смеси. Лучшие результаты получались при применении растворителей основного характера (алифатические амины, пиридин).

В качестве титранта находят наиболее широкое применение растворы едких щелочей в спиртах [11, 13, 14], растворы метилатов [7, 9, 12] или аминоэтилатов щелочных металлов [5, 8, 19], а также четвертичных аммониевых оснований [15, 16, 17, 18, 20] в органических растворителях. Использование метилатов щелочных металлов требует обычно для изготовления титранта значительного количества метилового спирта. Метиловый спирт, имея сравнительно высокую константу автопротолиза (табл. 1), выравнивает аналогично воде скачок потенциала в точке эквивалентности. Так, Гарлоу и Уайлд [17] указывают на нижеследующие закономерности понижения годности спиртов в качестве растворителя при титровании фенолов: и-пропиловый спирт > этиловый спирт > метиловый спирт > вода.

Таблица 1

Константы автопротолиза растворителей при 25°

Наименование спирта	$pK_{\text{авто}}$ 25°
Этиловый спирт	19,1
Метиловый спирт	16,7
Вода	14,0

Для определения точки эквивалентности применяются разные комбинации электродов. Многими авторами рекомендуется в качестве отчетного электрода модифицированный каломелевый электрод, который по сравнению с обычным каломелевым электродом дает более резкий скачок потенциала. Для модифицирования водный раствор KCl в мосту электрода заменялся спиртовым раствором KCl. В паре с каломелевым электродом применялись стеклянный [9, 11, 13, 15, 16, 18, 20], сурьмяной [12, 13, 15] и платиновый [13] электроды. Употреблялись также системы из стеклянного и металлического электродов [7, 8,

10, 19] и электроды из двух металлов [5, 6]. Гарлоу и др. [13] установили, что наибольший скачок потенциала дает следующая пара: каломелевый — аноднополяризованная платина. Учитывая хорошие результаты титрования в водных растворах с применением родиевого электрода [22], имеются основания рекомендовать в неводной среде и этот электрод.

Обычные фенолы дают часто пологие кривые изменения потенциала, которые не дают возможности точного определения точки эквивалентности. Противоречивы также литературные данные по определению двухосновных фенолов. Поэтому на основе только литературных данных нельзя дать методики определения содержания гидроксильных групп сложных фенольных смесей (напр. сланцевых фенолов). Целью настоящей работы является разработка методики прямого титрования фенолов, гарантирующего удовлетворительную точность определения, а также изучение возможностей его применения для анализа сланцевых фенолов.

Экспериментальная часть

Аппаратура для проведения опытов состояла из установки для титрования, предварительного усилителя и самопишущего потенциометра.

Титрование производилось в 100 *мл* стакане, который закрывался прикрепленной к штативу резиновой пробкой.

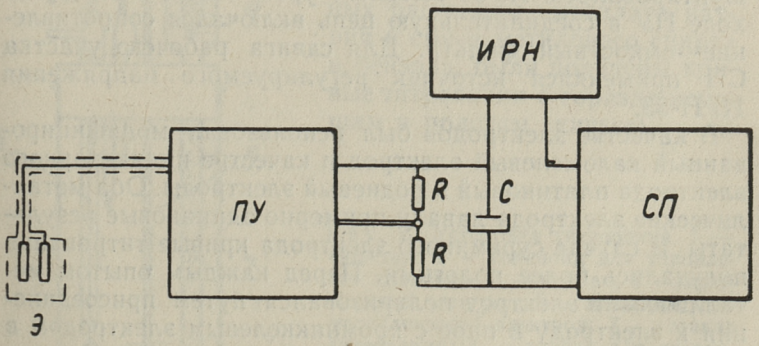


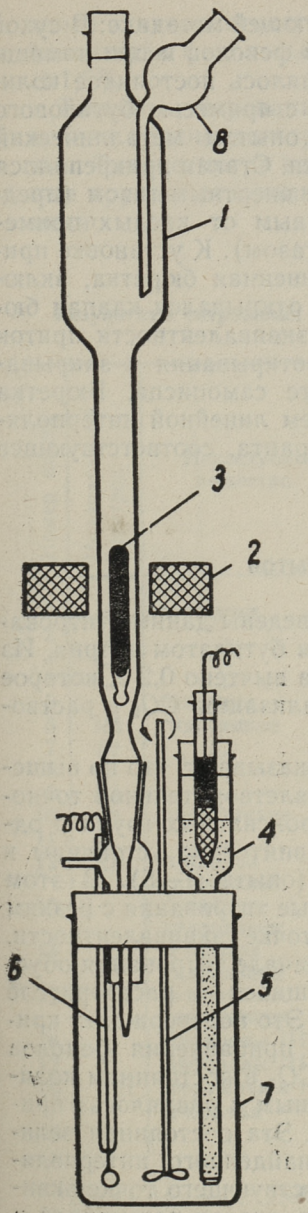
Рис. 1. Схема установки титрования.

Через пробку были пропущены трубка для подвода инертного газа, бюретка, механическая мешалка и электроды. Во время титрования стакан был окружен заземленным жестяным кожухом. Для измерения количества добавляемого титранта использовалась специальная бюретка с постоянной скоростью вытекания жидкости. Постоянная скорость вытекания поддерживалась в бюретке по принципу бутылки Мариотта.

Для этого уровень титранта поддерживался выше нижнего конца газоподводящей трубки и израсходованный титрант заменялся равным объемом инертного газа. Количество израсходованного титранта определялось взвешиванием бюретки до и после опыта. Для предотвращения взаимодействия титранта с CO_2 воздуха во время взвешивания бюретки, верхний расширенный конец газоподводящей трубки был заполнен натронной известью. Открывание и закрывание отверстия для вытекания титранта производилось при помощи клапана, который управлялся соленоидом.

Из-за высокого удельного сопротивления титруемых растворов электроды были соединены (Э, рис. 1) с самопишущим потенциометром (СП) через предварительный усилитель (ПУ). В качестве усилителя использовался pH-метр с высокоомным входом типа Орион 2512. Для понижения шумов оказалось необходимым подключить в цепь питания усилителя индуктивно-емкостный фильтр. Для приспособления выходного напряжения ПУ к рабочим интервалам СП выходное сопротивление первого шунтировалось. Из-за высокого уровня пульсации в выходе ПУ в соединительную цепь включался сопротивление—емкостный фильтр. Для сдвига рабочего участка СП применялся источник регулируемого напряжения ИРН-53.

В качестве электродов был использован модифицированный каломелевый электрод и качестве индикаторного электрода платиновый и родиевый электроды. Оба металлические электрода давали примерно одинаковые результаты. В случае сурьмяного электрода кривые титрования получались более пологими. Перед каждым опытом металлический электрод поляризовался путем присоединения к электроду в паре с хромниккелевым электродом в течение 1 мин. в 1% растворе серной кислоты напряжения $+3$ *в*. Поляризованный электрод промывали дистиллиро-



ванной водой и этиловым спиртом и протирался фильтровальной бумагой. Сушка электрода оказывалась необходимой, так как уже несколько капель воды значительно уменьшали скачок потенциала при титровании. Приготовленные таким образом электроды давали постоянный и воспроизводимый потенциал.

В качестве растворителя был использован свежеперегнанный пиридин, к которому добавлялось 5% бутилового спирта. В качестве титранта использовался 0,6 *н* раствор бутилата натрия в смеси бутилового спирта и бензола. Для приготовления титранта необходимое количество металлического натрия растворялось в избытке бутилового спирта. Для этой цели бралось приблизительно 15% от всего количества титранта. Полученный концентрат алкоголята разбавлялся сухим бензолом до нужного объема. В результате опытов, произведенных раствором метилата натрия в смеси метилового спирта и бензола, были получены кривые титрования с гораздо меньшим и пологим скачком.

Рис. 2. Установка титрования. 1 — бюретка; 2 — соленоид для управления клапаном; 3 — клапан; 4 — каломелевый электрод; 5 — мешалка; 6 — металлический электрод; 7 — стакан титрования; 8 — трубка для натронной извести.

Опыты производились по следующей методике: В сухой стакан взвешивалось 2—3 *мг-экв* фенолов и при помощи автоматической пипетки прибавлялось постоянное количество (прибл. 20 *мл*) пиридина с примесью бутилового спирта. Непосредственно перед опытом металлический электрод поляризовался и сушился. Стакан прикреплялся к установке и воздух вытеснялся инертным газом (предварительно осушенным и очищенным от кислых примесей пропан-бутановым бытовым газом). К установке прикреплялась предварительно взвешенная бюретка, включалась механическая мешалка и открывался клапан бюретки. После достижения точки эквивалентности приток титранта прекращался. Момент открывания и закрывания бюретки намечались на ленте самописца. Бюретка снова взвешивалась и затем путем линейной интерполяции вычислялось количество титранта, соответствующее точке эквивалентности.

Результаты опытов

В таблице 2 и на рис. 3 и 4 приведены данные титрования гидроксильных групп фенолов бутилатом натрия. Из действительного расхода титранта вычтено 0,2 *г*, которое по глухим опытам идет на нейтрализацию CO_2 в растворителе.

Результаты опытов (табл. 2) показывают, что по вышеописанной методике можно с удовлетворительной точностью определять содержание гидроксильных групп в одноатомных фенолах, которые сравнительно устойчивы к воздействию кислорода воздуха (опыты 1—5). В этом случае получаются типичные кривые титрования с резким скачком потенциала (рис. 3) в точке эквивалентности. Резкое увеличение потенциала в начале титрования обусловлено нейтрализацией содержащихся в растворителе кислых примесей (вероятно CO_2). Это подтверждает кривая титрования растворителя без прибавления фенолов (рис. 3, кривая 19). Содержание CO_2 в постоянном количестве растворителя было постоянным и равнялось в приведенных опытах 0,20 *г* титранта. Эта постоянная величина титранта вычитывалась из найденного интерполяцией количества титранта, соответствующего точке эквивалентности. Как видно из опытов, скачок потенциала в

точке эквивалентности довольно резок для определения количества фенольных гидроксильных групп с точностью ±1,5%.

Точность титрования не уменьшается от образования осадка труднорастворимого фенолята во время титрования. Так, несмотря на выпадение осадка, обе гидроксильные группы резорцина вступили в реакцию количественно.

Таблица 2

Результаты титрования гидроксильных групп фенолов бутилатом натрия в пиридине

Номер опыта	Индикаторный электрод	Исследуемое вещество	Навеска *мг*	Теоретическое количество титранта *г*	Действительное количество титранта — 0,20 *г*	Найденное количество фенольных ОН групп % от теоретического
1	*Pt*	α-нафтол	523,1	5,45	5,45	100
2	„	„	458,4	4,78	4,71	98,5
3	„	„	424,7	4,48	4,23	99
4	„	„	1031,2	10,90	10,94	100,5
5	„	резорцин	144,4	4,00	3,95	99
6	*Rh*	гидрохинон	180,7	5,81	5,65	98,5
7	*Pt*	„	99,7	3,21	2,80	88,5
8	„	„	136,0	4,38	4,06	93
9	*Rh*	„	158,6	5,12	5,28	103
10	*Pt*	пирокатехин	230,9	6,42	5,42	100
11	„	„	218,3	6,08	5,92	97
12	*Rh*	α-нафтол гидрохинон	398,6 12,0	4,82	4,61	96
13	„	α-нафтол гидрохинон	358,0 36,3	5,16	5,10	99
14	„	α-нафтол гидрохинон	261,4 59,1	4,65	4,10	88,5
15	„	α-нафтол гидрохинон	57,5 204,3	6,32	6,20	94
16	„	дифенолы III фр.	199,7	3,29	3,39	103
17	„	дифенолы III фр.	190,1	3,20	3,07	96
18	*Pt*	бензойная к-та α-нафтол	295,0 394,1	7,84	—	—
19	„	—	—	0,00	0,00	—

Примечание: Действительное количество титранта в опытах 6—17 найдено по максимуму кривой.

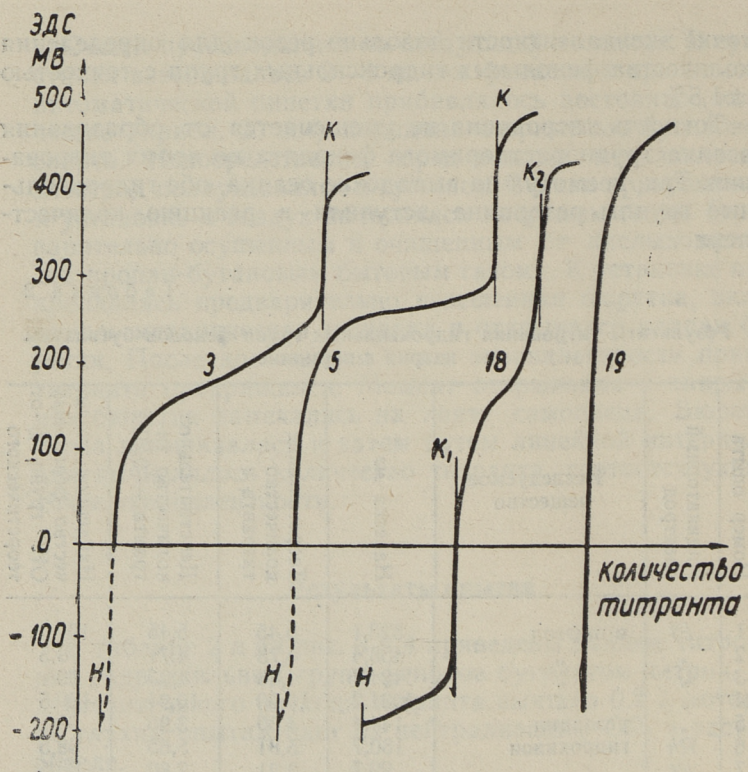


Рис. 3. Кривые титрования.

Двухступенчатая форма кривых титрования указывает на возможность одновременного раздельного определения карбоновых кислот и фенолов в их смеси. При титровании смеси бензойной кислоты и α-нафтола была получена кривая титрования с двумя скачками (рис. 3, кривая 18). Количественные результаты получить не удалось; из-за большого количества взятой бензойной кислоты образовался гелевидный осадок натриевой соли кислоты, что мешало равномерному перемешиванию титруемой смеси.

При титровании легкоокисляемых двухатомных фенолов (гидрохинон, пирокатехин) наблюдалось потемнение раствора под влиянием уже первых капель титранта. Это

указывало на быстрое окисление образовавшихся фенолятов. Одновременно с образованием темной окраски значительно увеличивался потенциал металлического электрода. Вместо кривых со скачком потенциала получились кривые с максимумом в области точки эквивалентности. Аналогичные кривые получились при титровании смесей нафтол-гидрохинон и выделенных из сланцевой смолы фракций двухатомных фенолов. По всей вероятности продукты окисления двухатомных фенолов влияют на электро-химические процессы, протекающие на поверхности электрода. Получение кривых титрования с максимумом описано также Якубиком [19] при титровании с серебряным и стеклянным электродами, хотя и им не указаны причины этого явления.

В приведенных в таблице данных за точку эквивалентности принимался максимум кривой титрования. Но точное определение точки эквивалентности оказывалось за-

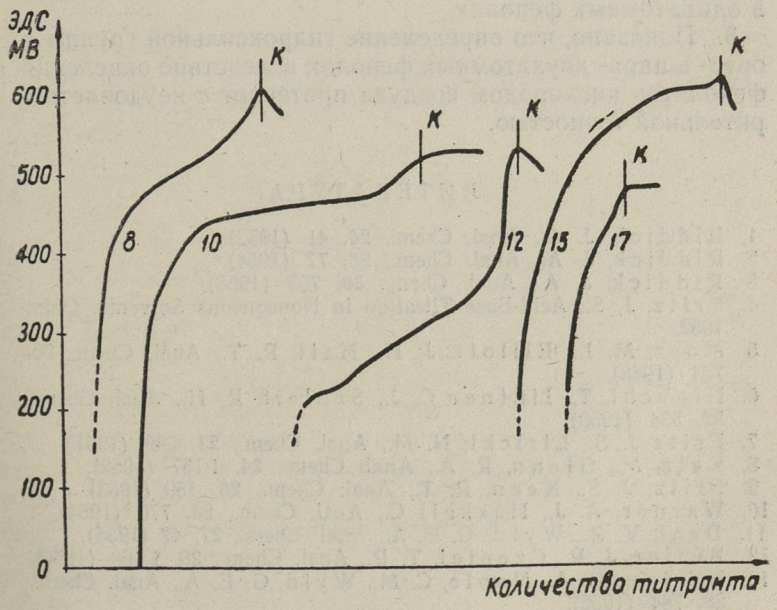


Рис. 4. Кривые титрования.

труднительным и результаты определения получились более рассеянными и, в среднем, несколько пониженными.

Результаты опытов показывают, что потенциометрическое титрование легкоокисляемых фенолов следует проводить в среде, не содержащей кислорода. Проведение опытов в таких условиях является более затруднительным и значительно уменьшает возможности практического применения такого метода определения гидроксильных групп смесей одно- и двухатомных фенолов.

Выводы

1. Сконструирована и построена автоматическая установка для титрования в безводных средах, которая дает возможность записывать кривые титрования.
2. Показано, что при титровании раствором бутилата натрия в пиридиновой среде с платиновым (родиевым) и каломелевым электродами можно с удовлетворительной точностью определить содержание гидроксильной группы в одноатомных фенолах.
3. Показано, что определение гидроксильной группы в орто- и пара- двухатомных фенолах вследствие окисления фенолятов кислородом воздуха протекает с неудовлетворительной точностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Riddick, J. A., Anal. Chem., **24**, 41 (1952).
2. Riddick, J. A., Anal. Chem., **26**, 77 (1954).
3. Riddick, J. A., Anal. Chem., **30**, 793 (1958).
4. Fritz, J. S., Acid-Base Titration in Nonaqueous Solvents. Ohio, 1952.
5. Moss, M. L., Elliott, J. H., Hall, R. T., Anal. Chem., **20**, 784 (1948).
6. Higuchi, T., Lintner C. J., Schleif, R. H., Anal. Chem., **22**, 534 (1950).
7. Fritz J. S., Liricki, N. M., Anal. Chem., **23**, 589 (1951).
8. Katz, M., Glenn, R. A., Anal. Chem., **24**, 1 157 (1952).
9. Fritz, J. S., Keen, R. T., Anal. Chem., **25**, 159 (1953).
10. Warner, A. J., Haskell C., Anal. Chem., **26**, 770 (1954).
11. Deal, V. Z., Wyld, G. E. A., Anal. Chem., **27**, 47 (1955).
12. Butler, J. P., Czepiel, T. P., Anal. Chem., **28**, 1 468 (1956).
13. Harlow, G. A., Noble, C. M., Wyld, G. E. A., Anal. Chem., **28**, 784 (1956).
14. Harlow, G. A., Noble,C. M., Wyld, G. E. A., Anal. Chem., **28**, 787 (1956).

15. Gundiff, R. H., Markunas, P. C., Anal. Chem., 28, 792 (1956).
16. Fritz, J. S., Yamamura, S. S., Anal. Chem., 29, 1 079 (1957).
17. Harlow. G. A., Wyld, G. E. A., Anal. Chem., **30**, 79 (1958).
18. Harlow. G. A., Bruss, D. B., Anal. Chem.,**30**, 1 833 (1958).
19. Jakubik M. G., Safranski, L. W., Mitchell, J., Anal. Chem., **30**, 1 741 (1958).
20. Streuli, C. A., Miron, R. R., Anal. Chem. **31**, 1 978 (1959).
21. Ингольд К. К., Механизм реакции и строение органических соединений, И. Л. 1959, стр. 584.
22. H. V. Malmstadt, E. R. Fett, Anal. Chem., **27**, 1 757 (1955).

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

Х. Т. Раудсепп, В. Я. Михкельсон *

РЕЗУЛЬТАТЫ ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫХ ОПЫТОВ ПО РАЗДЕЛЬНОМУ ВЫДЕЛЕНИЮ ОДНОАТОМНЫХ И ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ ИЗ СЛАНЦЕВЫХ МАСЕЛ

Исследования одного из авторов [1] показали, что фенолы сланцевых масел являются сложной смесью ароматических оксипроизводных, причем главное место в них занимают полициклические соединения (нафтолы, оксикумароны) и двухатомные фенолы. Одноатомных фенолов ряда бензола во высших фракциях суммарных фенолов не более 10—20%; двухатомные фенолы составляют около одной трети от высших фракций сланцевых фенолов.

В свете этих исследований понятны неудачи прежних попыток применения высших фракций сланцевых фенолов для получения фенол-альдегидных смол. Действительно, при совместной конденсации с формальдегидом смеси чрезвычайно активных двухатомных фенолов (гомологов резорцина) с относительно пассивными высшими одноатомными фенолами получается так, что уже в начальной стадии процесса, когда большое количество фенолов еще не прореагировало, резорцины успевают образовать нерастворимые продукты. Таким образом, практически оказывается невозможным создать оптимальные условия для конденсации фенолов со столь различными свойствами. В то же время показано, что раздельная переработка сланцевых фенолов на целевые продукты более перспективна. Так, Риккен [2] показал, что удаление

*) При проектировании полупромышленной установки принимали участие сотрудники кафедры основ машиностроения Л. Мере и Х. Рийвес.

водорастворимых (т. е. двухатомных) фенолов из высших фракций фенолов значительно улучшает качество получаемых из них лаковых смол. Показано также, что двухатомные фенолы, выделенные из сланцевых масел, являются прекрасным сырьем для получения эпоксидных клеев [3] и полиэфирных смол [4]. Вне сомнения, что двухатомные фенолы, выделенные из масел, могут быть использованы наряду с фенолами из подсмольных вод, для производства дубителей. Последнее обстоятельство особо важно, так как ресурсы естественных дубителей сокращаются, при росте кожевенной промышленности.

В связи с изложенным, авторы считают, что переработке сланцевых фенолов на целевые продукты должно предшествовать разделение их на возможно узкие фракции по химическим свойствам. При этом, особое значение имеет отделение двухатомных фенолов от одноатомных.

При выборе методов переработки сланцевых фенолов особо важно учитывать стоимость переработки, ибо уже исходные сланцевые масла, из которых выделяют фенолы, имеют неблагоприятные экономические показатели.

В Таллинском политехническом институте в течение ряда лет изучались возможности отделения двухатомных фенолов от одноатомных. Из изученных методов наиболее перспективным оказалось раздельное выделение одноатомных и двухатомных фенолов уже в процессе обесфеноливания. По этой схеме обесфеноливания сначала из масел выделяют двухатомные фенолы (совместно с карбоновыми кислотами) рассчитанным количеством щелочи, затем дополнительным количеством щелочи выделяют одноатомные фенолы. После выделения нейтральных соединений из фенолятов экстракцией бензином и разложения фенолятов, получаются перегонкой фракции. Легкие фракции, выкипающие до 260—265° двухатомных фенолов, содержат карбоновые кислоты наряду с некоторым количеством одноатомных фенолов. Высшие фракции двухатомных фенолов состоят в основном из двухатомных фенолов. При перегонке сырых одноатомных фенолов получают соответствующие фракции, причем фракции, кипящие выше 260°С, состоят в основном из полициклических фенолов.

В 1959 г. были проведены полупромышленные опыты раздельного выделения одно- и двухатомных фенолов на комбинате Кивиыли.

Установка для раздельного выделения фенолов состояла из четырех экстракционных колонн с пульсирующей жидкостью, каждая диаметром в 150 *мм* и длиной экстракционной секции 1200 *мм*.

В каждой экстракционной секции было по 12 тарелок со специальной перфорацией. Установка имела поршневые питательные насосы с регулируемой подачей и необходимое количество ёмкостей для исходных, промежуточных и конечных продуктов. Схема установки приведена на рис. 1.

Проектная производительность при обесфеноливании смеси печного бензина и легкого масла составляла 100 *л/час*. Установка была изготовлена из обычной стали. Согласно проекту предполагалось использовать две колонны для обесфеноливания (одна — для выделения

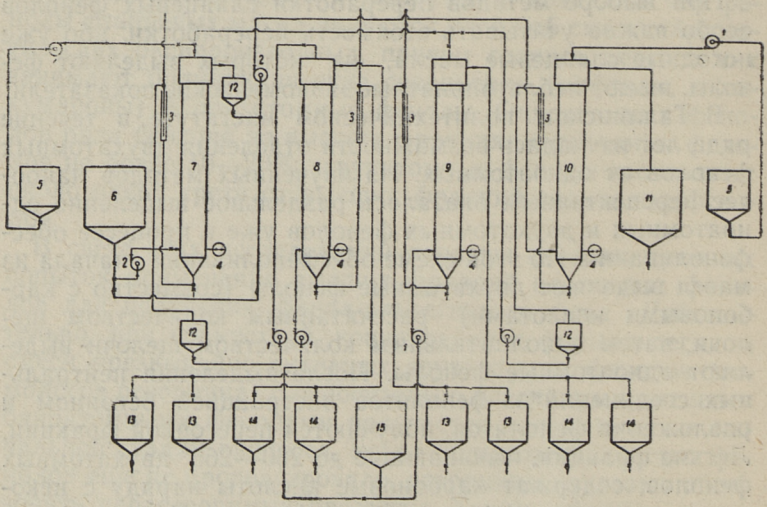


Рис. 1. Принципиальная схема полупромышленной установки для непрерывного, раздельного выделения одно- и двухатомных фенолов из сланцевых масел.

1 — дозирующие насосы; 2 — дозирующий насос 150 *л/ч:* 3 — регулятор уровня жидкости в экстр. колонне; 4 — пульсаторы; 5 — емкость раствора щелочи 100 *л*.; 6 — емкость масла 750 *л*.; 7, 8, 9, 10-экстракционные колонны № 1, № 2, № 3, № 4; 11-емкость обесфеноленного масла 750 *л*.; 12 — промежуточные емкости 25 *л*.; 13 — емкости для фенолята 100 *л*.; 14 — емкости для экстракта нейтрального масла; 15 — емкость для бензина для экстракции.

двухатомных, другая для выделения одноатомных фенолов) и две колонны для выделения нейтральных масел из фенолатов. По разным техническим причинам опыты провели в два этапа, 1) выделение фенолов, 2) выделение нейтральных масел из фенолатов.

Исследовали выделение фенолов из сырого бензина, печного бензина и из легкого масла туннельных печей. С каждой технической фракцией смолы провели две серии опытов: 1) определение оптимального режима и производительности колонн, 2) выделение фенолов из масел. С легким маслом выделение фенолов провели при разных соотношениях масла и щелочного раствора в обоих колоннах, для сравнения результатов опытов в полупроизводственной установке с результатами лабораторного исследования. Кроме того из легкого масла были получены укрупненные партии фенолятов. Полученные феноляты использовали для изучения режима выделения нейтральных масел. После выделения нейтральных масел из фенолятов, из полученных очищенных фенолятов в лабораторных условиях выделили фенолы.

Таблица 1

№ п/п.		Сырой бензин	Печной бензин	Легкое масло
1	Уд. вес, $d\ ^{20}_{4}$	0,763	0,787	0,866
2	Содержание активного водорода, в *мэкв/г* *)	0,270	0,343	1,15
3	Содержание карбоновых кислот, в *мэкв/г*	0,012	0,014	0,035
4	Пределы кипения:			
	Начало кипения, в °С . . .	44	57	68
	выкипает 10% по объему до темп. в °С	63	94	154
	20% „ „	78	108	174
	36% „ „	93	120	193
	40% „ „	109	132	212
	50% „ „	123	144	228
	60% „ „	141	159	243
	80% „ „	193	201	278
	90% „ „	234	242	310
	Конец кипения, в °С . . .	266	268	360
	Количество дистиллята, в *мл*	96	95	96
	Остаток в колбе, в % . . .	3,5	3,5	3,7

*) Сумма фенолов и карбоновых кислот.

Технохимические показатели исходных масел, использованных при опытах, приведены в таблице 1.

С сырым и печным бензином было проведено по одному опыту обесфеноливания. Опыты были проведены при максимальной мощности дозирующего масло насоса, частота пульсации 400 *цикла/мин,* амплитуда жидкости в свободном сечении колонны — 1,5 *мм.* Установке дали работать при выбранном режиме в течение 4 часов. После этого в течение одного часа установка работала для получения проб для анализа. Из обесфеноленного масла и полученных фенолятов отбирали средние пробы для проведения анализов. В фенолятах определяли удельный вес, содержания CO_2 и H_2S, органических компонентов и фенолов. В полученном обесфеноленном масле определяли удельный вес и содержание активного водорода.

Таблица 2

Результаты анализа продуктов, полученных при раздельном выделении одноатомных и двухатомных фенолов из печного бензина на непрерывно действующей установке

Продукт и показатели	I колонна (двухатомные фенолы)	II колонна (одноатомные фенолы)
Раствор щелочи		
Удельный вес, d_4^{20}	1,090	1,190
Содержание NaOH, в %	8,3	17,4
Обесфеноленный бензин		
Удельный вес, d_4^{20}	0,784	0,777
Содержание активного водорода в *мэкв/г*	0,246	0,081
Фенолят		
Удельный вес, d_4^{20}	1,074	1,109
Содержание CO_2+H_2S, в *мэкв/г* .	0,28	0,08
Органических соединений, в объем. %	23,8	47,6
Содержание фенолов, в %	18,9	36,5
Нейтральных компонентов, выкипающих выше 150°, в %	3,5	5,2
Активный водород, в *мэкв/г* *) .	9,5	6,8
Карбоновых кислот, в *мэкв/г* *) . .	1,47	0,0

*) В сырых фенолах.

В таблицах 2, 3 и 4 приведены данные по обесфеноливанию печного бензина.

Как показали приведенные анализы, выход кислых на взятую щелочь составил при обесфеноливании печного бензина 1,2 *экв/экв* NaOH, что нужно считать хорошим

Таблица 3

Баланс обесфеноливания печного бензина

			Активный водород	
	литров/час	%	*экв/час*	%
Приход				
Печной бензин	180	95,2	48,6	100
Раствор щелочи 8,3% . .	4,8	2,5		
„ „ 17,4% . .	4,3	2,3		
	189,1	100	48,6	100
Расход				
Бензин обесфеноленный . .	174,5	91,2	11,1	22,8
Фенолят двухатомных фенолов	6,3	3,8	12,3	25.3
Фенолят одноатомных фенолов	8,3	5,0	23,1	47,6
Потери	—	—	2,1	4.3
Всего:	189,1	100	48,6	100

Таблица 4

Расход щелочи при выделении фенолов из печного бензина (на тонну бензина)

Статья расхода	*кг* NaOH	%
Нейтрализация CO_2 и H_2S	0.72	7,7
„ „ карбон. к-т	0,56	6,0
Выделение фенолов	8,12	86,3
Взято в I колонну	3,1	33
„ II „	6,3	66
Всего:	9,4	100

Таблица 5

Непрерывное обесфеноливание легкого масла туннельных печей при разных режимах. Частота пульсации 400 цикл. в минуту. Расход щелочи 7—8% от масла.

№ опыта	Пульсатор			Скорость масла *л/час*	Характеристика работы колонны
	Амплитуда I колонны, в *мм**)	Амплитуда II колонны, в *мм**)	Относительная производительность**)		
3	1,5	1,5	4	180	Эмульсия в фенолятe, фенолят не стекает через колонны.
4	1,0	1,0	2,7	180	Эмульсия, фенолят накопляется в верхней части колонны.
5	1,0	1,0	3,2	150	Слабая эмульсия в фенолятe. Фенолят накопляется в верхней части колонны.
6	1,0	1,0	3,6	135	Слабая эмульсия. Фенолят стекает вниз, нестабильный режим.
8	0,5	0,7	—	120	Колонны работают стабильно.

*) Амплитуда колебания жидкости в свободной от насадки части колонны.
**) Соотношение производительности пульсатора и производительности дозирующего масло насоса.

результатом. Важно также подчеркнуть устойчивый режим работы колонн, даже при малом, по сравнению с маслом, расходе щелочного раствора.

При выделении фенолов из легкого масла (показатели приведены в табл. 1), первая серия опытов была проведена для выявления оптимального режима и производительности установки. Для этого начали работу при максимальной производительности питательных насосов. Расход раствора щелочи составлял 7—8% от расхода фракции масла. Уменьшая постепенно скорость подачи масла (и, соответственно, скорость подачи щелочи), определяли режим работы, при котором фенолят стекал равномерно через колонну и при котором отобранные пробы обесфеноленного масла и фенолята, выходящие из колонны, не содержали в виде эмульсии другой фазы. Для контроля дали установке работать при выбранном режиме в течение 2—3 часов. В следующей таблице 5 приведены данные опытов установления производительности экстракционных колонн.

В следующей серии опытов при других неизменных показателях работы колонны в отдельных опытах меняли расход щелочи, подаваемой на первую (двухатомных фенолов) колонну. В масле, выходящем из колонны, определили содержание активного водорода. Данные опытов представлены на рис. 2.

Результаты опытов показывают, что по мере увеличения количества щелочи, применяемой для обесфеноливания, количество выделенных фенолов (а следовательно и активного водорода гидроксильных групп) увеличивается, что видно по подъему левой части кривой. Когда все двухатомные фенолы перешли в фенолят, дальнейшее увеличение количества щелочи не приводит к увеличению количества извлекаемых фенолов, так как щелочь расходуется на нейтрализацию другой гидроксильной группы двухатомных фенолов, находящихся уже в фенолите. Из опытов видно, что для данного масла необходимо применить для выделения двухатомных фенолов около 20% от теоретического количества щелочи и во фракцию двухатомных фенолов переходит около 41% активного водорода (гидроксильных и карбоксильных групп).

Аналогичным опытом, варьируя количеством щелочи во второй (одноатомных фенолов) колонне, установили

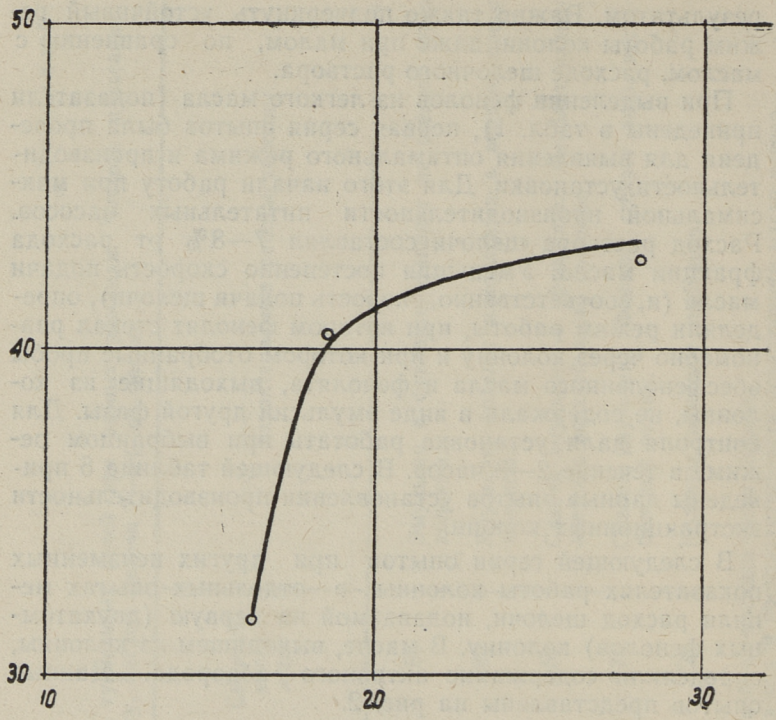


Рис. 2. Зависимость количества активного водорода от количества щелочи использованного при выделении двухатомных фенолов.
Выделено активного водорода, в %. Взято *эквив.* щелочи на 100 *экв.* активного водорода в масле.

оптимальное количество щелочи для выделения одноатомных фенолов. Найденными оптимальными количествами щелочи провели обесфеноливание большой партии масла непрерывным методом, для контроля работы колонны в течение более длительного периода работы колонны, а также для получения фенолятов для последующего исследования процесса выделения нейтральных компонентов из фенолятов. Установка работала в течение трех дней, каждый день до использования всего раствора щелочи в ёмкостях. После этого остановили установку. Непрерываемая длительность опыта в каждый день

Таблица 6

Результаты анализа продуктов непрерывного, радельного выделения одноатомных и двухатомных фенолов из легкого масла

Продукт и показатели	I колонна (двухатомные фенолы)	II колонна (одноатомные фенолы)
Раствор щелочи		
Удельный вес, d_4^{20}	1,101	1,240
Содержание NaOH, в %	9,3	21,9
Обесфеноленное легкое масло		
Удельный вес, d_4^{20}	0,859	0,838
Содержание активного водорода, в *мэкв/г*	0,750	0,166
Фенолят		
Удельный вес, d_4^{20}	1,072	1,081
Содержание органических веществ, в объёмных %	41,5	67,5

14 часов. Через каждые 2 часа контролировали работу установки. Установка работала совершенно стабильно. Наблюдались только засорения питательного насоса раствора щелочи от имеющей мути в растворе. Засорение насоса устраняли постукиванием. Всего было обесфенолено 3,6 $м^3$ легкого масла. Результаты обесфеноливания приведены в таблицах 6, 7.

Выделение нейтральных компонентов из фенолята двухатомных фенолов было проведено при соотношении фенолята и экстракционного бензина = 1 : 1 (по объёму). Частота пульсации 400 *цикл./мин.* Амплитуда пульсации была выбрана так, что производительность пульсатора превышала трёхкратную производительность насоса, дозирующую фенолят. Ввиду отсутствия подходящего газового бензина на комбинате, выделение нейтральных компонентов было проведено бензином концом кипения 187° (99%), удельного веса d_4^{20} — 0,761, хотя и использование такого бензина должно ухудшать качество фенолов вследствие того, что высококипящие

Таблица 7

Балансы обесфеноливания легкого масла

	Дефеноляция		Активный водород	
	л/час	%	*экв/час*	%
Приход				
Легкое масло	105	87,6	105	100
9,3% р-р щелочи	7,6	6,4	—	—
21,9% „	7,2	6,0	—	—
Всего	119,8	100		
Расход				
Обесфеноленное легкое масло	84,6	70,6	11,8	11,2
Фенолят I	13,0	10,9	40,8	38,9
„ II	22,2	18,5	52,4	49,9
Всего	119,8	100	105	100

компоненты экстракционного бензина частично оставались в очищенных фенолах.

Для характеристики работы колонны определяли количество фенолята эмульгированного в фазе экстракта при выходе экстракта из колонны и, наоборот, количество бензина эмульгированного в фазе рафината (фенолята). В таблице 8 приведены результаты работы экстракционной колонны при выделении нейтральных компонентов из фенолята двухатомных фенолов.

При скорости фенолята — 36 *л/час* и при амплитуде пульсации 0,35 *мм* было проведено выделение нейтральных компонентов из более большого количества (500 *л*) фенолята двухатомных и фенолята одноатомных фенолов. Установка работала каждый раз непрерывно, вполне стабильно, более 15 часов. Производительностью установки по этим данным можно считать 4—5 $м^3$ жидкостей, проходящих через колонну (сумма фенолята и бензина), на 1 $м^2$ сечения колонны в час, что нужно считать хорошим результатом. Использование автобензина вместо газового бензина при экстракции нейтральных компонентов не позволило вычислять количество

Таблица 8

Выделение нейтральных масел из фенолятов экстракцией бензином на колонне с пульсирующей жидкостью

Пульсатор		Скорость		Характеристика работы колонны
Амплитуда в *мм**)	Относительн. производ.**)	Фенолята *л/час*	Суммарная *мз/м²* ***)	
0,5	3,1	70	7,8	Колонна «захлёбывает»
0,4	3,7	47	5,2	Колонна работает нормально. Экстракт содержит 3% фенолята в виде эмульсии.
0,35	4,2	36	4,0	Колонна работает нормально. Экстракт содержит 2% фенолята в виде эмульсии.

*) Амплитуда колебания жидкости в свободной от насадки части колонны.

**) Соотношение производительности пульсатора и производительности дозирующего фенолят насоса.

***) Суммарная скорость фенолята и экстракционного бензина.

теоретических контактов в колонне при экстракции, но по количеству выделенного масла и по показателям выделенного нейтрального масла можно предполагать, что оно составляет примерно три контакта.

Одноатомные фенолы из фенолята (II фенолят) были выделены углекислым газом в двухступенчатом процессе. Исходный фенолят был разбавлен 1/3 по объёму количеством воды и насыщен углекислотой, 103% от теоретического количества. После отделения содового раствора к полученным сырым фенолам было прибавлено 5% воды и снова насыщен углекислотой до образования бикарбоната натрия. Сырые фенолы промывали водой, после чего они содержали не более 2% солей. Перегонкой в вакууме фенолы были освобождены от содержания в них воды, бензина и пека. Всего было получено из 100 *кг* фенолята 50,8 *кг* сырых фенолов, что дало при перегонке:

легкая фракция (бензин и вода) — 8,3 *кг* — 16,4%,
фенолы дистиллированные — 37,4 *кг* — 73,7%,
остаток — 5,1 *кг* — 9,9%.

Следует отметить, что остаток перегонки составляет только 12% от сырых фенолов (без учета легкой фракции), что указывает на то, что при непрерывном процессе обесфеноливания не протекают побочные процессы осмоления фенолов. Полученные фенолы были ректифицированы в колонке 12—15 теоретических тарелок. При этом были отогнаны фракции:

I — крезольно-ксиленольная, 80—125°/20 *мм* рт. ст.,
II — алкилфенольная, 125—155/20 *мм* рт. ст.,
III — нафтольная, 155—190/20 *мм* рт. ст.,
IV — алкилнафтольная фракция, начиная с 190°/20 *мм* рт. ст., не была перегнана; в нем остались также продукты уплотнения фенолов, образующиеся при перегонке. Результаты перегонки и технохимические показатели полученных фракций приведены в таблице 9.

Как показывают данные таблицы, первые фракции содержат еще значительные количества нейтральных компонентов, что объясняется тем, что при очистке фенолята от нейтральных компонентов был использован вместо газового бензина бензин с концом кипения 190°, что содержит вышекипящие углеводороды, оставшиеся во фракциях фенолов. С другой стороны, как показали уже наши ранние исследования, все нейтральные компоненты не выделяются полностью при экстракции фенолятов углеводородными растворителями и останутся в фенолах (хотя стандартные методы анализа показывают отсутствие нейтрального масла).

Двухатомные фенолы из фенолята I были выделены разбавленной 40% серной кислотой ввиду того, что при разложении фенолятов углекислотой могло остаться некоторое количество карбоновых кислот в солевых растворах. Сырые двухатомные фенолы перегоняли в вакууме для выделения легких компонентов (воды, бензина) и пека, уменьшая постепенно давление до 4—5 *мм* ртутного столба. При температурах 180°—190° наблюдалось слабое выделение газов. Перегонка была окончена при 220—230° при 10—15 *мм* рт. столба. Было получено из 100 *кг* фенолята 33,0 *кг* сырых фенолов, из которого было получено:

Таблица 9

Выход и технохимические свойства фракций, полученных при перегонке суммарных одноатомных фенолов легкого масла туннельных печей

№ п/п	Наименование показателей \ Фракции	I	II	III	IV
1	Пределы кипения фракции: а) при 20 *мм* рт. ст., в °С	80—125°	125—155°	155 – 190°	>190°
2	б) при атмосф. давл., в °С (вычисл.)	180—225	225—260	260—305	>305
3	Выход фракции, в %	12,5	14,6	41,0	30,5
4	Удельный вес, d_4^{20}	0,982	1,003	1,080	1,072
5	Показатель преломления, n_D^{20}	1,519	1,532	1,575	1,573
6	Содержание активного водорода по Чугаев-Церевитинову, в *мэкв/г*	5,87	5,42	6,32	5,61
7	Содержание — ОН группы по Верлею, в *мэкв/г*	5,86	5,40	6,31	5,62
8	Содержание карбоновых кислот в *мэкв/г*	0,01	0,005	0,006	0,05
9	Молекулярный вес	113	132	170	205
10	Содержание гидроксильных групп в молекуле (средн.)	0,66	0,71	1,07	1,15

легких погонов (бензин, вода) 4,32 *кг* — 13,1%
дистиллированных фенолов 25,40 *кг* — 77,0%
остаток 3,27 *кг* — 9,9%

Остаток от перегонки составляет 11,3% от фенолов (без учета легких погонов). Полученные фенолы были перегнаны на колонке 12—15 теоретических тарелок. Были отобраны фракции 80—125°, 125—155°, 155—185° при остаточном давлении 20 *мм* ртутного столба. IV фракция не была перегнана и осталась в колбе. Результаты ректификации и технологические показатели приведены в таблице 10.

Таблица 10

Выход и техно-химические свойства фракций, полученных при перегонке суммарных двухатомных фенолов легкого масла туннельных печей

№ п/п	Наименование показателей / Фракции	I	II	III	IV
1	Пределы кипения фракции: а) при 20 *мм* рт. ст., в °С	80—125°	125—155°	155—185°	>185°
2	б) при атмосферном давлении, в °С (выч.)	180—225	225—260	260—300	>300
3	Выход фракции, в %	8,75	5,95	34,60	49,50
4	Удельный вес d_4^{20}	0,991	0,989	1,115	1,075
5	Показатель преломления, n_D^{20}	1,502	1,492	1,565	—
6	Содержание активного водорода по Чугаев-Церевитинову, в *мэкв/г*	7,20	6,92	10,89	9,45
7	Содержание — ОН группы по Верлею, в *мэкв/г*	4,05	1,14	10,33	9,40
8	Содержание карбоновых кислот, в *мэкв/г*	1,52	2,94	0,28	0,11
9	Содержание фенольной гидроксильной группы, в *мэкв/г*	5,68	3,98	10,61	9,34
10	Молекулярный вес	110	129	145	202

Как показывают данные ректификации двухатомных фенолов, первые фракции (особенно фракция II) содержат значительные количества карбоновых кислот. Это показывает, что в этих фракциях концентрируются выделенные карбоновые кислоты. Поэтому, при использовании первых фракций, состоящих из одноатомных фенолов, необходимо предварительно выделить карбоновые кислоты. Карбоновые кислоты, как показали наши ранние опыты, можно использовать для синтеза сложных эфиров, используемых в качестве растворителей и пластификаторов в лаковой промышленности.

Фракция III содержит по расчетам примерно 55% двухатомных фенолов и 3—4% карбоновых кислот, фракция IV до 90% двухатомных фенолов.

Выводы

1. Проведены полупромышленные опыты непрерывного обесфеноливания, с раздельным выделением одноатомных и двухатомных фенолов сланцевого масла.
2. Полупромышленные опыты показали, что колонна с пульсирующей жидкостью является эффективным и вполне стабильным аппаратом при непрерывном процессе обесфеноливания фракции сланцевой смолы.
3. Показано, что производительность колонны с пульсирующей жидкостью составляет:
   10 $м^3$ бензина на 1 $м^2$ сечения колонны в час,
   7 $м^3$ легкого масла на 1 $м^2$ „ „ в час,
   4—5 $м^3$ фенолята и бензина на 1 $м^2$ сечения колонны в час при выделении нейтральных компонентов и фенолятов.
4. Результаты, полученные на полупромышленной установке, подтвердили выводы, сделанные на основании лабораторных опытов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Раудсепп, Сборник «Горючие сланцы», вып. 2, АН Эст. ССР, Таллин, 1956, стр. 107.
2. В. Риккен, Сборник «Горючие сланцы», вып. 2, АН Эст. ССР, 1956, стр. 203.
3. Х. Раудсепп, Э. Ряямет, наст. сборник, стр. 132.
4. Х. Раудсепп, Э. Пийроя, Труды Таллинского политехн. инст., серия А, № 165, стр. 95.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

Х. Т. Раудсепп, Х. А. Карик

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА АКТИВНОСТЬ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРИ КРЕКИНГЕ ФЕНОЛОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

По литературным данным при крекинге алкилфенолов обыкновенно пользуются промотированными катализаторами. В настоящей работе изучали действие разных примесей на активность алюмосиликатного катализатора при крекинге сланцевых фенолов.

При крекинге алифатических углеводородов и гомологов бензола широко использовали алюмосиликатный катализатор с добавкой. Ю. А. Битепаж [1] сравнивал активность алюмосиликатных катализаторов, пропитанных предварительно растворами некоторых солей: соли щелочных металлов инактивировали катализатор, соединения тория и алюминия активировали его действие. Активированное действие алюмосиликатного катализатора по данным Г. Д. Любарского и М. П. Козиной [2] обусловлено адсорбированными на поверхностях катализатора кислотами. Алюмосиликатный катализатор активирует при адсорбции дибораном [3] или при воздействии газа, содержащего фтор [4]. Ч. Старр [5] рекомендует активировать алюмосиликатный катализатор в 0,1—5% растворе фтористоводородной кислоты; И. Хокстра [6] тоже отметил активирующее действие фтористоводородной кислоты на алюмосиликат. Для улучшения селективности и регенерируемости катализатора рекомендуется прибавлять фториды щелочноземельных металлов [7]. По данным Х. Глоу [8] фтористое железо является активной добавкой. В последнее время в ряде патентов рекомендуется в целях активации применять фтористый бор [9]. Т. В. Антипина и Е. Н. Авдонина [10] выяснили, что при кемосорбции фтористого бора на алюмосиликате сущест-

венно увеличивается активность катализатора. Рекомендуется [11] также активировать разными соединениями фтора (фтористый водород, фтористый кремний).

При дезалкилировании алкилфенолов применяются также промотированные соединениями циркония, бериллия и титана алюмосиликатные катализаторы. Данные П. Х. Гивена [12] показали, что соединения циркония улучшали действие алюмосиликата. Но так как опыты крекинга проводили при разных условиях опыта, то невозможно оценить эффективность употребленных промоторов. По данным Р. Кубичка [13] можно использовать при дезалкилировании высших алкилфенолов природные алюмосиликаты, активированные фтористым водородом; для активации дезалкилирующего действия боксита рекомендуется обработка фтористоводородной кислотой или фтористым аммонием [14]. Для дезалкилирования и изомеризации о-крезола пользуются фтористым алюминием [15], при высших алкилфенолах (бутилфенолы и высшие) — алюмосиликатом, промотированным окисью бора, циркония, тория и ванадия [16]. Относительная эффективность таких промоторов неизвестна.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов

Основным катализатором является алюмосиликат (4,5 мол. % окиси алюминия). Для улучшения активности катализатора обрабатывали его разными соединениями (табл. 1), которые по литературным данным имели эффект промотирования.

Введение добавок в катализатор происходило по двум путям:

1) добавки вводили при процессе образования алюмосиликата;

2) алюмогель (не содержащий электролитов) пропитывали раствором добавки и осторожно выпариванием отделяли растворитель (воду) от катализатора.

Общая методика приготовления катализатора с добавками была аналогичной методике, использованной при приготовлении алюмосиликатного катализатора (вымывание электролитов, высушивание, активация) [17].

Список использованных в настоящей работе добавок

Таблица 1

Характеристика добавок

№ опыта	Название добавок	Содержание добавок в %	Приготовление катализатора с добавкой
1	кремнекислый торий	5	К раствору сернокислого алюминия и тория добавляли раствор кремнекислого натрия.
2	кремнекислый бериллий . .	10	К раствору сернокислого алюминия и хлористого бериллия добавляли раствор кремнекислого натрия.
3	кремнекислый бериллий . .	10	Кремнекислый бериллий смешивали с раствором кремнекислого натрия и полученный продукт обрабатывали раствором сернокислого алюминия.
4	фтористый магний-титан	10	Фтористый магнийтитан смешивали с раствором кремнекислого натрия, полученный продукт обрабатывали раствором сернокислого алюминия.
5	фтористый никель	10	Фтористый никель смешивали с раствором кремнекислого натрия, полученный продукт обрабатывали раствором сернокислого алюминия.
6	фтористый алюминий . .	10	Фтористый алюминий смешивали с раствором кремнекислого натрия, полученный продукт обрабатывали раствором сернокислого алюминия.
7	борфтористый алюминий . .	10	Алюмокремневую гель пропитывали раствором борфтористого алюминия.
8	фтористый бериллий	10	Алюмокремневую гель пропитывали раствором фтористого бериллия.
9	фтористый аммоний . . .		Алюмокремневую гель пропитывали 1% раствором фтористого аммония.
10	хлористый водород		В процессе крекинга вводили в реактор с исходным фенолом 1,5 *г* хлористого водорода.
11	хлористый водород		В процессе крекинга вводили в реактор 2,5 *г* хлористого водорода.
12	металлический никель на алюмосиликате . .	5	Алюмокремневая гель пропитывалась раствором азотнокислого никеля и осаждалась раствором углекислого аммония, промывалась дист. водой до исчезновения в пробе фильтрата реакции на SO_4^{2-}; высушивалась и восстанавливалась в токе водорода при температуре 450°С в течение 5 часов.

представлен в табл. 1. Содержание добавок расчитывали в весовых процентах на суммарное содержание окисей алюминия и кремния (не включая конституционной и гигроскопической воды).

Обсуждение результатов опыта

Опыты по изучению влияния добавок на активность алюмосиликатного катализатора проводились в установке каталитического парофазного крекинга, описанной нами в предыдущей работе [18]. Исходным фенолом являлась фракция фенолов сланцевой смолы с температурой кипения 150—186°С/60 *мм* рт. ст. (225—265°С/760 *мм* рт. ст.), характеристика которой дана в предыдущей работе [17]. Активность катализатора оценивали выходом фракции, выкипающей ниже исходных фенолов, общим выходом катализата и содержанием нейтрального масла в катализате. Продукты крекинга анализировали методикой, аналогичной описанной в предыдущих работах [17, 18]. Для изучения влияния добавок сравнивали данные анализа катализатов с соответственными данными катализата, полученными при помощи алюмосиликатного катализатора (95,5 мол. % SiO_2, 4,5 мол. % Al_2O_3) без добавок (опыт № 13).

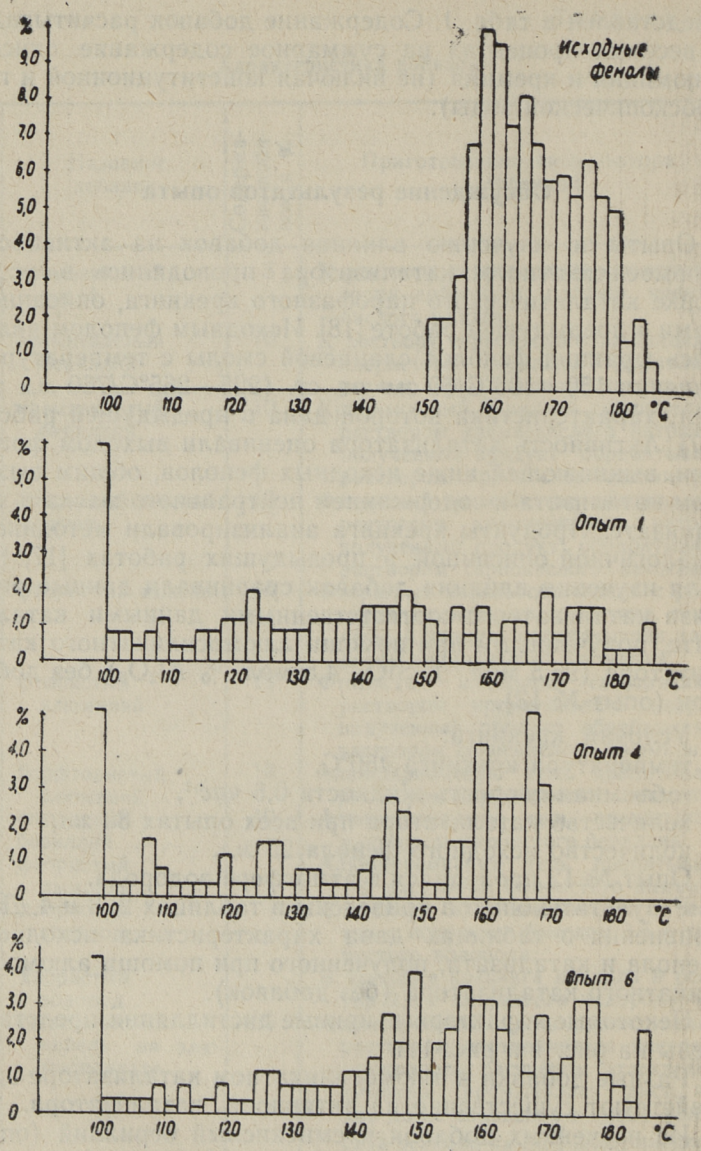
Условия крекинга:
температура крекинга 450°С,
объемная скорость жидкости 0,6 $час^{-1}$,
количество катализатора при всех опытах 80 *мл*,
количество исходного фенола 25 *мл*.
Опыт № 12 проводился в атмосфере водорода.

Результаты опытов приведены в таблицах 2, 3 и 4. Для сравнения в таблицах дана характеристика исходного фенола и катализата, полученного при помощи алюмосиликатного катализатора (без добавок).

Некоторые характерные кривые дистилляции представлены на рис. 1 и рис. 1-а.

Разные добавки в алюмосиликатном катализаторе воздействуют существенно на активность катализатора.

Из изученных добавок кремнекислый бериллий (опыт 3), фтористый никель (опыт 5) и борфтористый алюминий (опыт 7) уменьшали выход фракции, выкипающей ниже исходных фенолов; кремнекислый бериллий (опыт



Р и с. 1. Кривые перегонки исходных фенолов и катализатов в вакууме при остаточном давлении 60 *мм* рт. ст.

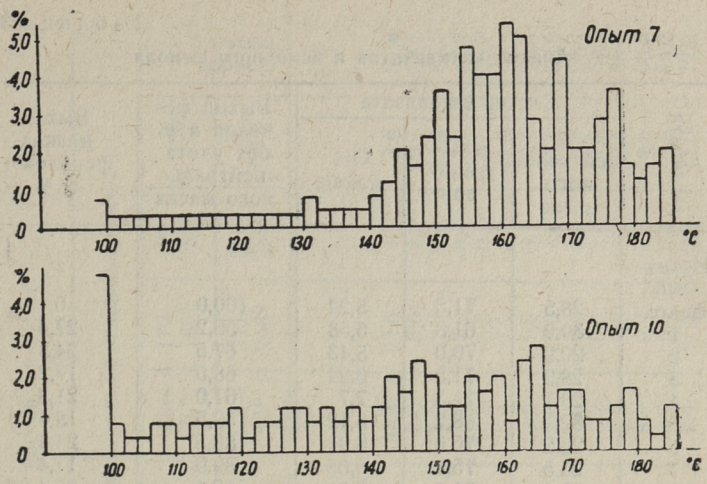


Рис. 1-а. Кривые перегонки исходных фенолов и катализатов в вакууме при остаточном давлении 60 *мм* рт. ст.

Таблица 2

Характеристика продуктов крекинга

Опыт №	Название добавок	Выход в % в пересчете на исходные фенолы					
		Газ	Катализат	Кокс+потери	Фракция до 150°С/60 *мм* рт. ст.	Фракция 150—186°С/ 60 *мм* рт. ст.	Фракция выше 186°С/ 60 *мм* рт. ст.
1	Кремнекислый торий . . .	2,8	63,7	33,5	33,6	20,0	10,1
2	Кремнекислый бериллий . .	5,1	67,2	28,7	28,4	28,8	10,0
3	Кремнекислый бериллий . .	2,8	66,2	31,0	21,6	33,6	11,0
4	Магнийтитан фтористый . .	8,8	59,7	31,5	26,0	33,7	0
5	Фтористый никель	6,2	60,4	33,4	22,8	25,6	12,0
6	Фтористый алюминий . . .	2,5	76,4	21,1	28,8	39,2	8,4
7	Борфтористый алюминий .	2,5	83,5	14,0	15,2	55,2	13,1
8	Фтористый бериллий . . .	2,1	64,0	33,9	30,8	25,2	8,0
9	Фтористый аммоний . . .	2,6	53,9	43,5	28,0	18,0	7,9
10	Хлористый водород	2,4	65,6	32,0	30,0	25,2	10,4
11	Хлористый водород	2,0	68,5	29,5	29,6	34,4	4,5
12	Никель		53,2	31,5	30,0	17,6	5,6
13	Алюмосиликат (без добавок)	3,6	72,0	24,2	28,4	32,6	11,0

Таблица 3

Анализ катализатов и исходного фенола

№ опыта	Состав катализата			Выход фенолов в % без учета нейтрального масла	Выход низких фенолов*) в %
	% нейтрального масла	% фенолов	ОН *мэкв/г*		
Исходный фенол	28,5	71,5	5,24	100,0	0
1	39,0	61,3	5,58	56,2	27,4
2	29,9	70,0	5,43	67,5	24,8
3	28,3	71,5	6,24	68,0	17,2
4	28,7	71,3	7,7	61,0	21,8
5	32,1	68,2	5,12	59,5	18,4
6	25,2	76,0	6.04	83,5	24,4
7	25,5	75,1	5,08	89,9	14,4
8	29,6	71,1	5,01	65,4	26,4
9	29,6	71,9	5,20	55,8	22,8
10	28,7	72,6	6,09	66,5	25,2
11	29,2	72,0	6,03	70,8	25,2
12	29,7	71,7	4,52	55,0	24,0
13	30,0	69,1	5,18	71,4	23,6

*) Выход фракции фенолов, кипящей ниже исходных фенолов.

2) и хлористый водород (опыты 10, 11) существенно не изменяли активности катализатора.

Добавка магнийтитанфторида увеличивала крекирующее действие, особенно в отношении к высококипящей части исходных фенолов (рис. 1); при крекинге в катализате образуются компоненты с температурой кипения как ниже, так и выше исходного фенола. Пользуясь катализатором, содержащим магнийтитанфторид (опыт 4), получали катализат с температурой кипения ниже конечной температуры кипения исходного фенола. Соединения, выкипающие выше исходного фенола, в процессе крекинга не образовывались.

Добавки кремнекислого тория, фтористого бериллия и фтористого алюминия действовали эффективно на активность катализатора.

Добавка кремнекислого тория (опыт 1) и фтористого бериллия (опыт 8) благоприятствовали выходу низкокипящей фракции и общий выход катализата немного

Таблица 4

Перегонка исходных фенолов и катализатов при 60 *мм* рт. ст.

№ опыта	Выход отдельных фракций катализата в %, в пересчете на исходные фенолы											
60 *мм* рт. ст. / 760 *мм* рт. ст.	—100° / —174°	100—110° / 174—183°	110—120° / 183—194°	120—130° / 194—205°	130—140° / 205—215°	140—150° / 215—225°	150—160° / 225—235°	160—170° / 235—245°	170—180° / 245—258°	180—186° / 258—265°	>186° / >265°	Общий выход
Перегонка исходного фенола	—	—	—	—	—	—	24,0	37,8	23,6	4,2	3,6	97,8
1	6,0	4,0	3,6	6,0	5,6	8,4	6,0	6,0	6,0	2,0	10,1	63,7
2	3,6	2,4	2,8	5,2	4,4	10,0	8,8	8,8	7,2	4,0	10,0	67,2
3	4,4	2,0	1,6	3,6	4,4	5,6	12,0	8,0	7,2	6,4	11,0	66,2
4	5,2	3,6	1,2	4,4	2,8	8,8	8,4	16,8	8,5	0	0	59,7
5	4,4	2,0	2,0	3,0	4,0	7,2	8,4	6,8	7,2	3,2	12,0	60,4
6	4,4	2,4	2,0	4,0	4,4	11,6	12,4	12,8	9,6	3,6	8,4	76,4
7	0,8	2,0	0,8	1,2	2,4	8,0	14,8	19,6	12,0	4,8	13,1	83,5
8	4,4	2,4	2,4	5,2	6,0	10,0	9,2	8,0	6,4	3,6	8,0	64,0
9	5,2	2,8	2,8	4,8	4,4	8,0	4,0	5,2	6,0	2,8	7,9	53,9
10	4,8	2,8	4,0	5,4	4,8	9,2	8,0	8,8	6,0	2,4	10,4	65,6
11	4,4	2,8	2,8	4,0	4,8	11,2	13,6	8,8	9,2	3,8	4,5	68,5
12	6,0	2,8	4,4	6,0	5,2	5,6	3,6	5,6	5,4	2,4	5,6	53,2
13	4,8	2,4	2,0	4,8	4,4	10,0	10,2	8,4	11,2	2,8	11,0	72,0

уменьшался. Добавка фтористого алюминия (опыт 6) к катализатору благоприятствовала увеличению общего выхода катализата на 6% по сравнению с алюмосиликатным катализатором (опыт 13), а выход низкокипящей части оставался постоянным; отложение кокса на катализаторе уменьшалось.

Использованные добавки к катализатору уменьшали образование нейтральных компонентов в катализате по сравнению с катализатом, полученным при помощи алюмосиликатного катализатора (без добавок). Только в случае кремнекислого тория (опыт 1) и фтористого никеля (опыт 5) содержание нейтрального масла в катализате увеличивалось. Некоторые добавки (борфтористый алюминий — опыт 7, фтористый алюминий — опыт 6) уменьшали отложение кокса на катализаторе.

В опыте 12 использовался бифункциональный катализатор. Первым компонентом названного катализатора был компонент кислого характера — алюмосиликат, а вторым — типичный катализатор восстановления — металлический никель. Под действием такого катализатора выход низкокипящей части немного увеличивался, а общий выход катализата уменьшился.

Выводы

1. Изучено влияние некоторых добавок на активность алюмосиликатного катализатора при крекинге фенолов сланцевой смолы.

2. Использованы следующие добавки: кремнекислый торий, кремнекислый бериллий, магнийтитанфторид, фтористый никель, фтористый алюминий, фтористый бериллий, фтористый аммоний, хлористый водород и металлический никель.

3. Показано, что активной добавкой являлся фтористый алюминий, который благоприятствует общему выходу катализата.

4. Показано, что добавка магнийтитанфторида благоприятствует крекингу высших фракций алкилфенолов.

5. Показано, что добавка кремнекислого тория оказывала благоприятное действие при образовании фракции, выкипающей ниже исходных фенолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Битепаж, ЖОХ 17, 199 (1947).
2. Г. Д. Любарский, М. П. Козина, Проблемы кин. и катал. VI, стр. 273 (1949).
3. H. G. Weiss, I. Shairo, J. Am. Chem. Soc. 80, 13, 3 195 (1958).
4. C. L. Thomas, U. S. patent 2 848 380.
5. C. Starr, U. S. patent 2 694 674.
6. J. Hockstra, C. A. 245 (1952).
7. C. Starr, U. S. patent 2 638 453.
8. H. Clough, U. S. patent 2 709 193.
9. А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, Я. М. Паушкин, Фтористый бор и его соед. как катализаторы, АН СССР, 1956.
10. Т. В. Антипина, Е. Н. Авдонина, ЖФХ 33, 192 (1959).
11. Standard-Oil, Brit. patent 671 629.
12. P. H. Given, J. Appl. Chem. 7, 172 (1957).
    P. H. Given, J. Chem. Soc. 1 779 (1949).
13. А. Дирихс, Р. Кубичка, Фенолы и основания из углей, стр. 342 (1958).
14. G. M. Good, U. S. patent 2 678 337.
15. J. E. Nickels, U. S. patent 2 551 628.
16. D. B. Luten, G. M. Good, U. S. patent 2 514 960.
17. Х. Т. Раудсепп, Х. А. Карик, Труды ТПИ, серия А, № 185, 1960, стр. 100.
18. Х. А. Карик, Труды ТПИ, серия А, № 185, 1960, стр. 117.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

Х. Т. Раудсепп, Х. А. Карик

ВЛИЯНИЕ ВОДЯНОГО ПАРА ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ ФЕНОЛОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Водяной пар в процессе каталитического крекинга может действовать следующим образом: 1) воздействие на катализатор, 2) как разбавитель, 3) как предотвратитель образования кокса, 4) как реагент в реакциях с соединениями, участвующими в крекинге.

При использовании алюмосиликатного катализатора совместно с водяным паром необходимо учитывать реакцию между водяными парами и катализатором. Вследствие этого изменяются структура катализатора, размеры пор, величина поверхности и др. факторы, которые уменьшают активность катализатора. При обработке катализатора водяным паром величина активности катализатора может уменьшаться до 90%; в то же время радиус пор увеличивается почти в 7 раз [1]. С. А. Ефимов [2] выяснил, что обработка алюмосиликатного катализатора водяным паром при температуре 450—480°С уменьшает немного его активность, а при температуре 580—600°С активность катализатора падает существенно. И. Трамбоуз [3] отметил, что дезактивация катализатора вследствие действия водяного пара начинается уже при температуре 400°С, т. е. ниже обыкновенной температуры крекинга. Е. И. Рабинович [4] изучал отравление алюмосиликатного катализатора водяным паром при температуре 750°С. Все эти исследования подтверждают дезактивирующее действие водяного пара на алюмосиликатные катализаторы. Известно, что для сохранения активности катализатора необходимо некоторое количество воды, так как примерно 0,25% от веса катализатора составляет вода, связанная с катализатором химически [5]. Исследования показали

[6], что при прокаливании в вакууме катализатор терял свою активность, после прибавления 0,2% от веса катализатора воды снова активность катализатора почти восстанавливалась. По данным Н. М. Камакина [7] для сохранения активности катализатора необходимо некоторое минимальное количество воды. Р. Девидсон [8] предполагает, что реакция отделения воды от катализатора обратима, и прибавлением воды можно восстанавливать активность катализатора. По данным К. В. Топчиевой [9] дезактивированный катализатор, адсорбируя воду, становится активным. Из литературных данных следует, что в процессе крекинга с алюмосиликатным катализатором для активации катализатора требуется некоторое количество воды (0,2 до 0,25% от веса катализатора); большие количества воды дезактивируют катализатор.

При реакциях, протекающих в парофазном состоянии, целесообразно применять водяной пар в качестве разбавителя, чтобы уменьшить парциальное давление реагирующих веществ и способствовать установлению термодинамического равновесия. Кроме того, при этом уменьшается отложение кокса на катализаторе или его удается даже избежать. Из этих соображений рекомендуется [10] при крекинге алкилфенолов использовать в качестве разбавителя водяной пар (в количестве около 20% от веса исходного фенола). П. Х. Гивен [11] использует водяной пар в количестве до 32% от веса исходного фенола. И. И. Джонсон [12] рекомендует использовать водяной пар в двухкратном объеме по сравнению с объемом исходного фенола при температуре 450°С.

Прямое взаимодействие водяным паром при помощи катализаторов характерно для всех классов органических соединений [13]. При каталитическом крекинге гомологов бензола Т. А. Словохотова [13], В. Хэнзел [14], А. А. Баландин [15] и др. заметили, что в условиях крекинга в атмосфере водяного пара углеродные атомы боковой цепи окисляются в двуокись углерода, а частично окисляется и ароматное кольцо.

При крекинге крезолов и ксиленолов в атмосфере водяного пара при температуре 700—800°С Б. В. Чоунс и М. В. Нейворт [16] выяснили, что крекинггазы содержат кроме метана еще водород и окись углерода; непредельных углеводородов практически не образуется. По дан-

ным И. И. Джонсона [12] при крекинге алкилфенолов в атмосфере водяного пара боковая цепь отделяется в виде двуокиси углерода и водорода; в ничтожном количестве образуется метан и этилен. Напротив, исследования А. Я. Аарна и Л. И. Мэлдера [17] по крекингу фенолов сланцевой смолы в атмосфере водяного пара при температуре 650°С показали, что крекинггазы состоят в основном из предельных и непредельных углеводородов; это указывает на крекинг, но не на окисление боковой цепи. Крекинг суммарных фенолов в токе водяного пара изучался Н. П. Катковским [18] при температуре 675°С.

Экспериментальная часть

Для изучения влияния водяного пара при каталитическом крекинге фенолов сланцевой смолы были проведены опыты в установке парофазного крекинга. Реактором служила кварцевая трубка, наполненная гранулами катализатора и установленная в электропечи. Описание и схема установки даны в ранней работе [19].

Исходным фенолом являлась фракция фенолов сланцевой смолы с температурой кипения 150—186°С при 60 *мм* рт. ст. (225—265°С 760 *мм* рт. ст.), характеристика которой приведена в работе [20].

Опыты крекинга проводились в условиях, указанных в таблице 1.

Таблица 1

Условия крекинга

№ опыта	Температура крекинга °С	Количество катализатора в *мл*	Количество воды в *мл*	Количество исходных фенолов в *мл*	Время контакта в *сек*	Весовые соотношения воды и фенола	Молярное соотношение воды и фенола
1	450	80	0	25	35,4	0:1	0:1
2	450	80	1,9	25	35,4	0,076:1	1:1,81
3	450	80	2,07	25	35,2	0,083:1	1:1,66
4	450	80	3,9	25	35,9	0,156:1	1:0,88
5	450	80	5,0	25	34,4	0,2:1	1:0,685
6	450	80	6,3	25	34,6	0,252:1	1:0,543

Эффективность процесса крекинга оценивалась по выходу фракции, выкипающей ниже исходных фенолов, по общему выходу катализата и крекинггазов, содержанием нейтрального масла в катализате и составом крекинггазов. Анализ продуктов крекинга проводился аналогично методике предыдущих работ [19, 20]. Влияние воздействия водяного пара учитывалось при помощи сравнения данных анализа катализата, полученных без применения водяного пара с катализатами, при которых использовались различные соотношения воды: фенол.

Обсуждение результатов

Применение водяного пара при крекинге фенолов сланцевой смолы оказывает воздействие на активность катализатора и на характер процесса крекинга.

Характеристика данных крекинга приведена в таблице 2.

Таблица 2

Состав катализата и крекинггазов в зависимости от количества воды, применяемого в процессе крекинга

№ опыта	Весовое соотношение воды и фенола	Общий выход катализата в %	Состав катализата в %			Выход крекинг-газов в %	Состав крекинг-газов в %				
			До 150°С 60 *мм* рт. ст.	150—186°С 60 *мм* рт. ст.	Выше 186°С 60 *мм* рт. ст.		CO_2	CO	H_2	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}
1	0:1	72	39,6	45,1	15,3	3,6					
2	0,076:1	63,6	43,5	35,2	11,3	5,6					
3	0,083:1	63,1	41,5	49,0	9,5	5,8	1,05	21,0	—	32,8	45,4
4	0,156:1	65,8	40,2	45,0	14,8	7,4	12,3	8,9	—	34,5	44,3
5	0,2:1	66,6	34,6	52,5	12,9	6,9	21,7	16,6	2,8	20,6	38,4
6	0,252:1	69,8	17,2	65,5	19,7	6,7	15,9	13,6	2,1	28,4	42,3
	Перегонка исходного фенола		0	96,3	3,7						

Состав катализата зависит от применяемого количества водяного пара.

Увеличение количества водяного пара увеличивает в катализате доли нереагировавшего исходного фенола; соответственно уменьшается выход фракции, выкипающей ниже исходных фенолов. При всех опытах, проведен-

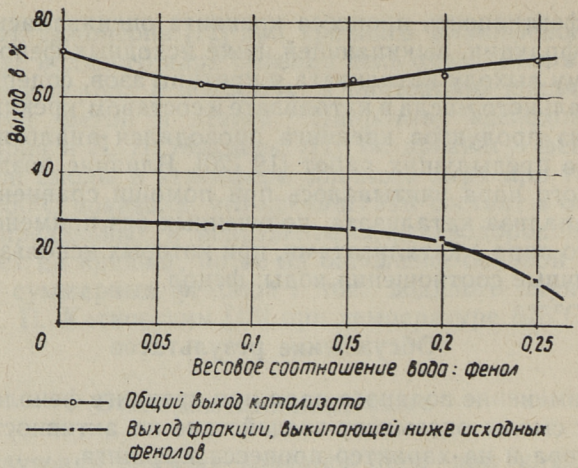


Рис. 1. Выход фракции, выкипающей ниже температуры кипения исходных фенолов, и общий выход катализата в зависимости от весового соотношения *вода: фенол.*

ных в присутствии водяного пара, выход низкокипящей фракции оказался меньшим по сравнению с выходом, полученным без применения водяного пара (таблица 3).

Таблица 3

Характеристика продуктов крекинга

№ опыта	Весовое соотношение воды и фенола	Выход в пересчете на исходные фенолы в %					
		Газ	Катализат	Кокс + потери	До 150°С 60 *мм* рт. ст.	150—186°С 60 *мм* рт. ст.	186°С >60 *мм* рт. ст.
1	0:1	3,6	72,0	24,2	28,4	32,6	11,0
2	0,076:1	5,6	63,6	30,8	27,6	28,8	7,2
3	0,083:1	5,8	63,1	31,1	26,1	31,0	6,0
4	0,156:1	7,4	65,8	26,8	26,4	29,6	9,8
5	0,2:1	6,9	66,6	26,5	23,0	35,0	8,6
6	0,252:1	6,7	69,8	23,5	12,0	44,2	13,6

При всех опытах крекинга в присутствии паров воды уменьшалось содержание нейтрального масла в катализате и соответственно увеличивалось содержание суммар-

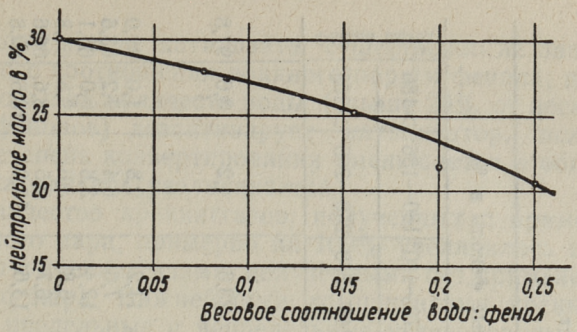


Рис. 2. Содержание нейтрального масла в катализате в зависимости от весового соотношения *вода: фенол.*

ных фенолов в катализате по сравнению с опытом № 1 (без применения водяного пара). В опытах от № 2 до 6 содержание нейтральных компонентов в катализате оказалось меньшим, чем в исходном феноле, вследствие некоторого разложения нейтральных компонентов в условиях крекинга в присутствии водяного пара. В то же время уменьшалось дегидроксилирование фенолов, так как присутствие водяного пара по закону действия масс противодействует реакции дегидроксилирования.

Таблица 4

Анализ катализатов и исходных фенолов

№ опыта	Весовое соотношение воды и фенола	Состав катализата в %			Общий выход фенолов (без нейтр. масла) в %	Выход низких фенолов*) (без нейтр. масла) в %
		Нейтральное масло в %	Фенолы в %	*OH мэкв/г*		
1	0:1	30,0	69,1	5,18	71,4	23,6
2	0,076:1	27,5	72,7	5,22	67,1	23,6
3	0,083:1	27,3	72,9	5,67	66,5	22,5
4	0,156:1	25,3	75,0	5,98	71,6	24,0
5	0,2:1	21,8	78,7	5,72	88,1	22,8
6	0,252:1	20,9	79,6	5,27	79,9	10,8
Исходный фенол	—	28,5	71,5	5,24	100	0

*) Выход фракции фенолов, выкипающей ниже исходных фенолов.

Таблица 5

Перегонка исходных фенолов и катализатов при 60 *мм* рт. ст.

№ опыта	60 *мм* рт. ст. / 760 *мм* рт. ст.	Выход отдельных фракций катализата в пересчете на исходные фенолы в %.											
		÷-100° / ÷-174°	100—110° / 174—183°	110—120° / 183—194°	120—130° / 194—205°	130—140° / 205—215°	140—150° / 215—225°	150—160° / 225—235°	160—170° / 235—245°	170—180° / 245—258°	180—186° / 258—265°	>186° / >265°	Общий выход
Исходный фенол		—	—	—	—	—	—	24,0	37,8	23,6	4,2	3,6	97,8
1		4,8	2,4	2,0	4,8	4,4	10,0	10,2	8,4	11,2	2,8	11,0	72,0
2		4,0	2,4	3,6	4,8	5,2	7,6	10,8	6,0	7,6	6,4	7,2	63,6
3		3,6	2,8	5,0	3,6	4,8	9,3	5,8	9,2	12,4	3,6	6,0	63,1
4		2,4	3,2	2,4	5,2	6,0	8,4	8,8	10,4	6,8	3,6	9,8	65,8
5		0,8	2,4	1,6	4,0	11,4	2,8	17,0	8,8	6,7	2,5	8,6	66,6
6		1,2	2,4	1,6	2,4	1,6	3,6	4,8	11,6	13,6	13,6	13,6	69,8

Общий выход катализата существенно не зависит от весового соотношения водяного пара и фенола; применение больших количеств воды (свыше 20% от веса исходных фенолов) дезактивирует катализатор, вследствие чего степень конвертирования уменьшается и общий выход катализата увеличивается.

Количество крекинггазов, полученных с применением водяного пара, примерно на 100% увеличилось по сравнению с крекинггазами, полученными без применения водяного пара. Важнейшими компонентами крекинггазов были предельные и непредельные углеводороды, но при больших количествах водяного пара имеют значение также и такие компоненты, как окись и двуокись углерода. Из проведенных опытов вытекает, что водяной пар не окисляет углеродных атомов алкил-группы, так как водорода практически не образуется. Содержание окиси и двуокиси углерода в крекинггазе можно объяснить разложением бензольного скелета.

Из всех проведенных опытов вытекает, что применение в каталитическом крекинге водяного пара в количестве до 15% от веса фенолов целесообразно, так как при этом увеличивается содержание низких фенолов (с температурой кипения ниже исходного сырья) в катализате и также общий выход фенолов.

Выводы

1. Проведены опыты с целью изучения воздействия водяного пара в каталитическом крекинге сланцевых фенолов.
2. Показано, что при применении водяного пара в количестве до 15% от веса сланцевых фенолов увеличивается содержание фенольной фракции с температурой кипения ниже температуры кипения исходного сырья. В катализате увеличивается выход фенолов.
3. Показано, что в присутствии водяного пара уменьшается образование нейтральных компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Катализ, катализаторы орг. реакции, И. Л. 1955.
2. С. А. Ефимов, Сб. т. Аз. ИНПП, 2, 86 (1958).
3. Y. Trambouze, C. r., 2, 248 (1958).
4. Е. И. Рабинович, С. А., 6484. (1959); РЖХ 42 720.
5. M. W. Tamale, Disc. Farad. Soc., 8, 270 (1950).
6. S. G. Hindein, G. A. Mills, A. G. Oblad, J. Am. Chem. Soc., 77, 278 (1951).
7. Н. М. Камакин, РЖХ, № 81 435 (1959).
8. R. C. Davidson, Nat. Petr. News, 35, 27, 318 (1944).
9. К. В. Топчиева, ДАН, 76, 1109 (1950).
10. British Coal Utilisation Res. Assoc. report for 1950, The Chem. Trade. J., 128, 1395 (1951).
11. P. H. Given, Brit. pat. 695 464.
12. J. J. Johnson, Brit. pat. 277 394.
13. Т. А. Словохотова, Вест. МГУ, 8,67 (1949).
14. V. Haensel, U. S. pat. 2 436 933.
15. А. А. Баландин, Т. А. Словохотова, И. А. Старшнова, Вест. МГУ, I, 101 (1957).
16. B. W. Jones, M. B. Neuworth, Ind. Eng. Chem., 44, 2 872 (1952).
17. А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер, Труды ТПИ № 153, Сб. статей, стр. 59.
18. A. P. Katkovski, C. A., 2390 (1942).
19. Х. А. Карик, Труды ТПИ, серия А, № 185, 1960, стр. 117.
20. Х. Т. Раудсепп, Х. А. Карик, Труды ТПИ, серия А, № 185, 1960, стр. 100.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

Х. Т. Раудсепп, Х. А. Карик

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ОБЪЕМНОЙ СКОРОСТИ ПРИ КРЕКИНГЕ ФЕНОЛОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Общеизвестно, что при повышении температуры опыта увеличивается и скорость реакции; в то же время селективность катализатора падает и параллельно могут протекать побочные реакции в пределах, изменяющих характер данного процесса. От температуры зависит не только скорость и направление реакции, но и активность и длительность действия катализатора. Время контакта зависит от температуры и объемной скорости однонаправленно, они взаимно компенсируемы. Температура крекинга должна находиться в пределах рабочей температуры катализатора для данного процесса. И. Трамбоуз [1, 2], Г. А. Ефимов [3] и др. выяснили, что алюмосиликатные катализаторы являются термически стойкими до 500—550°С.

При крекинге гомологов бензола легкость отщепления алкильных групп зависит от числа углеродных атомов в радикале, от строения и характера алкильной группы и от числа алкильных групп в ароматическом ядре; при крекинге алкилфенолов кроме названных факторов оказывает влияние еще гидроксильная группа. Крезолы, ксиленолы и др. гомологи фенола имеют разную термическую стойкость. Крезолы неустойчивы начиная с температуры 610°С [4, 5], при высоких температурах протекает с дезалкилированием преимущественно дегидроксилирование [6]. Большинство исследователей проводят крекинг алкилфенолов на алюмосиликатном катализаторе при температурах с 340 до 500°С. П. Х. Гивен [7] рекомендует проводить каталический крекинг крезолов, этил- и пропилфенолов при температурах с 340 до 450°С. Н. И. Ворожцов [8] рекомендует проводить крекинг ксиленолов

при температуре 350 до 400°С. По данным И. Пигмена [9] крезолы и ксиленолы дезалкилируются начиная с температуры 280°С. А. Я. Аарна и Э. Т. Липпмаа [10] выяснили, что фенолы сланцевой смолы термически неустойчивы при температуре от 400 до 450°С.

Изучение влияния химического состава алюмосиликатного катализатора при крекинге фенолов сланцевой смолы [11] показало, что активным оказался катализатор, содержащий 4,5 мол % Al_2O_3 и 95,5 мол % SiO_2. В названной работе [11] сравнительные опыты проводились в одинаковых условиях опыта (температура крекинга 450°С, объемная скорость — 0,25 *час*$^{-1}$). Для выработки оптимального режима крекинга в настоящей работе изучено влияние объемной скорости и температуры крекинга.

Экспериментальная часть

Опыты крекинга фенолов сланцевой смолы проводились в установке парофазного крекинга. Реактором служила кварцевая трубка, наполненная гранулами катализатора и помещенная в электропечь. Детальное описание и схема установки даны в ранней работе [12]. Исходным фенолом являлась фракция фенолов сланцевой смолы с температурой кипения 150—186°С при 60 *мм* рт. ст. (225—265°С/760 *мм* рт. ст.), характеристика которой дана в предыдущей работе [11]. Эффективность процесса крекинга оценивалась выходом фракции, выкипающей ниже исходных фенолов, общим выходом катализата и крекинггазов и содержаниями нейтрального масла в катализате. Продукты крекинга анализировали аналогично методике предыдущих работ [11, 12] (определялся фракционный состав катализата, гидроксильное число, содержание нейтральных и кислородных соединений).

Подвергаемая крекингу фракция фенолов сланцевой смолы представляет собой сложную смесь алкилфенолов, в которой отдельные компоненты имеют различную термическую стойкость. Для выяснения оптимальной температуры крекинга опыты проводились при следующих температурах: 360, 400, 425, 450 и 475°С (см. табл. 1).

Влияние времени пребывания алкилфенолов над катализатором изучали при объемных скоростях: 0,25, 0,52, 0,6 и 0,88 *час*$^{-1}$. При всех опытах объем катализатора был 80 *мл*. Количество исходных фенолов — 25 *мл*.

Катализатором при всех опытах служил синтетический алюмосиликат, содержащий 4,5 мол % Al_2O_3 и 95 ,5 мол % SiO_2. При опытах использовали фракцию катализатора, проходящую через сито Ø 5 *мм* и задерживаемую на сите Ø 3 *мм*.

Обсуждение результатов

Влияние температуры крекинга изучалось при температурах от 360° до 475°С (опыты 1 до 5). Результаты опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние условий опытов на состав катализатов

№ опыта	Температура опыта, °С	Объемная скорость жидкости $час^{-1}$	Состав катализата (абсолютный) %		
			До 150°С при 60 *мм* рт. ст.	150—186°С 60 *мм* рт. ст.	> 186°С 60 *мм* рт. ст.
1	360	0,25	20,9	65,8	13,3
2	400	0,25	40,8	46,0	13,2
3	425	0,25	40,7	43,5	15,8
4	450	0,25	51,0	34,0	15,0
5	475	0,25	60,5	21,8	18,7
6	450	0,52	46,2	38,6	15,2
7	450	0,60	39,6	45,1	15,3
8	450	0,88	33,0	49,8	17,2
Перегонка исходного фенола	—	—	0	96,3	3,7

При сравнении состава катализатов, полученных с различными температурами, выясняется, что высокая температура при крекинге благоприятствует выходу фракции, выкипающей ниже исходных фенолов. При температуре 475°С полученный катализат содержит 60,5 % низких фенолов. Из этого следует, что при повышении температуры крекинга увеличивается значение низкокипящих компонентов в катализате, но в то же время уменьшается общий выход катализата.

Из таблиц 2 и 3 следует, что выход низкокипящей фракции в пересчете на исходные фенолы становится максимальным в пределах температуры крекинга от 400 до 450°С, а дальнейшее повышение температуры практически не увеличивает выход низкокипящих фракций. Об-

Таблица 2

Влияние условий опытов

Характеристика продуктов крекинга

№ опыта	Температура крекинга °С	Объемная скорость жидкости *час*$^{-1}$	Выход в пересчете на исходные фенолы в %					
			Газ	Катализат	Кокс + потери	Фракция до 150°С 60 *мм* рт. ст.	Фракция 150-186°С 60 *мм* рт. ст.	Фракция >186°С 60 *мм* рт. ст.
1	360	0,25	2,8	67,0	30,2	14,0	44	9,0
2	400	0,25	3,1	65,2	31,7	26,1	28,9	10,2
3	425	0,25	3,6	62,6	33,8	25,4	27,2	10,0
4	450	0,25	3,8	54,6	41,6	28	18,6	8,0
5	475	0,25	5,6	47,6	46,8	28,8	10,4	8,4
6	450	0,52	3,6	63,2	33,2	29,2	24,4	9,6
7	450	0,60	3,6	72,0	24,2	28,4	32,6	11,0
8	450	0,88	3,1	70,1	26,8	23,2	34,8	12,1

Таблица 3

Анализ катализатов и исходных фенолов

№ опыта	Состав катализата			Общий выход фенолов (без нейтр. масла)** в %	Выход низких фенолов*, без нейтр. масла** в %
	Нейтральное масло в %	Фенолы в %	ОН *мэкв/г*		
1	28,3	71,1	4,98	68,2	11,6
2	28,9	69,7	5,37	65,6	21,7
3	32,2	67,1	5,28	59,7	21,0
4	33,6	67,1	5,11	52,6	23,6
5	43,6	55,6	4,93	38,2	21,2
6	30,8	70,0	5,14	63,1	24,8
7	30,0	69,1	5,18	71,4	23,6
8	34,6	65,2	5,69	65,4	20,5
Исходный фенол	28,5	71,5	5,24	100	0

*) Выход фенолов, выкипающих ниже исходного фенола.

**) Выход чистых фенолов (без нейтр. компонентов) в % в пересчете на чистые фенолы в исходном сырье.

щий выход катализата при повышении температуры уменьшается.

Существенно уменьшается выход при температурах выше 450°С. При температуре 475°С общий выход ката-

лизата уменьшается до 47,6% (в пересчете на исходные фенолы).

Детальная характеристика перегонки исходных фенолов и катализатов (в пересчете на исходные фенолы) представлена в таблице 5.

Образование нейтральных компонентов лимитируется температурами крекинга.

Таблица 4

Вычисление объемной скорости в различных единицах

№ опыта	Объемная скорость жидкости[1] *час*$^{-1}$	Объемная скорость пара[2] *час*$^{-1}$	Время контакта[3] *сек*
4	0,25	42,5	85
6	0,52	88,5	40,5
7	0,6	102	35,4
8	0,88	150	24,0

1) представляет собою отношение объема фенола, проходящего за час, к объему катализатора.

2) представляет собою отношение приведенного к нормальным условиям объема пара (фенола), проходящего за час, к объему катализатора при обычном давлении.

3) т. е. время, выраженное в секундах, в течение которого объем пара находится в контакте с равным объемом катализатора.

При крекинге выше температуры 450°С интенсивно увеличивается образование нейтрального масла и отложение кокса на катализаторе. При повышении температуры крекинга немного увеличивается количество крекинггазов. При температурах от 360 до 475°С значение выхода крекинггазов в пересчете на исходные фенолы составляет соответственно от 2,8 до 5,8%. Крекинггазы состоят только из предельных и непредельных углеводородов.

Изучение зависимости температуры крекинга показывает, это оптимальным является температура 400 до 450°С.

Эффективность гетерогенного процесса крекинга зависит от адсорбции реагирующих компонентов на поверхности катализатора и от контакта с катализатором в те-

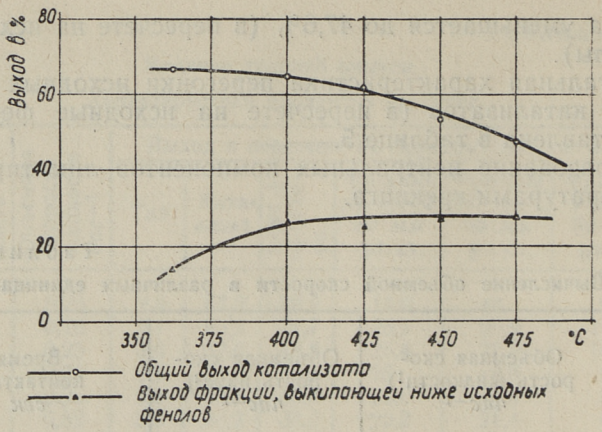


Рис. 1. Выход фракции, выкипающей ниже температуры кипения исходных фенолов и общий выход катализата в зависимости от температуры крекинга.

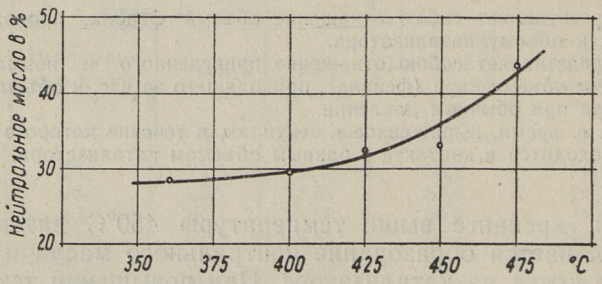


Рис. 2. Содержание нейтрального масла в катализате в зависимости от температуры крекинга.

чение определенного времени. Так как время контакта находится в функциональной зависимости от температуры крекинга, опыты для изучения объемной скорости проводились при температуре 450°С. Опытами № 4, 6, 7 и 8 (табл. 1) выяснили влияние времени контакта. Данные объемной скорости, пересчитанные в различных единицах, представлены в табл. 4.

Опытные данные показывают (табл. 1 и 2), что использование различных объемных скоростей воздействует как

Таблица 5

Перегонка исходных фенолов и катализатов при 60 *мм* рт. ст.

№ опыта	Выход фракции в пересчете на исходные фенолы в %												
60 *мм* рт. ст.	÷100°	100—110°	110—120°	120—130°	130—140°	140—150°	150—160°	160—170°	170—180°	180—186°	>186°	Общий выход
760 *мм* рт. ст.	÷174°	174—183°	183—194°	194—205°	205—215°	215—225°	225—235°	235—245°	245—258°	258—265°	>265°	
Исходный фенол	—	—	—	—	—	—	24,0	37,8	23,6	4,2	3,6	97,8
1	2,4	2,8	1,2	1,2	3,2	3,2	9,8	20,8	10,4	3,6	9,0	67
2	4,4	2,4	1,6	3,6	6,0	8,1	7,2	9,9	7,5	3,5	10,2	65,2
3	4,4	2,4	2,0	3,6	5,6	7,4	9,8	6,4	7,6	3,4	10,0	62,6
4	4,4	3,6	2,8	4,8	6,0	7,4	5,2	5,6	5,0	3,4	8,0	54,6
5	7,6	4,0	5,2	5,6	3,2	3,2	2,0	1,2	4,4	2,8	8,4	47,6
6	4,4	2,8	4,0	4,8	4,8	8,4	6,8	7,2	6,4	4,0	9,6	63,2
7	4,8	2,4	2,0	4,8	4,4	10,0	10,2	8,4	11,2	2,8	11,0	72,0
8	2,8	2,0	2,4	3,6	4,8	7,6	11,2	10,0	8,0	5,6	12,1	70,1

на выход низкокипящей фракции, так и на общий выход катализата. При уменьшении объемной скорости в катализате увеличивается значение фракции, выкипающей ниже исходных фенолов, а содержание нереагировавшего исходного фенола уменьшается (табл. 1). По таким соображениям целесообразно проводить процесс крекинга при объемной скорости, имеющей относительное наименьшее численное значение (табл.1), т. е. относительно продолжительное время контакта; однако выход низкокипящей фракции в пересчете на исходные фенолы от объемной скорости существенно не зависит (рис. 3); при объемной скорости 0,25 до 0,6 *час*$^{-1}$ выход низкокипящей части почти постоянный, а при больших объемных скоростях ($> 0{,}6$ *час*$^{-1}$) степень конвертирования падает.

Общий выход катализата в большой мере зависит от времени контактирования; удлинение времени контактирования (т. е. уменьшение объемной скорости) уменьшает

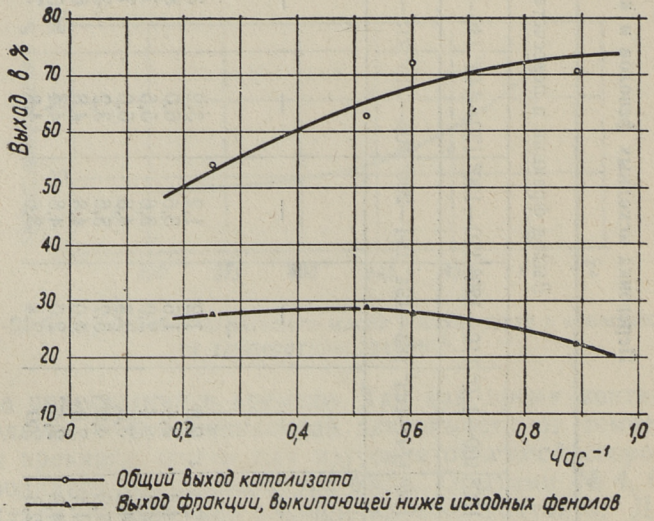


Рис. 3. Зависимость выхода фракции, выкипающей ниже исходных фенолов и общий выход катализата от объемной скорости (температура опыта 450°).

общий выход катализата и содержание нейтрального масла в катализате также увеличивается.

Крекинг фенолов сланцевой смолы при температуре 450° С оказывается целесообразным проводить при объемной скорости 0,6 *час*$^{-1}$ (время контакта 35,4 *сек*).

Выводы

1. Изучены условия крекинга фенолов сланцевой смолы при помощи алюмосиликатного катализатора.
2. Показано, что выход фракции, выкипающей ниже исходных фенолов, становится максимальным при температуре 400—450°С.
3. Показана зависимость между объемной скоростью и степенью конверсии.
4. Показано, что в процессе крекинга при температуре 450°С и объемной скорости 0,6 *час*$^{-1}$ (время контакта 35,4 *сек*), выход фракции, выкипающей ниже исходных фенолов, в пересчете на исходные фенолы оказывается 28,4%; общий выход катализата 72,0%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Trambouze etc. C. r. Acad. SCI 248, 228 (1958).
2. Y. Trambouze etc. РЖХ. 34269 (1959).
3. Г. А. Ефимов, Сб. Тр. Азерб. ИНПП вып. 2. 86 (1958).
4. A. Hageman, Z. für ang. Chem. 42, 355 (1929).
5. A. Hageman, Z. für ang. Chem. 42, 503 (1929).
6. A. Hageman, Braunkohle 50, 1678 (1929).
7. P. H. Given, Brit. pat. 695464.
8. Н. Н. Ворожцов, ЖОХ, 27, 1770 (1957).
9. J. Pigman, J. Am. Chem. Soc. 76, 6169 (1954).
10. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, Труды ТПИ, Серия А, № 97. стр. 3.
11. Х. Т. Раудсепп, Х. А. Карик, Труды ТПИ, Серия А, № 185, 1960, стр. 100.
12. Х. А. Карик, Труды ТПИ, Серия А, № 185, 1960, стр. 117.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

Х. Т. Раудсепп, Х. А. Карик

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АЛЮМОСИЛИКАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРИ КРЕКИНГЕ ФЕНОЛОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

В предыдущей работе [1] было выяснено, что при каталитическом крекинге фенолов сланцевой смолы синтетический алюмосиликат действовал благоприятнее, чем другие катализаторы. Кроме того исходные материалы для приготовления алюмосиликатного катализатора относительно дешевы; поэтому мы поставили задачу выяснить влияние химического состава алюмосиликатного катализатора по отношению к реакции крекинга.

Алюмосиликатные катализаторы являются активными кислотными катализаторами, но существует значительное расхождение во взглядах на строение катализатора. Ч. Л. Томас [2] предполагал, что активность катализатора связана с существованием соединения $HAlSiO_4$ (отношение атомов алюминия и кремния Al : Si = 1 : 1). Экспериментально выяснено, что наиболее кислотными были катализаторы Al : Si = 1 : 1, но каталитически активными были катализаторы, при которых соотношение Al : Si = = 2 : 1. В. М. Грязнов [3] и И. И. Старостин [4] отметили наивысшую активность катализатора, у которого соотношение $SiO_2 : Al_2O_3 = 4 : 1$. По данным других авторов активными катализаторами являются катализаторы с низким содержанием окиси алюминия. Б. Л. Молдавский [5] показал, что максимальной активностью обладает катализатор $SiO_2 : Al_2O_3 = 7{,}0$ до 8,8. По данным Р. Хенсфорда [9] для приготовления активного алюмосиликатного катализатора требуется очень незначительное количество окиси алюминия (0,1%), однако при увеличении содержания окиси алюминия стабильность катализатора увеличивается. Г. А. Рудаков и М. М. Шестаева [10] использовали для изомеризации катализаторы, содержащие 0,1% Al_2O_3. Катализатор, не содержащий окиси алюми-

ния, был неактивен. Х. Конрад и В. Лимэн [16] использовали для деметилирования метилбензолов алюмосиликат, содержащий от 8 до 15% окиси алюминия. Т. В. Антипина, Н. С. Норкина [14] и Е. В. Никитина [15] выяснили, что при увеличении содержания окиси алюминия в катализаторе увеличивается активность катализатора, но величина поверхности уменьшается; также падает протонная кислотность [11, 12]. К. В. Топчиева и Г. М. Панченков [6, 7, 8, 13] выяснили, что при разных реакциях крекинга и дезалкилирования наибольшую активность имел катализатор, содержащий 30% окиси алюминия.

Из литературных данных видно, что активность алюмосиликатного катализатора лимитируется его химическим составом (т. е. отношением окиси алюминия и кремния*)) и структурой. Некоторые исследователи, используя такой же состав катализатора, приходят к разным выводам; они объясняют это различной структурой катализатора (размер пор, величина поверхности). По данным некоторых исследований наиболее активным является катализатор, состав которого можно выразить соотношением окислов кремния и алюминия $SiO_2 : Al_2O_3 = 70 : 30$.

Влияние химического состава алюмосиликатного катализатора изучено при крекинге парафинов и ароматических углеводородов [13]. Как нам известно, изучение состава алюмосиликатного катализатора при крекинге алкилфенолов до сих пор систематически не проводилось. Отдельные исследования по дезалкилированию алкилфенолов осуществлялись с определенным составом катализатора. И. Пигмэн [17] употребил при крекинге крезолов и ксиленолов алюмосиликатный катализатор, состав которого можно выразить соотношением $Al_2O_3 : SiO_2 = 12 : 88$. Р. Х. Гивен [18] дезалкилировал крезолы и высшие алкилфенолы при помощи алюмосиликатного катализатора, который содержал 7,5 и 20,5% окиси алюминия.

Алюмосиликатный катализатор мы должны рассматривать как смесь высокомолекулярных соединений, имеющих аналогичную структуру. Активность катализатора зависит в первую очередь от соотношения атомов крем-

*) Химический состав алюмосиликата условно принимают состоящим из окисей кремния и алюминия.

ния и алюминия в макромолекуле и от свободных гидроксильных групп. При этом, конечно, активность катализатора зависит от физических свойств катализатора, от объема пор, удельной поверхности и т. д. В настоящей работе исследовалось влияние состава (т. е. соотношение алюминия и кремния) и метода приготовления катализатора на активность каталитического процесса крекинга. Содержание алюминия в пересчете на окись алюминия варьировали от 0 до 30 мол. % Al_2O_3 (т. е. от 0 до 42,2 вес. % Al_2O_3). Выработали метод приготовления синтетического алюмосиликатного катализатора и сравнивали его активность с шариковым катализатором, выпускаемым промышленностью.

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора

Синтетический алюмосиликат приготовляли осаждением из растворов технического силиката натрия и сульфата алюминия. Так как свойства катализатора зависят от способа приготовления катализатора, то строго следили за методом приготовления. Несмотря на то, что в настоящей работе не ставилась задача детально изучать методы приготовления катализатора, однако было признано необходимым выяснить целесообразность выбранной методики; изменение некоторых факторов приготовления (удаление электролитов, время прокаливания) сделало возможным улучшать активность катализатора.

Для приготовления алюмосиликата определённого состава исходили из соответственно вычисленного количества силиката натрия и сульфата алюминия, чтобы получить в катализаторе предназначенное соотношение окислов кремния и алюминия. Например, для приготовления алюмосиликатного катализатора, содержащего 4,5 мол. % окиси алюминия, обмеряли 200 *мл* технического силиката натрия (который содержал в одном *л* раствора 287 *г* окиси кремния и 143,5 *г* окиси натрия) и разбавляли водой до 1 литра; затем приготовляли раствор сернокислых солей: 30 *г* сернокислого алюминия и 43,5 *г* сернокислого аммония растворяли в 1 литре воды. К этому раствору приливали раствор силиката натрия и тщательно перемешивали. Примерно через

Таблица 1

Химический состав использованных при опытах алюмосиликатных крекингкатализаторов

№ опыта	Состав катализатора				Формула катализатора	Отношение *Si/Al*
	вес. % SiO_2	вес. % Al_2O_3	мол. % SiO_2	мол. % Al_2O_3		
3	92,7	7,3	95,5	4,5	$Al_2O_3 \cdot 21,3\ SiO_2 \cdot xH_2O$	10,65
4	»	»	»	»	»	»
5	»	»	»	»	»	»
6	»	»	»	»	»	»
7	100	0	100	0	SiO_2	
8	92,7	7,3	95,5	4,5	$Al_2O_3 \cdot 21,3\ SiO_2 \cdot xH_2O$	10,65
9	85,1	14,9	90,5	9,5	$Al_2O_3 \cdot 9,5\ SiO_2 \cdot xH_2O$	4,25
10	81,8	18,2	88	12	$Al_2O_3 \cdot 7,3\ SiO_2 \cdot xH_2O$	3,65
11	76,6	23,4	85	15	$Al_2O_3 \cdot 5,65\ SiO_2 \cdot xH_2O$	2,82
12	68,4	31,6	78,8	21,2	$Al_2O_3 \cdot 3,72\ SiO_2 \cdot xH_2O$	1,86
13	57,8	42,2	70	30	$Al_2O_3 \cdot 2,33\ SiO_2 \cdot xH_2O$	1,66
14	92,7	7,3	95,5	4,5	$Al_2O_3 \cdot 21,3\ SiO_2 \cdot xH_2O$	10,65
15	»	»	»	»	»	»
16	»	»	»	»	»	»
17	»	»	»	»	»	»
18	»	»	»	»	»	»
19	84,66	14,01				
20	84,66	14,01				
21	85,0	15% MgO	79	21% MgO	$MgO \cdot 3,78\ SiO_2 \cdot xH_2O_3$	

Примечания к опытам №№:

3. Для приготовления катализатора к раствору сернокислого алюминия приливали раствор силиката натрия.
4. NH_4Cl отделяли от катализатора термически в процессе активации.
5. Продолжительность активирования 1,5 часа.
6. Электролиты отмыты, время активирования 5 часов.
14. Для приготовления катализатора к раствору силиката натрия приливали раствор сернокислого алюминия.
15. При крекинге пользовались использованным в опыте № 14 катализатором.
16. При крекинге пользовались использованным в опыте № 15 катализатором.
17. При крекинге пользовались использованным в опыте № 16 катализатором.
18. Регенерированный катализатор.
19. Промышленный алюмосиликатный катализатор.
20. Промышленный катализатор, не содержащий ионов Na^+.
21. Магниевосиликатный катализатор.

30 сек. образовывался стабильный гидрогель, в котором молярное соотношение окислов кремния и алюминия $SiO_2 : Al_2O_3 = 95{,}5 : 4{,}5$. Аналогично приготовляли еще катализаторы, состав которых можно выразить: $SiO_2 : Al_2O_3 = 100 : 0$; 90,5 : 9,5; 88 : 12; 85 : 15; 78,8 : 21,2 и 70 : 30. В каждом случае использовали соответственно необходимое количество сернокислого алюминия. Количество сернокислого аммония брали с таким расчетом, чтобы обеспечить удаление ионов натрия в виде сернокислого натрия. Образование студня в зависимости от содержания алюминия продолжалось от 30 до 175 секунд.

Процесс синерезиса гидрогеля продолжался 24 часа, после этого добавляли 8 *л* воды и тщательно перемешивали, давали осадку осесть и промывали его декантацией от 10 до 12 раз водой до тех пор, пока проба фильтрата не перестанет давать реакцию на анион SO_4^{2-} (реакция с хлористым барием). Затем отфильтровывали осадок на воронке Бюхнера, для удаления ионов натрия промывали осадок 10%-ным раствором хлористого аммония, пока проба фильтрата не перестанет давать реакцию на ион Na^+ (реакция с цинкуранилацетатом). Чтобы удалить ионы хлора, промывали алюмосиликат дистиллированной водой, пока проба фильтрата не переставала реагировать с азотнокислым серебром.

Алюмосиликат, отмытый от электролитов, переносили тонким слоем на стеклянную пластину и высушивали на воздухе. Катализатор измельчивали и сушили в термостате при температуре 120°С в течение 5 часов. Катализатор прокаливали и активировали при температуре 460—480°С в течение 5—6 часов. После охлаждения алюмосиликат просеивали, для крекинга использовали гранулы с диаметром от 3 до 5 *мм*.

В настоящей работе использовались катализаторы, состав которых приведен в табл. 1.

Характеристика исходных фенолов и условия крекинга

Исходным фенолом является фракция фенолов сланцевой смолы, характеристика которого дана в табл. 2 и на рис. 1.

Опыты крекинга фенолов сланцевой смолы проводились в установке, описанной нами в предыдущей ра-

Таблица 2

Характеристика исходных фенолов

№	Показатель	Найдено
1	Температура кипения при 60 *мм* рт. ст., °С	150—186
2	Температура кипения при 760 *мм* рт. ст., °С	225—265
3	Удельный вес, *г/см*^{3}	1,001
4	Показатель преломления n_0^{20}	1,532
5	Удельная дисперсия D	31,9
6	Содержание гидроксильной группы, *мэкв/г*	5,42
7	Содержание карбоновых кислот, *мэкв/г*	0,005
8	Молекулярный вес	132
9	Содержание нейтрального масла (хроматографически), в %	28,5
	Содержание кислородных соединений (хроматографически), в %	71,5
10	Элементарный состав, в %:	
	H	9,06
	C	79,23

боте [1]. Для каждого опыта крекинга употребляли 25 *мл* исходных фенолов; количество алюмосиликатного катализатора было 80 *мл*. Температура крекинга при всех опытах — 450°С.

Активность катализатора оценивали выходом фракции, выкипающей ниже исходных фенолов, общим выходом катализата и крекинггазов и содержанием нейтральных компонентов в катализате.

Полученный при крекинге катализат сушили безводным сернокислым натрием и разгоняли в вакууме на колонке с эффективностью 12—14 теоретических тарелок, при остаточном давлении 60 *мм* рт. ст.; объёмный выход дистиллята определяли через каждые 2 градуса.

В катализате определяли гидроксильное число при помощи ацетилирования. Содержание нейтральных компонентов определяли хроматографически [1].

Обсуждение результатов

Результаты опытов приведены в таблицах 3, 4 и 5. Общая характеристика продуктов крекинга приводится в таблице 4. Составы и анализ катализатов даны в таблице 5.

Таблица 3

Характеристика продуктов крекинга

№ опыта	Содержание Al_2O_3 в катализаторе в вес %	Объемная скорость жидкости — 1 *час*	Выход в пересчете на исходные фенолы						Примечания
			Газ	Катализат	Кокс + потери	Фракция до 150°С /60 *мм* рт.ст.	Фракция 150—186°С /60 *мм* рт.ст.	Фракция выше 186°С /60 *мм* рт.ст.	
1	—	—	—	—	2,2	—	94,2	3,6	*
2	—	0,25	0,1	92,0	7,9	0,4	87,6	4,0	**
3	7,3	0,6	3,5	62,2	34,8	28,8	22,3	11,0	
4	7,3	0,6	2,1	76,6	21,2	20,0	50,0	7,6	
5	7,3	0,6	3,1	71,6	25,3	24,4	39,2	8,0	
6	7,3	0,6	3,6	72,0	24,4	28,4	32,6	11,0	
7	0	0,25	1,8	75,2	23,0	5,2	68,4	1,6	
8	7,3	0,25	3,8	54,6	41,6	28,0	18,6	8,0	
9	14,9	0,25	2,9	56,7	41,4	22,8	28,4	5,5	
10	18,2	0,25	3,0	50,2	46,3	25,6	19,2	5,4	
11	23,4	0,25	3,2	55,6	41,2	16,8	31,2	7,6	
12	31,6	0,25	3,0	53,6	43,4	16,4	33,6	3,6	
13	42,2	0,25	3,2	73,3	23,5	18,4	50,0	4,9	
14	7,3	0,6	3,6	63,2	33,2	29,2	24,4	9,6	
15	7,3	0,6	3,5	80,4	15,1	28,8	49,6	12,0	
16	7,3	0,6	3,0	88,5	8,5	25,2	54,0	9,3	
17	7,3	0,6	1,7	90,4	7,9	20,0	60,4	10,0	
18	7,3	0,6	3,4	73,8	22,8	27,6	34,2	12,0	
19	14,01	0,6	2,9	55,6	41,5	21,2	23,2	11,2	
20	14,01	0,6	3,1	53,0	43,9	22,0	20,0	11,0	
21	15,0	0,25	3,0	78,8	18,2	8,8	61,2	8,8	

* исходный фенол, **термолиз.

Каталитический характер крекинга был выяснен в опытах №№ 1, 2 и 8. В опыте № 1 только перегоняли исходный фенол без проведения процесса крекинга. При опыте № 2 реактор установки заполняли каталитически инактивными бусинками из фарфора для обеспечения теплопередачи. Полученный термолизат практически не содержал фракции нижекипящих исходных фенолов (0,4%). Образование кокса было минимальным и выход крекинггазов 0,1%. Это показывает, что термолиз происходит только в незначительной степени; кроме того кривые перегонки исходного фенола и термолизата почти одинаковы. В тех же условиях крекинга (температура крекинга 450°С) с использованием алюмосиликатного катализатора (опыт № 8) выход фракции, выкипающей до 150°С/60 *мм* рт. ст. был 28% в пересчете на

исходную фракцию фенолов. Из этих опытных данных можно заключить, что алюмосиликатный катализатор при температуре 450°С ведет себя как активный катализатор крекинга. Следует заметить, что при проведении крекинга возникают большие потери в виде кокса на поверхности катализатора.

Далее исследовалось влияние метода приготовления катализатора. Изучали влияние следующих факторов: 1) порядок смешения растворов сернокислого алюминия и силиката натрия, 2) содержание электролитов в катализаторе, 3) продолжительность прокаливания и активирования и 4) химический состав катализатора.

По данным некоторых авторов [9] активность катализатора зависит от порядка смешения растворов силиката и сернокислого алюминия; рекомендуется добавлять раствор силиката натрия к раствору сернокислого алюминия [18], но не наоборот. По нашим данным порядок смешения исходных растворов не влияет на активность катализатора. Катализатор, использованный при опыте № 3, приготовляли добавлением раствора силиката натрия к раствору сернокислого алюминия; катализатор для опыта № 14 приготовляли наоборот (к раствору силиката натрия добавляли раствор сернокислого алюминия). Процесс крекинга проводили в одинаковых условиях. Из данных перегонки видно, что в первом случае (опыт № 3) образовывалось низкокипящей фракции 28,8%, во втором случае (опыт № 14) соответственно 29,2%, в пересчете на исходные фенолы. Кривые перегонки дистиллятов в обоих случаях практически одинаковые; поэтому можно объяснить отличие результатов ошибками в условиях опыта.

Активность алюмосиликатного катализатора зависит от вымывания хлористого аммония. Это выяснилось при опытах №№ 4 и 6. Если бы из алюмосиликатного гидрогеля перед прокаливанием хлористый аммоний не вымывали, то в процессе активации катализатора при температуре 460—480°С происходила бы сублимация и термическая диссоциация хлористого аммония. Вследствие этого от катализатора отделяют аммиак и хлористый водород, которые разрыхляют алюмосиликат и, по всей вероятности, изменяют физическую структуру катализатора, что вызывает уменьшение активности алюмосиликатного катализатора. Катализатор, использованный

Таблица 4

Перегонка исходных фенолов и катализатов при 60 *мм* рт. ст.

№ опыта	Выход отдельных фракций катализата в %, в пересчете на исходные фенолы												Выход	Примечания
	60 *мм* рт. ст.	÷100°	100—110°	110—120°	120—130°	130—140°	140—150°	150—160°	160—170°	170—180°	180—186°	>186°		
	760 *мм* рт. ст.	÷174°	174—183°	183—194°	194—205°	205—215°	215—225°	225—235°	235—245°	245—258°	258—265°	>265°		
1		—	—	—	—	—	—	24,0	37,8	23,6	4,2	3,6	97,8	исх. фен.
2		—	—	—	—	—	0,4	15,6	41,6	25,6	4,8	4,0	92,0	Термолиз
3		4,8	3,2	3,6	4,4	5,6	7,2	6,8	7,6	3,6	4,4	11,0	62,2	
4		1,6	3,2	2,0	2,4	4,4	6,4	12,8	13,2	17,8	5,2	7,6	76,6	
5		4,0	2,0	1,6	2,8	4,4	9,6	8,8	15,2	10,4	4,8	8,0	71,6	
6		4,8	2,4	2,0	4,8	4,4	10,0	10,2	8,4	11,2	2,8	11,0	72,0	
7		—	—	—	—	0,4	4,8	22,4	26,0	16,0	4,0	1,6	75,2	
8		4,4	3,6	2,8	4,8	6,0	7,4	5,2	5,6	5,0	3,4	8,0	54,6	
9		4,4	2,4	2,0	3,8	3,6	7,2	11,2	8,2	6,0	2,4	5,5	56,7	
10		3,6	2,8	3,6	6,0	4,0	5,6	5,6	6,8	3,6	3,2	5,4	50,2	
11		2,4	2,0	1,6	3,2	2,0	5,6	13,2	8,0	12,6	3,6	7,6	55,6	
12		4,8	2,0	1,6	2,0	2,8	3,6	9,2	10,8	12,6	4,0	3,6	53,6	
13		3,2	1,2	1,2	2,4	2,4	8,0	16,0	15,6	12,4	5,2	4,9	73,3	
14		4,4	2,8	4,0	4,8	4,8	8,4	6,8	7,2	6,4	4,0	9,6	63,2	
15		4,0	2,4	2,8	4,4	5,2	10,0	13,2	12,8	10,8	2,8	12,0	80,4	
16		1,6	2,8	1,2	1,6	5,2	12,8	17,2	16,8	12,0	7,6	9,3	88,5	
17		1,6	2,0	3,6	0,8	3,6	10,0	20,4	18,8	16,8	4,4	10,0	90,4	
18		4,0	3,2	2,0	5,2	7,2	6,0	12,4	8,0	8,8	5,0	12,0	73,8	
19		2,4	6,0	4,0	2,4	4,0	4,8	8,4	5,6	5,6	3,4	11,2	55,6	
20		4,8	3,6	3,0	3,2	3,2	4,0	5,6	4,4	4,4	5,2	11,0	53,0	
21		0,8	0,8	0,8	0,4	2,0	4,0	19,6	19,6	17,6	5,6	8,8	78,8	

при опыте № 4, приготовляли так, чтобы весь хлористый аммоний не вымывался водой из алюмосиликатного геля, хлористый аммоний отделяли в электропечи прокаливанием. Катализатор, использованный в опыте № 6, приготовляли из геля, который перед прокаливанием вымывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ион в фильтрате. При крекинге последний катализатор оказался примерно на 30% активнее (выходы низкокипящих фракций соответственно 20,0% и 28,4%). Прокаливание катализатора в электропечи влияет на активность алюмосиликатного катализатора. Из сравнения результатов опыта № 5 и № 6 следует, что удлиняя продолжительность прокаливания при температуре 460—480°С от 1,5 часа (опыт № 5) до 5 часов (опыт № 6) увеличивали активность катализатора на 14% (выход фракции, кипящей ниже 150°С/60 *мм* рт. ст. соответственно 24,4 и 28,4% в пересчете на исходную фракцию фенолов).

Химический состав алюмосиликатного катализатора, т. е. соотношение алюминия и кремния, влияет на активность катализатора. В опытах от № 7 до № 13 состав катализатора в пересчете на окиси алюминия и кремния был следующий (молярное соотношение): $Al_2O_3 : SiO_2 = 0 : 100$; 4,5 : 95,5; 9,5 : 90,5; 12 : 88; 15 : 85; 21,2 : 78,8 и 30 : 70. При сравнивании кривых перегонки катализатов выяснили, что выход фракции, выкипающей ниже исходного фенола, зависит от состава катализатора; с уменьшением содержания окиси алюминия в катализаторе от 30 мол % до 4,5 мол % увеличивается выход низкокипящих фракций. Из этих опытов наилучшие результаты получили при употреблении катализатора, содержащего 4,5 мол. % окиси алюминия. По литературным данным катализатор, содержащий 30% окиси алюминия, оказался активным при крекинге гомологов бензола; но здесь при крекинге алкилфенолов такого же состава катализатор был малоэффективным, выход низкокипящей фракции уменьшился на 35%. Неактивным катализатором оказался катализатор, не содержащий алюминия.

Зависимость общего выхода катализата и выхода низкокипящей фракции от содержания алюминия в катализаторе в пересчете на окись алюминия приводится на рис. 3.

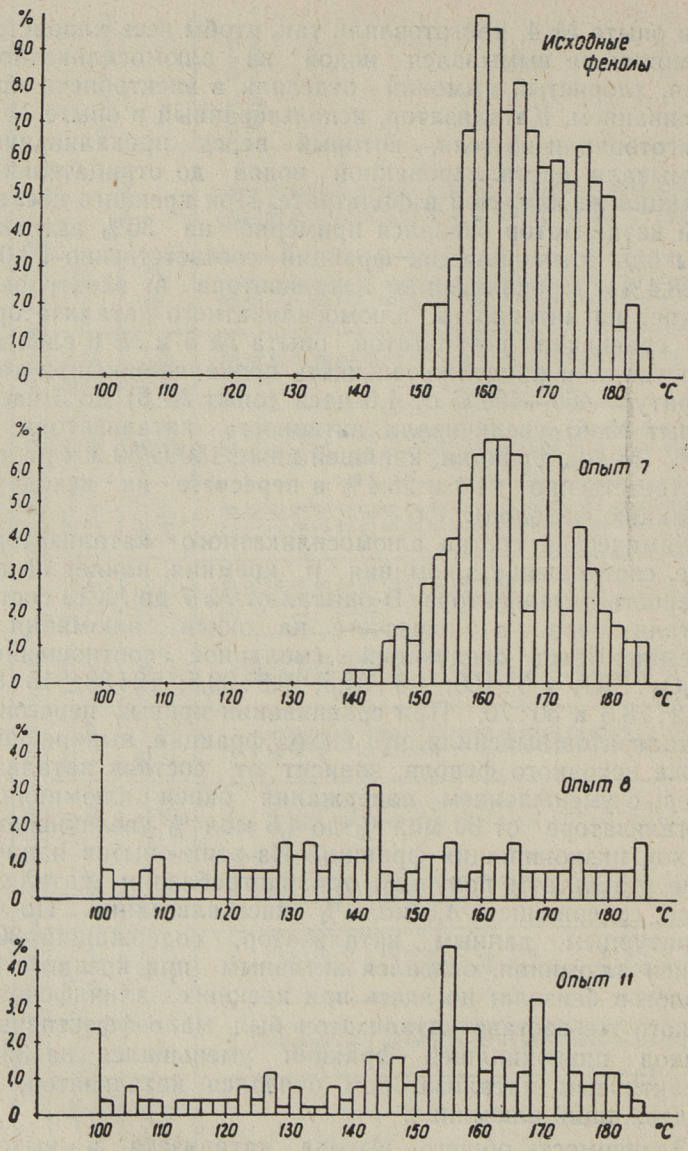


Рис. 1. Кривые перегонки исходных фенолов и катализатов в вакууме при остаточном давлении 60 *мм* рт. ст.

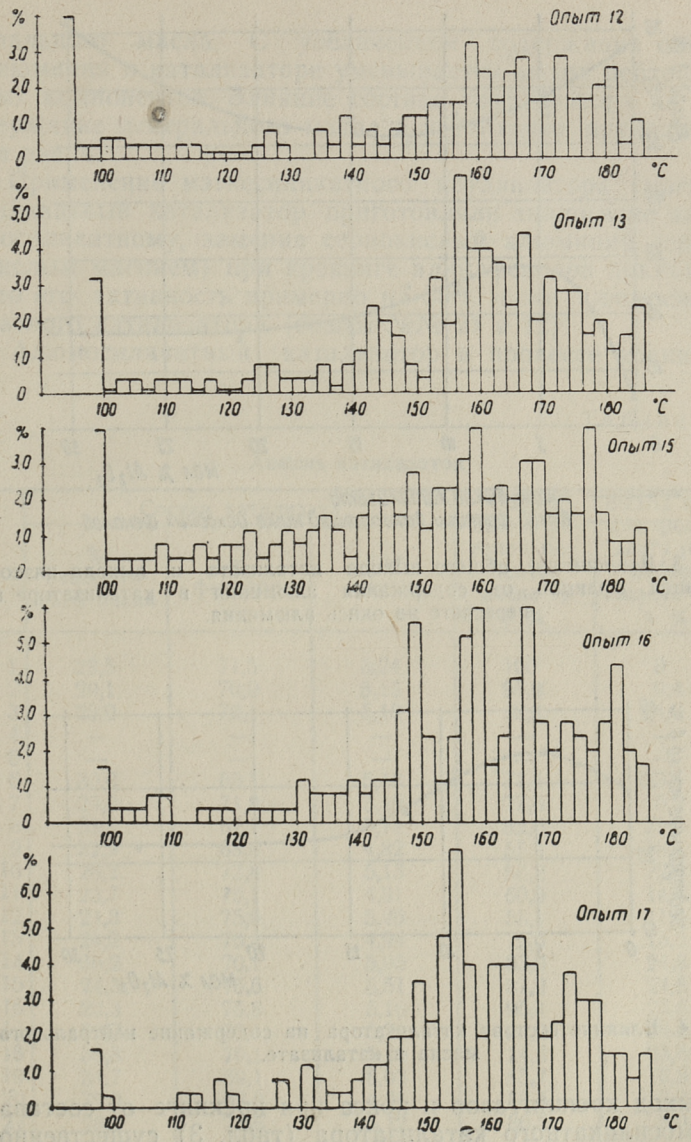


Рис. 2. Кривые перегонки катализатов в вакууме при остаточном давлении 60 мм рт. ст.

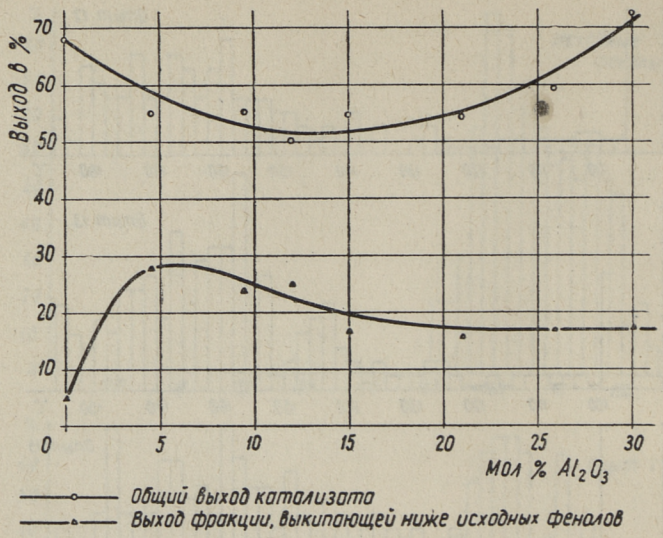


Рис. 3. Зависимость общего выхода катализата и выхода низкокипящей фракции от содержания алюминия в катализаторе в пересчете на окись алюминия.

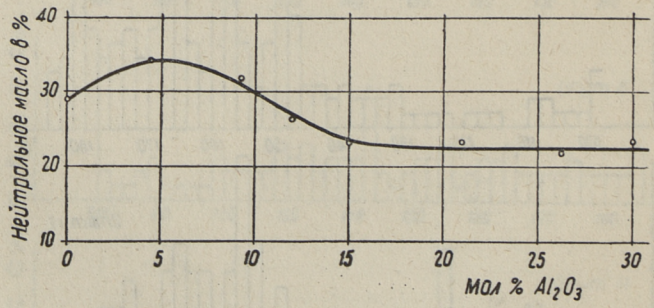


Рис. 4. Влияние состава катализатора на содержание нейтрального масла в катализате.

Выход крекинггазов и кокса при крекинге от состава алюмосиликатного катализатора (табл. 3) существенно не зависит.

При крекинге алкилфенолов происходит дегидроксилирование фенолов, что способствует образованию ней-

трального масла. С увеличением содержания окиси алюминия в катализаторе уменьшается выход нейтральных компонентов. Влияние состава катализатора на содержание нейтрального масла в катализате приводится на рис. 4.

Применение магнесиликатного катализатора (магнесиликатный катализатор приготовляли аналогично алюмосиликатному, заменив сернокислый алюминий сернокислым магнием) при крекинге алкилфенолов показало, что его активность примерно на 50% ниже алюмосиликатного катализатора (опыты №№ 21 и 12).

Алюмосиликатный катализатор в процессе крекинга

Таблица 5

Анализ катализатов

	Состав катализата			Общий выход фенолов без нейтр. масла**) в %	Выход низких фенолов*) (без нейтр. масла**) в %
	% нейтрального масла	% фенолов	ОН *мэкв/г*		
1	28,5	71,5	5,24	100	0
2	29,1	70,9	5,13	93,9	0,4
3	29,9	70,1	5,10	62,4	24,0
4	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—
6	30,0	69,1	5,18	71,4	23,6
7	29,8	71,8	5,19	77,6	5,2
8	33,6	67,1	5,11	52,6	23,6
9	32,9	68,0	4,82	55,4	18,4
10	26,2	73,8	5,13	53,2	22,0
11	23,7	75,1	4,91	60,0	14,4
12	24,3	75,8	5,26	58,1	11,6
13	24,2	76,4	4,94	79,6	15,2
14	30,2	70,1	5,05	63,9	24,8
15	24,3	75,6	5,51	87,2	24,8
16	23,3	75,8	5,16	95,4	23,6
17	23,2	75,1	5,21	97,2	18,4
18	30,8	70,1	5,11	74,8	23,6
19	31,7	69,1	5,03	55,7	18,8
20	32 0	68,6	4,98	53,5	17,2
21	28,5	71,6	5,12	80,5	8,0

*) Выход фракций фенолов, кипящих ниже исходных фенолов.

**) Количество чистых фенолов (без нейтр. компонентов) в % в пересчете на чистые фенолы в исходном сырье.

через некоторое время дезактивируется. Для выяснения длительности действия катализатора были проведены опыты от №№ 14 до 17. Предыдущие опыты (№№3 до 14) осуществляли со свежими порциями катализатора; при опытах №№ 14 до 17 использовали одну и ту же порцию катализатора без промежуточного регенерирования. При использовании катализатора вторично (опыт № 15) выход низкокипящей фракции, по сравнению с опытом № 14, оставался практически постоянным; общий выход катализата увеличивался на 20% (общий выход при опыте № 14 — 63,2%, при опыте № 15 — 80,4%). При использовании катализатора в третий и четвертый раз (опыты № 16 и 17) выход низкокипящей фракции уменьшался от 10 до 30% по сравнению с опытом № 14 (свежий катализатор); общий выход катализата увеличивался почти на 20%. Из опытных данных следует, что при использовании свежего катализатора на поверхности катализатора образуется отложение кокса, вследствие чего уменьшается общий выход катализата (опыт № 14), при последующем использовании катализатора уменьшается выход кокса, активность катализатора сохраняется; следовательно, образование кокса существенно не изменяет активности катализатора. Результаты опытов показывают, что одно и то же количество катализатора можно употреблять при крекинге на 3 порции фенолов, — после этого его нужно регенерировать. Для того, чтобы выжечь осевший на катализаторе уголь и сделать катализатор снова активным, его нагревают при температуре 460—480°С в течение 4 часов в слабом токе воздуха. После такой регенерации активность катализатора восстанавливается на 95% (опыт № 18).

Для оценки активности алюмосиликатного катализатора осуществляли сравнительный опыт с шариковым промышленным катализатором. Активность промышленного катализатора (опыт № 19) оказалась на 25% меньше, чем нами приготовленный катализатор. Промышленный катализатор содержит в числе примесей соединения натрия [20], последние уменьшают активность катализатора. Соединения натрия удалили из катализатора вымыванием раствором хлористого аммония. При использовании такого катализатора (опыт № 20) его активность оказывалась на 22% меньше по сравнению с катализатором, приготовленным нами.

Выводы

1. Приведены опыты каталитического крекинга фенолов сланцевой смолы при помощи синтетического алюмосиликатного катализатора.

2. Показан каталитический характер процесса крекинга.

3. Выработан метод приготовления алюмосиликатного катализатора. Выяснили влияние некоторых факторов (порядок смешения растворов, содержание электролитов в катализаторе, продолжительность прокаливания) на активность катализатора.

4. Выяснена регенерируемость катализатора.

5. Показано, что химический состав катализатора влияет на его активность. Выяснено, что из изученных катализаторов наиболее активным оказался катализатор, содержащий 4,5 мол. % окиси алюминия.

6. Показано, что изготовленный алюмосиликатный катализатор оказался на 25% активнее промышленного катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Карик, Труды ТПИ, Серия А, № 185, 1960, стр. 117.
2. C. L. Thomas, Ind. Eng. Chem., 41, 2564 (1949).
3. В. М. Грязнов, В. В. Коробов, А. В. Фрост, ДАН СССР, 48, 360 (1945).
4. И. И. Старостин, Сборник работ Грозненского ННИИ, вып. II, 1947.
5. Б. Л. Молдавский, Всесоюзн. конф. по катализу 5—20 мая 1947 г.
6. К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, ДАН СССР, 74, 1109 (1950).
7. К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, 2, 39 (1946).
8. К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, II, 133 (1948).
9. Катализ, катализаторы орг. реакции, И. Л. 1951.
10. Г. А. Рудаков, П. М. Шестаева, ЖОХ, 29, 6, 2062.

11. Y. Trambouze, L de Mourgues, Compt. rend., 236, 1 023, (1953).
12. Y. Trambouze, L de Mourgues, Compt. rend., 234, 1 770 (1952).
13. К. В. Топчиева, И. Б. Московская, ДАН СССР, 123, 5, 891 (1958).
14. Г. В. Антипина, Р. С. Норкина, Вестн. МГУ, 4, 197 (1958).
15. Е. В. Никитина, Нефть и газ, 7, 69 (1959).
16. H. Coonradt, W. Leaman, U. S. patent 2 786 876.
17. J. Pigman, J. Am. Chem. Soc., 76, 6 169 (1954).
18. P. H. Given, J. of Appl. Chem., 172 (1957).
19. C. L. Thomas, Ind. Eng. Chem., 42, 866 (1950).
20. Г. М. Панченков, И. М. Колесников, Нефть и газ 5, 55 (1959).

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

*Х. А. Карик**

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА КРЕКИНГ ФЕНОЛОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Специфическим свойством фенолов сланцевой смолы является высокое содержание высококипящих фенолов. Из суммарных сланцевых фенолов примерно 80—90% являются высококипящими компонентами и поэтому их превращение в более низкие фенолы и оксибензол имеет большое значение.

Много работ посвящено изучению процесса крекинга гомологов бензола при обычном и высоком давлениях. Дезалкилирование ароматических углеводородов (гомологов бензола) производится в промышленных масштабах. Однако крекинг алкилфенолов еще не нашел удовлетворительного решения.

При крекинге алкилфенолов реакции протекают в следующих направлениях:

1) Крекинг алкильного радикала; при этом за счет алкила образуется непредельный углеводород:

$$C_6H_4(OH)C_nH_{2n+1} \longrightarrow C_6H_5OH + C_nH_{2n}$$

В то же время может протекать только деградация алкильного радикала:

$$C_6H_4(OH)C_nH_{2n+1} \longrightarrow C_6H_4(OH)CH_3 + C_{n-1}H_{2(n-1)}$$

2) Алкильную группу отделяют при помощи акцептора (напр. бензолом):

$$C_6H_4(OH)C_nH_{2n+1} \xrightarrow{C_6H_6} C_6H_5OH + C_6H_5C_nH_{2n+1}$$

Акцептором является и другая молекула алкилфенола (т. н. диспропорционирование):

* Научный руководитель Х. Т. Раудсепп.

$$2C_6H_4(OH)C_nH_{2n+1} \longrightarrow C_6H_5OH + C_6H_3(OH)(C_nH_{2n+1})_2$$

3) Боковая цепь отделяется оксидированным дезалкилированием:

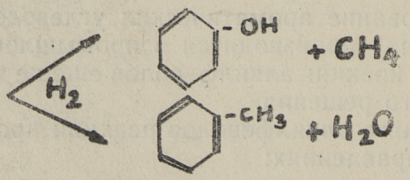
$$C_6H_4(OH)C_nH_{2n+1} + 2nH_2O \longrightarrow C_6H_5OH + nCO_2 + 3nH_2$$

Кроме того при крекинге алкилфенолов протекает дегидроксилирование (т. е. образование нейтральных компонентов), разложение ароматического ядра и разные конденсационные реакции.

Впервые изучал термическую стабильность фенолов А. Гагеман [1, 2, 3], экспериментально и термодинамическими расчетами выяснивший, что пирогенные изменения оксибензола начинаются при температуре 630°С, а с температуры 850°С реакция разложения протекает интенсивно. Крезолы термически менее стабильны.

При термодинамическом изучении реакций дезалкилирования крезолов В. К. Конов [4] обнаружил, что из многих возможных реакций важнейшими являются дезалкилирование и дегидроксилирование:

крезолы



К такому же выводу пришел Б. А. Кренцель [5].

Термодинамические расчеты Н. А. Груздевой [6] показали, что фенол при температуре 600 до 850°С нестабилен.

Термическое разложение крезолов в стеклянных и металлических трубках изучал Р. Накай [7], употребляя в качестве катализаторов японские глины. И. Козака [8] выяснил, что при термично-каталитическом крекинге при температуре 700—900°С из мета-крезола образуется бензол и толуол, из орто- и пара-крезолов еще и оксибензол. Из этого вытекает, что метил-радикал в мета-соединении стабильнее гидроксильной группы, а в случае орто- и пара-соединений наоборот. Б. Чонс и М. Б. Ньюворт

[9] изучали термический крекинг крезолов и ксиленолов при температуре 763—843°С в атмосфере водяного пара, причем конвертировалось 16—44% исходного фенола. Термически стойким является мета-крезол. С увеличением числа метильных групп устойчивость алкилфенола падает.

При крекинге алкилфенолов образуется сложная гамма продуктов, которая содержит кроме первичных продуктов еще и соединения взаимодействия первичных продуктов.

Согласно теоретическим и термодинамическим соображениям И. Ф. Елинека [10] крезолы превращаются следующим образом:

$$2\ C_6H_4(OH)CH_3 = C_{14}H_{10} + 2H_2O + H_2$$
$$2\ C_6H_4(OH)CH_3 = C_{10}H_8 + 2H_2O + CH_4 + 3C$$
$$2\ C_6H_4(OH)CH_3 = C_6H_5OH + C_6H_3(OH)(CH_3)_2$$
$$3\ C_6H_4(OH)CH_3 = \text{о—крезол} + \text{м—крезол} + \text{п—крезол}.$$
$$C_6H_4(OH)CH_3 + C = C_6H_5CH_3 + CO$$
$$C_6H_3(OH)(CH_3)_2 + H_2 = C_6H_4(CH_3)_2 + H_2O$$

Вычисленные константы равновесия вышеуказанных реакций при температуре 500—600°С указывают, что численные значения констант равновесия уменьшаются в следующем порядке: 1) совместное деметилирование-дегидроксилирование, 2) дегидроксилирование, 3) деметилирование.

Соответственно реакционоспособности гидроксила при крекинге протекает побочная реакция — дегидроксилирование, причем выход уменьшается и образуются нейтральные компоненты. Определенными катализаторами реакцию можно направить в основном по пути дегидроксилирования [11].

При крекинге ксиленолов Н. Н. Ворожцов [12] выяснил, что наряду с продуктами реакции кроме фенола образуется и много нейтральных компонентов (— за исключением толуола: следовательно метильная группа менее стабильна, чем гидроксил). Н. Н. Ворожцов [13] выяснил, что на алюмосиликатном катализаторе ксиленол превращается в фенол, крезол и ксилол.

Крекинг алкильфенолов зависит от характера и числа алкильных групп; чем больше углеродных атомов содержится в алкильной группе и чем больше алкильных

групп в ароматическом ядре, тем легче и при более низкой температуре протекает дезалкилирование. По данным Х. Розенвальда [14] 2,5—ди-трет-алкилфенолы дезалкилируют термически без применения катализатора, и при температуре ниже 300°С. Г. Ф. Д. Алелио [15] дезалкилировал термически 2,6—ди-трет-бутил-п-крезол с выходом до 93% п-крезола. 2,5—ди-трет-алкилфенолы дезалкилировались легко при температуре 200 до 400°С с образованием 3-трет-алкилфенола. Эти исследования показывают, что алкилфенолы с разветвленными боковыми группами дезалкилируются легко, и иногда только термически. При помощи катализатора дезалкилируют и пропил- и бутил-фенолы. В. Джильберт [17] дезалкилировал при помощи алюмосиликатного катализатора пропил- и диалкилфенолы (в боковой цепи не менее 3 атомов углерода) при температуре 200—600°С, причем алкильная группа отделялась олефином. Д. Лютен [18] изучал дезалкилирование алкилфенолов типа $R—C_6H_4OH$ ($R \geqslant 4C$) при помощи промотированных алюмосиликатных катализаторов при температуре 350—400°С. Метил- и этил-фенолы в таких условиях не дезалкилируют; однако при наличии более высокой температуры и более длительного времени контакта может частично дезалкилировать пропил- и изо-пропилфенолы. Изобутил- и высшие фенолы дезалкилируются и в жидкой фазе при помощи катализаторов [19].

По данным П. Х. Гивена [20] при крекинге алкилфенолов (о- и п-крезол, п-этил- и п-пропил-фенол, 3,5- и 3,4-ксиленол) при помощи цирконево-бериллево-алюмосиликатного катализатора основными реакциями являются диспропорционирование и изомеризация с выходом фенола 1,6 до 18,5%. Такие же результаты получил, исследовав крекинг крезолов и ксиленолов, И. Пигмэн [21].

Термическую устойчивость сланцевых фенолов изучили А. Я. Аарна и Э. Т. Липпмаа [22] и А. Я. Аарна и Л. И. Мэлдер [23].

А. Я. Аарна и Э. Т. Липпмаа [22] обнаружили, что при крекинге сланцевых фенолов при температуре 400—450°С в атмосфере водяного пара фенолы сланцевой смолы легко разлагаются с образованием CO, CO_2 и H_2O и термолизат содержал 14,5% фенолов. По данным Х. Т. Раудсеппа [24] фенолы сланцевой смолы содержат примерно 25% двухатомных фенолов, которые термически неустой-

чивы. При температуре 450°С резорцин и гидрохинон разлагаются полностью (фенол и крезолы в этих условиях не разлагаются). Х. Т. Раудсепп выяснил, что большинство двухатомных фенолов сланцевой смолы составляют производные резорцина [25]. По причине такого состава сланцевые фенолы термически неустойчивы и при нагревании почти 50% из кислорода гидроксильных групп выделяется в виде CO_2 [22].

А. Я. Аарна и Л. И. Мэлдер [23] показали, что в присутствии водяного пара возможно проведение крекинга без образования кокса с выходом выкипающих до 218°С фенолов до 3,5%, причем образуется значительное количество нейтральных компонентов.

В настоящей работе изучаются действия разных катализаторов на каталитический крекинг фенолов сланцевой смолы.

Экспериментальная часть

Описание установки

Опыты крекинга фенолов сланцевой смолы проводились в установке, схема которой показана на рис. 1.

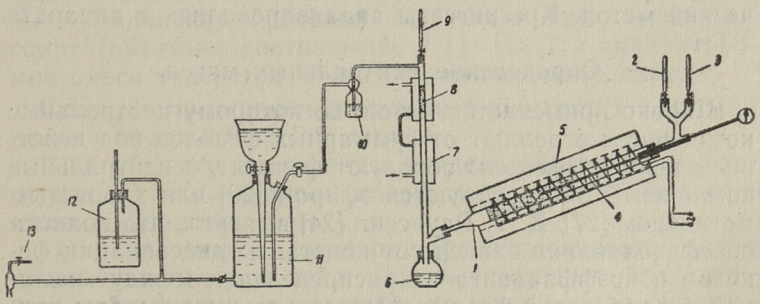


Рис. 1. Схема установки

1 — кварцевая трубка (наполнена катализатором); 2, 3 — бюретки для дозировки исходного фенола и воды; 4 — термопара; 5 — электропечь; 6 — приемник катализата; 7 — холодильник; 8 — колонка, наполненная стеклянными бусинками; 9 — бюретка; 10 — склянка; 11 — газометр; 12 — регулятор давления; 13 — водоструйный насос.

Реактором служила кварцевая трубка (1), диаметром 20 *мм* и длиной 600 *мм*. Реактор находился в электропечи (5); для наблюдения температуры крекинга использовалась термопара (4). Объем реакционного пространства в 100 *мл* был наполнен катализатором. Для дозировки исходного фенола и воды использовались бюретки (2 ,3). Исходные материалы испарялись в верхней части реактора; пары при соприкосновении с катализатором подвергались крекингу и катализат собирался в приемник (6). Крекинггазы проходили через холодильник (7); для улавливания капель жидкости из крекинггазов, газ пропускали через колонну (8), наполненную стеклянными бусинками, которые в случае надобности орошали водой. Крекинггазы собирали в газометр (11). Для регулирования давления в газометре употреблялись водоструйный насос (13) и регулятор давления (12).

Анализ продуктов крекинга

Катализат сушился безводным сернокислым натрием и разгонку проводили в вакуумной колонке с эффективностью 12—14 теоретических тарелок при остаточном давлении 60 *мм* рт. ст., определяя через каждые 2 градуса выход дистиллята.

В катализате гидроксильное число определялось при помощи ацетилирования. Для отделения и определения нейтральных компонентов использовался хроматографический метод. Крегинггазы анализировались в аппарате ВТИ.

Определение нейтральных масел

Широко применяется метод, по которому нейтральные компоненты отделяют от суммарных фенолов под действием щелочи; фенолы образуют фенолят, а нейтральные компоненты экстрагируются эфиром [26] или хлористым метиленом [27]. Х. Т. Раудсепп [24] выяснил, что полнота обесфеноливания зависит от константы диссоциации фенолов и коэффициента их распределения между масляной и фенолятной фазами. Поэтому высшие фенолы полностью раствором щелочи не выделяются. Кроме того, т. н. крипто-фенолы нерастворимы в щелочи и не образуют фенолята [28]. Нецелесообразно применять и метод, основанный на реакции фенолов со щелочью с образованием растворимых в воде фенолятов и увеличением за этот счет объема щелочного слоя [29]. Для определения

содержания нейтральных масел использовался адсорбционно-хроматографический метод.

Многими авторами [30, 31, 32, 33, 37] для определения нейтральных компонентов использован хроматографический метод. Нейтральные компоненты при этом извлекаются бензолом [30, 31, 32, 33], кислородные соединения, в том числе и фенолы, элюируются ацетоном [30], метанолом [33] или смесью этиловый спирт-бензол [31, 32]. Граница раздела углеводороды—кислородные соединения определялась рефрактометрическим способом или по изменению окраски индикатора-азокрасителя [33].

Нами для определения нейтральных компонентов использован следующий метод.

Хроматографической колонной служила стеклянная трубка диаметром 10 *мм* и длиной 1300 *мм,* причем один конец трубки был вытянут в капилляр.

В качестве адсорбента применялся силикагель АСМ 28—200 меш. Силикагель был активирован при температуре 125—130°С в течение 6 часов.

Весовое соотношение силикогеля и анализируемой пробы было 17,5:1 до 20:1.

Для смачивания адсорбента и для удаления теплоты смачивания применялся бензол. Исходная смесь растворялась в бензоле и заливалась в колонну, затем нейтральные компоненты элюировались бензолом (из расчета 15 *мл* бензола на 1 *г* анализируемой смеси), а кислородные соединения (фенолы) — смесью бензол-этиловый спирт (объемное соотношение 1:1). На 1 *г* анализируемой смеси требуется 15 *мл* бензол-этилового спирта.

Скорость протекания жидкости в хроматографической колонке была 0,5 до 0,6 *мл/мин.*

Для определения границы раздела нейтральные компоненты — кислородные соединения применялись следующие реакции:

1) подкисленный раствор марганцовокислого калия обесцвечивался под действием нейтральных компонентов; нейтральные компоненты не реагировали с диазотированным п-нитроанилином.

2) фенолы реагировали с диазотированным п-нитроанилином [34], образуя окрашенные диазосоединения.

Элюирование бензолом продолжалось до тех пор, пока из колонки не выделился чистый бензол (реакция марганцовокислым калием).

Ход анализа

Взвешенное количество (3,5 до 4 *г*) анализируемого продукта растворялось в бензоле (8 до 10 *мл*). В хроматографическую колонку было засыпано 75 до 80 *г* силикогеля, которое утрамбовывалось и заливалось 35 *мл* бензола для смачивания адсорбента. Затем заливался раствор анализируемого продукта в бензоле. После того как весь продукт был влит в силикогель, в колонку было сверху налито 60 *мл* бензола для элюации нейтральных компонентов (фракция была собрана до выхода чистого бензола из колонки — реакция марганцовокислым калием). Последовательно было прилито 60 *мл* смеси этилового спирта и бензола для вытеснения фенольных соединений. Из отдельно собранных фракций нейтральных и фенольных соединений отгонялся растворитель (элюент) и остаток взвешивался. Гидроксильное число нейтральных масел *ОН* 0,172—1,39 *мэкв/г*.

Приготовление катализаторов

Алюмосиликатный катализатор. В растворе, содержащем 74 *г* едкого натрия в 500 *мл* воды, было растворено 106 *г* силикагеля. В 500 *мл* воды растворяли 91 *г* сернокислого алюминия и 18,8 *г* сернокислого аммония; к этому раствору приливался раствор силиката натрия и тщательно перемешивали. Из полученного гидрогеля были удалены ионы натрия. Для этого гидрогель обрабатывался 10% раствором хлорида аммония. После удаления натрия продукт отмывался от электролитов. К полученной массе было добавлено 350 *г* силикагеля марки ШСМ. Катализатор сушился при температуре 140°С и прокаливался при 450°С в течение 5 часов.

Фосфат кальция и никеля. Раствором, состоящим из 4,15 *г* азотнокислого никеля, 22 *г* хлористого кальция и 9,8 *г* ортофосфорной кислоты, в 50 *мл* воде пропитывали 150 *г* силикагеля ШСМ. Приливали 20 *мл* гидрата окиси аммония и выпаривали досуха, сушили при температуре 140°С и прокаливали при 450°С.

Никелево-хромовый катализатор. К горячему раствору 65 *г* азотнокислого никеля и 5 *г* азотнокислого бария в 150 *мл* воды был прилит раствор из 25 *г* бихромата калия в 100 *мл* воды и 35 *мл* гидрата окиси аммония. Осадок собирался на воронке Бюхнера, промывали его 100 *мл* воды и смешивали с таким количеством воды, чтобы кон-

систенция смеси напоминала жидкую сметану. Добавляли 150 *г* силикагеля, тщательно перемешивали до тех пор, пока силикагель не покрывался равномерным слоем и сушили при температуре 140°С.

Силикат бериллия. К 200 *мл* раствора жидкого стекла (удельным весом 1,3902) приливался раствор из 15 *г* хлорида бериллия и 20 *г* окиси титана в 100 *мл* воды. Добавлялось 200 *г* силикагеля, тщательно перемешивали и нагревали массу, перемешивая ее стекляной палочкой, чтобы выпарить воду. Затем гранулы обрабатывались 10% раствором хлорида аммония (для удаления ионов натрия) и отмывались от электролитов. Катализатор прокаливался при температуре 450°С.

Фосфорнокислый катализатор. К 100 *г* ортофосфорной кислоты приливалось 16 *г* окиси титана. Было добавлено 200 *г* силикагеля, затем тщательно перемешивали и прокаливали при температуре 450°С.

Силикат магния. К раствору из 50 *г* азотнокислого магния в 50 *мл* воды добавлялось 350 *г* силикагеля, смесь перемешивали и прокаливали при температуре 450°С.

Кремнефтористый алюминий. К раствору аммиака прибавлялся постепенно, при помешивании, горячий раствор хлорида алюминия. После осаждения осадок промывался декантацией. Затем осадок отфильтровывался и растворялся в 35% кремнефтористой кислоте. Раствор был вылит в фарфоровую чашку и выпарен досуха.

Кремнефтористый магний. Приготовлялся аналогично предыдущему, исходя из хлорида магния.

Боро-алюминиевый катализатор. В растворе 55 *г* борной кислоты в 120 *мл* воды при перемешивании добавлялось 44 *г* свежеосажденного гидрата окиси алюминия и выпаривалось досуха.

Молибденовокислый никель. К раствору 150 *г* молибденовокислого аммония в 150 *мл* воды при перемешивании приливалось 25 *г* азотной кислоты. К этому раствору добавлялся раствор 29 *г* азотнокислого никеля в 25 *мл* воды, затем 200 *г* силикагеля и прокаливали при температуре 450°С.

Восстановленный молибденовокислый никель. Катализатор молибденовокислого никеля был восстановлен в токе водорода при температуре 400°С в течение 4 часов.

Хромит меди. Был приготовлен по Р. Линстеду [35].

Восстановленный никелевый катализатор. К раствору 40 *г* азотнокислого никеля в 25 *мл* воды при перемешивании добавлялось 100 *г* силикагеля и прокаливалось при температуре 350°С до выделения окислов азота.

Таблица 1

Характеристика исходных фенолов

№	Показатели	Найдено
1	Температура кипения, °С (60 *мм* рт. ст.) . . .	от 128 до 186
2	Температура кипения при атмосферном давлении, °С	от 210 до 270
3	Удельный вес при 20°С *г/см*^{3}	1,011
4	Содержание гидроксильной группы в %	12,04
5	Содержание нейтрального масла (хроматографически) в %	6,4

Таблица 2

Условия крекинга

№ опыта	Катализатор	Температура крекинга °С	Объемная скорость жидкости *час*—1	Весовое соотношение исходного фенола и воды
1	Алюмосиликат	460	0,1	1:0,2
2	Алюмосиликат активированный .	480	0,1	1:0,3
3	Кальциево-никелевый фосфат . .	450	0,15	1:1
4	Никелево-хромовый катал. . . .	450	0,15	1:1
5	Силикат бериллия	460	0,15	1:0,55
6	Фосфорнокислый катализатор . .	480	0,15	1:0,5
7	Силикат магния	460	0,1	1:0,5
8	Силикат магния активирован HCl	465	0,11	1:0,5
9	Алюминий кремнефтористый . . .	460	0,1	1:0,17
10	Магний крамнефтористый . . .	450	0,15	1:0
11	Бороалюминиевый кат.	460	0,1	1:0
12	Молибденовокислый никель . . .	480	0,15	1:2
13	Восстановленный молибденовокислый никель	460	0,11	1:1,5
14	Хромит меди	480	0,1	1:2
15	Никель	450	0,15	1:1
16	Востановленный никель цинкат .	450	0,15	1:1

Таблица 3

Характеристика продуктов крекинга

№ опыта	Катализатор	Выход фракции с температурой кипения ниже исходн. фенолов	Катализат			Выход газа	Состав крекинггазов в %					Кокс и потери
			Общий выход катализата	Содержание нейтральных масел в %	Содержание гидроксильн. групп в %		CO_2	CnH_{2n}	CO	H_2	CnH_{2n+2}	
1	Алюмосиликат	16,8	71,6	14,6	11,8	3,2	3,1	27,4	4,0	—	65,6	25,2
2	Алюмосиликат активированный	8,0	61.2	15,1	11,7	8,8	20,6	6,6	10,7	8,6	54,0	30,0
3	Кальциево-никелевый фосфат	7,6	68,8	16,0	12,15	4,4	16,1	6,9	20,3	2,3	54,5	26,8
4	Никелево-хромовый кат.	9.2	67,2	19,5	11,0	3,2	16	2,05	8	1,6	72,5	29,6
5	Силикат бериллия	18,0	87,8	17,8	11,9	5,0	15,6	6,6	8,4	9,4	60,2	7,8
6	Фосфорнокислый кат.	8,4	85,0	20,2	9,8	—	—	—	—	—	—	—
7	Силикат магния	9,2	74,5	18,1	11,6	—						
8	Силикат магния активированный HCl	17,8	68,2	17,6	11,7	—						
9	Алюминий кремнефтористый	6,0	83,5	18,4	10,65	—						
10	Магний кремнефтористый	4,0	80,3	21,0	10,7	—						
11	Бороалюминиевый кат.	5,6	79,2	13,2	11,0	—						
12	Молибденовокислый никель	8,0	82,8	21,9	10,3	1,6	84,6	0	11,5	2,2	2,3	15,6
13	Восстановленный молибденовокислый никель	10,8	72,0	22,3	11,3	16,4	14,9	1,8	6,7	48,2	28,7	11,6
14	Хромит меди	4,4	58,6	18,4	11,5	4,0	20	0	31,5	5,6	38,9	37,4
15	Никель	8,0	64,4	15,7	10,9	16,0	25,4	0	5,9	57,6	10,7	19,6
16	Восстановленный никель цинкат	14,8	60,8	17,1	11,6	3,2	30,2	8,2	17	22,6	22	36,0

Таблица 4

Результаты перегонки исходного фенола и катализатов при 60 *мм* рт. ст. по отношению к исходному фенолу (выход в %%)

№ опыта	Температура кипения / Катализатор	— 128	128—135	135—145	145—155	155—165	165—175	175—186	Выше 186°С	Общий выход
	Исходный фенол	—	10,2	20,8	35,3	13,5	9,0	11,2	—	100
1	Алюмосиликат	16,8	9,0	18,0	11,4	4,8	2,6	1,4	7,6	71,6
2	Алюмосиликат активированный	8	7,2	14,8	9,5	9,5	2,8	2,0	7,4	61,2
3	Кальциево-никелевый фосфат	7,6	8,6	11,8	15,9	7,3	3,2	2,0	12,4	68,8
4	Никелево-хромовый кат.	9,2	4,4	19,4	15,0	7,0	2,6	2,0	7,6	67,2
5	Силикат бериллия	18,0	3,0	18,8	23,6	11,2	2,4	4,6	6,2	87,8
6	Фосфорнокислый кат.	8,4	5,2	24,4	16,0	14,0	4,1	3,9	9,0	85,0
7	Силикат магния	9,2	14,8	17,2	13,0	7,4	3,0	3,4	6,5	74,5
8	Силикат магния активированный HCl	17,8	5,4	9,3	18,7	5,8	3,0	1,0	7,2	68,2
9	Алюминий кремнефтористый	6,0	10,8	20,0	10,8	18,2	7,0	2,1	8,6	83,5
10	Магний кремнефтористый	4,0	12,2	14,6	23,1	10,4	6,4	2,8	6,8	86,3
11	Бороалюминиевый кат.	5,6	4,6	20,4	19,4	11,0	3,6	4,2	10,4	79,2
12	Молибденовокислый никель	8,0	8,8	19,0	16,8	8,8	4,8	6,4	10,2	82,8
13	Восстановленный молибденовокислый никель	10,8	5,8	18,2	15,4	4,8	5,0	1,6	10,4	72,0
14	Хромит меди	4,4	5,0	15,0	10,8	8,8	2,4	1,4	10,8	58,6
15	Никель	8,0	6,6	15,2	14,4	5,4	2,4	2,4	10,0	64,4
16	Восстановленный никель цинкат	14,8	5,0	9,0	13,0	4,8	1,8	2,0	10,4	60,8

Масса была восстановлена в токе водорода при температуре 330°С в течение 4 часов.

Восстановленный цинкат никеля. К раствору 29 *г* азотнокислого никеля и 43 *г* азотнокислого цинка в 50 *мл* воды при перемешивании добавлялось 180 *г* силикагеля. Было прибавлено 50 *мл* гидрата окиси аммония и выпарено досуха. Масса восстанавливалась в токе водорода при температуре 360—390°С в течение 4 часов.

Характеристика сырья и условия крекинга

Исходным фенолом является фракция фенолов сланцевой смолы, характеристика которой дана в таблице 1.

Исходного фенола для каждого опыта было взято 25 *мл*; при этом исходный фенол дозировался со скоростью 0,1—0,15 $час^{-1}$ (объемная скорость жидкости в час). Для уменьшения парциального давления фенола и для уменьшения процесса коксования на катализаторе опыты проводились в атмосфере водяного пара. Температура крекинга была 450 до 480°С. Каждый опыт проводился со свежей порцией катализатора в количестве 100 *мл*. Диаметр гранулы катализатора был от 3 до 5 *мм*. Условия крекинга приведены в таблице 2.

Обсуждение результатов

Результаты опытов приведены в таблицах №№ 3 и 4.

При сравнении данных перегонки катализаторов, полученных в процессе крекинга при помощи разных катализаторов, оказывается, что активными катализаторами являются силикат бериллия, алюмосиликат и силикат магния, активированный HCl, при которых выход фракции низких фенолов (с температурой кипения до 128°С/60 *мм* рт. ст.) в катализате имеет наибольшее значение. Образование кокса было минимальным при использовании катализатора силиката бериллия. Силикат магния имеет невысокую каталитическую активность, но хлористый водород активирует действие катализатора. По литературным данным [36] рекомендуется кремнефтористый алюминий в качестве катализатора для изомеризации алкилфенолов. Экспериментально мы выяснили, что существенное разложение кремнефтористого алюминия начинается с температуры 400°С.

Из данных перегонки катализатов видно, что стойкой относительно крекинга является фракция с температурой кипения 135—145°С при 60 *мм* рт. ст. (ксиленолы); в катализатах по сравнению с исходным фенолом существенно уменьшалось содержание фракции с температурой кипения 145—155°С/60 *мм* рт. ст. К этой фракции относятся пропил- и бутилфенолы, которые легче подвергаются крекингу в условиях опыта. При крекинге образуется фракция с температурой кипения выше 186°С/60 *мм* рт. ст., что указывает на существование реакции диспропорционирования и конденсации.

При сравнивании гидроксильных чисел катализатов и содержания нейтральных компонентов в катализатах оказывается, что катализаторы молибденовокислый никель, кремнефтористый магний и фосфорнокислый катализатор имеют дегидроксилирующее действие.

Количество крекинггазов при опытах относительно мало. В условиях употребления восстановленных катализаторов и увеличения весового отношения вода: исходный фенол существенно увеличивается и количество крекинггазов; одновременно увеличивается в газе доля углекислого газа и водорода, что указывает на окисление алкильных групп. Существование окиси углерода свидетельствует о протекании разрыва ароматических циклов.

Выводы

1. Проведены опыты каталитического крекинга сланцевых фенолов при помощи 16 различных катализаторов.
2. Показано, что наиболее активными катализаторами являются силикат бериллия, алюмосиликат и силикат магния, активированный HCl с выходом выкипающих до 128°С/60 *мм* рт. ст. фракций соответственно 18,0, 16,8 и 17,8% в пересчете на исходную фракцию фенолов.
3. Показано, что молибденовокислый никель имеет в основном дегидроксилирующее действие .
4. Показано, что при употреблении восстановленных катализаторов и водяного пара частично происходит окисление алкильных групп до CO_2.
5. Показано, что стойким по отношению к крекингу является ксиленольная фракция. Пропил- и бутилфенолы подвергаются крекингу легче.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Hageman, Zeitschrift für ang. Chem., 42, N 13, 355 (1929).
2. A. Hageman, Zeitschrift für ang. Chem., 42, 503 (1929).
3. A. Hageman, Braunkohle, 50, 1 078 (1929).
4. В. П. Конов, С. А., 2784 (1937).
5. Б. А. Кренцель, ЖПХ, 6, 18, (1941).
6. Н. А. Груздева, ЖПХ, 25, 980, (1952).
7. R. Nakai, C. A., 24 : 3 501.
8. Y. Kosaka, C. A., 24 : 1958.
9. B. W. Jones, M. B. Neuworth, Ind. Eng. Chem., 44, 2872 (1952).
10. I. F. Jelinek, Chem. Prüm., 7, 4 (1957).
11. Fr. pat. 678 954 C. A. 24 : 3519.
12. Н. Н. Ворожцов, ЖОХ, 27, 1770 (1957).
13. Н. Н. Ворожцов, Кокс и хим., 42 (1958).
14. R. H. Rosenwald, U. S. pat. 2 676 191.
15. Galtano F. D'Alelio, C., 1, 297 (1959).
16. I. R. Hoatson, U. S. pat. 2 792 427.
17. Wm. I. Gilbert, Brit. pat. 591 796.
18. D. B. Luten, U. S. pat. 2 514 960.
19. G. H. Stillson, U. S. pat. 2 383 279
20. P. H. Given, Brit. pat. 695 464.
21. I. Pigman, J. Am. Chem. Soc., 76, 6169 (1954).
22. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, Труды ТПИ № 97, стр. 3.
23. А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер, Труды ТПИ № 153, стр. 59.
24. Х. Т. Раудсепп, Горючие сланцы, вып. 2, стр. 107, (1956).
25. Х. Т. Раудсепп, Труды ТПИ № 63, стр. 90 (1955).
26. Х. Раудсепп, О. Эйзен, Труды ТПИ, серия А, № 97, стр. 274.
27. P. H. Given, J. Appl. Chem. 7, 172 (1957).
28. С. Вайбель, «Идентификация орг. соедин.» И. Л. 1957.
29. Л. Д. Глузман, И. И. Эдельман, Лабораторный контроль коксохим. производства, стр. 424, 1957.
30. Р. Б. Гун, Хим. и техн. топл. и масел, 7, 51 (1959).
31. П. С. Маковецкий, Укр. ХЖ, 23, 694 (1957).
32. П. С. Маковецкий, Хим. и техн. топл. и масел, 7, 48 (1959).
33. Л. И. Гуляева, Н. И. Пышкина, Химия техн. продуктов переработки сланцев, стр. 124 (1954).
34. E. Nolte, Chem. Ztg., 57, 654 (1933).
35. Р. Линстез и др. Современные методы исследования в орг. химии, И. Л. 1959, стр. 122.
36. J. E. Nickels, U. S. pat. 2 615 056.
37. В. Т. Палуоя, Сб. статей по химии и техн. гор сланца, IV, стр. 104.

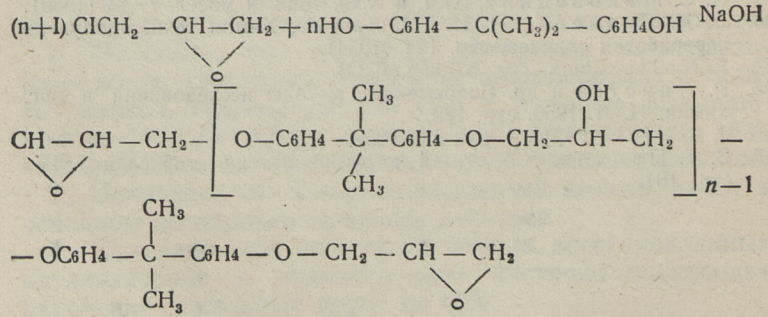
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

Х. Т. Раудсепп, Э. Б. Ряямет

ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ ИЗ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

Эпоксидные смолы приобретают в последнее время в народном хозяйстве большое практическое значение. Не только в электротехнике, но и в машиностроении и строительной промышленности во все возрастающем темпе расширяется применение эпоксидных смол. Исключительно ценные свойства эпоксидных смол, их чрезвычайно хорошая адгезионная способность, отличные диэлектрические показатели и почти полное отсутствие усадки при отвердении обеспечивают широкое применение эпоксидных смол в качестве электроизоляционного материала, материала для склеивания металлов и т. д.

Производство эпоксидных смол началось в СССР в 1955 г. [1]. Важнейшей маркой эпоксидных смол является ЭД-6, которая получается на базе дифенилолпропана и

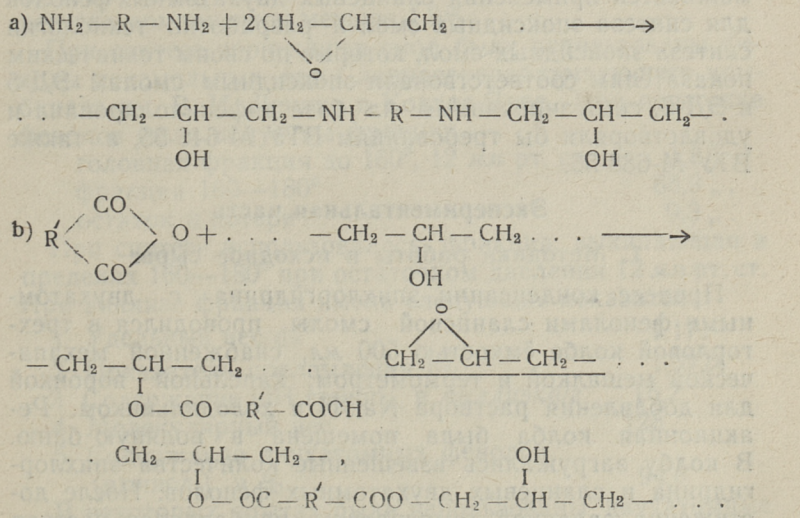


эпихлоргидрина. Реакция образования эпоксидных смол протекает в щелочной среде [2, 3]. При реакции эпихлор-

гидрина с двухатомным фенолом дифенилолпропаном в щелочной среде реагирует как эпоксидная группа, так и галоидная с гидроксильной группой двухатомных фенолов и образуется смесь полимергомологов [4].

Образуется продукт конденсации с линейной структурой. Обычно получают продукты поликонденсации со сравнительно низким молекулярным весом.

Ценным свойством эпоксидных смол является свойство отвердеть при реакции с алифатическими и ароматическими диаминами [2, 5, 6] и ангидридами двухосновных кислот [7]. При этом протекает сшивание линейных структур и образуются макромолекулярные соединения с сетчатой и трехмерной структурой. Процесс твердения протекает уже при обычной или умеренно повышенной температуре. Смеси эпоксидных смол с отвердителями являются термореактивными.



Как вытекает из приведенных формул, для производства эпоксидных смол можно использовать любые технически доступные двухатомные фенолы. Как указано выше, в технике обычно применяют в качестве двухатомного фенола дифенилолпропан. В США получают некоторое количество эпоксидных смол и на базе резорцина.

Как показано нашими прежними исследователями [8], смола полукоксования горючего сланца содержит значи-

тельное количество двухатомных фенолов, главным образом гомологов резорцина. Фенолы, выделяемые экстракцией подсмольных вод сланцеперерабатывающих комбинатов, состоят в основном из двухатомных фенолов [9]. Поскольку расширение сырьевой базы производства эпоксидных смол имеет большое народнохозяйственное значение, изучение применимости сланцевых двухатомных фенолов для производства эпоксидных смол является весьма актуальным. Расширение сырьевой базы двухатомных фенолов тем важнее, поскольку лимитирующим производство эпоксидных смол сырьем является дифенилолпропан. Как показал А. Кругликов [10], двухатомные фенолы подсмольных вод термической переработки черемховских бурых углей являются достаточно подходящим сырьем для производства эпоксидных смол.

Целью настоящего исследования было выяснение возможностей применения сланцевых двухатомных фенолов для синтеза эпоксидных смол и разработка технологии синтеза эпоксидных смол, которые по своим техническим показателям соответствовали эпоксидным смолам ЭД-5 и ЭД-6, синтезированным на базе дифенилолпропана и удовлетворяли бы требованиям ВТУ М-646-55, а также ВТУ М-688-56.

Экспериментальная часть

1. Методика работы и исходное сырье

Процесс конденсации эпихлоргидрина с двухатомными фенолами сланцевой смолы проводился в трехгорловой колбе ёмкостью 500 *мл*, снабженной механической мешалкой и термометром, капельной воронкой для добавления раствора NaOH и холодильником. Реакционная колба была помещена в водяную баню. В колбу загружались взвешенные количества эпихлоргидрина и сланцевых двухатомных фенолов. После достижения заданной температуры прибавлялся раствор щелочи.

Как известно, при реакции эпихлоргидрина со щелочью протекают побочные реакции, в первую очередь гидролиз эпихлоргидрина. Поэтому реакцию конденсации необходимо проводить при возможно меньшем избытке щелочи. Принимая, что реакция конденсации является мономолекулярной, вычислялась потребность в щелочи на каждый пятиминутный отрезок времени.

Прибавление щелочи по вычисленному режиму позволяло избегать избытка щелочи на протяжении всего периода реакции. После окончания прибавления щелочи нагревание продолжалось в течение 2 часов (дополнительная конденсация).

После окончания реакции полученная смола отделялась от раствора солей и растворялась в толуоле. Раствор смолы в толуоле промывался водой в делительной воронке до нейтральной реакции на фенолфталеин и до исчезновения ионов хлора в промывной воде (проба с раствором $AgNO_3$). Фильтрованный раствор смолы в толуоле высушивался отгонкой воды и толуола при температуре в жидкости до 130°. Конечная отгонка растворителя производилась при 140° и остаточном давлении 600 *мм* ртутного столба или при температуре 75° и остаточном давлении 15—20 *мм* ртутного столба в течение $^1/_2$ часа. Полученная таким образом смола содержала летучих компонентов меньше 1,0%.

При синтезе эпоксидных смол были использованы фенолы подсмольных вод Сланцеперерабатывающего комбината им. В. И. Ленина в Кохтла-Ярве. При перегонке фенолов были получены фракции —

головная фракция до 160°, 12 *мм* рт. ст.	1,8%,
фракция 160—180°	88,9 „,
остаток и потери	9,3 „.

При синтезе использовалась фракция, выкипающая в пределах 160—180° при остаточном давлении 12 *мм* рт. ст. При анализе фракция имела следующие показатели.

1	Удельный вес d_4^{20}	1,171
2	Показатель преломления n_D^{20}	1,5724
3	Содержание ОН группы, в *миллиэкв/г*	15,2
4	Молекулярный вес	128
5	Содержание двухатомных фенолов (вычисл.), в %	94,6

В некоторых опытах были использованы двухатомные фенолы, выделенные раздельным выделением одно- и двухатомных фенолов и фракций смол на пилотной установке на Сланцехимическом комбинате Кивиыли. Полученные сырые фенолы перегонялись из колбы до температуры 190° при остаточном давлении 5 *мм* ртутного столба. Из дистиллята отгонялись легкие фракции с помощью колонки в 12—15 теоретических тарелок до температуры 185° при остаточном давлении 20 *мм* ртутного

столба. Остаток представлял IV фракцию двухатомных фенолов. Эта фракция использовалась без дополнительной перегонки при синтезах. Фракция имела следующие показатели.

1	Удельный вес, d_4^{20}	1,073
2	Содержание — OH группы, в *миллиэкв/г*	9,40
3	Молекулярный вес	202
4	Содержание двухатомных фенолов (вычисл.), в %	90

При перегонке IV фракции двухатомных фенолов было получено дистиллята в количестве 70%. Полученный дистиллят, названный фракцией IV—I, имел следующие показатели.

Пределы кипения при 20 *мм* рт. ст.	185°—234°
Содержание — OH группы, в *мэкв/г*	10,35
Молекулярный вес	175
Содержание двухатомных фенолов (вычисл.), в %	80

Эпихлоргидрин был синтезирован из 1,3 — дихлоргидрина. Пределы кипения эпихлоргидрина 116,0—116,5°; содержание эпоксидных групп 46,3%.

Для характеристики полученных эпоксидных смол определялись и некоторые техно-химические показатели. Определение эпоксидной группы было проведено хлористоводородной кислотой [II], определение гидроксильных групп по Верлею, определение молекулярного веса криоскопически в диоксане.

2. Исследование синтеза смол

Для выяснения оптимальных условий конденсации эпихлоргидрина и двухатомных сланцевых фенолов исследовалось влияние молярного соотношения эпихлоргидрина, двухатомных фенолов и щелочи, температуры и времени конденсации на выход и свойства полученных смол. Для определения влияния молярного соотношения фенолов было проведено две серии опытов с соотношением эпихлоргидрина и —OH групп двухатомных фенолов 0,9—1,5. Температура реакции при добавлении раствора щелочи 60°, при дополнительной конденсации 100°. Общая продолжительность конденсации 4 часа, из которых 2 часа шло на дополнительную конденсацию. Количество щелочи составляло при проведении первой серии опытов 1,1 моля на эквивалент гидроксильной группы, при проведении второй серии опытов количество

щелочи составляло 1 моль на 1 моль эпихлоргидрина. Во всех опытах был использован 20% водный раствор щелочи. Результаты проведенных опытов приведены в таблицах 1 и 2 и на рис. 1.

Таблица 1

Влияние молярного соотношения эпихлоргидрина и фенолов на свойства смол

Температура реакции 60°, 100°. Количество щелочи 1,1 *эквив* на 1 *экв* гидроксильной группы в фенолах.

№	Взято фенолов, в *г*	Взято эпихлоргидрина, в *г*	Молярное соотношение эпихлоргидрина и фенольн. ОН-группы	Выход смолы			Содержание эпоксидных групп, в %	Содержание гидроксильных групп, в %	Молекулярный вес
				г	в пересчете на фенолы, в %	в пересчете на эпихлоргидрин, в %			
1	50,0	63,6	0,9:1	73,0	146,0	114,8	13,77	3,40	445
2	50,0	70,7	1:1	76,0	152,0	107,5	15,00	2,00	398
3	50,0	84,7	1,2:1	80,5	161,0	95,0	20,20	2,59	284
4	50,0	106,0	1,5:1	84,4	168,8	79,6	22,13	4,52	284

Таблица 2

Влияние молярного соотношения эпихлоргидрина и фенолов на свойства смол

Температура реакций 60°, 100°. Количество щелочи 1,0 *эквивалент* на 1 *моль* эпихлоргидрина.

№	Взято фенолов, в *г*	Взято эпихлоргидрина, в *г*	Молярное соотношение эпихлоргидрина и фенольн. ОН-групп	Выход смолы			Содержание эпоксидных групп, в %	Содержание гидроксильных групп, в %	Молекулярный вес
				г	в пересчете на фенолы, в %	в пересчете на эпихлоргидрин, в %			
5	50	63,6	0,9:1	76,5	153,0	120,3	16,6	3,05	395
6	50	77,7	1,1:1	79,5	159,0	102,3	19,2	2,60	305
7	50	105,0	1,5:1	84,2	168,5	79,4	21,9	2,60	285

Как показывают результаты опытов, при повышении количества эпихлоргидрина по отношению к фенолам увеличивается содержание эпоксидной группы в смолах

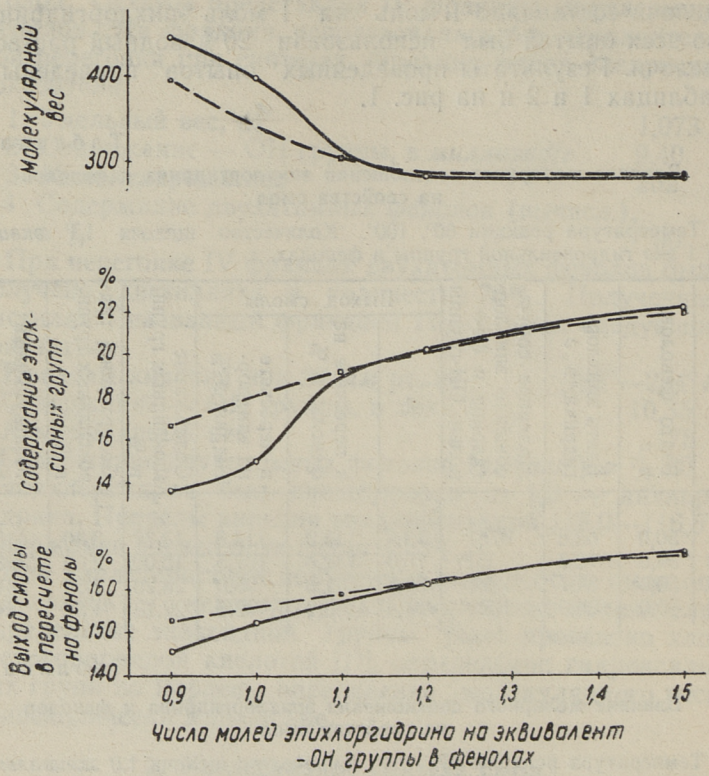


Рис. 1. Влияние молярного соотношения эпихлоргидрина и фенолов на свойства смол:
по опытам 1—4 (первая серия опытов),
по опытам 5—7 (вторая серия опытов).

и повышается выход эпоксидной смолы по отношению к исходным двухатомным фенолам. Одновременно понижается молекулярный вес и вязкость смолы. Сравнение результатов опытов 1—4 и 5—7 показывает, что недостаток NaOH по отношению к эпихлоргидрину не оказывает вреднего влияния на содержание эпоксидной группы в смоле. Из результатов опытов вытекает, что для получения эпоксидной смолы с содержанием $> 20\%$ эпоксидной группы (как обычно принимают для хорошей эпоксидной клеевой смолы) нужно использовать на каж-

дую гидроксильную группу фенолов 1,2 моля эпихлоргидрина и 1,1 моля щелочи.

Следующая серия опытов была проведена для выяснения минимально необходимого количества щелочи. Соотношение эпихлоргидрина к гидроксильной группе фенолов составляет 1,2 : 1. Продолжительность конденсации 4 часа (добавление раствора щелочи 2 часа, дополнительная конденсация 2 часа). Температура реакции при добавлении раствора щелочи 60°, при дополнительной конденсации 100°. Результаты опытов приведены в таблице 3 и на рис. 2.

Таблица 3

Влияние расхода щелочи на свойства эпоксидных смол

№	Взято фенолов, в *г*	Взято эпихлоргидрина, в *г*	Взято NaOH, в *г*	Соотношение —OH группы фенолов: эпихлоргидрин: NaOH	Выход смолы		Содержание эпоксидных групп, в %	Содержание гидроксильных групп, в %	Молекулярный вес
					в пересчете на фенолы, в %	в пересчете на эпихлоргидрин, в %			
8	50,0	84,7	8,9	1:1,2:0,29	170,0	100,0	9,50	5,79	250
9	50,0	84,7	33,6	1:1,2:1,10	161,0	95,0	20,20	2,59	284
10	50,0	84,7	37,0	1:1,2:1,22	157,4	92,9	19,67	2,48	316
11	50,0	84,7	38,4	1:1,2:1,26	137,0	80,9	14,39	2,42	263

Количество необходимой щелочи зависит от количества хлора в эпихлоргидрине. При низких количествах щелочи образующаяся смола содержит еще хлор. Поэтому и выход смолы при использовании малых количеств щелочи более высок, чем при использовании эквивалентного и близкого к эквивалентному количеству эпихлоргидрина количества щелочи. Из этого можно заключить, что эпихлоргидрин реагирует с эпоксидной группой и только в следующем этапе происходит образование новой эпоксидной группы. При соотношении NaOH к эпихлоргидрину 0,92 : 1 (опыт 9) образующаяся смола уже не содержит хлора. Это указывает на то, что в процессе конденсации происходит гидролиз не только за счет щелочи. Результаты опытов показывают, что оптимальным количеством щелочи являются количества

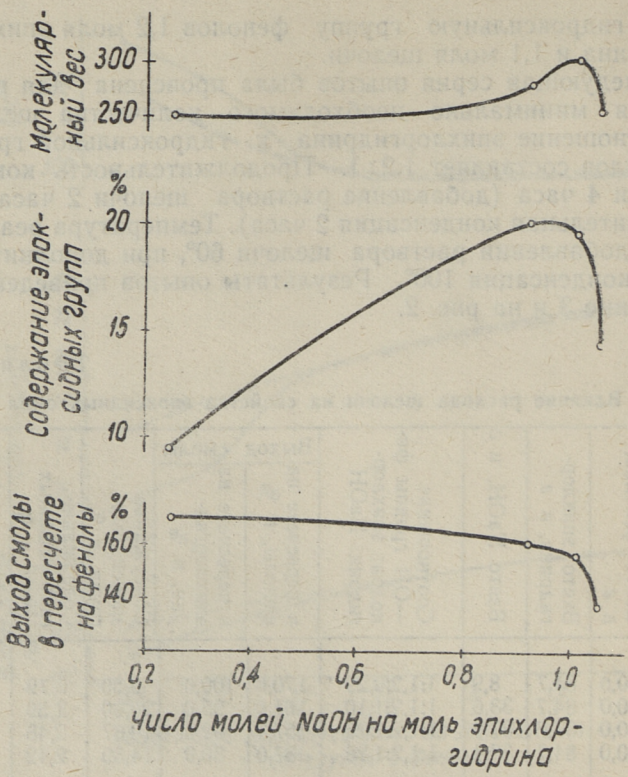


Рис. 2 Влияние расхода щелочи на свойства эпоксидных смол.

щелочи, равные 92—100% от теоретического. При большем количестве щелочи побочные реакции уменьшают выход смолы и содержание эпоксидной группы.

При выяснении влияния температуры и продолжительности опыта на выход и свойства смолы, исходные вещества брались в соотношениях —ОН фенолов: эпихлоргидрина: NaOH = 1 : 1,2 : 1,1. Продолжительность реакций была 4—8,5 часов, при чем время дополнительной конденсации оставалось постоянным (2 часа). Температура реакции варьировалась в пределах 60—100°. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Зависимость свойств эпоксидных смол от температуры и продолжительности реакции

№ опыта	Молярное соотношение фен. ОН: эпихлоргидрин: NaOH	Температура опыта, в °С	Время конденсации, в час.	Выход смолы в пересчете		Содержание эпоксильных групп, в %	Содержание гидроксильных групп, в %	Молекулярный вес
				на фенолы, в %	на эпихлоргидрин, в %			
12	1:1,2:1,1	60/65	4,0	164,8	97,3	20,50	3,00	284
13	1:1,2:1,1	60/80	4,0	164,6	97,2	20,93	3,07	284
14	1:1,2:1,1	60/100	4,0	161,0	95,0	20,20	2,59	284
15	1:1,2:1,1	80/100	4,0	154,0	90,9	19,77	2,60	283
16	1:1,2:1,1	60/100	6,5	163,3	96,3	21,40	2,50	324
17	1:1,2:1,1	60/100	8,5	163,4	96,4	21,70	2,42	324

Таблица 5

Синтез эпоксидных смол из высших фракций двухатомных фенолов сланцевой смолы

Температура реакции 60—80°, продолжительность реакции 4,5+2 часа.

№ опыта	Название фракции фенолов	Взято фенолов, в г	Взято эпихлоргидрина, в г	Взято NaOH, в г	Соотношение —ОН в группе фенолов: эпихлоргидрин: NaOH	Выход смолы в пересчете		Содержание эпоксидных групп, в %	Молекулярный вес
						на фенолы, в %	на эпихлоргидрин, в %		
18	IV	52,2	54,5	22,8	1:1,2:1,2	118,8	113,8	15,61	360
19	IV-1	54,0	62,0	25,6	1:1,2:1,2	133,3	116,1	17,78	342
20	„	50,0	39,6	17,1	1:0,8:0,8	131,4	165,9	11,40	—
21	„	54,8	86,9	37,6	1:1,7:1,7	143,0	99,2	19,82	—

Результаты опытов показывают, что выход и свойства смолы мало зависят от изменения температуры в пределах 60—100°. Наблюдается незначительное повышение выхода и содержания эпоксидной группы при проведении реакции в пределах 60—80°. Увеличение продолжительности реакции до 6,5 час. повышает незначительно как выход смолы, так и содержание эпоксидных групп и мо-

лекулярный вес смолы. Можно считать, что увеличение времени добавления раствора щелочи до 4,5 час. позволяет уменьшить протекание побочных реакций.

Эпоксидные смолы из двухатомных фенолов, выделенных раздельным обесфеноливанием из фракций смол

При синтезе эпоксидных смол были использованы также фракции двухатомных фенолов, выделенных из смол. Фракции фенолов выкипают выше 300° и представляют наиболее высшие фракции фенолов. Как указано выше, эти фракции двухатомных фенолов содержат только 80—90% двухатомных фенолов, на основании чего можно предположить, что технохимические показатели этих смол должны быть ниже технохимических показателей эпоксидных смол, полученных из фенолов подсмольных вод.

Процесс конденсации при синтезе эпоксидных смол из фракции IV и IV—1 двухатомных фенолов был проведен в первом этапе (добавление щелочи) при температуре 60°, во втором этапе дополнительная конденсация при температуре 80°. Продолжительность конденсации 4,5 часа + 2 часа. Результаты опытов приведены в таблице 5.

Как показывают результаты опытов, при конденсации двухатомных фенолов, выделенных из смол, получаются эпоксидные смолы, содержащие до 20% эпоксидных групп.

Полученные эпоксидные смолы имеют меньшую вязкость, чем эпоксидные смолы ЭД-5 и ЭД-6. В таблице 6 приведены вязкости эпоксидных смол, полученных на базе сланцевых двухатомных фенолов.

Таблица 6

Вязкость эпоксидных смол, синтезированных на базе сланцевых фенолов

	Наименование смолы	Вязкость в сантипуазах при температуре	
		30°	40°
1	Эпоксидная смола из фенолов подсмольных вод	6180	1650
2	Эпоксидная смола из фракции IV	8800	2450
3	„ „ „ IV—1	4220	1310
4	Эпоксидная смола ЭД-5	—	до 2500

Эпоксидные смолы из сланцевых фенолов растворяются хорошо в толуоле, в этиловом спирте, бензоле и диоксане. Они обладают специфическим запахом, исчезающим, однако, после отвердевания.

В качестве отвердителей полученных эпоксидных смол можно использовать как полиэтиленполиамин, так и ангидрид малеиновой кислоты. Отвердевание полиэтиленполиаминов протекает хорошо уже при комнатной температуре. Для повышения водо- и кислотоустойчивости образцы отвержденных смол в течение 2 часов держали при 150°. Количество отвердителя составило 6,5% от смолы.

При отверждении ангидридом малеиновой кислоты количество отвердителя было по отношению к количеству эпоксидных групп в смоле 2,28-кратным, образцы смол держали в течение 24 часов при температуре 120°. В таблице 7 приведены некоторые механические показатели отвержденных смол.

Таблица 7

Удельная вязкость и твердость по Бринелю отвержденных эпоксидных смол, синтезированных из сланцевых фенолов

№ п/п	Наименование смолы	Удельная ударная вязкость *кгсм/см²*	Твердость по Бринелю
1	Эпоксидная смола из фенолов подсмольной воды		
	а) отвержденная малеиновым ангидридом	13,41	30,0
	б) отвержденная полиэтиленполиаминами	10,23	19,3
2	Эпоксидная смола из фракций IV двухатомных фенолов сланцевой смолы		
	а) отвержденная малеиновым ангидридом	6,50	25,0
	б) отвержденная полиэтиленполиаминами	4,55	15,1
3	Эпоксидная смола из фр. IV—1 двухатомных фенолов сланцевой смолы		
	а) отвержденная малеиновым ангидридом	7,00	25,3
	б) отвержденная полиэтиленполиаминами	5,59	15,0
4	Эпоксидная смола ЭД-6(12)		
	а) отвержденная малеиновым ангидридом	8,65	17,2
	б) отвержденная полиэтиленполиаминами	7,10	—

Выводы

1. Разработана методика синтеза эпоксидных смол на базе двухатомных фенолов, как выделенных из подсмольных вод, так и из фенолов, выделенных из смолы термической переработки горючего сланца.

2. Показано, что для получения низкомолекулярных эпоксидных смол клеевого назначения, типа ЭД-5 и ЭД-6, содержащих выше 20% эпоксидных групп, оптимальными являются следующие условия синтеза: соотношение гидроксильных групп в фенолах: молей эпихлоргидрина: молей щелочи = 1 : 1,2 : 1,1, температура добавления раствора щелочи — 60—65°, температура при дополнительной конденсации 80°, общая продолжительность конденсации 6,5 часов.

3. Показано, что полученные из сланцевых двухатомных фенолов эпоксидные смолы, отвержденные при помощи малеинового ангидрида и полиэтиленполиамина, по своим показателям не уступают стандартным эпоксидным смолам и вполне соответствуют установленным нормам.

4. Целесообразно организовать производство эпоксидных смол на базе сланцевых двухатомных фенолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. И. Черняк, «Эпоксидные компаунды и их применение», 1959, стр. 11.
2. H. Lee, K. Neville, Epoxy resins, their application and technology, 1957, 135.
3. N. Fisch, W. Hofman, J. Polym. Sci. **12**, 497 (1954).
4. J. Schrade, A. Micafile, Kunststoffe, **43**, № 7, 266 (1953).
5. E. S. Narracott, Brit. Plast., **26**, № 287, 120 (1953).
6. G. Kannebley, Kunststoffe, **47**, № 12, 693 (1957).
7. Химическая наука и промышленность, том IV, 303—311 (1959).
8. Х. Т. Раудсепп, Сборник горючие сланцы, II выпуск, АН Эст. ССР, Таллин, 1955, стр. 90.
9. Б. И. Иванов, И. Ф. Шаронова. Химия и технология продуктов переработки сланцев, 1954, ВНИИПС.
10. А. А. Кругликов, Химия и технология топлив и масел, 1959, № 5, стр. 51, см. ссылка 1, стр. 124.
11. Г. С. Петров, А. Н. Левин, Термореактивные смолы и пластические массы, 1959, стр. 251.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

Х. Т. Раудсепп, Х. Я. Киппер

ОКИСЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФЕНОЛОВ И ФРАКЦИЙ ФЕНОЛОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Как показали результаты одной нашей работы [1], фенолы сланцевой смолы подвергаются значительному автоокислению. Известно также, что фенолы имеют большую склонность к окислению в щелочной среде [2, 3, 4, 5]. Большой интерес представляет выявление кинетики окисления фенолов в щелочной среде, поскольку окисление фенолов в щелочной среде может в более короткий срок показать стабильность различных фракций фенолов. Изучение вопроса окисления фенолов в щелочной среде представляет серьезный интерес потому, что полученные при обесфеноливании фракций смол феноляты могут резко ухудшаться от окисления при соприкосновении с кислородом воздуха. Целью данного исследования являлось установление кинетических закономерностей окисления как индивидуальных фенолов, так и узких фракций четкой перегонки сланцевых фенолов.

Экспериментальная часть

Аппарат для проведения опытов окисления в щелочной среде состоял из шести реакционных сосудов длиной 160 *мм*, диаметром 18 *мм* и объёмом каждого реакционного сосуда примерно 40 *мл*. Реакционные сосуды имели боковые отверстия для введения исследуемых веществ в реактор и были соединены с помощью короткой эластичной толстостенной резиновой трубки с распределительной трубкой, которая была соединена с газовой бюреткой, наполненной кислородом. Каждый реакционный сосуд имел кран, что позволяло использовать одну газовую бюретку для наполнения всех реакционных сосудов кислородом. Все реакционные сосуды были прикреплены

к общему держателю, соединенному с эксцентриком, что позволяло одновременно взбалтывать все реакционные сосуды. Все реакционные сосуды помещались в термостате, температура в котором поддерживалась равной 25°.

В каждый реакционный сосуд пипетировалось необходимое количество раствора щелочи, раствора фенола в спирте или толуоле (бензоле) и небольшое количество чистого растворителя на поверхность жидкостей для предотвращения окисления до начала опыта. После этого боковые отверстия реакционных сосудов закрывались резиновыми пробками, термостат наполнялся водой необходимой температуры и реакционные сосуды эвакуировались вакуумным насосом для удаления из них воздуха. После наполнения реакционных сосудов кислородом включался мотор для взбалтывания. Начало взбалтывания считалось началом реакций. Через определенный промежуток времени взбалтывание прекращалось, реакционные сосуды соединялись поочереди с газовой бюреткой и снова наполнялись кислородом. В это же время замерялись давление и температура. Количество абсорбированного кислорода пересчитывалось на 1 *г* фенолов.

Для выяснения общих закономерностей кинетики окисления фенолов в щелочной среде кислородом, были проведены опыты в присутствии разных количеств щелочи, при разных концентрациях раствора щелочи и в присутствии различных растворителей. В качестве растворителей были использованы этил-, пропил-, бутил-, и амиловый спирты, бензол и толуол. Исследуемым фенолом являлась III фракция одноатомных фенолов, полученная при полупромышленных опытах раздельного выделения одно- и двухатомных фенолов на Сланцехимическом комбинате Кивиыли, техно-химические показатели которой даны в нашей прежней работе [1].

В таблице 1 приведены результаты этих опытов.

Результаты опытов показывают, что количество абсорбированного кислорода в определенный срок времени не зависит от концентрации и количества щелочи, если количество последней превышает 1 моль на 1 моль фенолов. Количество абсорбированного фенолом кислорода не зависит от химического характера щелочи — реакция с кислородом протекает с одинаковой скоростью в рас-

Таблица 1

Окисление фракции сланцевых фенолов, 156—190°/20 *мм* рт. ст., кислородом воздуха в щелочной среде

№ опыта	Фенола		Взято щелочи			Растворитель	Абсорбировано кислорода в *мл.* на 1 *г* фенолов			
	в *г*	в *м-экв*		*г*	*м-экв* щелочи / *м-экв* фенола		15 *час*	45 *час*	105 *час*	165 *час*
1	0.147	0.87	*NaOH*	0.960	27,7	вода	21.9	31.7	42.1	50.0
2	0.147	0.87	„	0.240	6,9	„	21.5	28.8	38.0	45.3
3	0.147	0.87	„	0.120	3,5	„	20.3	27.0	35.2	41.9
4	0.147	0.87	„	0.060	1,7	„	20.0	27.0	35.9	42.9
5	0.147	0.87	„	0.024	0,69	„	18.1	25.7	33.9	38.7
6	0.147	0.87	*NaOH**	0.200	5,8	„	21.8	30.7	41.8	50.0
7	0.320	1.88	$Ca(OH)_2$	1.4	20.0	„	24.0	34.0	45.0	50.0
8	0.150	0.88	*NaOH*	1.2	34.0	C_2H_5OH	24.4	31.0	37.3	41.6
9	0.150	0.88	„	1.2	34.0	C_3H_7OH	16.9	24.9	32.3	38.1
10	0.150	0.88	„	1.2	34.0	C_4H_9OH	14.6	21.4	28.2	33.4
11	0.150	0.88	„	1.2	34.0	Изо-$C_5H_{11}OH$	10.2	16.6	22.7	27.6
12	0.150	0.88	„	1.2	34.0	C_6H_6	23.3	39.4	51.5	59.8
3	0.150	0.88	„	1.2	34.0	$C_6H_5CH_3$	23.9	40.4	52.7	61.6

* Для проведения опыта в качестве щелочного раствора взята смесь 0,200 *г* NaOH + 0,432 *г* CH_3—COONa

творе *NaOH* и $Ca(OH)_2$. Количество кислорода, абсорбированного фенолами в щелочной среде, зависит от химического характера растворителя, добавленного к реакционной смеси (к раствору щелочи). При добавлении различных спиртов скорость абсорбирования кислорода понижается в следующем порядке, — этиловый спирт > пропиловый спирт > бутиловый спирт > изоамиловый спирт, хотя и скорости абсорбирования кислорода при добавлении названных спиртов мало отличаются друг от друга. Скорость абсорбции кислорода повышается от добавления неполярных растворителей — бензола, толуола. При этом гомогенность среды не играет большой роли, так как гомогенные растворы образуются только при добавлении этилового и пропилового спирта. Результаты этих опытов позволили найти условия, гарантирующие воспроизводимость результатов опытов.

Следующие опыты были проведены с отдельными индивидуальными фенолами. Для каждого опыта бралось

3 *мл* 1-нормального раствора щелочи. Фенолы вводились в реакционный сосуд с помощью 3 *мл* этилового спирта, для каждого опыта бралось 0,05—0,5 *г* фенолов в зависимости от предполагаемой абсорбционной способности соединения. Температура реакции 25°. В следующей таблице 2 и на рис. 1 приведены результаты окисления некоторых индивидуальных фенолов кислородом в щелочной среде.

Таблица 2

Окисление некоторых индивидуальных фенолов кислородом воздуха в щелочной среде

№ опыта	Наименование фенола	Количество фенола в *мэкв*	Количество *NaOH* в *мэкв*	Абсорбировано кислорода в *мл* на 1 *г* фенола в течение минуты					
				15	45	105	165	225	285
1	2 — нафтол	0,63	30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	2,2'-динафтол	0,27	30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	гваякол	0,37	30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	0-фенил-фенол	0,72	30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	2,7-диоксинафталин	0,21	30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6	1-нафтол	0,72	30	0,45	1,35	2,69	4,49	5,69	6,85
7	тетраэтилфенол	0,58	30	3,1	6,6	11,5	15,6	18,8	21,6
8	2,2-диокси-1,1'-динафтилметан	0,68	30	5,8	10,1	14,8	18,7	22,2	25,9
9	резорцин	0,80	30	3,8	10,1	27,9	49,1	68,0	85,3
10	1,3-диоксинафталин	0,21	30	97,6	105	105	110	—	—
11	1,7-диоксинафталин	0,29	30	240	276	290	298	—	—
12	пирокатехин	0,22	30	443	466	481	—	—	—
13	пирогаллол	0,14	30	471	497	505	511	—	—
14	гидрохинон	0,40	30	418	534	545	552	—	—

Как показывают данные таблицы 2 и рис. 1, различные индивидуальные фенолы обладают весьма различной способностью абсорбции кислорода. Одноатомные фенолы: β-нафтол, 0-фенил-фенол, гваякол и некоторые двухатомные фенолы, с гидроксильными группами в β—положении в разилных ядрах 2,2'-динафтол, 2,7-диоксинафталин не абсорбируют кислорода в измеримых количествах. Другие одноатомные фенолы — α-нафтол, тетраэтилфенол, 2,2'-диокси-1,1'-динафтилметан абсорбируют в течение 45 мин. только незначительные количества кислорода. Такую абсорбционную способность

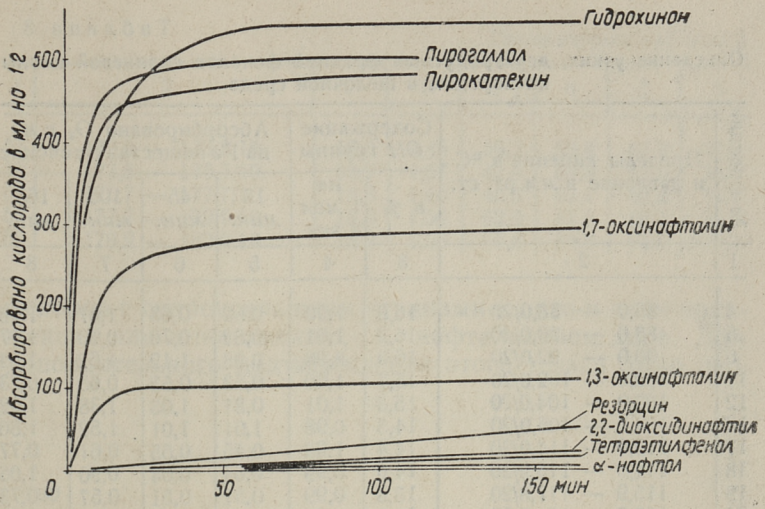


Рис. 1. Окисление индивидуальных фенолов кислородом в щелочной среде.

кислорода показывают диоксинафталины с одной гидроксильной группой в α-положении. Особую группу составляют двухатомные фенолы с гидроксильными группами в орто- и пара-положениях, пирокатехин, пирогаллол, гидрохинон. Эти фенолы абсорбируют в течении первых 45 минут уже примерно 500 *мл* O_2 на 1 *г*. Скорость абсорбции кислорода у резорцина близка к скорости абсорбции кислорода одноатомными фенолами, но больше. Результаты опытов показывают, что легкоокисляемые двухатомные фенолы уже в течение первых минут абсорбируют большое количество кислорода, количество которого в последующие часы увеличивается незначительно. Абсорбция кислорода у одноатомных фенолов и трудноокисляемых двухатомных фенолов (метадиоксипроизводных диоксидинафталинов с гидроксильными группами в β-положениях) протекает медленно с постоянной скоростью. Из этого можно заключить, что легкая окисляемость различных фракций природных фенолов зависит, главным образом, от содержания двухатомных

Таблица 3

Окисление узких, двухградусных фракций фенолов сланцевой смолы кислородом в щелочной среде

№ фракции	Пределы кипения в °С и давление в *мм* рт. ст.	Содержание *OH* группы		Абсорбировано O_2 в *мл* на 1 *г* вещества в течение			
		в %	на 1 *мол* в *экв.*	15 *мин.*	45 *мин.*	105 *мин.*	165 *мин.*
1	2	3	4	5	6	7	8
4	86,0 — 88,0/20	16,9	1,00	0,52	0,68	1,07	1,28
5	88,0 — 90,0/20	16,2	1,01	0,62	0,76	0,90	1,17
6	90,0 — 92,0/20	16,0	0,98	0,98	1,12	1,62	1,84
11	100,0 — 102,0/20	15,7	1,00	0,53	0,53	0,65	0,73
12	102,0 — 104,0/20	15,3	1,01	0,81	1,03	1,38	1,92
13	104,0 — 106,0/20	14,5	0,98	1,01	1,01	1,52	1,86
17	112,0 — 114,0/20	14,4	1,03	0,45	0,55	0,61	0,77
18	114,0 — 115,9/20	14,0	0,99	0,64	0,64	0,90	1,06
19	115,9 — 117,8/20	13,8	0,99	0,51	0,51	0,57	0,73
21	119,9 — 121,9/20	13,5	0,99	0,65	0,93	1,26	1,49
22	121,9 — 124,2/20	13,5	1,02	0,81	0,91	1,17	1,52
23	124,2 — 126,0/20	13,3	0,99	0,96	1,22	1,45	1,68
25	128,0 — 130,0/20	13,2	1,01	2,13	2,23	2,89	3,22
26	130,0 — 132,0/20	13,2	1,00	2,36	2,81	3,13	3,45
27	132,0 — 134,0/20	13,6	1,04	4,42	5,21	5,84	6,53
28	134,0 — 136,0/20	13,9	1,08	7,63	8,91	9,41	10,12
30	138,0 — 140,0/20	13,1	1,05	5,95	6,80	7,19	7,86
31	140,0/20—127,5/10	13,3	1,07	6,87	7,2	8,0	8,8
32	127,7 — 129,4/10	13,9	1,09	14,7	17,3	18,8	19,9
33	129,4 — 131,4/10	13,8	1,14	17,7	20,5	22,4	23,4
34	131,4 — 133,4/10	13,4	1,16	13,8	16,1	17,6	18,7
35	133,4 — 135,4/10	12,9	1,09	9,1	11,8	12,6	13,3
36	135,4 — 137,4/10	13,1	1,14	11,5	12,4	13,8	14,7
37	137,4 — 139,7/10	13,8	1,19	19,6	23,3	26,1	27,1
38	139,7 — 141,7/10	14,2	1,24	31,7	38,4	43,1	45,7
39	141,7 — 143,7/10	14,7	1,25	36,0	43,5	46,5	50,2
40	143,7 — 145,7/10	14,2	1,20	34,2	40,0	42,5	45,8
41	145,7 — 147,7/10	13,3	1,16	25,0	30,4	33,2	37,3
42	147,7 — 149,2/10	13,8	1,20	29,9	37,6	41,5	46,9
43	149,2 — 151,7/10	13,9	1,23	43,0	57,8	65,7	75,9
44	151,7 — 153,7/10	15,4	1,40	54,6	64,1	71,5	81,1
45	153,7 — 169,9/20	17,2	1,55	101,0	124,1	131,3	138,0
46	169,9 — 170,8/20	16,3	1,47	96,2	112,7	119,1	125,0
47	170,8 — 172,6/20	15,5	1,40	48,5	54,7	57,8	62,3
48	172,6 — 174,6/20	16,7	1,51	53,0	64,1	69,1	76,1
49	174,6 — 176,4/20	16,8	1,55	75,2	85,0	90,5	96,5
50	176,4 — 178,7/20	17,2	1,61	67,2	78,3	82,6	86,9
52	180,7 — 182,7/20	17,2	1,58	63,2	74,1	79,3	86,2
53	182,7/20—169,5/10	16,8	1,54	78,3	87,8	95,2	100,1
54	169,5 — 172,0/10	16,2	1,48	52,3	66,0	71,7	78,2

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8
55	172,0 — 173,8/10	15,5	1,46	46,3	56,8	61,7	68,2
56	173,8 — 175,7/10	15,9	1,57	47,6	60,9	67,6	76,7
57	175,7 — 177,7/10	15,8	1,60	46,5	62,1	68,8	78,1
58	177,7 — 179,9/10	15,3	1,56	62,0	81,0	88,3	96,5
59	179,9 — 182,0/10	15,2	1,56	65,8	84,2	91,5	100,5

фенолов с гидроксильными группами в орто-и пара-положениях или α-положениях в нафталиновом ядре. Для дополнительного подтверждения этого тезиса было про-

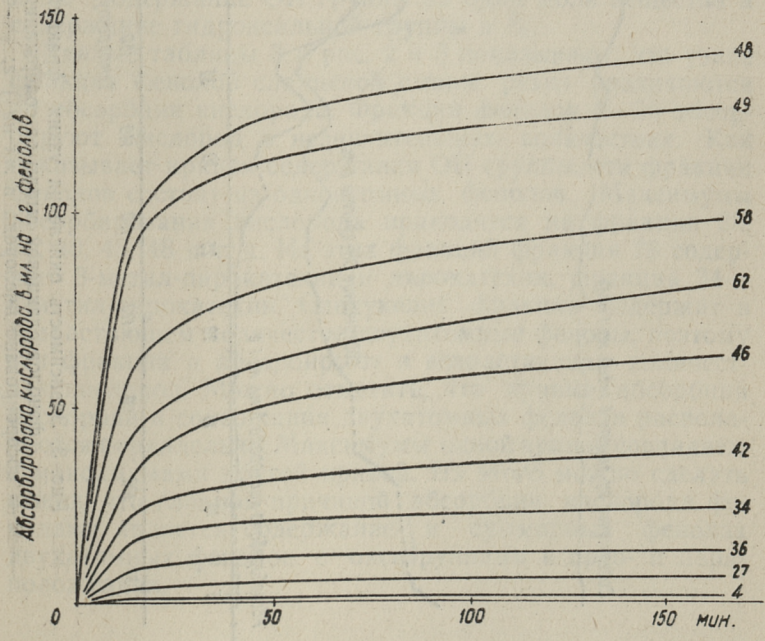


Рис. 2. Окисление некоторых фракций четкой перегонки сланцевой смолы кислородом в щелочной среде. Номера при кривых показывают №№ фракций по табл. 3.

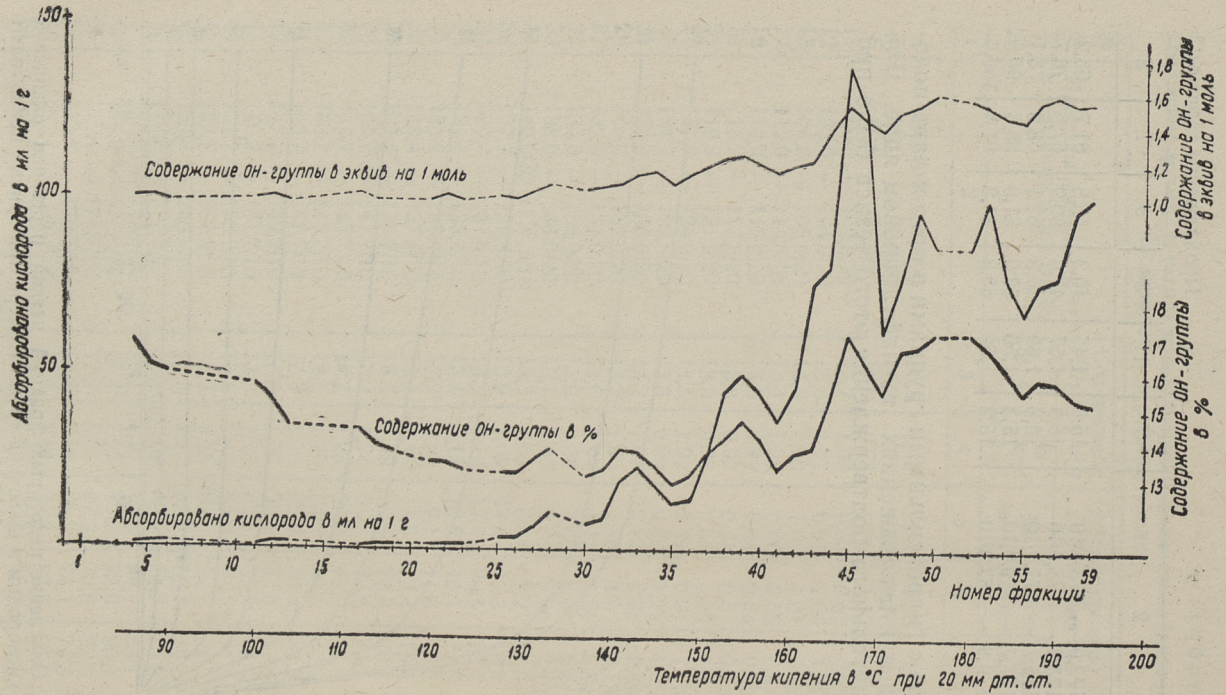


Рис. 3. Зависимость окисления узких фракций четкой перегонки фенолов сланцевой смолы от содержания -ОН группы.
— абсорбировано кислорода в *мл* на 1 *г*; — — — содержание -ОН группы в %; —.—.—. содержание -ОН группы в *экв/в*. на 1 *моль*.

изведено окисление узких фракций четкой перегонки фенолов сланцевой смолы, полученных при проведении одной нашей ранней работы (в 1950 г.). Фенолы были выделены 10% раствором щелочи из бензиново-керосиновой фракции сланцевой смолы туннельных печей комбината Кивиыли. После выделения этиловым эфиром нейтральных компонентов из фенолята и разложения фенолята кислотой фенолы разгонялись на узкие двухградусные фракции на колонке с эффективностью в 35—38 теоретических тарелок. Хотя фракции фенолов хранились в хорошо закупоренных бутылках в атмосфере углекислого газа, большинство фракций имели уже темную или коричневую окраску.

Результаты опытов приведены в таблице 3 и на рисунках 2 и 3. На рис. 3 дано количество кислорода в *мл* абсорбируемого в течении 150 *мин.* Параллельно приведены содержание ОН группы на один моль вещества и содержание гидроксильной группы в %.

Данные таблицы 3 и рис. 2 и 3 показывают, что узкие фракции фенолов сланцевой смолы резко различаются по абсорбции кислорода. Фракции фенолов 4—26 абсорбируют кислород в незначительных количествах. Как показывает кривая содержания ОН группы, эти фракции фенолов состоят из одноатомных фенолов. Максимумы абсорбирования кислорода приходятся на фракции 28, 34, 40, 45, 48 и т. д. Из этих фракций фракция 28 содержит 3-метил-пирокатехин и пирокатехин, фракция 34—4-метил-пирокатехин. Следующие фракции содержат в возрастающем количестве двухатомные фенолы, поэтому эти фракции и абсорбируют в возрастающих количествах кислород. Можно отметить, что кривые абсорбции кислорода и содержания двухатомных фенолов располагаются параллельно. Максимумы одной кривой совпадают с максимумами другой кривой. Из этого можно сделать вывод, что главной причиной абсорбции кислорода фенолами является содержание в суммарных фенолах двухатомных фенолов с оксигруппами в орто- и параположениях.

Выводы

1. Исследовано окисление индивидуальных одно- и двухатомных фенолов и фракций фенолов сланцевой смолы элементарным кислородом в щелочной среде.

2. Показано, что скорость окисления орто- и пара-двухатомных фенолов значительно больше, чем одноатомных и двухатомных с ОН группами в мета-положении или ОН группами в различных ядрах многоядерных фенолов.

3. Показано, что скорость поглощения кислорода фенолами сланцевой смолы тем выше, чем больше фракции фенолов содержат двухатомных фенолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп, Х. Я. Киппер, см. настоящий сборник, стр. 155.
2. А. Я. Аарна, Е. Ф. Петухов. Труды Таллинского политехн. института, серия А, № 63, 1955, стр. 116.
3. А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя, К. Р. Кийслер, Труды Таллинского полит. инст., серия А, № 133, 1958, стр. 66.
4. М. С. Князева, М. В. Пронина, Изв. АН СССР, ОТН, 5, 191 (1959).
5. Н. И. Черножухов, А. Я. Михельсон, Нефт. хоз. № 4, (1945).

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

Х. Т. Раудсепп, Х. Я. Киппер

К ВОПРОСУ АВТООКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ

Фенолы сланцевой смолы, а также все другие природные фенолы, полученные при термической переработке твердых горючих ископаемых, темнеют при соприкосновении с кислородом воздуха. Образующиеся при этом продукты окисления буро-красного цвета придают всем продуктам, полученным из природных фенолов, темную окраску. Темная окраска всех смол, полученных из природных фенолов, особенно снижает качество лаковых смол и сильно ограничивает применимость этих смол в лаковой промышленности.

Фенолы окисляются также при выделении фенолов из смолы и при дальнейшей их переработке на товарные продукты. Опыт сланцехимической промышленности Эстонской ССР показал, что выход остатка от перегонки в значительной степени зависит от соприкосновения фенолята с кислородом воздуха.

Изучению вопросов окисления фенолов до сих пор уделялось сравнительно мало внимания. Еще меньше исследовано окисление фенолов сланцевой смолы. В литературе имеются только описания отдельных опытов окисления сланцевых фенолов [1, 2]. Имеется мало данных о химизме процессов окисления и в особенности процессов автоокисления, о химическом характере тех соединений, которые образуются в первых стадиях автоокисления и придают фракциям природных фенолов темную окраску. Целью настоящего исследования и является выяснение основных закономерностей окисляемости фракций фенолов, выделенных из сланцевой смолы, что могло бы послужить основой для дальнейшего выяснения вопросов автоокисления природных фенолов.

Экспериментальная часть

Методика опытов

Для определения склонности фенольных фракций к автоокислению были использованы сосуды диаметром 20 *мм* и длиной 200 *мм*. К сосудам были припаяны стеклянные краны. В сосуды взвешивалось 0,1—3 *г* фракции сланцевых фенолов. В некоторых опытах к фенолам прибавлялся растворитель (10 *мл* растворителя на 1,0—1,2 *г* фенолов). В некоторые сосуды были вложены полосы фильтровальной бумаги, длиной 19 *см*, шириной 5 *см*. В некоторые сосуды была вложена фильтровальная бумага, пропитанная 4% водным раствором хлорного железа и затем высушенная. Фенолы вводились в сосуды с фильтровальной бумагой в виде 10% раствора в бензоле. После впитывания раствора фильтровальной бумагой растворитель отгонялся из сосуда в вакууме на водяной бане. Таким образом фенолы были равномерно распределены на поверхности фильтровальной бумаги. Все сосуды были помещены в термостат, температура которого с помощью контактного термометра и реле поддерживалась равной 20°. После эвакуирования воздуха из сосудов они наполнялись электролитическим кислородом до атмосферного давления (одновременно измерялось атмосферное давление барометром) и оставлялось стоять в лаборатории при обычной температуре в горизонтальном положении. По прошествии некоторого времени сосуды доводились в термостате до температуры 20°, присоединялись по газовой бюретке и снова наполнялись электролитическим кислородом. По разности показаний газовой бюретки до и после наполнения вычислялось количество кислорода, абсорбированного фенолами. После наполнения сосудов кислородом они вынимались из термостата и оставлялись в лаборатории в горизонтальном положении до следующего измерения количества кислорода, поглощаемого фенолами. При исследовании автоокисления фенолов были использованы фракции одноатомных фенолов, полученные раздельным выделением одно- и двухатомных фенолов на полупромышленной установке на сланцехимическом комбинате Кивиыли. Нейтральные компоненты из фенолятов были выделены на той же установке. Фенолаты разлагались углекислым газом. Выделенные фенолы разгоняли в ваакууме на фрак-

ции на лабораторной установке эффективностью 10—12 теоретических тарелок. Фенолы хранились в стеклянных бутылках с резиновыми пробками. Опыты автоокисления были проведены спустя 4 месяца после перегонки фенолов. В нижеследующей таблице 1 приведены технохимические показатели фракций фенолов.

Таблица 1

Технохимические показатели фракций одноатомных фенолов, выделенных из легкого масла сланцевой смолы туннельных печей на комбинате Кивиыли

№ п/п.	Наименование показателей	Фракции			
		I	II	III	IV
1	Пределы кипения фракции при 20 *мм* рт. ст. в °С	80—125	125—155	155—190	< 190°
2	Пределы кипения при атмосферном давлении в °С (расчетное)	180 - 225	225—265	265—305	305—360
3	Удельный вес, d_4^{20}	0,982	1,003	1,080	1,072
4	Коэффициент преломления, n_D^{20}	1,519	1,532	1,575	1,573
5	Содержание активного водорода по Чугаев-Церевитинову, в *мэкв/г* (*—OH* + *—COOH*)	5,87	5,42	6,32	5,61
6	Содержание *—OH* по Верлею, в *экв/г*	5,86	5,40	6,31	5,62
7	Содержание карбоновых кислот, в *мэкв/г*	0,01	0,005	0,006	0,05
8	Молекулярный вес	113	132	170	205
9	Эквивалентов *—OH* на 1 *моль* (средн.)	0,66	0,71	1,07	1,15

Обсуждение результатов опытов

В нижеприведенной таблице 2 даны результаты автоокисления фенолов. Количество абсорбированного кислорода дано в *мл* (0°, 760 *мм*) на 1 *г* фенолов. Во всех опытах использовались сосуды с фильтровальной бумагой. Опыты автоокисления были прекращены после 35 дневного экспонирования. При этом абсорбция кислорода продолжалась.

Результаты опытов показывают, что фенолы сланцевой смолы абсорбируют в значительных количествах уже при комнатной температуре (высшие фракции до 50 *мл/г*).

Таблица 2

Поглощение кислорода фракциями фенолов при комнатной температуре

№ опыта	Наименование фракций	Взято фенолов в *г*	Катализатор	Абсорбировано O_2 в *мл* на 1 *г* фенолов	
				15 суток	35 суток
1	Фракции I	0,080	без кат.	9,1	17,4
2	„ I	0,080	FeCl3	18,7	—
3	„ II	0,085	без кат.	6,2	22,3
4	„ II	0,085	FeCl3	12,4	—
5	„ III	0,079	без кат.	21,0	38,8
6	„ III	0,079	FeCl3	15,0	—
7	„ IV	0,074	без кат.	27,0	51,5
8	„ IV	0,074	FeCl3	22,1	—

В последнем случае количество абсорбированного кислорода сотсавляет 0,46 моля O_2 на 1 моль фенолов. Опыты показывают, что абсорбция кислорода разными фракциями фенолов различна. I фракция (крезольно-ксиленольная) и II фракция (алкил-фенольная) абсорбируют кислород значительно медленнее, чем фракции III (нафтольная) и IV (алкилнафтольная). Следовательно высшие фракции фенолов, выкипающие выше 260°, подвергаются автоокислению значительно больше, чем фракции, выкипающие до 260°. Можно предположить, что причиной повышенного автоокисления названных фракций является содержание двухатомных фенолов. Как показывают данные таблицы 1, фракция III содержит примерно 7%, а фракция IV примерно 15% двухатомных фенолов. Присутствие солей железа увеличивает абсорбционную способность I и II фракций. Известно, что соли тяжелых металлов являются катализаторами автоокисления непредельных углеводородов, жиров и жирных масел. Трудно объяснить ингибиторное действие хлорного железа при автоокислении III и IV фракций. Названные фракции в присутствии хлорного железа абсорбируют кислорода меньше, чем эти же фракции без хлорного железа. Это явление требует еще дальнейшего исследования.

В следующей серии опытов было исследовано влияние условий опытов на процесс автоокисления фенолов. При

автоокислении использовалась III фракция фенолов. Опыты автоокисления проводились при следующих условиях.

Опыт 9 — 0,5 *г* фенолов пипетировалось без разбавления на фильтровальную бумагу.

Опыт 10 — 1,8 *г* фенолов пипетировалось без разбавления на фильтровальную бумагу.

Опыт 11—0,4 *г* фенолов пипетировалось в пустой сосуд.

„ 12 — 1,7 *г* фенолов пипетировалось в пустой сосуд.

„ 13 — 0,5 *г* фенолов растворялось в 3 *мл* пропилового спирта и пипетировалось в пустой сосуд.

„ 14 — 0,5 *г* фенолов растворялось в 3 *мл* толуола и пипетировалось в пустой сосуд.

В опытах 9 и 10 фенолы вводились в реакционный сосуд без растворителя, вследствие чего распределение фенолов на фильтровальной бумаге было неполным. В опытах 13 и 14 после 5-дневного автоокисления в сосуд была введена полоса фильтровальной бумаги. Результаты автоокисления приведены в таблице 3.

Таблица 3

Поглощение кислорода в *мл* (0°, 760 *мм*) на 1 *г* III фракции фенолов сланцевой смолы

№ опыта	Продолжительность опыта в сутках							
	2	5	8	14	20	37	61	121
9	6,39	12,81	16,35	19,11	20,67	25,15	—	—
10	6,79	—	—	—	—	—	—	—
11	5,30	9,70	12,80	15,11	15,81	—	—	—
12	3,02	6,16	8,41	10,32	11,55	—	—	—
13	1,75	3,32	5,61	7,74	8,89	14,16	17,31	24,66
14	3,80	9,43	14,72	17,21	19,96	28,18	32,83	38,13

Результаты опытов (табл. 2 и 3) показывают, что скорость автоокисления фенолов зависит от условий опыта, главным образом от степени соприкосновения фенолов с кислородом воздуха. Наибольшая скорость автоокисления достигнута в опыте 5, когда фенолы распределялись тонким слоем на фильтровальной бумаге при помощи

растворителя. Распределение неразбавленных фенолов тонким слоем на стенках сосуда не дает достаточно тонкой пленки фенолов, вследствие чего скорость автоокисления снижается. Можно предположить, что все методы определения степени окисляемости вязких жидких продуктов, которые предложены для определения стабильности сланцевых продуктов [3] и в которых по условиям опыта используются достаточно толстые пленки (5 *мм*) исследуемого вещества, не дают достаточно точных и воспроизводимых результатов. Интересно отметить, что спирты понижают скорость автоокисления фенолов.

Выводы

1. Фенолы сланцевой смолы автоокисляются кислородом воздуха при комнатной температуре с достаточной скоростью. Высшие фракции фенолов абсорбируют в течение, примерно, 1 месяца до 0,45 молей кислорода на 1 моль фенолов.
2. Различные фракции сланцевых фенолов обладают различными скоростями автоокисления. Фракции, содержащие больше двухатомных фенолов, имеют большую скорость автоокисления.
3. Скорость автоокисления фенолов зависит от катализаторов (солей железа).
4. Скорость автоокисления фенолов зависит от химического характера растворителя. Скорость автоокисления фенолов в спиртовых растворах ниже, чем скорость автоокисления в углеводородах.
5. Скорость автоокисления фенолов зависит от степени соприкосновения фенола с кислородом воздуха. Можно полагать, что методы определения стабильности жидких вязких продуктов к окислению не дают точных и воспроизводимых результатов, если не использовать специальных методов распределения исследуемого вещества в виде тонкой пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Ю. Хюссе, Химическая характеристика высших фракций генераторной смолы прибалтийского сланца. ГИЗ «Научная литература», Тарту, 1949.
2. А. Я. Аарна, Е. Ф. Петухов, Труды Таллинского полит. инст., серия А, № 63, 1955, стр. 116.
3. М. О. Прейс, Н. И. Пышкина, Е. Я. Феофилов, Труды ВНИИПС, вып. 7, 1959, стр. 276.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

*Х. Т. Раудсепп, У. Г. Хыдреярв, А. Ю. Виркус *)*

О СОДЕРЖАНИИ ФЕНОЛОВ В ЛЕГКО-СРЕДНИХ ФРАКЦИЯХ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Как показали результаты работ целого ряда исследователей, содержание фенолов, выкипающих до 300° во фракции смолы, выкипающей до 300°—320°, значительно ниже величины, принятой за основу при проектировании цеха фенолоформальдегидных смол Сланцеперерабатывающего комбината им. В. И. Ленина в Кохтла-Ярве. Ввиду того, что за основу при проектировании цеха фенолформальдегидных смол было принято содержание фенолов, в пересчете на исходную суммарную смолу, равной — 3,6%, в действительности же, по полученным до сих пор данным, оно ниже 1,7—1,8%; окончательное уточнение количества фенолов, получаемого на Сланцеперерабатывающем комбинате в гор. Кохтла-Ярве, является весьма важным.

Получение достоверных данных о количестве фенолов, получаемых при переработке смолы, было до сих пор затруднено, поскольку опытно-промышленная установка ВНИИПС до сих пор не могла дать фракции смолы, соответствующей требованиям предусмотренного проектом цеха фенолформальдегидных смол. В 1960 г. Институту сланцев удалось наконец наладить работу на опытно-промышленной установке ВНИИПС и получить достаточно большие опытные партии фракции смолы, соответствующие требованиям, предусмотренным проектом, а также фракции, выкипающие до 340—350°. Это дало возможность, проведя выделение фенолов по методике, предусмотренной технологическим процессом цеха фенолформальдегидных смол, уточнить окончательно количество фенолов, получаемых при применении технологиче-

*) В работе принимали участие К. Сиймер, А. Ируда.

ского процесса, предусмотренного проектом фенолформальдегидного цеха. С этой целью было запланировано данное исследование.

Использованная при проведении настоящей работы широкая фракция смолы содержит легкокипящие части и имеет значительно больше завышенный конец кипения, чем фракция смолы, предусмотренная в проекте фенолформальдегидного цеха. Конец кипения использованной широкой фракции —345°, вместо 300°, предусмотренных проектом фенолформальдегидного цеха. Следовательно результаты настоящей работы показывают максимальное количество фенолов, которое можно получить по технологии, предусмотренной в проекте фенолформальдегидного цеха.

При проведении настоящей работы было определено и количество фенолов, выкипающих выше 300°, хотя по проекту фенолформальдегидного цеха товарными фенолами считается фракция фенолов, выкипающая до 300°. Авторы считают, что фракция фенолов, выкипающая выше 300°, может быть после проведения соответствующих исследований использована для получения фенолформальдегидных смол. Поэтому определение количества этой фракции является важным в смысле выявления нового перспективного сырья для производства фенолформальдегидных смол.

Экспериментальная часть

1. Характеристика сырья

Фракция смолы, использованная при проведении настоящей работы, получена из смеси смолы полукоксования на опытно-промышленной установке ВНИИПС. Исходная смесь смол полукоксования имела следующий состав:

средней туннельной смолы	13,15%
тяжелой туннельной смолы	13,35 „
средней генераторной смолы 4 ГГС	29,50 „
средней генераторной смолы 5 ГГС	44,00 „
	100,00 „

Выход полученной широкой фракции смолы в пересчете на исходную смолу составлял 41%. Образец фракции, использованный при исследовании, в количестве 100 *кг* была отобрана 09. 07. 60 г. из резервуара опытной установки.

Результаты определения техно-химических показателей приведены в таблице 1. При определении техно-химических показателей были использованы обычные стандартные методы; удельный вес определялся пикнометрическим методом, содержание воды по Дин-Старку ксилолом, вязкость шариковым вискозиметром Геплера, содержание карбоксильной группы кондуктометрическим методом в спиртовом растворе [1], содержание гидроксильной группы ацетилированием по Верлею потенциометрическим титрованием [2], молекулярный вес криоскопическим методом в диоксане [3]. Все определения были проведены дублированными; в таблицах приведены средние данные.

Таблица 1.

Техно-химические показатели широкой фракции 115—345° смеси смол полукоксования сланца

№№ п/п.	Наименование показателей	Результаты определения
1	Удельный вес, d_4^{20}	0,917
2	Содержание воды, в %	0,99
3	Вязкость при 20°, в *сантипуазах*	8,82
4	Содержание карбоксильной группы, в *миллиэквив./г*	0,045
5	Содержание гидроксильной группы, в *миллиэквив./г*	2,09
6	Фракционный состав.	
	Начало кипения, в °С	114
	выкипает до 120°, в %	2
	„ „ 140° „	5
	„ „ 160° „	9
	„ „ 180° „	13
	„ „ 200° „	18
	„ „ 220° „	23
	„ „ 240° „	31
	„ „ 260° „	40
	„ „ 280° „	50
	„ „ 300° „	64
	„ „ 320° „	76
	„ „ 340° „	86
	Конец кипения, в °С	344
	Остаток в колбе и потери, в %	4

2. Выделение карбоновых кислот, обесфеноливание и отделение нейтрального масла из фенолятов

Выделение карбоновых кислот и фенолов было проведено в общем по методике, соответствующей технологическому процессу, предусмотренному в проекте фенолформальдегидного цеха комбината Кохтла-Ярве, с учетом некоторых усовершенствований методики для предотвращения возможных потерь фенолов. Применялась следующая методика работы.

Карбоновые кислоты выделялись 6%-ным раствором соды. Количество взятой соды составляло 200% от количества необходимых для нейтрализации находящихся во фракции карбоновых кислот. Выделение карбоновых кислот было проведено в стеклянном реакторе с электрическим обогревом вместимостью 5 литров, снабженным турбинной мешалкой. К исходной широкой фракции смолы добавляли раствор соды, перемешивая при температуре 60° в течение 30 мин. и оставляли стоять на 60 мин. После этого отделялся нижний слой раствора солей карбоновых кислот. Отделение нижнего солевого раствора протекало хорошо, образования промежуточного слоя или эмульсии не наблюдалось. Раствор солей карбоновых кислот не содержал взвешенных капель масла. Полученный раствор солей карбоновых кислот подкислялся серной кислотой. После отстоя в течении 60 мин. отделялись выделенные карбоновые кислоты. Солевой раствор промывался 10% количеством (по объему по отношению к солевому раствору) бензола. Бензольная вытяжка присоединялась к карбоновым кислотам. Из полученных карбоновых кислот был отогнан на глицериновой бане бензол. После выдерживания в вакууме при давлении 20 *мм* рт. ст. и температуре 50—60° в течение 10 мин. полученные карбоновые кислоты были взвешены.

Обесфеноливание масла, из которого выделялись карбоновые кислоты, было проведено в том же растворе. Был использован 10% раствор *NaOH* в количестве 100% от теоретического (принимая за теоретическое количество эквивалентное содержание гидроксильной группы). Раствор щелочи добавлялся в два приема. Во время первого добавления раствора щелочи бралось 65% от общего количества щелочи, во время второго — 35%. Обесфеноливание было проведено при 60° в атмосфере чи-

стого азота для предотвращения окисления фенолов. Каждое добавление раствора щелочи сопровождалось перемешиванием в течение 30 минут; время отстаивания — 60 мин. После отделения фенолята фракция смолы была промыта 5% количеством воды. Половина полученной промывной воды добавлялась к феноляту. Все процессы отделения фаз протекали вполне нормально и никаких затруднений не наблюдалось. Анализ полученного обесфеноленного масла дал следующие результаты.

Удельный вес, $d_4^{20°}$	— 0,880
Вязкость при 20°, в *сантипуазах*	— 3,42
Содержание — ОН группы, *в мэкв/г*	— 0,55
Выход обесфеноленного масла, в %	— 75,5

Выделение нейтральных компонентов из фенолята, состоящего из I фенолята, II фенолята и $^1/_2$ количества промывной воды, было проведено путем 4-кратной перекрестной экстракций с $^1/_2$ объемом (по отношению к феноляту) бензола. Экстракция нейтральных компонентов была осуществлена при комнатной температуре (25°); продолжительность перемещения — 15 мин., продолжительность отстоя — 15 мин.

Таблица 2

Выделение карбоновых кислот и фенолов из фракции 115—345° сланцевой смолы

№№ п/п.	Наименование	Количество в пересчете на исходную фракцию, в %
1	Взято 6% раствора соды	7,9
2	I порция 10% раствора щелочи для обесфеноливания	55,4
3	II порция 10% раствора щелочи для обесфеноливания	29,3
4	Промывная вода	4,9
5	Взято бензола для выделения нейтральных масел из фенолята	174,5
6	Получено солей карбоновых кислот	7,7
7	„ I фенолята	74,7
8	„ II фенолята	33,4
9	„ промывной воды	4,9
10	„ экстракта нейтральных масел . .	176,0
11	„ обесфеноленного масла	75,5

Таблица 3

Техно-химические показатели и выходы карбоновых кислот и нейтрального масла выделенных из широкой фракции смолы полукоксования сланца

№№ п/п.	Наименование	Показатели	Выход в пересчете на тонну фракции, в *кг*
	Карбоновые кислоты		
1	Выделено карбоновых кислот . . .		2,5
2	Содержание — COOH группы, в *мэкв/г*	2,84	—
3	Содержание — OH группы в *мэкв/г* .	4,00	—
	Нейтральное масло		
4	I экстракт нейтрального масла . . .	—	23,2
5	Содержание — OH, в I экстр., в *мэкв/г*	2,82	
6	II экстракт нейтрального масла . . .	—	8,65
7	Содержание — OH в II экстр., в *мэкв/г*	4,24	
8	III экстракт нейтрального масла . .	—	5,54
9	Содержание — OH в III экстр., в *мэкв/г*	4,65	
10	IV экстракт нейтрального масла . .	—	4,85
	Содержание — OH в IV экстр., в *мэкв/г*	4,55	
11	Суммарное нейтральное масла (вычисленное)	—	42,24
12	Содержание — OH в суммарном нейтральном масле, в *мэкв/г* . . .	3,55	—

Полученные экстракты промывались дважды 5% количеством воды. После отгонки растворителя (и легких нейтральных компонентов) полученные экстракты нейтральных масел взвешивались. Для характеристики полученного нейтрального масла определялось содержание гидроксильных групп во всех экстрактах нейтрального масла. В таблицах 2 и 3 приведены данные выделения карбоновых кислот и обесфеноливания широкой фракции, выхода и техно-химические показатели полученных карбоновых кислот и нейтрального масла.

3. Выделение фенолов и ректификация

Полученный при обесфеноливании широкой фракции смолы фенолят подвергался разложению углекислым газом, в две ступени в вышеназванном реакторе. Углекислый газ брался из баллона. В первой ступени фенолят насыщался до образования соды. Необходимое количество CO_2 вычислялось по содержанию общей щелочи и определялось по привесу реактора. Процесс насыщения фенолята углекислым газом контролировался потенциометрическим методом, с помощью электродов, опущенных в реактор и pH-метра. Температура реакции — 60°; продолжительность отстоя после насыщения фенолята до соды — 60 мин. После отделения содового раствора от сырых фенолов, содержащих некоторое количество фенолята и содового раствора, в сырых фенолах определялось содержание воды. По количеству воды, содержащейся в фенолах, вычислялось количество содержащейся в фенолах соды, и количество воды, которой было необходимо разбавить содовый раствор в фенолах, чтобы при дальнейшем насыщении углекислым газом во второй ступени разложения предотвратить выпадение бикарбоната натрия. После добавления к сырым фенолам вычисленного количества воды через реактор с фенолами при интенсивном перемешивании пропускалось 3-кратное количество (от теоретического) углекислого газа для насыщения содового раствора до бикарбоната. Температура реакции — 40°. Для лучшего отделения фенолов от солевых растворов к фенолам добавлялся рав-

Таблица 4

Техно-химические показатели сухих сырых фенолов

№№ п/п.	Наименование показателей	Результаты
1	Выход сырых сухих фенолов на исходную фракцию, в %	16,4
2	Выход сырых сухих фенолов на исходную суммарную смолу, в %	6,7
3	Содержание — ОН группы в фенолах, в *мэкв/г* . .	7,71
4	Содержание — СООН группы, в *мэкв/г*	0,11
5	Содержание золы, в %	0,28

ный объем бензола. После отделения солевого раствора сырые фенолы промывались 5%-ным количеством воды (по объему по отношению к фенолам). Отделение солевого раствора и промывной воды протекало легко. Из полученных сырых фенолов отделяли бензол и воду и получали сырые сухие фенолы.

Полученные сухие сырые фенолы представляют собой темнокоричневую достаточно вязкую жидкость. Анализ сырых сухих фенолов дал результаты, сведенные в таблицу 4.

Сырые сухие фенолы перегонялись в вакууме при остаточном давлении 20 *мм* ртутного столба, на колонке эффективностью 4—6 теоретических тарелок. Фенолы, выкипающие до 300° и составляющие фракцию товарных фенолов, используемую для производства клеевых фенолформальдегидных смол, для более точной характеристики фракционного состава, отбирались в виде трех фракций.

I фр. 80°—125°/20 *мм* рт. ст., 180°—225°, при атм. давлении.

Таблица 5

Выходы и техно-химические показатели фракций фенолов, полученных при перегонке сырых фенолов на колонке в вакууме при остат. давл. 20 *мм* рт. ст.

№№ п/п.	Наименование фракций	Пределы кипения при атм. давлении	Содержание —ОН, в *мэкв/г*	Содержание карбоновых кислот, в *мэкв/г*	Молекулярный вес	Выход, в %		
						на сырые фенолы	на исходную широкую фрак.	на суммарную смолу
1	I фракция 80°—125°/20 *мм* рт. ст.	180—225	7,86	0,19	121	4,27	0,7	0,29
2	II фрк. 125°—155°/20 *мм* рт. ст.	225—265	6,80	0,52	143	2,76	0,4	0,18
3	III фрк. 155°—190°/20 *мм* рт. ст.	265—300	7,90	0,09	158	24,80	4,1	1,67
4	IV фрк. 190°/20 *мм* —210°/5 *мм* рт. ст.	300—340	8,57	0,05	195	52,00	8,5	3,50
5	Пек	—	2,79	—		12,93	2,1	0,87
6	Потери	—	—			3,24	0,5	0,20

II фр. 125°—155°/20 *мм* рт. ст., 225°—265°, при атм. давлении.

III фр. 155°—190°/20 *мм* рт. ст., 265°—300°, при атм. давлении.

Понижая постепенно давление до 5 *мм* рт. ст. отбиралась фракция фенолов, выкипающая выше 300°.

IV фр. 190°/20*мм* — 210°/5 *мм* рт. ст., в пересчете на атмосферное давление — 300°—340°.

Перегонка была проведена в атмосфере углекислого газа (без пропускания углекислого газа через жидкость в колбе). Выходы и техно-химические показатели отдельных фракций фенолов приведены в таблице 5.

Данные, приведенные в табл. 5, показывают, что выход товарной фракции фенолов, выкипающей в пределах 180—300°, составляет 31,8% на сухие сырые фенолы, 5,2% на широкую фракцию 105—345° или 2,1% на исходную смесь смолы полукоксования сланца. Такой вывод является максимальным, поскольку все операции выделения и очистки фенолов проводились очень тщательно и всячески избегалось возможность окисления фенолов. Из результатов перегонки можно заключить, что при повышении пределов кипения широкой фракции смолы, количество получаемых товарных, выкипающих до 300°, значительно меньше того количества фенолов, которое взято за основу при проектировании фенол формальдегидного цеха Сланцеперерабатывающего комбината им. В. И. Ленина в гор. Кохтла-Ярве. Далее данные таблицы показывают, что содержание фракций, выкипающих до 265—270°, составляет только 22% от фракций товарных фенолов, выкипающих до 300°; поэтому можно предположить, что разработанная НИИПМ методика получения клеевых фенолформальдегидных смол непригодна для получения клеевых смол из фракции фенолов, выкипающей до 300°, и требует еще доработки.

С повышением пределов кипения отбираемой при перегонке фракций смолы значительно увеличивается количество фракции фенолов, выкипающей выше 300°. Количество этой фракции высших фенолов составляет 52% сырых фенолов, выделяемых раствором щелочи из фракции смолы, и превышает в 2 раза количество товарных фенолов. Из этого можно заключить, что дальнейшие работы должны быть направлены на решение проблемы использования фенолов, выкипающих выше 300°.

В таблице 6 приведены выходы отдельных продуктов в пересчете на тонну широкой фракции смолы и баланс распределения гидроксильной группы между отдельными продуктами.

Таблица 6

Выход продуктов обесфеноливания в пересчете на тонну широкой фракции смолы и баланс распределения гидроксильной группы между продуктами

№№ п/п.	Название	Выход на 1 *т* фракции смолы, в *кг*	Содержание —*OH*, в *мэкв/г*	Количество —*OH*, в *кг экв.* на 1 *т*	%
	Исходная широкая фракция смолы	1000	2,09	2090	100
	Получаемые продукты				
1	Обесфеноленное масло . . .	755	0,55	416	19,9
2	Карбоновые кислоты	2,5	4,00	10	0,5
3	Нейтральные масла	42,2	3,56	150	7,2
4	Товарные фенолы	52,0	7,80	405	19,4
5	Высшие фенолы	85,0	8,57	730	34,9
6	Пек	21,0	2,79	59	2,8
7	Потери с солевыми растворами и другие потери	42,3	—	320	15,3

Данные таблицы показывают, что товарные фенолы содержат только 19,4% общего количества гидроксильной группы, находящейся в широкой дизельной фракции. Основная часть, 34,9% гидроксильной группы, переходит в высшие фенолы; примерно 20% гидроксильной группы остается в обесфеноленной смоле; потери равны примерно $^1/_5$ части [с солевыми растворами, в остатке от перегонки (пек) и др.].

Результаты опытов показывают, что выделение карбоновых кислот раствором соды одноступенчатым процессом является мало эффективным. Из общего количества, 45 эквивалентов карбоновых кислот, содержащихся в исходной фракции смолы, выделяется количеством соды двухкратным от теоретического:

в виде карбоновых кислот — 7,1 *эквивалентов* или 15,7%
с сырыми фенолами — 18,0 „ „ 40%

Выделенные карбоновые кислоты содержат значи-

тельное количество фенолов, поэтому выделенные карбоновые кислоты непригодны для непосредственного применения в качестве сырья при получении производных карбоновых кислот, например, сложных эфиров.

Как вытекает из результатов опытов, расширение пределов кипения отбираемой фракции смолы позволяет увеличивать количество товарных фенолов, выкипающих в пределах 180—300°; одновременно увеличивается количество высших фенолов, вопрос использования которых еще не является решенным. Поскольку выход высших фенолов в 2 раза превосходит количество товарных фенолов, проведение исследовательских работ по использованию высших фенолов является весьма актуальным. Кроме того необходима разработка аппаратуры для перегонки высших фенолов. Тем не менее мы должны рассматривать высшие фенолы как перспективное сырье для синтеза смол.

Выводы

1. Проведено обесфеноливание широкой фракции, 115—345°, смолы полукоксования горючего сланца, полученной на опытно-промышленной установке ВНИИПС в гор. Кохтла-Ярве.
2. Показано, что широкая дизельная фракция смолы содержит 5,2%, или 2,1% в пересчете на исходную смолу полукоксования, товарных фенолов, выкипающих до 300°.
3. Показано, что при обесфеноливании широкой фракции смолы выделяется 8,5% высших фенолов, выкипающих в пределах 300—340° или 3,5% в пересчете на исходную смолу полукоксования.
4. Показано, что полученные товарные фенолы содержат только 20% фракции, выкипающей до 265—270°, что значительно ниже, чем содержание этой фракции в партиях фенолов, использованных раньше для синтеза клеевых смол. Поэтому требуется дополнительное исследование синтеза клеевых смол из полученных товарных фенолов, выкипающих в пределах 180—300°.
5. Выделение карбоновых кислот раствором соды в одноступенном процессе не является эффективным. При этом выделяется только 15,7% из общего количества карбоновых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Михкельсон, Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 165, Таллин, стр. 188.
2. A. Verley, E. Bölsing, Ber. deutsche Chem. Gos., 34, 3354, 3359 (1901).
3. Н. Я. Михкельсон, ЖАХ, IX, 22 (1954).

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

К. А. Каск, Х. Я. Тамвелиус

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТАРЕНИЯ СЛАНЦЕВОГО БИТУМА

(Сообщение 2)

Наши более ранние исследования показали, что содержание битума в песчаных асфальтобетонных дорожных покрытиях, построенных из сланцевого битума, с течением времени понижается. Одновременно лабораторные исследования автоокисления и процесса растворимости в воде сланцевого битума показали, что снижение содержания битума в дорожных покрытиях обуславливается старением битума [1]. В настоящей работе продолжено

Таблица 1

Изменение содержания битума в дорожных покрытиях

Месторасположение дорожного покрытия	Дата постройки дорожного покрытия		Дата вырубки	
	Число	Содержание битума, в %	Число	Содержание битума, в %
Ул. Ыйе 8	12 VIII 57	11,6	28 V 58	10,27
			4 IX 59	9,9
Ул. Ыйе 5	12 VIII 57	11,1	28 V 58	9,57
			4 IX 59	10,1
Пярнуское шоссе 153	30 V 57	12,12	11 V 58	10,95
			4 IX 59	11,4
Ул. Уус-Садама 13	19 VII 58	11,35	6 IX 58	11,5
			4 IX 59	10,4
Ул. Уус-Садама и Туукри	19 VII 58	11,0	6 IX 58	10,63
			4 IX 59	10,7

Таблица 2

Физические свойства образцов из вырубок дорожных покрытий

Показатели	Месторасположение дорожного покрытия			
	ул. Ыйе, 5		Пярнуское шоссе, 153	
Число произведения вырубки	28 V 58	4 IX 59	6 IX 58	4 IX 59
Объемный вес, в *г/см*³	2,29	2,32	2,27	2,32
Водонасыщение, в %	5,1	5,8	4,4	7,4
Набухание, в %	3,9	5,0	2,9	7,1
Предел прочности на сжатие, в *г/см*²				
R_{50}	9,0	9,4	7,9	6,9
R_{20}	29,5	26,1	24,6	20,7
Rn	21,5	22,5	23,5	16,4
Коэффициент теплоустойчивости	3,28	2,88	3,11	3,0
Коэффициент водоустойчивости	0,73	0,86	0,96	0,7
Точка размягчения битума, экстрагированного из вырубки °С киш	49,2	44,8	45,3	45,6

исследование свойств и процесса автоокисления сланцевого битума на опытных участках дорог из песчаного асфальтобетона.

В таблице 1 приведены данные об убывании содержания сланцевого битума в дорожных покрытиях опытных участков дорог из песчаного асфальтобетона в г. Таллине.

При подведении итогов по результатам анализа необходимо учесть возможности погрешностей как при дозировании битума в смесь, так и при его экстрагировании из вырубок дорожных покрытий. По литературным данным общее отклонение может достигать 0,6% [2]. Сравнивая данные анализа, видим, что содержание битума в вырубках дорожных покрытий в течение первого года понижается (колеблясь в пределах допустимой погрешности) примерно на 1%. В дальнейшем снижение содержания битума замедляется.

В таблице 2 приводятся физические показатели образцов, полученных путем переформирования из вырубок дорожных покрытий, и в таблице 3 химический состав битумов, экстрагированных из вырубок. Для сравнения

Таблица 3

Химический анализ сланцевых битумов, экстрагированных из вырубок дорожных покрытий

Показатели	ул. Ыйе, 5		Пярнуское шоссе, 153		Экстраг. из дорож. покрытия по ул. Сакала
	Исходный битум	Экстрагир. из дорожн. покрыт.	Исходный битум	Экстрагир. из дорож. покрыт.	
Возраст дорожного покрытия, лет	—	2	—	2,2	18
Элементарный состав в %					
углерод	83,56	83,37	83,25	80,35	81,06
водород	8,75	8,66	8,84	8,50	8,45
сера	0,56	0,39	0,75	0,48	0,42
кислород	7,13	7,58	7,17	10,67	10,07
Содержание функциональных групп, в %					
гидроксильной	3,84	4,04	3,67	3,38	3,54
карбонильной	1,23	1,24	1,12	1,26	2,66
карбоксильной	0,09	0,11	0,11	0,14	0,12
Молекулярный вес	525	548	494	563	622
Температура размягчения в °С к и ш	36,9	44,8	36,0	45,6	70,4

приведены данные, характеризующие вырубку дорожного покрытия по улице Сакала.

Дорожное покрытие по ул. Ыйе 5 было построено в виде песчаного асфальтобетона с кукермитовым заполнителем из битума, полученного в битумном цехе Маарду из тяжелой смолы туннельных печей Сланцехимического комбината «Кивиыли». Дорожное покрытие по ул. Сакала было построено в 1939 году из щебня с минеральным порошком-заполнителем из цемента. Остальные дорожные покрытия были построены в виде песчаного асфальтобетона из битума, взятого из текущей продукции Маардуского битумного цеха (окисленного из сланцевой топочной смолы). Данные о содержании сланцевого битума, использованного при строительстве дорожного покрытия по улице Сакала, отсутствуют, но известно, что в довоенном периоде в строительстве асфальтобетонных дорожных покрытий применялись битумы с точкой размягчения от 32—38°С к и ш, которые по своим показа-

телям близки к показателям битума, применявшегося в строительстве дорожного покрытия по ул. Ыйе 5. Принимая во внимание гранулометрический состав щебня, можно считать содержание битума в смеси равным 8—8,5%.

Из результатов опытов видно, что одновременно со старением битума ухудшались и физические показатели дорожных покрытий и происходили изменения в химическом составе битумов. Значительно повысилось водонасыщение и увеличение набухания в объеме образцов, которые превысили технические требования, предъявляемые к асфальтобетону. Можно отметить, что показатели дорожного покрытия по ул. Ыйе 5, которое построено из битума, окисленного из тяжелой смолы, ухудшились несколько меньше, чем показатели дорожных покрытий, построенных из битума, окисленного из топочной смолы. Среди изменений, происшедших в химическом составе, наиболее существенными являются увеличение содержания кислорода, которому сопутствуют также увеличение молекулярного веса битума и повышение точки размягчения. Из функциональных групп увеличивается содержание карбонильной группы, тогда как повышение содержания карбоксильной группы незначительно. Большие изменения в химическом составе наблюдаются в битуме, экстрагированном из дорожного покрытия по ул. Сакала, так как возраст дорожного покрытия в момент взятия вырубки равнялся 18 годам.

Понижение содержания сланцевого битума в дорожных покрытиях может быть объяснено старением битума под влиянием атмосферных факторов. В первый период после постройки дорожного покрытия понижение содержания битума происходит в основном за счет его растворения в воде, улетучивания более легких составных частей, механического износа и окисления. В дальнейшем влияние других факторов уменьшается и понижение содержания битума обуславливается окислением битума под действием кислорода воздуха.

При исследовании процесса автоокисления сланцевого битума исходили в первом и втором опытах из битума, окисленного из тяжелой смолы туннельных печей. Во втором опыте к битуму добавлялось 0,3% хлористого железа для того, чтобы выяснить — ускоряет ли наличие солей железа процесс автоокисления битума. Опыты, про-

веденные нами ранее, показали, что небольшая добавка к сланцевой смоле солей железа ускоряет процесс продувки битума на 20—25%. Однако, в литературе имеются данные о том, что добавка солей железа ускоряет старение битума [3, 4, 5]. В третьем опыте применялся пек, полученный из смолы камерных печей Сланцехимического комбината «Кохтла-Ярве» со следующими показателями:

точка размягчения, °С кип 33
пенетрация 20°С 165
растворимость в бензоле, в% . . . 98,1

Описание аппаратуры, применявшейся для исследования процесса автоокисления, опубликовано ранее [1].

Из данных, приведенных в таблицах 4 и 5 и ранее опубликованных данных опытов автоокисления, можно сделать следующие выводы. В процессе автоокисления сланцевый битум связывает кислород, причем часть связанного кислорода выделяется в виде летучих соедине-

Таблица 4

Количества летучих соединений, выделяющихся в процессе автоокисления битума

Исходное вещество	Опыт №		
	1	2	3
	Сланцевый битум		Пек камерных печей
Продолжительность опыта в часах	1435	1482	1248
Температура в °С	30	50	30
Средняя толщина пленки битума в *мм*	0,032	0,057	0,052
Потери в весе битума, в %	0,49	0,83	0,56
Выделилось летучих соединений *мг/г* адсорбируются парафином	0,5	4,0	0,9
вода	77,5	110,4	43,1
углекислый газ	4,1	8,2	2,0
окись углерода	1,5	1,9	2,6

Таблица 5

Анализ битумов, полученных при их автоокислении

Показатели	Сланцевый битум	Опыт № 1	Опыт № 2	Пек камерных печей	Опыт № 3
Элементарный состав, в %					
C	83,01	82,39	82,96	87,70	87,02
H	8,70	8,58	8,29	6,89	6,56
S	0,56	0,56	0,55	0,64	0,63
$N + O$	7,73	8,47	8,20	4,77	5,79
Содержание функциональных групп, в %					
гидроксильной	3,84	4,06	3,85	2,70	2,33
карбонильной	1,25	2,88	2,81	0,82	1,77
карбоксильной	0,09	0,16	0,22	0,02	—
Молекулярный вес	525	617	729	514	572

ний. Основную часть летучих соединений составляет вода, тогда как количества углекислого газа и окиси углерода незначительны. В небольшом количестве выделяются такие летучие соединения, которые адсорбируются парафином. Количества углерода и водорода, выделившиеся с летучими соединениями, больше, чем количество кислорода, связанного битумом; поэтому в результате автоокисления наблюдается потеря в весе битума. Наиболее важными факторами, определяющими скорость автоокисления, являются температура, толщина пленки битума и химический состав битума.

Автоокисление пека, полученного из смолы камерных печей, протекает медленнее, чем автоокисление сланцевого битума. Этот вывод находится в полном соответствии с опытными данными, показывающими, что толь, пропитанный песком камерных печей, обладает более высокой атмосфероустойчивостью, чем толь, производимый на базе сланцевого битума.

В лабораторных опытах по автоокислению в токе циркулирующего кислорода при температурах 30 и 50°С в сланцевом битуме происходят такие же химические превращения, как и при старении в дорожном покрытии.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Каск, Х. Я. Тамвелиус, Исследование процесса старения сланцевого битума, Труды ТПИ, № 165, 1959, стр. 199.
2. Bitumen, Teere, Asphalte, Peche, 10, 314 (1958).
3. В. Л. Волкова, Автомобильные дороги, 12, 18 (1958).
4. F. Gönnel, Bitumen, Teere, Asphalte, Peche, 10, 505 (1958).
5. А. С. Колбановская, У. Г. Ханина, А. Р. Давыдова, Автомобильные дороги, 10, 7 (1958).

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

Э. Г. Уус, М. А. Сийрак, Э. К. Сийрде

О ПРИМЕНЕНИИ ДОБАВОК ЗОЛЫ ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА К ШИХТЕ КИРПИЧА ПОЛУСУХОГО ПРЕССОВАНИЯ

В связи с целесообразностью применения диктионемового сланца при производстве строительной керамики в качестве запрессованного в сырец топлива (4) возникает целый ряд вопросов, требующих уточнения. Поскольку при обжиге кирпича с применением диктионемового сланца количество последнего в глиняной шихте может доходить до 30%, то его зола, оставшаяся в кирпиче, должна оказать определенное влияние на свойства кирпича.

Кроме того зола диктионемового сланца, являющаяся обожженным глинистым материалом, до известной степени напоминает недожженный кирпичный бой. С этой точки зрения представляет интерес также и ее применение в качестве отощающего компонента при производстве строительной керамики методом полусухого прессования.

При проведении настоящих опытов основной целью являлась выяснение спекающихся свойств смесей глин и золы диктионемового сланца, определение условий обжига, то-есть интервала обжига, а также физико-механических свойств получаемых образцов, в зависимости от содержания золы диктионемового сланца в глиняной шихте.

Все опыты проводились с применением метода полусухого прессования.

Исходные материалы

Зола диктионемового сланца, которая применялась в настоящей работе, была получена путем обжига диктионемового сланца (доставленного из х/к «Маарду») в туннельных печах Таллинского завода строительной керамики [5]. В дальнейшем эту золу называют зола I.

В некоторых образцах была также использована зола, полученная из опытной установки Института химии АН ЭССР для переработки диктионемового сланца методом твердого теплоносителя (зола II). Содержание остаточной органической массы в золе II составило 3,5%.

При проведении опытов применили глину двух сортов, во первых, среднепластическую кембрийскую глину (глина I) из карьера Таллинского завода строительной керамики и, во вторых, пластическую девонскую глину Иоозуского месторождения (глина II), применяемую в настоящее время на вышеуказанном заводе для производства лицевого кирпича.

Химические составы этих материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Химические составы золы диктионемового сланца и глин

Компонент	Состав золы диктионемового сланца из Маарду, в %	Состав глины из карьера ТЗСК, в %	Состав Иоозуской глины, в %
SiO_2	65,92	66,62	55,50
Al_2O_3	15,05	16,62	23,40
Fe_2O_3	7,57	5,16	3,22
CaO	0,70	0,86	2,08
MgO	0,68	1,70	2,30
$K_2O + Na_2O$	8,61	3,60	4,85
P_2O_5	0,08	—	—
SO_3	1,39	0,84	0,15
Потери при прокаливании	—	4,60	8,60
Всего:	100,0	100,0	100,0

Примечание. 1) Состав золы диктионемового сланца заимствован из работы А. К. Сийрде [3].

2) Химические составы глин приведены по данным заводской лаборатории ТЗСК.

В ходе подготовки сырьевых материалов зола диктионемового сланца (зола I) и высушенные глины измельчались в лабораторной шаровой мельнице (или в бегунах) и затем просеивались через набор сит с отбором фракций 1—2 *мм*, 1—0,5 *мм*, 0,5—0,25 *мм* и менее 0,25 *мм*. Ввиду своей тонкости зола II не требовала дополнительного помола.

При использовании метода полусухого прессования сырца большое значение имеет подбор гранулометрического состава шихты.

Поэтому, исходя из соответствующих рекомендаций [2], в большинстве опытов, проведенных в настоящей работе, шихта составлялась из вышеуказанных четырех фракций, взятых в равных количествах, т. е. 25% каждой фракции. Сухие сырьевые компоненты смешивали в лабораторной шаровой мельнице (без загрузки мелющих тел) и затем перемешивали в ступке с водой. Формовочная влажность отдельных образцов находилась в пределах от 11,5 до 14,3%.

Из увлажненной шихты были изготовлены с помощью гидравлического пресса цилиндрические образцы:

1) с диаметром 30 *мм* и высотой 50 *мм* при давлении прессования 450 *кг/см*^{2},

2) с диаметром и высотой 60 *мм* при давлении прессования 185 *кг/см*^{2}.

После формовки изготовленные образцы высушивались в сушильном шкафу при температуре 105°С до постоянного веса.

Исследование спекаемости смесей золы диктионемового сланца и глин

Спекающиеся свойства являются наиболее важными показателями глин, определяющими условия обжига изготовляемых из них изделий. Спекающиеся свойства могут быть характеризованы температурой спекания и интервалом спекания. Обычно за интервал спекания принимают интервал температур между началом спекания и началом плавления. При этом за начало спекания принимается температура, при которой водопоглощение черепка составляет 5%. Для легкоплавких глин, используемых для изготовления изделий строительной керамики, такая характеристика интервала спекания не показательна, так как нижний предел водопоглощения этих изделий составляет 6—8%, верхний же предел водопоглощения для ряда изделий даже не регламентируется и в отдельных случаях достигает 20% и выше.

Обычно при испытании легкоплавких глин оценку интервала спекания производят по показателям, характеризующим уплотнение черепка в период спекания: водопоглощению, объемному весу и усадке. За нижний предел

температуры спекания принимается температура, при которой происходит резкое изменение указанных выше показателей. За верхнюю температуру спекания изделий из легкоплавких глин следует принимать температуру, при которой черепок имеет водопоглощение, близкое к минимальному пределу согласно техническим условиям на изделия, для которых предполагается использовать исследуемое сырье. Для строительного кирпича такими пределами могут служить огневая усадка от начала до 8—10% и температуры, при которых водопоглощение черепка находится в пределах от 8 до 14%. Для большинства легкоплавких глин интервал спекания находится в пределах 50—100°.

В настоящей работе для определения спекающихся свойств глин пользовались методом, разработанным в МХТИ им. Менделеева [1, 6]. Этот метод заключается в определении деформации глин под нагрузкой (30 *г/см*^{2}) во время обжига (дилатометрический метод). Для этого был построен соответствующий прибор, состоящий из вертикальной трубчатой печи (диаметр трубы 80 *мм*), внутри которой между корундовыми прокладками находился испытываемый образец диаметром 30 *мм* и высотой 50 *мм*. Изменение высоты образца передавалось через рычажную систему, снабженную грузом, на индикатор, позволяющий измерять изменение высоты образца точностью 0,01 *мм*.

Подъем температуры со скоростью 3° в минуту регулировался с помощью трансформаторов. Температура в

Таблица 2

Условия спекания шихт, составленных из кембрийской глины и золы диктионемового сланца

Состав шихты		Темпер. начала усадки °С	Максим. темп. испытания, в %	Усадка при макс. темпер., в %	Примечания
зола I, в %	глина I, в %				
100	0	990	1220	25,2	При 1220°С вспучивается
90	10	975	1109	5,65	—
80	20	953	1126	6,85	—
60	40	922	1159	12,47	Вспучивается
0	100	907	1148	3,09	Вспучивается

Таблица 3

Условия спекания шихт, составленных из Иоозуской глины и золы диктионемового сланца

Состав шихты		Темпер. начала усадки, в °С	Максим. темпер. испытания, в °С	Усадка при макс. темпер., в %	Примечания
зола I, в %	глина II, в %				
95	5	976	1222	10,4	—
90	10	937	1114	10,3	—
80	20	903	1135	10,56	—
60	40	886	1182	16,71	Вспучивается
40	60	864	1175	11,02	„
20	80	847	1170	8,20	„
0	100	838	1196	7,9	—

приборе измерялась платина-родиевыми гермопарами и потенциометром.

В таблицах 2 и 3 и на рисунках 1 и 2 изображены данные, полученные при испытании различных шихт из глин и золы диктионемового сланца.

Из приведенного в таблицах 2 и 3 и на рисунках 1 и 2 материала следует, что с повышением содержания золы диктионемового сланца в шихте увеличивается величина усадки до начала вспучивания материала, в то же время повышается и температура начала усадки.

Это можно было и ожидать, так как в золе диктионемового сланца значительно выше содержание компонентов, способных образовать более жидкую фазу (Fe_2O_3, K_2O, Na_2O), чем в глинах.

Особенно интенсивно происходит усадка чистой золы (при температуре начала вспучивания 25%). В дальнейшем объем образца резко увеличивается вследствие вспучивания жидкой фазы под воздействием газов, выделяющихся из массы. При повышении температуры прочность образца уменьшается и он деформируется. На рисунке этот процесс изображается ввиде петлеобразной кривой.

В большинстве опытах образца, находящегося в приборе, не доводили до вспучивания, а ограничились с его нагревом до температуры, характеризуемой усадкой

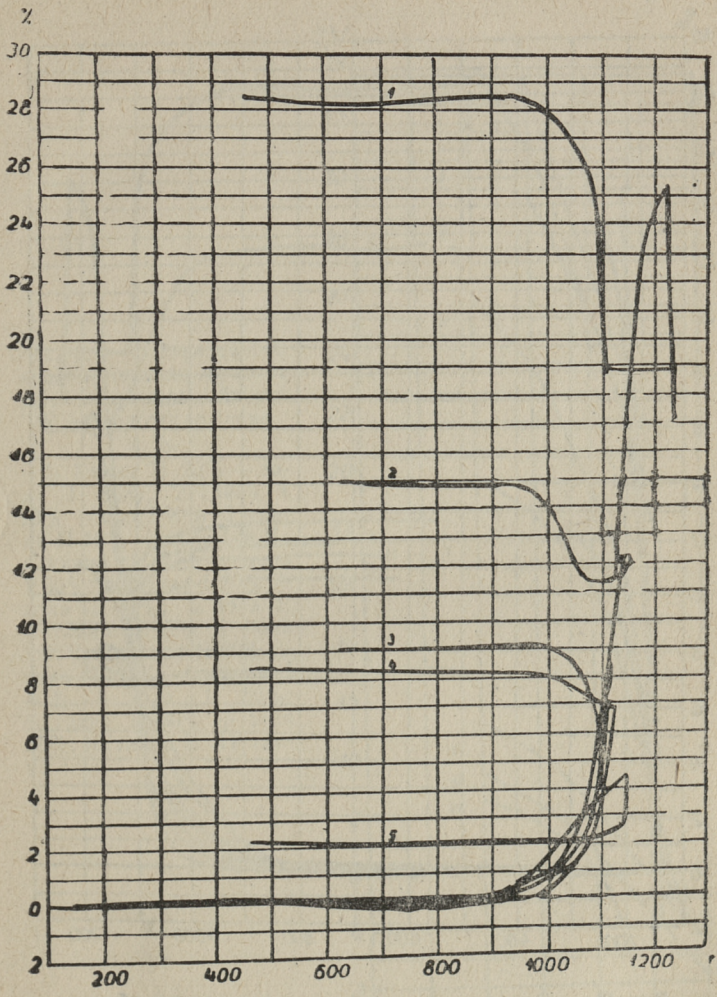


Рис. 1. — Зависимость усадки от температуры обжига.
1. Зола I; 2. глина I 40% + зола I 60%; 3. глина I 10% + зола I 90%; 4. I 20% + зола I 80%; 5. глина I.

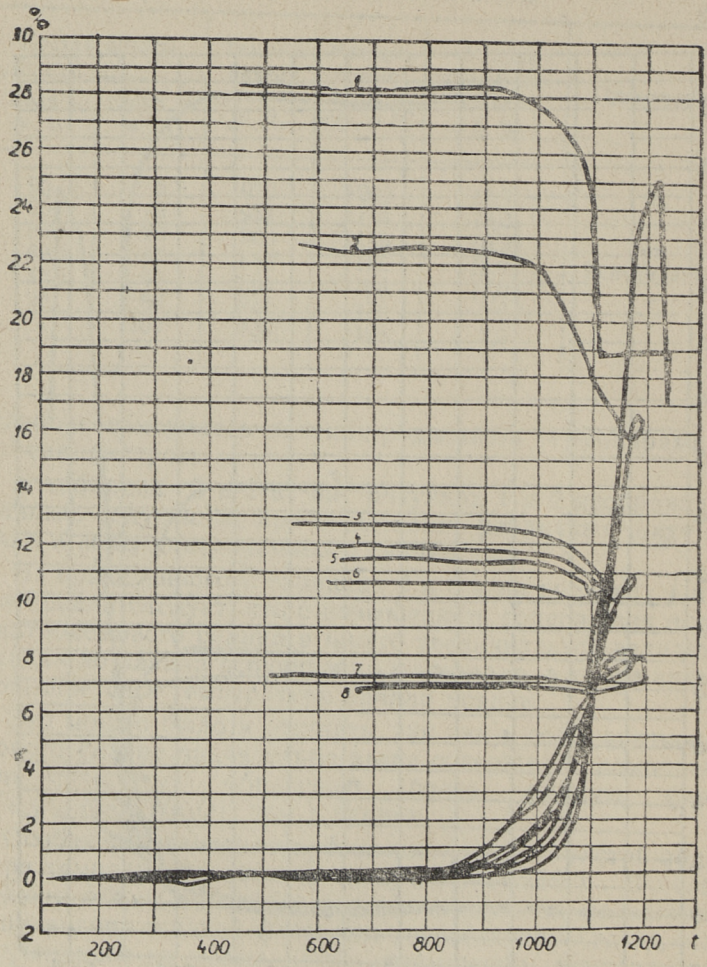


Рис. 2. — Зависимость усадки от температуры обжига.
1. Зола I; 2. глина II 40% + зола I 60%; 3. глина II 20% + зола I 80%; 4. глина I 5% + зола I 95%; 5. глина II 10% + зола I 90%; 6. глина II 60% + зола I 40%; 7. глина II 80% + зола I 20%; 8. глина II.

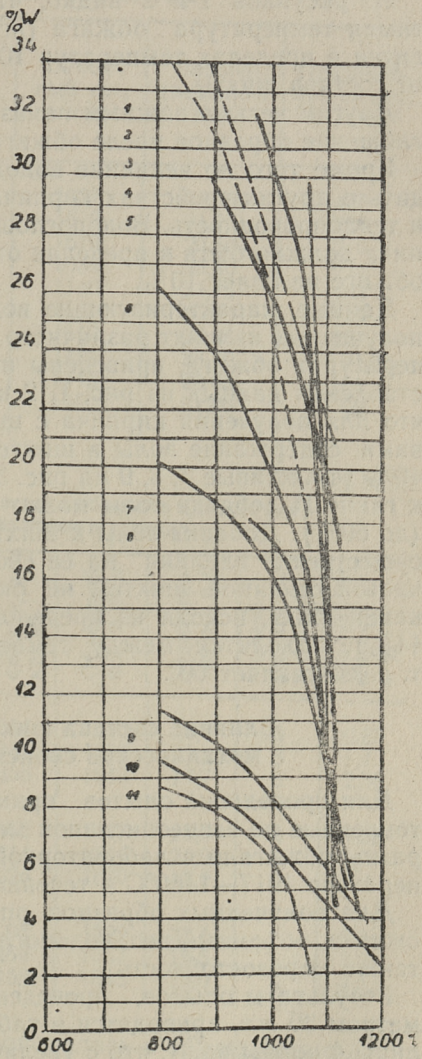


Рис. 3. — Зависимость водопоглощения образцов от температуры обжига. W — водопоглощение в %.

1. Глина II 20% + зола I 80%; 2. глина I 10% + зола I 90%; 3. глина II 10% + зола I 90%; 4. глина I 20% + зола I 90%; 4. глина I 20% + зола I 80%; 5. зола I; 6. глина II 40% + зола I 60%; 7. глина II 60% + зола I 40%; 8. глина I 40% + зола I 60%; 9. глина II 80% + зола 20%; 10. глина II; 11. глина I.

образца около 10%, так как этот предел представляет интерес с точки зрения получения строительного кирпича.

Из рисунков 1 и 2 видно, что максимальная допустимая температура обжига (при усадке 8—10%) находится в пределах температур 1070—1110°С и не зависит от состава шихты.

Другим весьма важным показателем является водопоглощение образцов после обжига.

Кроме того по величине водопоглощения можно и судить о других свойствах кирпича, как морозостойкость и теплопроводность. Водопоглощение строительного кирпича должно быть в пределах от 6 до 14% и усадка при обжиге не более 10%.

Данные, характеризующие водопоглощение образцов, полученных из шихт различного состава при разных температурах обжига, приведены на рисунке 3. При сопоставлении данных из рис. 1, 2 и 3 можно делать вывод, что для получения кирпича с вышеуказанными свойствами, содержание золы в шихте не должно превышать 40% (см. кривые 7, 8, 9 на рис. 3). Следует отметить, что к глине II добавка золы может быть значительно выше (до 60%). Добавка золы к шихте в количествах до 20% существенно влияния на ее свойство по сравнению с чистой глиняной шихтой не оказывает. Интервал спекания шихт, исходя из пределов водопоглощения (6—14%), находится между температурами 1050—1110°С, т. е. составляет 60°.

Влияние состава шихты на физико-механические свойства образцов

Для проведения опытов применялись образцы, изготовленные по вышеописанной методике. Высушенные образцы обжигали в лабораторной газовой печи при температуре 1017—1100°С в течение 7—8 часов.

Для полученных образцов определяли прочность при сжатии, объемный вес, водопоглощение и для некоторых также морозостойкость.

Результаты опытов, проведенных с образцами с диаметром 30 *мм*, приводятся в таблице 4. Данные из таблицы 4 показывают, что с увеличением содержания золы диктионемового сланца прочность материала снижается с одновременным снижением объемного веса и увеличением водопоглощения.

Таблица 4

Техническая характеристика образцов (30×50 *мм*) из шихт различного состава

Состав шихты		Формовочная влажн., в %	Объемный вес, в *кг/м*³	Водопоглощение, в %	Прочность при сжатии, в *кг/см*²
зола I, в %	глина II, в %				
25	75	11,5	1931	14,06	436
50	50	„	1672	21,20	230
60	40	„	1619	23,50	210
65	35	12,3	1639	23,40	221
70	30	13,9	1740	21,75	183
75	25	14,0	1595	23,00	119
80	20	14,3	1512	28,46	111
85	15	„	1439	33,40	91,7
90	10	„	1443	28,60	101
95	5	„	1450	31,80	69

Таблица 5

Техническая характеристика образцов (60×60 *мм*) из шихт различного состава

Состав шихты		Формовочная влажн., в %	Прочн. при сжатии, в *кг/см*²	Объемный вес, в *кг/м*³	Водопоглощение, в %	Морозостойкость, в циклах	Усадка при обжиге, в %
зола I, в %	глина I, в %						
80	20	12,3	214	1490	28,7	6	0,85
60	40	11,5	335	1608	22,2	6	1,7
40	80	10,7	456	1849	17,7	6	2,56
зола II	глина I						
80	20	12,3	182	1447	28,9	4	1,36
60	40	10,7	314	1644	21,9	6	2,6
40	60	9,9	326	1690	17,2	7	3,8
зола II	глина II						
80	20	14,3	95	1399	31,4	6	2,0
60	40	12,3	864	1667	19,5	7	3,2
40	60	10,7	452	1845	15,0	8	4,6

Вторая серия опытов проводилась с образцами с диаметром и высотой 60 *мм*, полученными вышеописанным способом. Обжиг этих образцов осуществлялся в тунельной печи Таллинского завода строительной керамики

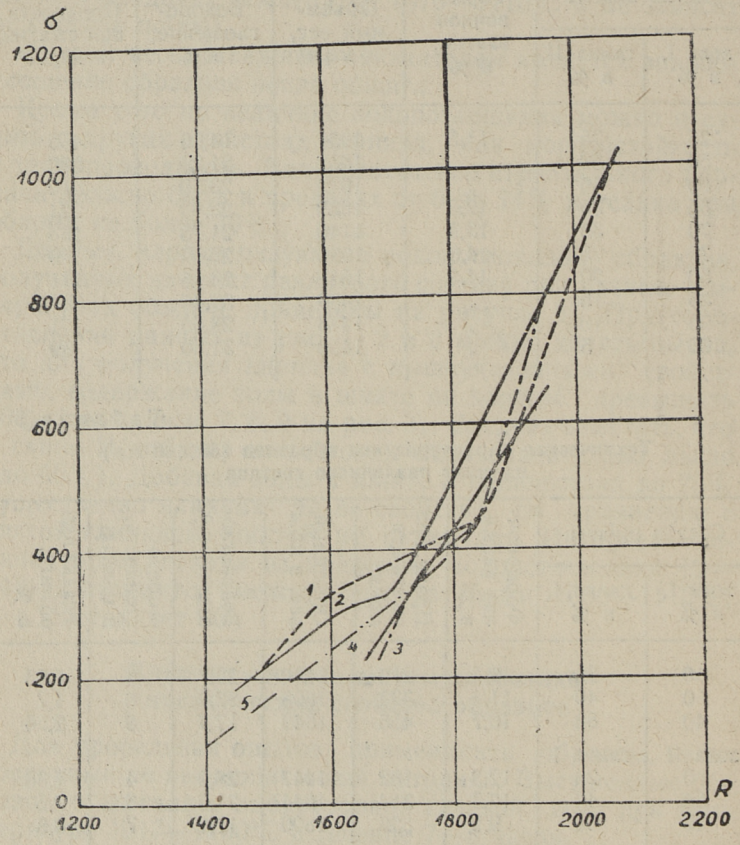


Рис. 4. — Зависимость прочности при сжатии от объемного веса. σ — прочность при сжатии в *кг/см*², R — объемный вес в *кг/м*³.

1. Зола I + глина I; 2. зола II + глина I; 3. диктионемовый сланец + глина I; 4. зола II + глина II; 5. диктионемовый сланец, + глина II.

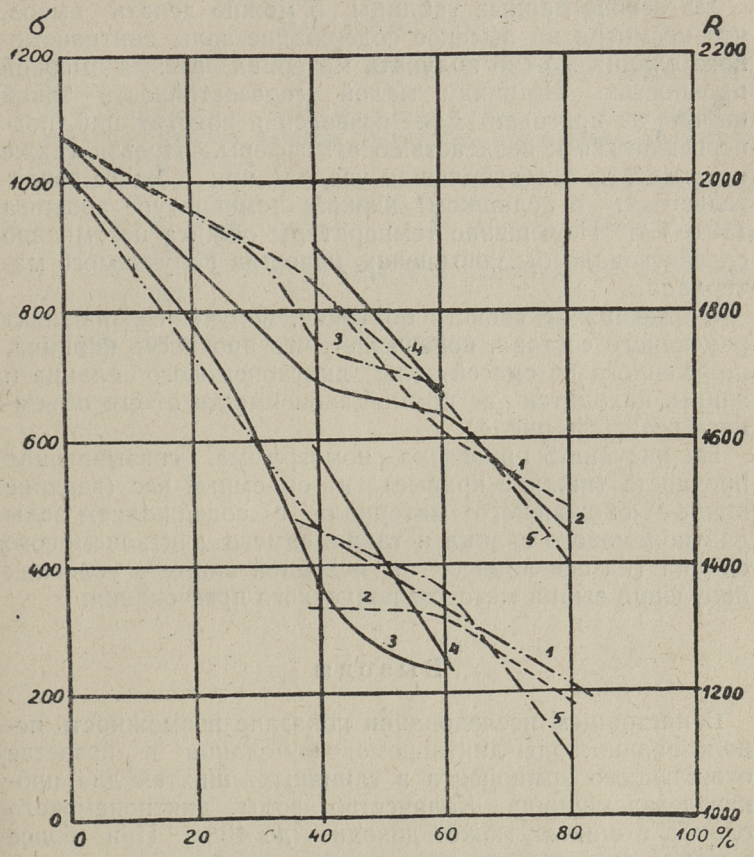


Рис. 5. — Зависимость прочности (нижние кривые) и объемного веса (верхние кривые) от содержания в шихте отощающего компонента (на оси абцисс).

σ — прочность при сжатии в *кг/см²*, R — объемный вес в *кг/м³*.

1. Зола I + глина I; 2. зола II + глина II; 3. диктионемовый сланец + глина I; 4. зола II + глина II; 5. Диктионемовый сланец + глина II.

вместе с кирпичами. Максимальная температура обжига (по пирометру) была определена в 1040°С. Данные, характеризующие свойства образцов из этих опытов, приведены в таблице 5.

На основе данных таблицы 5 можно делать вывод, что несмотря на высокое содержание золы диктионемового сланца можно получать материал весьма высокой прочностью. Но ввиду малой морозостойкости такой кирпич не пригоден для возведения конструкций, подвергающихся к воздействию атмосферы. Нельзя также не отметить, что небольшая усадка при обжиге свидетельствует о слишком низкой температуре обжига (1040°С). Повышение температуры обжига несомненно содействовало бы повышению качества получаемого материала.

Исследование свойств образцов, полученных из шихт различного состава, показывает, что прочность кирпича, полученного из смесей золы диктионемового сланца и глины, находится в прямой зависимости от его объемного веса (см. рис. 4).

На рисунке 5 приведена номограмма, связывающая прочность (нижние кривые) и объемный вес (верхние кривые) обожженого материала с содержанием золы диктионемового сланца и также самого диктионемового сланца (на оси абцисс) в исходной шихте в условиях получения сырца методом полусухого прессования.

Выводы

В настоящем исследовании показана возможность использования золы диктионемового сланца в качестве отощающего компонента в глиняных шихтах для производства кирпича. Количество золы диктионемового сланца в шихтах может доходить до 40%. При более высоких содержаниях золы диктионемового сланца получается также кирпич удовлетворительной механической прочностью, но более высокими показателями водопоглощения, что в свою очередь отрицательно влияет на морозостойкость изделий.

Выяснены оптимальные условия спекания шихт с добавкой золы диктионемового сланца.

На основе исследования физико-механических свойств полученных образцов, установлены зависимости между

прочностью и объемным весом обожженного материала с одной и содержанием обобщающего компонента в исходной шихте с другой стороны.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Августинник, Керамика, Промстройиздат, 1957, Москва.
2. М. Г. Лундина, П. И. Перенштейн, Г. С. Голох, Производство кирпича методом полусухого прессования, Госстройиздат, 1958, Москва.
3. А. К. Сийрде, Некоторые новые данные о диктионемовом сланце, Труды ТПИ, Серия А, № 73, 1956.
4. Э. Г. Уус, Э. К. Сийрде, Э. Т. Лухакоодер, см. наст. сборник, стр. 206.
5. Э. Г. Уус, А. А. Суурталь, Э. К. Сийрде, см. наст. сборник, стр. 194.
6. Г. Н. Дудеров, Практикум по технологии керамики и огнеупоров, Промстройиздат, 1953, Москва.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

Э. Г. Уус, А. А. Суурталь, Э. К. Сийрде

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЗОЛЫ ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГАЗОСИЛИКАТА

В СССР в связи с развитием массового строительства жилых и культурно-бытовых зданий все большее значение приобретают легкие ячеистые бетоны. Ячейстые бетоны во многом отвечают экономическим и технологическим треобваниям изготовления эффективных стеновых материалов. Современная технология производства легких ячеистых бетонов позволяет получать стеновые блоки и конструктивные элементы с объемным весом 600—1200 *кг/м*^{3} прочностью 20—120 *кг/см*^{2}. Это означает, что эти материалы можно применять как для ограждающих, так и для несущих конструкций. Особенно эффективно применение их в конструкциях, совмещающих теплоизоляционные и несущие функции.

К 1965 году в нашей стране должны быть построены заводы для производства легких бетонов общей производительностью до 15 млн. *м*^{3} в год [1], среди них и заводы, выпускающие различные строительные блоки и детали из газобетона, изготовляемого на базе портландцемента, и газосиликата, в котором вяжущим веществом является известь.

В Эстонской ССР достигнуты значительные успехи в области производства легких бетонов. Так промышленностью строительных материалов республики усвоен процесс получения пеносиликата-силикальцита [2], а также производство пенозолобетона-пенокукермита [3] на базе сланцевой золы, получаемой при сжигании пылевидного сланца-кукерзита на тепловых электростанциях. В ближайшие годы объем производства этих материалов доходит до 160 000 *м*^{3} изделий в год. В нашей республике для производства легких бетонов имеются неограниченные

запасы дешевого сырья ввиде кукерзитной сланцевой золы, обладающей одновременно и свойствами вяжущего. Однако тем самым не исключается необходимость исследования также других возможных источников получения сырья для производства строительных материалов, в частности и легких бетонов.

Весьма большой интерес представляет опыт производства легких бетонов нашей республики в некоторых зарубежных странах, в первую очередь в Швеции, где широко распространено применение газосиликата типа «Ютонг». Сырьевыми материалами для производства газосиликата «Ютонг», получившего свое название от фирмы, производящего его, являются шведский горючий сланец и известняк.

Процесс получения «Ютонг'а» в общих чертах не отличается от производства других видов газосиликата, технология которых достаточно освещена в литературе [1, 4, 5, 6, 7], поэтому здесь нет необходимости привести подробности его производства. Следует только отметить, что основным отличием в производстве «Ютонг'а» является способ получения сырьевой шихты. Исходная шихта получается путем совместного обжига — шведского горючего сланца и известняка (в соотношении 1:1) в полевых (траншейных) наполненных печах, где горючий сланец служит топливом. После обжига материал, состоящий из комовой извести и золы горючего сланца, выгружают из обжигательных траншей, сортируют и размалывают в шаровых мельницах. В дальнейшем уже процесс получения «Ютонг'а» идет по общепринятой технологии производства газобетонов и газосиликатов.

Изучение вопросов производства «Ютонг'а» представляет интерес потому, что в Эстонии имеются крупные залежи диктионемового сланца, состав которого мало отличается от состава шведского горючего сланца, применяемого при производстве «Ютонг'а» (см. таблицу 1).

В настоящее время вопрос об использовании диктионемового сланца приобрел большое значение для народного хозяйства, так как с расширением добычи фосфоритной руды и в связи с переходом в х/к «Маарду» на экономически более выгодную открытую разработку фосфоритных залежей, приходится удалять расположенные выше фосфорита пласты известняка, диктионемового сланца и др. ископаемых.

Таблица 1

Характеристика шведского горючего сланца и диктионемового сланца [8]

Компоненты, в %	Шведский горючий сланец	Диктионемовый сланец из Маарду
SiO_2	59,6	61,06
$Al_2O_3 + TiO_2$	19,1	16,10
$FeS_2 + FeO + Fe_2O_3$	12,3	7,78
$CaO + MgO$	2,8	2,62
$K_2O + Na_2O$	6,2	9,42
$SO_3 + P_2O_5 + CO_2 + (H_2O)$ к	—	2,57
	100,0	100,27
Содержание органического вещества	28,0	16,2
Теплотворная способность, в *ккал/кг*	2164	1170

Применение отходов добычи фосфорита, в частности диктионемового сланца, для производства различных продуктов, в том числе и строительных материалов [9, 10], позволяет осуществить комплексное использование полезных ископаемых месторождения Маарду и одновременно снизить стоимость добычи фосфоритной руды.

Исходя из вышеприведенных соображений, задачей настоящего исследования являлось выяснение возможностей получения газосиликата, применяя в качестве одного сырьевого компонента золу диктионемового сланца, и определение качественных показателей получаемых строительных материалов.

Экспериментальная часть

Основными составляющими газосиликатной смеси являются: заполнители, известь, газообразователь, различные добавки и вода.

В качестве основного заполнителя применяли золу диктионемового сланца. Для получения золы диктионемового сланца около 200 *кг* диктионемового сланца, взятого из карьера х/к «Маарду», обжигали путем его пропускания через туннельную печь Таллинского завода строительной керамики. Крупные обожженные куски диктионемового сланца в начале дробились вручную, а затем в лабораторной цековой дробилке и вибромель-

нице. В некоторых опытах в качестве заполнителя был также применен глауконитовый песок, доставленный из карьера х/к «Маарду».

Вяжущее вещество — известь была доставлена из Опытного завода УПСМ СНХ ЭССР в размолотом виде. Характеристика дана в таблице 2.

Таблица 2

Характеристика извести

Содержание в % *CaO*	Скорость гашения, в мин.	Темпер. гашения, в °С	Удельный вес, в *г/см*^{3}	Удельная поверхность, в *см*^{2}*/г*
57	28	43	3,05	3470

По данным таблицы 2 видно, что использованная известь низкосортная и не соответствует даже требованиям, предъявляемым извести 3-го сорта по Гост'у 1174-51. Однако в настоящее время на опытном заводе и заводе «Мяннику» для производства силикальцита с успехом применяют такую низкосортную известь, хотя по данным большинства литературных источников [1, 4, 6], касающихся производства газосиликатов, она совершенно не пригодна для этих целей.

Кроме того следует учесть то обстоятельство, что вяжущее (известь), получаемое путем совместного обжига горючего сланца и известняка при производстве «Ютонг'а», является также относительно низкосортным.

В качестве газообразователя в настоящей работе применяли алюминиевую пудру марки ПАК-3, удельной поверхностью 6000 *см*^{2}*/г*.

Исходя из заданного состава сухой газосиликатной шихты, отдельные компоненты (известь, зола, глауконитовый песок) смешивались в вибромельнице (марки М-10) при уменьшенной загрузке мелющих тел.

После 2—3-минутного перемешивания шихту выгружали из мельницы. Для характеристики шихты определяли его удельный вес и удельную поверхность с помощью поверхностномера ПСХ-2 (ВНИИТИСМ).

Для затворения сухой шихты применялась 5-литровая растворомешалка, снабженная горизонтальным лопаст-

ным валом. В мешалке при быстром перемешивании приготовили раствор сметанообразной консистенцией. При перемешивании температуру раствора поддерживали в пределах 35—40°С, для чего мешалку подогревали газовыми горелками или добавляли соответствующее количество теплой воды.

После образования однородного раствора к нему при быстром перемешивании добавляли алюминиевую пудру ввиде водной суспензии, а также для регулирования сроков схватывания сахар или раствор сульфитно-спиртовой барды.

Готовый газосиликатный раствор залили в предварительно смазанные (машинным маслом) формы и оставляли стоять. Вследствие протекания реакции между алюминием и известью через 3—5 минут началось газовыделение, которое продолжалось около 30 минут. Во время газовыделения масса в формах вспучивается с образованием пористой структуры. После этого материал хранился в формах еще в течение 15—20 часов, а затем срезали образовавшиеся на поверхности форм «горбушки» и формы загружали в автоклав.

В большинстве опытах применяли кубообразные формы размерами 7,07×7,07×7,07 *см* и стандартные восьмерки, предназначенные для определения прочности строительных материалов на растяжение.

Гидротермическая обработка образцов газосиликата осуществлялось в лабораторном автоклаве объемом 30 *л*. Процесс запарки регулировался автоматически с помощью соответствующего программного регулятора (ПРЗ). В большинстве опытах цикл запарки имел продолжительность 12 часов, из этого подъем давления до 12 *атм* 2—3 часа, запарка при 12 *атм* 8—10 часов и спуск давления 2—3 часа.

Качественные показатели (прочность при сжатии и растяжении, объемный вес, водопоглощение и морозостойкость) образцов газосиликата определяли стандартными методами, применяемыми для испытания подобных строительных материалов [11, 12, 13].

Опыты получения газосиликата проводились отдельными сериями (12—24 кубиков размерами 7,07×7,07×7,07 *см* и 8 стандартных восьмерок в каждой).

Приведенные качественные показатели представляют собой среднее арифметическое из 5—6 образцов.

Основной задачей при проведении настоящей работы являлось нахождение зависимостей свойств газосиликата от количества извести в шихте, количества алюминиевой пудры, от тонкости помола шихты и др.

В таблице 3 приводятся свойства газосиликатов, полученных из шихт с различным содержанием извести.

Удельная поверхность исходной шихты 10000 $см^2/_2$ и количества газообразователя (ПАК-3) 0,07% от веса сухой шихты.

Таблица 3

Влияние активности шихты на свойства газосиликата

№ серии	Количество извести в шихте, в %*)	Активность шихты, в % CaO	Объемный вес, в $т/м^3$	Прочность при сжатии, в $кг/см^2$	Морозостойкость, в циклах	Истинная пористость, в %
1	14	7,7	0,61	12,3	2	78,2
2	21,2	11,2	0,57	22,1	2	79,5
3	30,0	16,8	0,61	28,9	более 15	75,7
4	35,4	18,4	0,60	30,0	—	78,9

*) Активность извести 57%

Как видно из данных, приведенных в таблице 3, содержание извести в шихте, то есть активность шихты, оказывает весьма существенное влияние на прочность материала. При содержании свободной окиси кальция в шихте в 16—18%, прочность образцов газосиликата при объемном весе 0,6 $т/м^3$ доходит до 30 $кг/см^2$, что хорошо сходится литературными данными [1, 4, 5, 6, 14]. Определение непрореагировавшей (свободной) извести в образцах после автоклавной обработки показало, что *CaO* (в количестве 16—18% от веса шихты) почти полностью реагирует с заполнителем, так как содержание свободной *CaO* не превышает 1—1,5%.

В таблице 4 и на рис. 1 приведены результаты исследования свойств газосиликальцитов в зависимости от их объемного веса. Образцы с различным объемным весом были получены путем изменения количества добавляемого газообразователя (алюминиевая пудра ПАК-3). Исходная шихта для опытов была составлена из извести в количестве 30% и золы 70%, активностью шихты 17% *CaO*.

Таблица 4

Характеристика газосиликатов различного объемного веса

№ серии	Кол-во ПАК-3, в %	Объемный вес, в $т/м^3$	Прочность сухого образца, в $кг/см^2$		Водопоглощение, в %	Морозостойкость, в циклах
			при сжатии	при растяжении		
1	—	1,11	117,1	12,3	31,0	—
2	0,01	1,02	78,0	9,2	35,1	1
3	0,03	0,88	52,0	7,5	42,1	2
4	0,05	0,76	33,1	6,1	51,2	2
5	0,07	0,60	20,0	5,1	69,1	2
6	0,10	0,49	11,1	—	—	—
7	0,15	0,43	5,4	1,8	—	2

Судя по данным таблицы 4, на базе золы диктионемового сланца можно получать газосиликаты с объемным весом 0,4—1,1 $т/м^3$ и прочностью при сжатии от 5 до

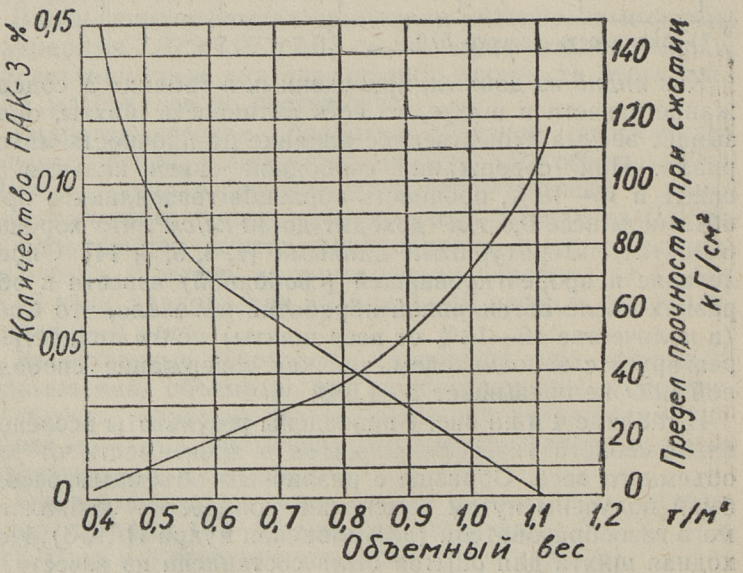


Рис. 1. Потребное количество газообразователя и прочность газосиликата в зависимости от его объемного веса.

117 *кг/см²*, т. е. материалы, относящиеся по назначению как теплоизоляционным, так и конструктивным изделиям. При сравнении данных из таблицы 4 с некоторыми литературными данными [1, 4, 5, 6], можно сказать, что по прочности на растяжение газосиликаты, полученные в настоящей работе, соответствуют почти всем другим видам подобных материалов. При этом прочность на сжатие несколько ниже.

Поскольку соотношение прочности при растяжении к прочности при сжатии у большинства видов ячейстых бетонов колеблется в пределах 0,10—0,13 [15], а в данном случае в пределах 0,15—0,20, то следует думать, что показатели прочности при сжатии в наших опытах несколько ниже действительных, вследствие наличия на поверхности кубиков дефектов, устранение которых не всегда оказалось возможным.

Большое влияние на свойства газосиликата оказывает тонкость помола шихты. Чем выше тонкость помола шихты, тем лучше качество получаемого материала.

В таблице 5 и на рисунке 2 приводятся свойства некоторых газосиликатов, полученных из шихт разной тонкостью. Из этих данных видно, что для получения материала удовлетворительного качества удельная поверхность шихты должна быть в пределах 7000—8000 *см²/г*. Дальнейшее увеличение тонкости помола большого влия-

Таблица 5

Характеристика образцов газосиликата, полученных с добавками глауконитового песка

№ серии	Состав сухой шихты, в %	Активность шихты, в % CaO	Объемный вес, в *т/м³*	Водопоглощение, в %	Прочность сух. мат. в, *кг/см²*		Морозостойкость, в циклах
					при сжатии	при растяжении	
1	Зола 60 изв. 30 гл. песок 10 .	16,1	0,55	73	49,2	6,8	3
2	Зола 40 изв. 30 гл. песок 30 .	16,2	0,60	70	58,0	8,0	2
3	Зола 10 изв. 30 гл. песок 60 .	17,3	0,68	61	50,9	6,3	2

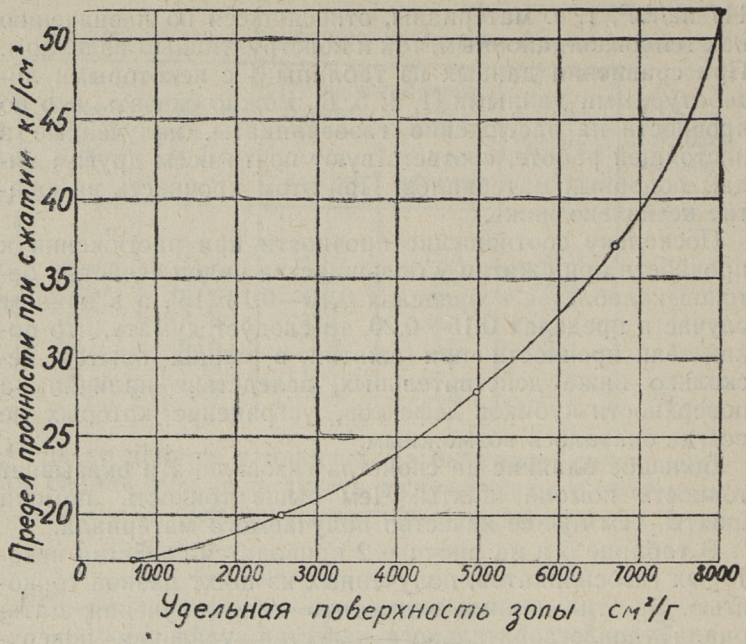


Рис. 2. Прочность газосиликата в зависимости от удельной поверхности исходной шихты.

ния не оказывает, так как с увеличением тонкости помола шихты значительно увеличивается также количество воды для затворения и вследствие этого в свою очередь уменьшается прочность материала после запарки.

Следует отметить, что зола диктионемового сланца относительно легко измельчается и поэтому получение материала высокой тонины не представляет особых трудностей.

Для выяснения этого вопроса проводили опыты измельчения золы диктионемового сланца и кварцевого песка в лабораторной вибромельнице типа М-10. Удельная поверхность обеих исходных материалов была 15 *см²/г*. При измельчении золы диктионемового сланца и кварцевого песка в одинаковых условиях оказалось, что размолоспособность первого 4—5 раза выше, чем размолоспособность кварцевого песка. Так, например, в

условиях, где была достигнута удельная поверхность кварцевого песка 2000 *см²/г* (продолжительность вибропомола 10 минут), удельная поверхность золы диктионемового сланца составила 8000 *см²/г*.

Были также проведены опыты по использованию в качестве заполнителя смесей из золы диктионемового сланца и глауконитового песка (см. таблицу 5). В этих опытах применялась шихта с удельной поверхностью 9000—10 000 *см²/г*.

В зависимости от количества глауконитового песка в шихте, образцы газосиликата имели зеленый цвет в различных тонах.

Из данных таблицы 5 вытекает, что добавка глауконитового песка оказывает благоприятное влияние, так как образцы, полученные из смешанной шихты, обладают весьма хорошей прочностью. Опыты с применением только глауконитового песка в качестве заполнителя не дали положительных результатов.

Крупным недостатком газосиликатов, получаемых из извести и золы диктионемового сланца, является их низкая морозостойкость, всего лишь 2—3 цикла поперемен-

Таблица 6

Характеристика различных ячеистых бетонов

Виды ячейстого бетона	Об. вес в сухом состоянии, в *кг/м*	Прочность при сжатии, в *кг/см²*	Литературный источник
Пенобетон и пеносиликат . . .	600—800	40—70	14
Силикальцит	600—800	30—60	2
	1000—1200	90—140	
Газобетон Рижского завода . . .	600—800	20—40	5
	1000—1200	60—100	
Газобетон и газосиликат (НИИ-200)	600—1000	25—90	16; 17; 14
Сипорекс (шведский газобетон) и «Ютонг» (шведский газосиликат	500—800	30—70	14; 6
Газосиликаты из настоящей работы	600—800	20—50	
	800—1100	50—120	

ного замораживания и оттаивания. Следует отметить, что низкая морозостойкость этого материала, повидимому, обусловлено характером заполнителя, так как в работах ряда исследователей [16, 17], изучавших возможности получения газосиликата на базе зол-уноса различных ТЭЦ, имеющих примерно такой же состав как зола диктионемового сланца, не удалось получать морозостойкого известково-зольного газосиликата. Для того, чтобы получать морозостойкий материал, вышеуказанные исследователи рекомендуют добавлять к шихте некоторое количество портландцемента (около 10%).

Другой возможностью повышения морозостойкости является применение водонепроницаемых покрытий, как это делается при производстве ряда зарубежных видов газосиликата, в частности, и при производстве «Ютонг'а».

В таблице 6, наряду с показателями газосиликата, полученного в настоящей работе, приводятся характеристики некоторых советских и зарубежных видов ячеистых бетонов.

Заключение

В настоящей работе показана принципиальная возможность использования золы диктионемового сланца для производства газосиликата. Выяснены количественные соотношения компонентов сырьевой шихты и газообразователя для получения газосиликатов с различным объемным весом и с различными свойствами. При этом многие проблемы, в частности повышения морозостойкости, требуют еще дополнительного исследования.

Необходимо также отметить, что производство газосиликатов на базе золы диктионемового сланца не представляет собой самостоятельного вопроса, поскольку получение золы связано с энергетическим или технологическим использованием диктионемового сланца, в частности в топках пылевидного сжигания [18] или в установках, работающих методом твердого теплоносителя [19].

Получение сырьевой шихты путем совместного обжига диктионемового сланца и известняка, как это осуществляется при производстве «Ютонг'а», маловероятно ввиду низкой теплотворной способности диктионемового сланца. Поэтому производство газосиликата в условиях х/к «Маарду» является в первую очередь вопросом экономической целесообразности.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Т. Кудряшев, В. П. Куприянов, Ячейстые бетоны, Госстройиздат, 1959, Москва.
2. И. А. Хинт, В. А. Кузминов, Производство силикальцита и его применение в жилищном строительстве, Таллин, 1958.
3. А. Ф. Кивисельг, Канд. дисс., ТПИ, Таллин, 1959.
4. В. С. Завадский, Автоклавные газобетоны, Госстройиздат, 1957, Москва.
5. Н. А. Калинина, Газобетон, Рига, 1956.
6. Ж. П. Леви, Легкие бетоны, Госстройиздат, 1958, Москва.
7. В. К. Ростоцкий, Механизация строительства № 3, стр. 26, 1956.
8. О. Киррет, Р. Кох, Л. Рюндаль, Изв. АН ЭССР, т. VIII, № 4, стр. 243, 1959. Серия физ.-мат. наук.
9. Э. Г. Уус, Э. К. Сийрде, Э. Т. Лухакоодер, см. наст. сборник, стр. 206.
10. Э. Г. Уус, М. А. Сийрак, Э. К. Сийрде, см. наст. сборник, стр. 180.
11. Ю. М. Бутт, Практикум по технологии вяжущих веществ, Промстройиздат, 1955, Москва.
12. Г. Н. Дудеров, Практикум по технологии керамики и огнеупоров, Промстройиздат, 1953, Москва.
13. Вяжущие материалы, бетоны и заполнители для бетона, Государственные стандарты СССР, Москва, 1958.
14. Б. Г. Скрамтаев, М. П. Элинзон, Легкие бетоны, Промстройиздат, 1956, Москва.
15. Л. Н. Розенфельд, Автоклавный пеношлакобетон, Госстройиздат, 1958, Москва.
16. К. Горяйнов, В. Куприянов, И. Вяльик, А. Лизогуб, Строительные материалы № 8, стр. 14, 1958.
17. Инструктивные указания Всесоюзного научно-исследовательского института по строительству, Москва, 1957.
18. Возможности энергетического использования диктионемового сланца, Научно-техн. отчет ин-та энергетики, АН ЭССР, 1946.
19. А. А. Эленурм, Исследование процесса термической переработки диктионемового сланца с применением твердого теплоносителя. Автореферат канд. дисс. АН ЭССР, 1960.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

Э. Г. Уус, Э. К. Сийрде, Э. Т. Лухакоодер

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА В КАЧЕСТВЕ ТОПЛИВА ПРИ ОБЖИГЕ КИРПИЧА

Семилетним планом развития народного хозяйства СССР на 1959—1965 годы предусматривается резкое увеличение и усовершенствование производства стеновых материалов.

Несмотря на то, что за последние годы значительно возросло производство сборного железобетона и стеновых материалов на базе силикатных масс, шлаков и пр., в настоящее время одним из основных материалов для возведения стен является пока еще глиняный кирпич. Поэтому улучшение работы кирпичных заводов путем повышения качества выпускаемой продукции, уменьшения до минимума потерь от брака и снижения расходов на обжиг кирпича является важной задачей кирпичного производства.

Одной из возможностей для достижения вышеуказанных целей, в частности, при обжиге кирпича в туннельных печах, является замена дорогого газового топлива твердым топливом или различными видами топливных отходов. При этом 70—90% от количества топлива, потребляемого при обжиге, вводится непосредственно в сырец.

По опыту ряда заводов [1, 2, 3, 4] внедрение этого метода дало возможность повысить производительность обжигательных печей на 40—50%, уменьшить количество брака и значительно улучшить качество кирпича, ввиду более равномерного обжига. Расход условного топлива при этом составляет только 140—160 *кг* на 1000 *шт* кирпича, т. е. значительно меньше, чем при обжиге на газовом топливе.

Хорошие возможности для внедрения этого метода на кирпичных заводах Эстонской ССР представляет наличие крупных запасов диктионемового сланца, залежи которого простираются по всему южному побережью Финского залива.

На кафедре химической технологии Таллинского политехнического института были проведены специальные исследования с целью выяснения пригодности применения диктионемового сланца в качестве запрессованного в сырец топлива при обжиге кирпича.

В этих опытах в качестве исходных материалов использовались диктионемовый сланец, являющийся отходом разработки фосфоритных рудников х/к «Маарду» и кембрийская глина, доставленная из карьера Таллинского завода строительной керамики. Диктионемовый сланец представляет собой низкокалорийное горючее ископаемое, теплотворной способностью 1100—1200 *ккал/г.*

Как видно из таблицы 1, минеральная часть диктионемового сланца состоит главным образом из глинистого материала, химический состав которого почти не отли-

Таблица 1

Химические составы диктионемового сланца и кембрийской глины

Компоненты	Диктионемовый сланец из Маарду	Зола диктионемового сланца	Глина из карьера Талл. зав. стр. керам.
SiO_2	52,09	61,06	66,62
$Al_2O_3 + TiO_2$	13,73	16,10	16,62
Fe_2O_3	0,48	0,52	5,16
FeO	2,39	2,79	—
FeS_2	3,81	4,47	—
$CaO + MgO$	2,24	2,62	2,56
$K_2O + Na_2O$	8,03	9,42	3,65
SO_3	0,78	0,91	0,84
P_2O_5	0,23	0,27	—
CO_2	0,17	0,20	—
(H_2O) К.	1,39	1,91	4,55
Органическое вещество	14,99	—	—
Всего	100,33	100,27	100,00

Примечание: Химические составы диктионемового сланца приведены по данным Л. Рюндала [5].

чается от валового химического состава кембрийской глины карьера Таллинского завода строительной керамики.

В лабораторных исследованиях особое внимание было уделено на выяснение оптимального количества топлива в глиняной шихте и влияния минеральной части диктионемового сланца на физико-механические свойства кирпича. Для этого были изготовлены путем полусухого прессования (под давлением 185 *кг/см*², при влажности сырца в 11—13%) цилиндрические образцы (60×60 *мм*²) с добавкой как золы диктионемового сланца (до 80%), так и самого диктионемового сланца.

Изготовленные образцы подвергались сушке и обжигу в промышленных условиях, т. е. на Таллинском заводе строительной керамики, оборудованным 105-метровыми туннельными печами типа Росстромпроекта.

Здесь приводятся только данные, касающиеся применения диктионемового сланца, так как вопросам применения золы диктионемового сланца в качестве отощающего компонента и его влиянию на качество кирпича посвящена отдельная статья [6]. Следует только отметить, что добавки золы диктионемового сланца в пределах до 20% заметного влияния на свойства кирпича не оказывают, но улучшают условия сушки кирпича.

В образцах с добавкой диктионемового сланца содержание последнего было доведено до 60%.

Таблица 2

Свойства кирпича, полученного из шихты с добавкой диктионемового сланца

Состав шихты		Формовочн. влажность, в %	Объемный вес, в *кг/м*³	Прочность при сжатии, в *кг/см*²	Водопоглощение, в %	Морозостойкость, в циклах	Огневая усадка, в %
дикт. сланец в %	глина, в %						
60	40	12,3	1683	233	10,8	7	4,1
40	60	10,7	1754	465	14,8	6	3,5
30	70	10,7	1907	607	11,1	10	4,1
20	80	9,9	1949	791	10,7	23	4,3

Из таблицы 2 видно, что с увеличением содержания диктионемового сланца в шихте снижается качество получаемого материала. Вследствие уменьшения объемного

веса повышается водопоглощение кирпича и он делается неморозостойким.

Оптимальной следует считать добавку диктионемового сланца в количестве 20—25%, так как тем самым покрывается основной расход топлива при обжиге (150 *кг* условного топлива на 1000 *шт* кирпича) и получается высококачественный материал.

Поскольку на Таллинском заводе строительной керамики формовка сырца осуществляется пластическим способом, в настоящей работе были также сделаны опыты с вводом диктионемового сланца в пластическую глиняную шихту.

Подготовка и формовка глиняной массы производились вручную. В опытных сериях 1, 2, 4, 5 (см. табл. 3) к глине был добавлен измельченный диктионемовый сланец, проходящий в количестве 50% через сито с отверстиями в 1 *мм*. Из подготовленной глиняной массы изготовили обыкновенные и пустотелые (45 отверстий Ø 12 *мм*) кирпичи. Сушка и обжиг производились в промышленных условиях.

Таблица 3

Свойства кирпича, полученного пластическим способом

№ серии	Состав шихты		Формовочн. влажность, в %	Прочность при сжатии, в *кг/см²*	Объемный вес, в *кг/м³*	Водопоглощение, в %	Усадка при сушке и обжоге, в %	Несгоревшая часть сланца, в %
	дикт. сланец, в %	глина, в %						
			Обыкновенный кирпич					
1	20	80	19,1	98	1810	14,6	5	40,5
2	30	70	19,4	84	1730	17,4	6	48,5
3	40	60	21,1	259	—	22,0	5,2	—
			Пустотелый кирпич					
4	20	80	19,1	112	1880	9,75	6,0	—
5	30	70	19,4	72	1810	13,1	6,0	—
6	20	80	21,3	120	1790	14,60	—	—
7	30	70	20,9	127	1740	16,90	—	—

Из таблицы 3 видно, что в обыкновенных кирпичах большая часть топлива не успевает выгорать, что можно было обнаружить и при изломе кирпича. Поэтому более целесообразно применение добавок диктионемового сланца при изготовлении пустотелых или сотовых кирпи-

чей, где горение запрессованного топлива происходит безостаточно. Заметное влияние на свойства кирпича оказывает тонкость помола топлива. Серии опытов 6 и 7 проводились с фракцией диктионемового сланца, из которой 90% прошло через сито 085 и опыт 3 с тонкомолотой фракцией. Данные таблицы 3 показывают, что с повышением тонкости помола топлива механическая прочность кирпича значительно повышается. Однако, по сравнению с образцами, полученными путем формовки сырца полусухим прессованием, образцы пластического формования обладают более низким качеством, главным образом из-за недостаточной подготовки массы и трудностей при формовке сырца в лабораторных условиях.

С целью выяснения условий применения диктионемового сланца в качестве впрессованного в кирпичный сырец топлива, были проведены полузаводские испытания * на Таллинском заводе строительной керамики.

Для проведения опытов из х/к «Маарду» была доставлена 2,68 *т* диктионемового сланца, который измельчали в молотковой дробилке. Полученный тонкий материал (50% прошло через сито с отверстиями в 1 *мм*) в дальнейшем был в различных количествах дозирован к глине, находящейся на транспортерной ленте. Всего изготовили 4000 18-щелевых кирпичей с размерами 250×120×142 *мм*. Все кирпичи были пронумерованы по сериям 50 *шт* в каждой.

Обработка шихты осуществлялась на тех же агрегатах, которые в настоящее время на заводе используются для обработки обычной глиняной шихты. При работе бегунов, вальцов и пресса (вакуумный СМ-277) на шихте с добавкой диктионемового сланца никаких изменений по сравнению с обычной технологией, принятой на заводе, не наблюдалось. Сушка сырца в туннельных сушилках происходила нормально. Обжиг сырцов с добавкой диктионемового сланца проводили в двух партиях по три вагонетки (около 2000 *шт*) в каждой. В процессе обжига, несмотря на то, что в печи находилось небольшое количество кирпичей с запрессованным топливом, было замечено значительное повышение температуры (на 100°С),

---

* В проведении полузаводских опытов принимали участие студенты горно-химического ф-та ТПИ В. Рейн, Х. Киви, Р. Лейдторп, Э. Метсвахи и Т. Аава.

вследствие чего пришлось временно уменьшить подачу отопительного газа.

Характеристика свойств кирпичей, полученных из шихты с добавкой диктионемового сланца, приведена в таблице 4.

Из данных таблицы 4 вытекает, что кирпичи из опытной партии обладают более высокой механической прочностью по сравнению с кирпичами, полученными по обычной технологии (см. табл. 4 № 10).

На вагонетках, где находились кирпичи с запрессованным диктионемовым сланцем, обжиг происходил более равномерно с отсутствием брака от пережога и недожога.

Таблица 4

Характеристика кирпичей из опытной партии

№ серии	Состав шихты		Формовочн. влажность, в %	Прочность при сжатии, в кг/см²	Водопоглощение, в %	Объемный вес, в кг/м³	Усадка, в %
	дикт. сланец, в %	глина, в %					
1	4,76	95,24	16,93	260	10,1	—	7,5
2	9,60	90,40	16,27	216—238	9,84	1950	7,5
3	10,05	89,95	16,82	230	12,2	1940	—
4	12,97	87,03	16,56	167	12,0	1895	—
5	13,05	86,95	15,70	207	10,95	1895	—
6	13,50	86,50	15,59	209	11,12	1915	6,9
7	15,60	84,40	16,45	155	15,6	1880	—
8	15,90	84,10	16,27	214	10,95	1910	7,14
9	21,40	78,60	15,58	140	14,3	1855	7,56
10	—	600	16—17	140—150	12—15	1850	—

Примечание: Количество диктионемового сланца в шихте определялось через потери при прокаливании высушенного сырца.

Судя по данным таблицы 4, трудно установить какую-то определенную зависимость между количеством вводимого в шихту диктионемового сланца и качеством получаемого кирпича. Однако, можно сказать, что с увеличением количества добавки диктионемового сланца повышается водопоглощение и уменьшаются объемный вес и прочность кирпича.

По результатам полузаводского испытания следует считать оптимальным количеством добавляемого диктионемового сланца 15—20% от веса сухой шихты, что

гарантирует при нормальных условиях выпуск кирпича марки 150 и выше.

Одновременно указанное количество диктионемового сланца покрывает до 70% от расхода топлива, необходимого для обжига кирпича.

В заключение необходимо отметить, что применение диктионемового сланца в качестве топлива на кирпичных заводах, в частности на Таллинском заводе строительной керамики, может являться эффективным способом для повышения качества кирпича и снижения расходов для его производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Лохтев, Строительные материалы, № 4, стр. 23, 1957.
2. С. Бургим, Строительные материалы, № 2, стр. 29, 1958.
3. И. Зайка, Строительные материалы, № 6, стр. 18, 1956.
4. В. Остапенко, Строительные материалы, № 8, стр. 23, 1956.
5. О. Киррет, Р. Кох, Л. Рюндал, Изв. АН ЭССР, т. VIII, № 4, стр. 243, 1959. Серия физ.-мат. наук.
6. Э. Г. Уус, М. А. Сийрак, Э. К. Сийрде, см. наст. сборник, стр. 180.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

Х. А. Силланд

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ УСТРАНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ СМОЛЫ УСТАНОВКИ С ТВЕРДЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

(Сообщение 1)

Главными причинами, препятствующими полному освоению процесса полукоксования сланцевой мелочи с твердым теплоносителем, являются затруднения, возникающие при очистке парогазовой смеси от пыли.

В течение ряда лет испытаны различные газоочистительные устройства, включая электрофильтры, но к сожалению до сих пор не удается снизить содержания пыли в парогазовой смеси до требуемой концентрации. Когда легкое масло получается практически чистым от механических примесей, то более тяжелые фракции, составляющие примерно 75% от всей смолы, не являются кондиционными по содержанию механических примесей. Содержание пыли в этих фракциях доходит иногда до 20% и даже больше. Естественно, что такую смолу нельзя использовать ни в качестве топочного масла, ни подвергнуть дальнейшей переработке.

Так как условия работы газоочистительных устройств крайне неблагоприятны, то, повидимому, приходится и впредь иметь дело с маслом, запыленность которого превышает нормы. Следовательно проблема очистки смолы от пыли не теряет актуальности, а остается такой же острой, как она есть на данном этапе освоения процесса полукоксования с твердым теплоносителем.

Устранение механических примесей из смолы принципиально возможно несколькими методами. Такими известными методами являются отстаивание, особенно термоотстой, центрифугирование и методы, основывающиеся на применении статического электричества и ультразвука. Некоторые из этих методов находят широ-

кое применение при подготовке нефти для разрушения эмульсий и обессоливания [1]. Ультразвуковую технику применяют для агломерации и коагуляции взвешенных частиц из газовой среды в промышленном масштабе, но вопрос разделения суспензий при помощи ультразвука еще недостаточно изучен [2].

Вопросом очистки сланцевой смолы от механических примесей занимался А. И. Ильин [3]. Им исследовались возможности очистки смолы установки с твердым теплоносителем методами термоотстоя и центрифугирования. А. И. Ильин пришел к выводу, что метод отстоя не является ни достаточно эффективным, ни экономичным. Лучшие результаты были получены центрифугированием при повышенных температурах порядка 100°С.

В настоящее время ведутся аналогичные работы в «Институте сланцев», но применительно к генераторной смоле.

Целью настоящей работы является исследование возможностей повысить эффективность существующих ме-

Таблица 1

Характеристика представленной для исследования смолы установки с твердым теплоносителем

Показатели	Найдено
Удельный вес d_4^{20} (без механических примесей)	1,004
Фракционный состав:	
Начало кипения, в °С	174
10% выкипает до, в °С	250
20% „	271
30% „	301
40% „	319
50% „	340
Кинематическая вязкость	
20° сст	364
50° „	43,4
75° „	14,6
100° „	7,0
125° „	3,9
150° „	2,6
Содержание золы, в %	0,37
Содержание механических примесей в исходной смоле, в %	18,2
Содержание воды в исходной смоле, в %	0,49

тодов очистки смол и разработать оптимальные условия для применения при очистке смолы установки с твердым теплоносителем.

Экспериментальная часть

Характеристика исходной смолы

Представленная для исследования смола представляет собой смесь средней и тяжелой смолы. Для определения различных показателей смола была освобождена от механических примесей длительным центрифугированием. Характеристика смолы дается в таблице 1.

Зависимость вязкости смолы от температуры дается также на рис. 1.

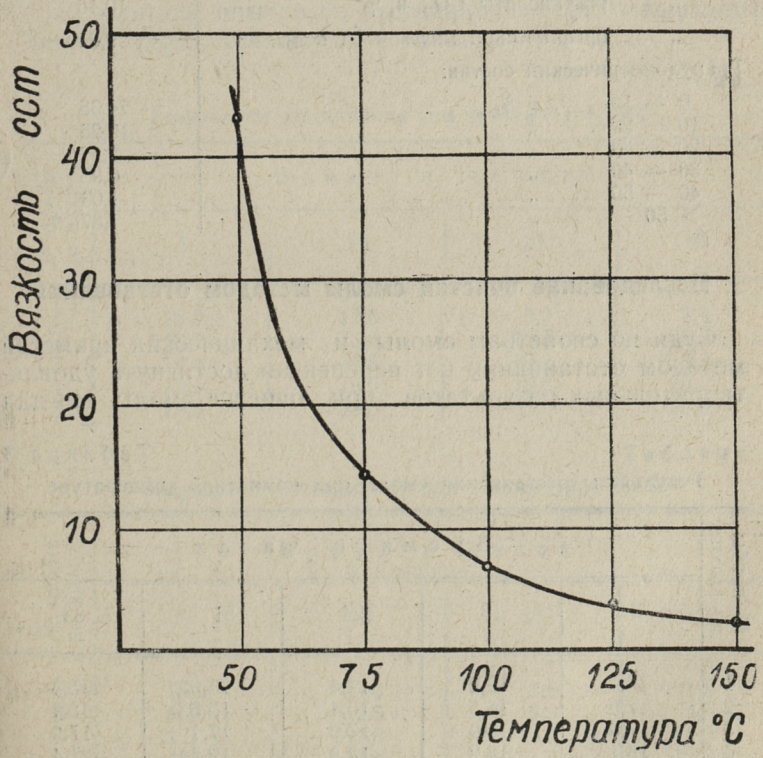


Рис. 1.

Выделенные центрифугированием механические примеси освободили от остатков смолы промывкой ацетоном и высушивали. Гранулометрический состав определили седиментометрическим анализом [4]. Свойства механических примесей приведены в таблице 2.

Таблица 2

Характеристика механических примесей

Показатели	Найдено
Удельный вес, в $г/см^3$	2,47
Содержание золы A^c, в %	80,50
„ углекислоты CO_2^c, в %	10,46
„ органической массы O^c, в %	9,04
Гранулометрический состав:	
0 — 10 , в %	74,38
10 — 20 „	19,25
20 — 30 „	2,52
30 — 40 „	0,95
40 — 50 „	1,03
> 50 „	1,87

Исследование очистки смолы методом отстаивания

Судя по свойствам смолы и механических примесей методом отстаивания нет перспектив достигнуть удовлетворительных результатов при очистке смолы. Но для

Таблица 3

Результаты отстаивания смолы при комнатной температуре

№ пробы по высоте	Время в часах				
	3	18	24	51	89
1	16,0	15,2	14,4	13,5	13,4
2	17,0	16,5	16,4	15,5	15,4
3	17,6	16,9	17,0	17,1	17,0
4	18,1	18,2	18,8	19,4	21,4
5	19,4	19,6	20,4	21,0	24,2

получения сравнимых с другими методами данных были поставлены и некоторые опыты по отстаиванию, как при комнатной, так и при повышенных температурах. Исследование процесса отстоя проводилось в вертикальной трубе, имеющей на разных высотах краны для взятия проб. Расстояние кранов друг от друга 150 *мм*. Отстойник был снабжен обмоткой для электрического обогрева. Температуру поддерживали на постоянном уровне контактным термометром и реле. Содержание механических примесей в смоле было 18,2%. Результаты опытов по отстаиванию при комнатной температуре приведены в таблице 3.

Ввиду большой вязкости смолы при комнатной температуре отстаивание механических примесей происходит лишь в незначительной степени.

Результаты опытов по отстаиванию при повышенных температурах приводятся в таблицах 4 и 5.

Таблица 4

Результаты отстаивания при температуре 80°С

№ пробы по высоте	Время в часах			
	5	12	20	46
1	15,8	12,0	8,9	7,4
2	16,8	13,6	10,2	8,3
3	18,0	14,8	12,3	9,3
4	19,5	19,6	19,8	20,3
5	26,5	38,5	45,0	50,0

Таблица 5

Результаты отстаивания при температуре 95°С

№ пробы по высоте	Время в часах			
	5	12	22	46
1	15,5	10,0	4,8	1,6
2	16,5	12,5	8,2	4,0
3	17,5	14,6	11,4	6,8
4	18,5	17,6	17,0	15,0
5	26,5	37,5	48,5	58,0

Скорость отстаивания, пренебрегая свойствами твердой фазы, зависит от вязкости и удельного веса смолы. Чем меньше вязкость и удельный вес смолы, тем быстрее происходит отстаивание. Вязкость можно уменьшить повышением температуры и разведением смолы маловязкой жидкостью, например бензином. В данной работе были также поставлены опыты по отстаиванию смолы, разведенной различными количествами сланцевого бензина. Из этих опытов выяснилось, что для получения удовлетворительных результатов при отстаивании требуется прибавить к смоле не меньше чем 40—50% бензина. При таком разведении вязкость получаемой смеси при 20° уменьшается до 3,1 *сст* (50% бензина). Такую же вязкость приобретает смола при температуре около 140°С. Результаты по отстаиванию смеси смолы с 50% бензина приводятся в таблице 6.

Результаты опытов по отстаиванию показывают, что отстаивание пыли в смоле происходит чрезвычайно медленно. Это обусловлено большой вязкостью смолы и, главным образом, очень мелкими размерами частиц пыли. Некоторая часть пыли, частицы наименьшего размера, подчиняются уже броуновскому движению, и, следовательно, вообще не оседают под влиянием силы тяжести.

Таблица 6

Результаты отстаивания смолы, разведенной 50% бензина (содержание мех. примесей в смеси 9,1%)

№ пробы по высоте	Время в часах			
	4	12	24	48
1	4,3	3,0	2,0	0,7
2	6,0	4,5	2,5	0,9
3	8,9	6,5	3,4	1,1
4	10,0	8,4	7,2	6,0
5	22,2	24,4	28,2	34,3

Исследование очистки смолы методом центрифугирования

Центробежная сила, возникающая в центрифуге, во много раз превышает силу тяжести. Поэтому твердые

частицы, подчиняющиеся действию центробежной силы, оседаются также во много раз быстрее, чем под влиянием силы тяжести. Опыты проводились на лабораторной центрифуге периодического действия. Максимальная скорость вращения центрифуги была 3500 оборотов в минуту, радиус вращения гнезд 130 *мм*. Фактор разделения следовательно будет

$$F = 0{,}00112 \cdot rn^2 = 0{,}00112 \cdot 0{,}13 \cdot 3500^2 = 1770$$

В настоящем сообщении публикуются результаты опытов по центрифугированию, проведенные с исходной смолой, а также со смолой, разведенной различными количествами сланцевого бензина. Результаты опытов, в которых для ускорения оседания пыли применялись растворы минеральных солей в присутствии эмульгаторов, будут опубликованы в следующем сообщении.

В следующей таблице приводятся результаты очистки смолы методом центрифугирования.

Таблица 7

Результаты опытов по очистке смолы центрифугированием

Кол-во бензина, в %	Время центрифугирования, в мин.			
	20	30	60	120
0	7,7	5,7	3,7	2,2
10	7,0	4,8	2,2	1,0
20	6,3	3,8	2,0	0,9
30	5,6	3,1	1,7	0,6
40	4,8	2,5	1,1	0,4

Ввиду того, что опыты проводились в центрифуге периодического действия, нельзя было применять подогрев смолы. Но при работе центрифуги выделяется тепло и поэтому действительная температура в камере центрифуги поддерживалась в пределах 45—50°С.

Полученные результаты показывают, что при простом центрифугировании механические примеси устраняются лишь с большим трудом. В условиях повышенной температуры, порядка 100°С, степень очистки смолы при центрифугировании несомненно увеличивается, но для получения кондиционной по механическим примесям смолы следовало бы применять центрифуги с очень большим фактором разделения.

Выводы

1. Опыты по отстаиванию показывают, что оседание пыли в смоле установки с твердым теплоносителем происходит чрезвычайно медленно. Вследствие большой вязкости смолы и очень малых размеров частиц пыли метод отстоя не применим для очистки исследованной смолы.

2. Метод центрифугирования значительно эффективнее, но для получения удовлетворительных результатов при простом центрифугировании без применения дополнительных мер следовало бы использовать центрифуги с большим фактором разделения. Такие центрифуги, к сожалению, имеют сравнительно небольшую производительность.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Гуревич, Технология нефти 1, Гостоптехиздат, 1952.
2. А. Э. Кроуфорд, Ультразвуковая техника, Изд. иностр. лит., 1958.
3. А. И. Ильин, Отстой и центрифугирование масла установки с твердым теплоносителем. Вопросы техники и экономики промышленного полукоксования горючих сланцев, Сб. 2. Гостоптехиздат, 1959.
4. Н. А. Фигуровский, Седиментометрический анализ, Изд-во Акад. наук СССР, 1948.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

Л. Л. Шмидт

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЩИХ И ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Вопросы ассоциации молекул как в чистых веществах, так и в гомогенных смесях привлекают внимание многих исследователей благодаря большому теоретическому и практическому значению данной проблемы.

Постепенное усиление связи между молекулами может привести к образованию комплексов различной величины и различной прочности, что в большей или меньшей степени отражается на их физических и химических свойствах. По данному вопросу накоплен большой экспериментальный материал, имеются работы по его теоретическому истолкованию, но многое остается еще невыясненным.

Ассоциация молекул уксусной кислоты, как в чистом виде, так и в смесях с другими веществами, неоднократно изучалась.

В настоящей работе исследована молекулярная ассоциация трех хлорозамещенных уксусных кислот в водных растворах.

Используя метод определения общего и порциальных давлений пара хлорозамещенных уксусных кислот, высказано предположение о характере изменения ассоциации в связи с замещением атомов водорода хлором в молекулах изученных кислот.

Экспериментальная часть

Опыты по измерению общих и парциальных давлений пара были проведены в трех бинарных системах, состоящих каждая из воды и одной из хлоруксусных кислот. Опыты проводились с различными концентрациями при двух температурах, 40° и 60°С. По ходу выполнения ра-

боты встретилась необходимость проведения следующих дополнительных опытов: во-первых, изучение устойчивости хлоруксусных кислот в водных растворах; во-вторых, измерение растворимости моно- и трихлоруксусных кислот в воде и в бензоле, и в третьих, измерение общих давлений пара для растворов монохлоруксусной кислоты в бензоле.

Измерения общих и парциальных давлений пара водных растворов хлоруксусных кислот производились по методу, который применяли при изучении системы уксусная кислота-вода М. С. Вревский, К. П. Мищенко и Б. А. Муромцев [1]. Однако, наши системы с хлоруксусными кислотами представляли для исследования ряд трудностей, по сравнению с водными растворами уксусной кислоты. Во-первых, хлоруксусные кислоты в водных растворах подвергаются постепенному гидролизу, в особенности это имеет место в растворах трихлоруксусной кислоты. Указанное обстоятельство вызвало необходимость специального исследования пределов устойчивости водных растворов хлоруксусных кислот. Во-вторых, давление пара хлоруксусных кислот значительно ниже давления пара уксусной кислоты. Так, например, при 60° давление пара

уксусной кислоты	— 89 *мм*
монохлоруксусной кислоты	— 1,8 „
дихлоруксусной кислоты	— 1,2 „
трихлоруксусной кислоты	— 0,8 „

Малое давление пара хлоруксусных кислот отразилось в малых количествах кислот, которые конденсировались в конце опыта. Это заставило обратить особое внимание на тщательность и точность количественного определения состава конденсата. В третьих, хлоруксусные кислоты при температурах опыта не смешиваются с водой в любых соотношениях, как это имеет место при уксусной кислоте. Эта особенность изучаемых систем вызвала ряд определений растворимости кислот при температурах опыта. Отсутствие полной смешиваемости в ряде случаев не дало возможности производить опыты в области очень высоких концентраций. С другой стороны, малое давление пара хлоруксусных кислот делает невозможным определение парциальных давлений кислот в очень разбавленных растворах из-за малой точности определений.

Для сравнительного изучения были измерены общие давления пара нескольких растворов монохлоруксусной кислоты в бензоле.

Общее давление пара определялось в приборе, где над раствором можно было создавать необходимое разрежение. После того, как заданное разрежение было получено, одновременно измерялись температура кипения раствора и давление внутри прибора по ртутному манометру, параллельно с этим производились также измерения барометрического давления.

Кипение раствора происходило в стеклянном эбуллиоскопе. Для нагревания раствора внутрь эбуллиоскопа была впаяна платиновая спираль, через которую пропускался переменный ток напряжением от 6 до 8 *в*.

Температура паров при точке кипения определялась проверенным термометром Бодэна. Шарик термометра был в парах, только своей нижней частью шарик термометра касался поверхности раствора. Как показали предварительные опыты, такое положение термометра лучше всего обеспечивало получение точных результатов измерений. Эбуллиоскоп погружался в термостат с водой, имеющей температуру такую же, как внутри эбуллиоскопа, или несколько высшую, но не больше чем на один градус. Сверху к эбуллиоскопу был присоединен холодильник, который с одной стороны был связан с ртутным манометром, с другой — с двумя большими буфферными сосудами, которые в свою очередь сообщались с ртутным насосом для получения разрежения.

После того, как между кипящим раствором и паром установилось равновесие, были измерены несколько пар давлений и соответствующих температур кипения. Обычно производилось пять-шесть измерений, из которых вычислялась средняя температура кипения и соответствующее среднее давление пара.

До проведения опытов с растворами кислот несколько раз производились измерения давления насыщенного пара воды при различных температурах, для выбора наиболее выгодных условий опыта, обеспечивающих достаточную точность измерения давления пара над растворами кислот. Как показывают приведенные ниже цифры, для давления пара воды согласие результатов опыта с данными Хольборна, Шееля и Хеннинга [2] вполне удовлетворительно.

Монохлоруксусная кислота была подвергнута двукратной перегонке. Для опытов была использована фракция, кипящая от 189°—189,5° при давлении в 760 *мм*, полученные кристаллы имели температуру плавления 62,7°.

Дихлоруксусная кислота также подвергалась перегонке, причем была использована главная масса, перегонявшаяся при температуре 194°.

Трихлоруксусная кислота после двукратной перегонки давала точку кипения 195° до 196°. Точка плавления кислоты была 59,4°.

В проделанной работе обращалось особое внимание на точное определение состава изученных растворов и конденсата пара. Это было вызвано необходимостью установить точные концентрации хлорированных уксусных кислот, причем эти концентрации были часто очень невелики, ввиду малого давления пара при тех температурах, при которых велись опыты (40° и 60°).

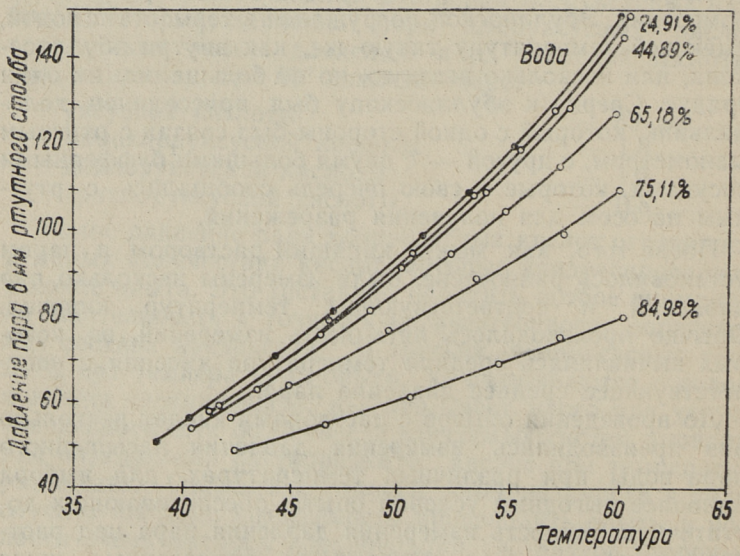


Рис. 1. Зависимость общего давления пара от температуры для воды и водных растворов монохлоруксусной кислоты различных концентраций.

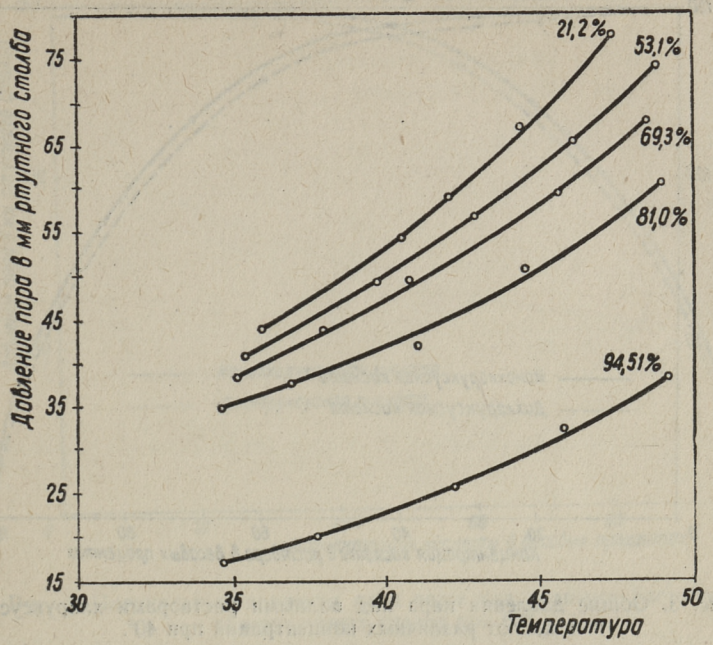


Рис. 2. Зависимость общего давления пара от температуры для водных растворов трихлоруксусной кислоты различных концентраций.

Исходные растворы готовились при помощи взвешивания входящих туда компонентов с последующим точным определением состава титрованием.

Для настоящей работы приобретает особое значение изучение пределов устойчивости смесей хлорозамещенных уксусных кислот и воды. Проведенные нами опыты показывают, что водные растворы монохлоруксусной кислоты при температуре 60° при нагревании в течение 3-х часов не показывают разложения и не дают свободной соляной кислоты, как продукта разложения. Опыты, произведенные с водными растворами дихлоруксусной кислоты, показывают, что при нагревании при температуре 60° в течение 3-х часов, также не получается заметного разложения.

Опыты с трихлоруксусной кислотой и водой дали значительное разложение кислоты при выдерживании ее

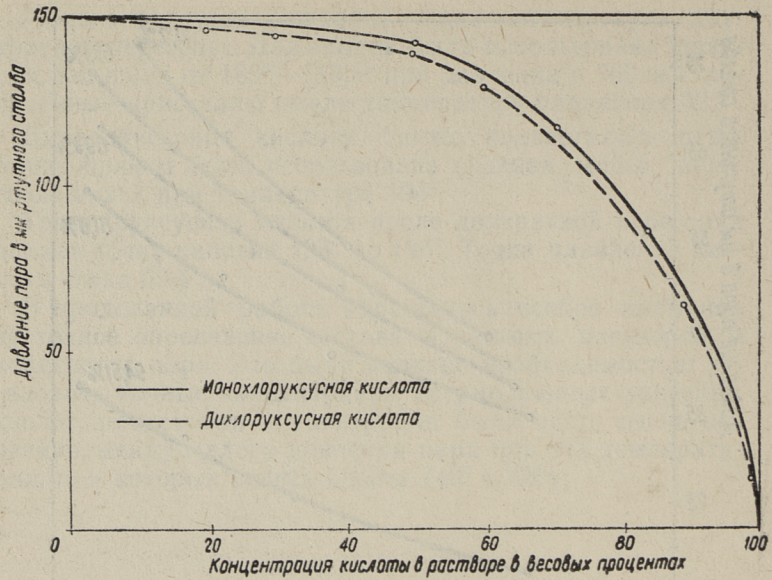


Рис. 3. Общие давления пара над водными растворами хлоруксусных кислот различных концентраций при 40°.

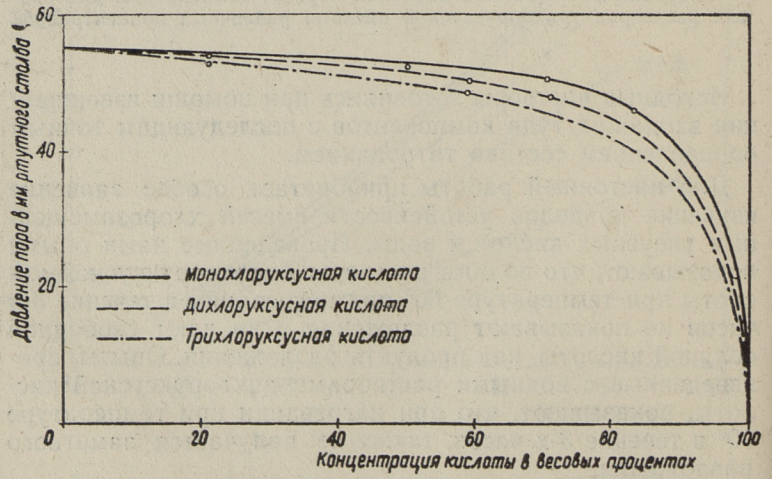


Рис. 4. Общие давления пара над водными растворами хлоруксусных кислот различных концентраций при 60°.

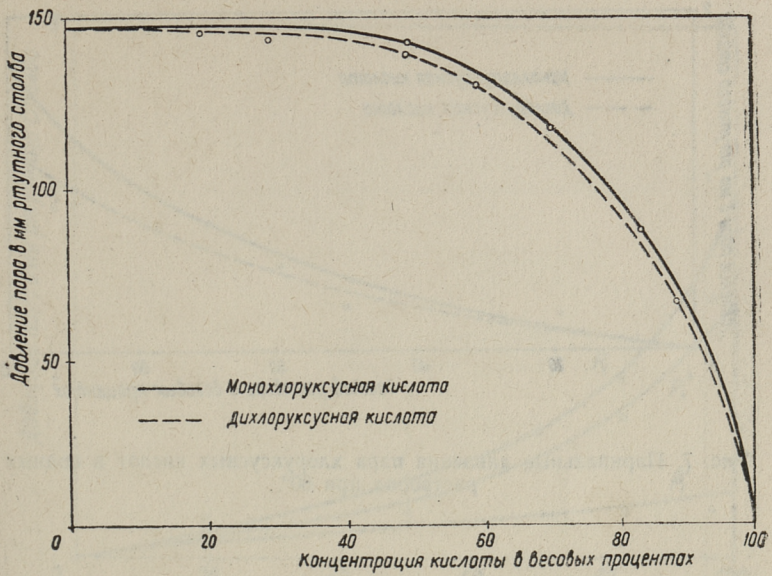


Рис. 5. Парциальные давления пара воды над водными растворами хлоруксусных кислот при 60°.

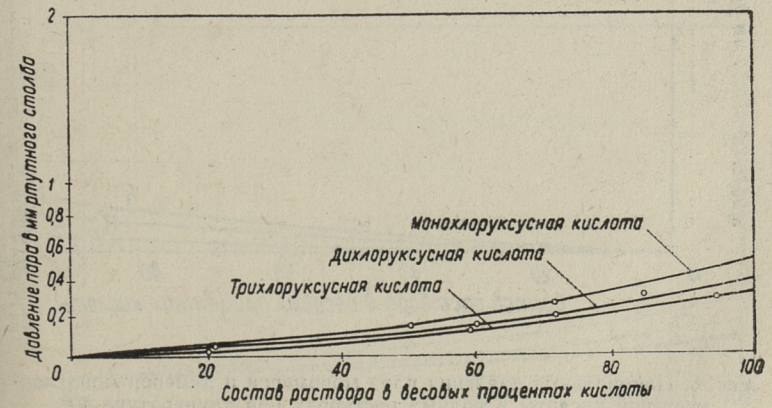


Рис. 6. Парциальные давления пара хлоруксусных кислот в водных растворах при 40°.

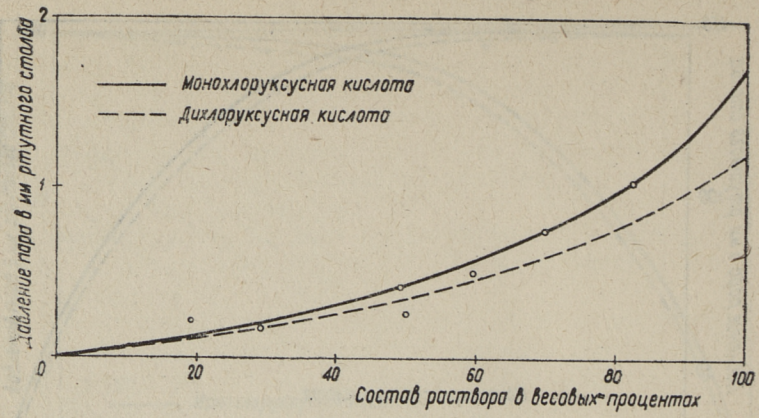


Рис. 7. Парциальные давления пара хлоруксусных кислот в водных растворах при 60°.

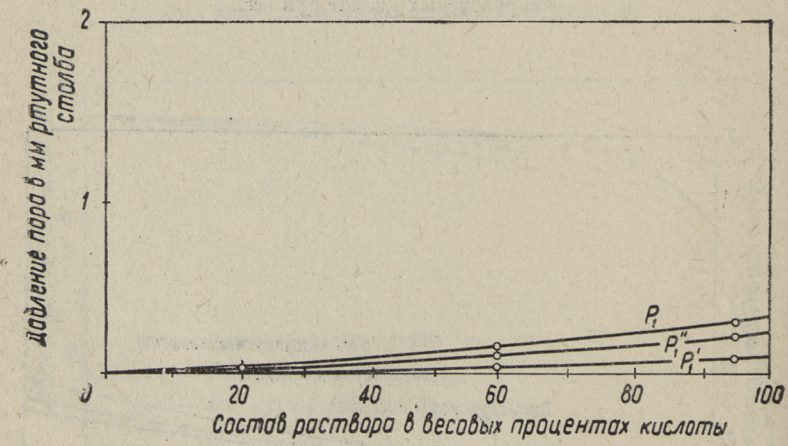


Рис. 8. Парциальные давления пара мономеров и димеров монохлоруксусной кислоты в водных растворах при температуре 40°.

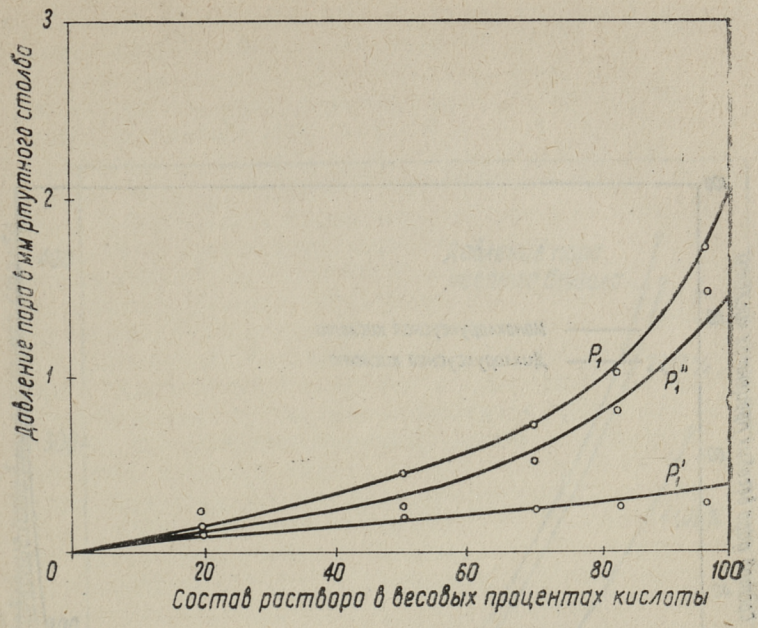


Рис. 9. Парциальные давления пара мономеров и димеров монохлоруксусной кислоты в водных растворах при температуре 60°.

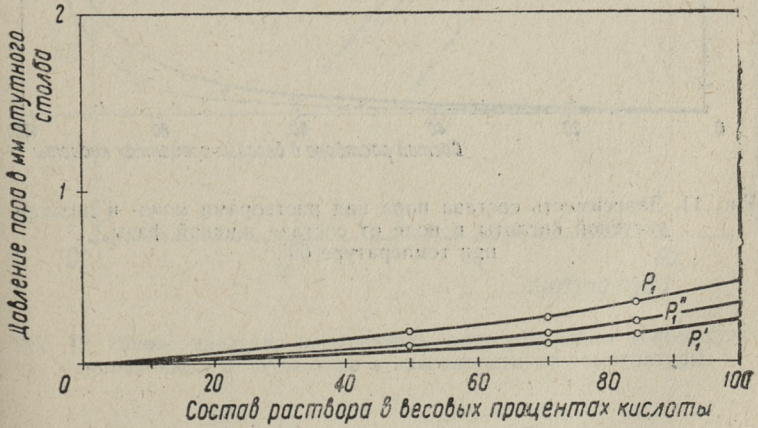


Рис. 10. Парциальные давления пара мономеров и димеров трихлоруксусной кислоты в водных растворах при температуре 40°.

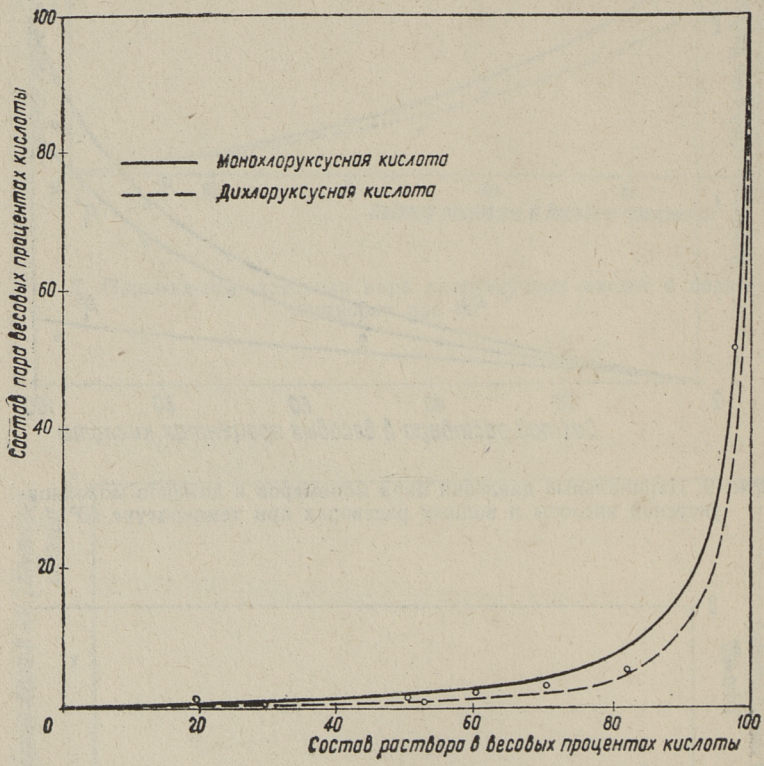


Рис. 11. Зависимость состава пара над растворами моно- и дихлоруксусной кислоты в воде от состава жидкой фазы, при температуре 60°.

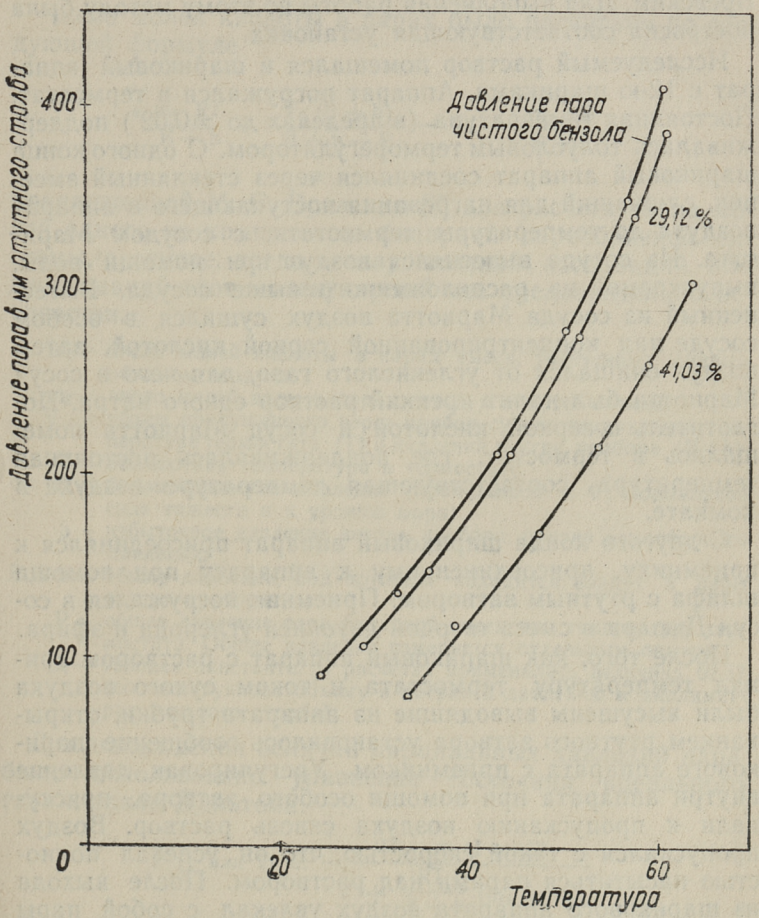


Рис. 12. Общее давление насыщенного пара растворов монохлоруксусной кислоты в бензоле в зависимости от температуры.

при 80° в течение 2-х часов. При нагревании ее до 40° в течение 3-х часов, разложения не наблюдалось и реакции на хлороформ получить не удалось.

Парциальные давления определялись по методу вытеснения пара струей воздуха, разработанному М. С. Вревским. Для выполнения работы по этому методу была построена соответствующая установка.

Исследуемый раствор помещался в шариковый аппарат с 12-ю шариками. Аппарат погружался в термостат. Постоянная температура (в пределах до $\pm 0{,}02°$) поддерживалась толуоловым терморегулятором. С одного конца шариковый аппарат соединялся через стеклянный змеевик, служащий для нагревания поступающего в аппарат воздуха до температуры термостата, с сосудом Мариотта. Из сосуда вытеснялся воздух при помощи воды, выпускаемой из расположенного выше сосуда. Вытесненный из сосуда Мариотта воздух сушился в особом сосуде над концентрированной серной кислотой, затем воздух очищался от углекислого газа, для чего в сосуд Мариотта был налит крепкий раствор едкого натра. Поглотитель с серной кислотой и сосуд Мариотта помещались в термостат, где поддерживалась постоянная температура, соответствующая температуре воздуха в комнате.

С другого конца шариковый аппарат присоединялся к приемнику, присоединенному к аппарату при помощи шлифа с ртутным затвором. Приемник погружался в сосуд Дьюара в смесь твердой двуокиси углерода и эфира.

После того, как шариковый аппарат с раствором принял температуру термостата и током сухого воздуха были высушены выводящие из аппарата трубки, открыванием ртутного затвора установилось сообщение шарикового аппарата с приемником. Урегулировав давление внутри аппарата при помощи особого затвора, приступали к пропусканию воздуха сквозь раствор. Воздух пропускался с такой скоростью, что он успевал полностью насытиться парами над раствором. После выхода из шарикового аппарата воздух увлекал с собой пары смеси и оставлял их в приемнике, где они конденсировались при низкой температуре в сосуде Дьюара при температуре около —79°.

При этой температуре давление пара хлорозамещенных уксусных кислот в воде настолько ничтожно, что

практически конденсация полная. По взвешиванию приемника до и после опыта определяется общее количество перенесенного пара, а титрованием определяется содержание хлорозамещенных уксусных кислот в конденсированных парах.

Число молей кислоты в парах было расчитано по следующей формуле

$$\frac{m_1 \cdot RT}{B+b} = \frac{V_c\,(B+b)}{B+b-P} - V_c - \frac{m_2\,RT}{B+b},$$

предложенной М. С. Вревским [3] для расчета числа молей одного из компонентов бинарной парообразной системы, в случае, когда в силу явлений ассоциаций или диссоциаций этот молекулярный вес предварительно неизвестен.

m_1 — число молей кислоты в парах смеси, увлеченных данным объемом воздуха.
m_2 — число молей воды в парах смеси в том же объеме.
V_c — объем пропущенного через прибор сухого воздуха при температуре термостата (Т) и давлении внутри прибора (В+b).
Т — абсолютная температура в термостате.
В — барометрическое давление (приведенное к 0°, нормальной силе тяжести и к уровню моря).
b — избыточное давление внутри прибора, против атмосферного давления.
$B+b$ — общее давление, под которым находится воздух и пары внутри прибора.
Р — общее давление пара бинарной смеси при температуре термостата. Общее давление измеряется отдельным опытом.
R — газовая константа. В расчетах применялась величина 62,37 (соответсвующая объему в литрах и давлению в миллиметрах ртутного столба).

Для нахождения величин парциальных давлений пара было использовано уравнение состояния идеального газа и закон Дальтона.

$$P\ (1 \text{ или } 2) = \frac{RT \cdot m\ (1 \text{ или } 2)}{V + \frac{RT}{B+b}(m_1 + m_2)}$$

P_2 — парциальное давление пара воды.
P_1 — парциальное давление пара кислоты.
P_1^{I} — парциальное давление пара мономеров кислоты.
P_1^{II} — парциальное давление пара димеров кислоты.

Предположив, что в парах хлоруксусных кислот полимеризация в основном доходит до образования димеров, и что поэтому пары кислот представляют собой равновесную смесь из мономеров и димеров, можно легко вычислить парциальные давления мономерной и димерной формы кислот.

Из имеющихся данных возможно вычисление константы равновесия ассоциированных комплексов при различных температурах и далее, возможен расчет теплоты ассоциации. Такие расчеты для изученных нами систем произведены не были, так как при очень малых давлениях пара точность найденных величин недостаточна для удовлетворительного вычисления констант равновесия.

При 40° измерены давления пара трех бинарных систем, состоящих из хлоруксусных кислот в смеси с водой при различных концентрациях. При 60° удалось измерить только две бинарные системы — монохлоруксусная кислота — вода и дихлоруксусная кислота — вода, так как по произведенным предварительным испытаниям трихлоруксусная кислота в водном растворе при этой температуре начинает заметно разлагаться.

Расчитанные величины сведены в таблицы, где имеются дополнительно к прежним следующие обозначения:

g_1 — вес пара вещества по данным титрования.
g_2 — вес пара воды.

Таблица 1

Общее давление насыщенного пара водных растворов монохлоруксусной кислоты при различных температурах

% кислоты в растворе	Температура пара	Общее давление пара в *мм.* рт ст.
84,98	60,13	79,72
	57,36	74,01
	54,55	68,88
	50,45	61,32
	46,53	53,87
	42,47	47,78
75,11	59,89	109,1
	57,34	99,81
	53,71	88,85
	49,54	76,86
	44,95	63,89
	42,12	56,85
65,18	59,92	126,5
	57,23	115,0
	54,94	104,8
	52,26	94,92
	48,65	80,43
	43,57	63,12
	40,31	54,03
44,89	60,14	144,5
	57,62	129,6
	53,83	109,9
	50,04	91,22
	46,31	75,52
	41,24	58,13
24,91	60,34	149,9
	56,85	127,5
	53,32	108,2
	50,56	94,51
	47,01	79,02
	41,50	59,51

Таблица 2

Общее давление насыщенного пара водных растворов трихлоруксусной кислоты при различных температурах

% кислоты в растворе	Температура пара	Общее давление пара в *мм.* рт. ст.
21,25	47,63	77,13
	44,54	66,93
	42,12	59,32
	40,50	54,81
	36,06	44,02
53,13	48,92	74,03
	46,14	65,31
	43,03	57,00
	39,81	49,22
	35,53	41,10
69,37	48,54	67,33
	45,72	59,98
	40,90	49,91
	38,01	44,02
	35,18	38,83
81,02	49,06	60,12
	44,63	50,85
	41,15	42,48
	37,02	38,21
	34,83	35,02
94,51	49,25	38,62
	45,91	32,51
	42,24	26,15
	37,95	20,05
	34,82	17,03

Таблица 3

Парциальные давления пара монохлоруксусной кислоты и воды над водными растворами различной крепости

№ опыта	% кислоты в растворе	% кислоты в парах	g_1	g_2	B+b	P_1	P_2	P_1'	P_1''	% димеров кислоты в парах
				60,0°						
	0	—	—	—	—	—	149,5	—	—	—
1	19,8	1,16	0,00275	0,2374	758,6	0,22	149,16	0,12	0,10	45
2	50,0	1,53	0,0037	0,2387	771,9	0,42	148,4	0,20	0,22	52
3	70,7	3,11	0,0033	0,1027	776,1	0,72	147,01	0,22	0,50	70
4	83,0	5,83	0,00367	0,0593	770,5	1,02	86,16	0,24	0,78	76
5	98,74	50,2	0,0230	0,0228	787,0	1,72	14,43	0,26	1,46	85
				40,0°						
	0	—	—	—	—	—	55,34	—	—	—
1	50,1	1,82	0,0012	0,0656	763,5	0,18	52,65	0,09	0,09	50
2	70,92	2,2	0,0009	0,0397	755,8	0,25	50,35	0,10	0,15	66
3	84,0	3,25	0,0002	0,0594	768,9	0,34	46,23	0,14	0,20	75

Таблица 4

Парциальные давления пара трихлоруксусной кислоты и воды над водными растворами различной крепости

№ опыта	% кислоты в растворе	% кислоты в парах	g_1	g_2	B+b	P_1	P_2	P_1'	P_1''	% димеров кислоты в парах
				40,0°						
	0	0	—	—	—	—	55,34	—	—	—
1	20,8	1,18	0,0086	0,0493	760,9	0,04	53,32	0,02	0,02	50
2	58,9	2,57	0,00211	0,0807	753,5	0,15	49,3	0,1	0,05	66
3	94,61	24,6	0,00556	0,0172	769,9	0,32	22,2	0,24	0,08	75

Таблица 5

Парциальные давления пара дихлоруксусной кислоты и воды над водными растворами различной крепости

№ опыта	% кислоты в растворе	% кислоты в парах	g_1	g_2	B+b	P_1	P_2
			60,0°				
	0	—	—	—	—	—	149,5
1	29,41	0,87	0,00291	0,2622	757,78	0,19	144,4
2	50,27	1,19	0,00401	0,3318	769,6	0,24	139,89
3	60,0	2,1	0,00376	0,1754	755,1	0,51	128,47
4	89,06	0,58	0,0371	0,1561	761,2	1,35	65,35
			40,0°				
	0	—	—	—	—	—	55,34
1	21,0	1,21	0,0097	0,0544	761,4	0,05	53,97
2	59,8	2,62	0,00213	0,0813	754,0	0,17	50,53
3	71,21	2,75	0,087	0,0328	755,0	0,21	48,5

Таблица 6

Общее давление насыщенного пара бензола и бензольных растворов монохлоруксусной кислоты при различных температурах

% кислоты в растворе	Температура пара	Общее давление пара в *мм.* рт. ст.
Чистый бензол	25,12	94,12
	33,34	138,0
	43,53	210,2
	51,20	280,2
	57,07	349,1
	61,51	409,3
29.12	29,52	110,3
	36,35	150,1
	44,84	212,2
	52,07	277,5
	57,91	342,1
	61,54	585,1
41,03	30,43	82,1
	39,15	121,6
	47,91	172,4
	54,23	217,3
	59,54	260,4
	64,51	305,9

Обсуждение результатов

Уксусная кислота и ее хлорозамещенные производные, как известно, в чистом виде находятся в явно выраженном состоянии ассоциации. Наряду с более сложными ассоциированными комплексами, исключительное место занимают бинарные молекулы, наличие которых обнаружено как в кристаллах, так и в жидком состоянии в парах. Данные об измерении энергии ассоциации отдельных молекул, при соединении их в димеры, указывают на сравнительную прочность этих образований, которые почти полностью разрушаются только в области температур около 200°.

Для всех четырех рассматриваемых кислот совершенно ясно вырисовывается определенная последовательность изменения степени их ассоциации.

Начиная от самой ассоциированной — уксусной кислоты, идут менее ассоциированные моно- и дихлоруксусная кислоты. Ряд кончается наименее ассоциированной трихлоруксусной кислотой. Объяснением предпочтительного возникновения димеров перед другими возможными видами ассоциированных комплексов можно очевидно считать внешнюю форму и объем молекул, дающие возможность двум частицам подойти наиболее близко в тех местах, где осуществляется, вероятнее всего, водородная связь и тем самым сильно изменить энергетические уровни в отдельных молекулах в сторону максимального уменьшения свободной энергии всей системы в целом.

При изучении водных растворов наших кислот возникает ряд новых моментов.

При смешении воды с одной из хлоруксусных кислот начинается одновременная перестройка как структуры кислот, так и структуры воды. Благодаря большому химическому сродству молекул воды к молекулам кислоты и к получающимся из нее ионам, происходит:

1) частичный распад комплексов воды,
2) частичный распад комплексов кислоты,
3) гидратирование молекул уксусной кислоты и
4) гидратирование ионов кислоты.

В силу большого химического сродства первой присоединяющейся молекулы воды к водородному иону молекула воды очень тесно связывается с водородом карбоксильной группы. При связывании первой молекулы воды

решающим моментом является прочность связи водорода с остальной частью карбоксильной группы. В хлоруксусных кислотах, благодаря наличию хлора в метильной группе, происходит сдвиг отрицательных зарядов кислорода в сторону атомов хлора, чем вызывается ослабление связи кислорода с водородом. Это ослабление связи увеличивается от уксусной кислоты до трихлоруксусной кислоты, где оно наибольшее. Ослабление связи водорода внутри молекулы приводит к более прочной его связи с гидратирующей молекулой воды. Следовательно, наименее прочная связь у молекулы уксусной кислоты с водой и наиболее прочная связь у трихлоруксусной кислоты. Связывание водорода с молекулой воды еще больше ослабляет связь водорода с остальной частью молекулы и может привести к частичному образованию свободных ионов. После присоединения первой молекулы, связанной наиболее прочно, присоединяются дальнейшие молекулы воды, но уже менее прочно. Кроме гидратации катиона в более слабой степени гидратируется также анион.

По данным Пикеринга при образовании гидрата трихлоруксусной кислоты энтальпия системы уменьшается на 5277 *кал.*, в то время как это уменьшение для водных растворов уксусной кислоты составляет только 510 *кал.*, т. е. примерно в 10 раз меньше. Отсюда следует, что прочность связи молекулы воды с молекулой трихлоруксусной кислоты должна быть наибольшей.

Измерения молекулярных объемов водных растворов изучаемых кислот показывают для всех четырех кислот отступления от аддитивного характера в сторону сжатия. Естественно предположить, что, если частичный распад ассоциированных комплексов воды и кислот первоначально и приводит к увеличению числа частиц и, следовательно, должно бы наблюдаться увеличение объема по сравнению с суммой объемов отдельно взятых компонентов, то следующий за распадом процесс гидратации связан со значительным приближением частиц, их более плотным расположением, чем это имело место в случае чистых жидкостей.

Оказывается, что наибольшее сжатие, наибольшее выделение тепла при растворении, наибольшую электролитическую диссоциацию имеют водные растворы трихлоруксусной кислоты, причем эти явления уменьшаются по-

следовательно с уменьшением числа атомов хлора в молекуле.

Произведенные опыты по измерению общей и парциальных давлений пара водных растворов хлоруксусных кислот подтверждают развиваемые выше взгляды на молекулярную природу процессов, идущих параллельно с разбавлением водных растворов хлоруксусных кислот.

Положительные изменения кривых зависимости давления пара от концентрации раствора истолковываются как результат диссоциации комплексов частиц или ослабления связи между частицами в растворе. В случае отрицательного характера кривой имеется или соединение частиц одного компонента, или соединение частиц двух компонентов, или вообще усиление степени связи между молекулами раствора.

В большинстве случаев в бинарных системах можно предположить, что одновременно с ослаблением связи между частицами отдельных компонентов может усиливаться взаимодействие между частицами обоих компонентов. Кривые парциальных и общих давлений пара представляют собой отражение суммарного эффекта.

Парциальные давления пара позволяют выделить из общего эффекта изменений, происшедших в результате смешения, те изменения, которые отразились на свойствах преимущественно одного компонента.

В изученных системах вода является значительно более летучим компонентом, чем хлоруксусные кислоты и поэтому величина общего давления пара в системе, вплоть до области очень больших концентраций кислоты, отражает главным образом изменения в структуре воды. В наших системах с уменьшением концентрации воды парциальное давление пара воды падает, но не настолько, сколько требуется правилом смешения, так как одновременно давление пара воды несколько увеличивается вследствие уменьшения ассоциации молекул воды.

Парциальное давление пара воды наиболее сильно отступает от закона аддитивности в растворах монохлоруксусной кислоты; меньше отступление — в растворах дихлоруксусной кислоты, и наименьшее — в случае трихлоруксусной кислоты.

Объяснением этого может служить то обстоятельство, что кроме разъединения молекул воды при умеренных концентрациях начинается также распад молекул кис-

лоты на мономеры и гидратация образовавшихся мономеров.

Наиболее легко и прочно гидратируются молекулы трихлоруксусной кислоты. Процесс гидратации увеличивает связанность частиц воды, что отражается на парциальном давлении пара воды в направлении ее уменьшения. В наибольшей мере это имеет место в растворах трихлоруксусной кислоты, менее всего в растворах монохлоруксусной кислоты. Суммируясь с положительным эффектом увеличения давления пара вследствие некоторого уменьшения ассоциации, это приводит к меньшим положительным отступлениям от закона аддитивности в системе трихлоруксусная кислота-вода, чем в растворах ди- и монохлоруксусной кислоты.

Проделанные опыты с растворами монохлоруксусной кислотой в бензоле дают сравнительно меньшие отклонения от аддитивности, чем это имеет место в растворах этой же кислоты в воде. Отмеченное обстоятельство может быть объяснено меньшей связанностью молекул бензола в чистом бензоле, благодаря этому степень ассоциации бензола при смешении его с кислотой не так сильно меняется.

Кривые парциальных давлений паров хлоруксусных кислот, а также и уксусной кислоты, отклоняются от аддитивного характера в обратную сторону, по сравнению с кривыми парциального давления пара воды .Эти, сравнительно редкие случаи различия в характере кривых парциальных давлений пара двух компонентов одной и той же бинарной системы, когда одна из них положительная, другая отрицательная, могут быть объяснены исходя из различия в характере ассоциации воды и изучаемых кислот.

Вода дает довольно прочно связанную между собой массу более простых комплексов, внутри которых уже отдельные молекулы, хотя и связаны прочнее комплексов между собой, но все же эта связь не достигает степени прочности димеров уксусной и хлоруксусных кислот. Доказательством этого может служить ненормальная плотность пара уксусной и хлоруксусных кислот и наличие большой концентрации димеров в парах, как это показывают опыты по определению упругости пара. Пары воды при соответствующих температурах и давлениях подобной картины не дают. Отсюда следует, что

при разбавлении уксусной и хлоруксусной кислот водой не происходит такого глубокого распада комплексов названных кислот как комплексов воды и поэтому влияние этого эффекта, приводящего к положительным отклонениям, на давление пара меньше, чем влияние эффекта гидратации молекул кислот. Гидратация, связывая частицы, приводит к уменьшению давления пара, что в конечном счете и отражено на кривых парциальных давлений паров хлоруксусных кислот.

Изложенные представления о характере и степени ассоциации хлоруксусных кислот находятся в согласии с вышеприведенными опытными данными измерения давления пара, также с опытом авторов, исследовавших другие свойства наших систем.

Выводы

1. Измерены общие и парциальные давления пара следующих бинарных систем: монохлоруксусная кислота—вода и трихлоруксусная кислота—вода при температуре 40° и 60° при различных концентрациях. При тех же условиях измерены парциальные давления пара для системы дихлоруксусная кислота—вода.

2. Вычислены парциальные давления пара мономеров и димеров монохлоруксусной и трихлоруксусной кислоты над водными растворами этих кислот при температуре 40° и 60° при различных концентрациях.

3. Определены составы пара, отвечающие различным составам жидкой фазы для всех изученных систем.

4. Выяснен характер зависимости общих и парциальных давлений пара от концентрации водных растворов монохлоруксусной и дихлоруксусной кислоты при температуре 40° и 60° и для системы трихлоруксусная кислота — вода при температуре 40°.

5. В водных растворах уксусной и хлоруксусных кислот вследствие гидратации ассоциированные комплексы частично нарушаются. Наиболее сильно гидратируется трихлоруксусная кислота, менее сильно — ди- и моно-, и наконец, слабее всех — уксусная кислота.

6. Положительный характер кривых упругостей пара водных растворов уксусной и хлоруксусных кислот объясняется теми изменениями, которые происходят в молекулярной структуре кислот и воды в процессе растворения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вревский М. С., Работы по теории растворов. Издательство Академии Наук СССР, 1953, стр. 279.
2. Holborn, Scheel u. Henning. Wärmetabellen der Physikalisch Technisch. Reichsanstalt. Braunschweig, 1919.
3. Вревский М. С., Работы по теории растворов. Издательство Академии Наук СССР, 1953, стр. 274.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

Э. Т. Лухакоодер, М. М. Раукас, Э. К. Сийрде

ОБ ЭКСТРАКЦИИ ЖИДКОСТЕЙ В АППАРАТЕ, СНАБЖЕННОМ МЕШАЛКОЙ

(Сообщение 1).

Экстракция широко применяется в химической промышленности для разделения разных смесей.

Одним из видов экстракции является экстракция жидкостей жидкостью. Аппаратура, применяемая для экстракции, может быть различной. Однако ввиду того, что экстракция является одним из видов массообменных процессов, конструкция экстракционной аппаратуры должна по возможности улучшить общие условия массопередачи.

Статика и кинетика процесса экстракции рассматривается в целом ряде монографий [1, 2, 3, 4].

Изыскание путей интенсификации процессов экстракции и их рационального аппаратурного оформления служило на протяжении последних десяти лет предметом многочисленных исследований в нашей стране и за рубежом. Предложено весьма много различных конструкций экстракционных аппаратов для создания тесного фазового контакта, обладающих высокой эффективностью и большой производительностью.

Экстракторы, снабженные механическими мешалками, заслуживают внимания вследствие простоты своей конструкции и сравнительно небольших размеров. Механическая мешалка является часто конструктивным элементом различных типов экстракционных установок для увеличения межфазного контакта.

В существующей литературе имеется сравнительно мало данных, относящихся к процессу массообмена, протекающего между двумя несмешивающимися жидкостями в аппаратах, снабженных мешалками [5, 6, 7, 8, 9].

В настоящей работе исследовалась эффективность экстракционной установки в зависимости от вызванного мешалкой гидродинамического режима, скорости протекания жидкостей, геометрических размеров аппаратуры и от физико-химических свойств растворов.

1. О методике опытов

При исследовании зависимости массопередачи в экстракторах, снабженных мешалками от гидродинамического режима, были применены аппараты таких конструкций и таких геометрических соотношений, которые рекомендованы Романковым, Кафаровым и Касаткиным [10, 11, 12].

Конструктивные условия и геометрические соотношения, применявшиеся при проведении опытов с механическими пропеллерными мешалками, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Соотношения между размерами экстрактора, мешалки и высотой уровня жидкости

№ п/п		H/d	D/d	s/d
1	Пропеллерная мешалка двухлопастная с наклоном 1,3 d	3	3	0,33
2	Пропеллерная мешалка, трехлопастная с наклоном d	3,8	3,8	1

H — высота жидкости, D — диаметр экстрактора, d — диаметр мешалки, s — расстояние мешалки от дна аппарата.
Высота уровня жидкости H равнялась диаметру экстрактора.

Для исследования эффективности извлечения от гидродинамических режимов в экстракторе, снабженном мешалкой, было проведено изучение процесса непрерывной экстракции, причем варьировались следующие факторы: размеры аппаратуры, конструкция пропеллерной мешалки, количество оборотов мешалки, скорость протекания жидкостей и соотношения между сольвентом и раствором.

Диаметры экстракторов были 100, 150, 195, 265 *мм*. Количество оборотов мешалки варьировалась от 100 до 900 *об/мин*. Соотношение между сольвентом и раствором

было от 1 : 1 до 1 : 25, а скорость протекания жидкости от 0,1 до 5,2 *л/мин*.

Опыты проводились на шести системах, характеристика которых дана в таблице 2.

Таблица 2

Использованные в опытах системы

№№ систем	Исходный раствор	Концентрация экстрагируемого вещества	Экстрагент
1	Вода — уксусная кислота	0,5 *гр. — экв.* / *л*	Бензол
2	Вода — уксусная кислота	0,5 „	Толуол
3	Вода — уксусная кислота	0,5 „	Амиловой спирт
4	Вода — фенол	0,2 „	Толуол
5	Вода — бензойная кислота	0,15 „	Толуол
6	Подсмольная вода	10 *гр/л*	Высшие кетоны

Для всех использованных систем и при примененных в опытах условиях определились линии равновесия. При этом уравнении линии в виде $y=kx+v$ рассчитались по опытным точкам методом наименьших квадратов.

Количество перенесенного вещества во всех системах определялось путем объемного анализа. В системе фенол—вода—толуол концентрация водного раствора определялась бромированием [13], а толуольного раствора по методу Чугаева и Церевитиного [13]. Для определения концентрации подсмольной воды применялось кондуктометрическое и потенциометрическое титрование.

Схема опытной установки приведена на рисунке 1.

Раствор и сольвент накачивается из бака (1) и (2) насосами (3) через ротаметы (4) в экстрактор (5), снабженный мешалкой. Мешалка приводится в движение от электромотора (6) при помощиременной передачи (7). Раствор из экстрактора направляется в сепаратор (8), где происходит разделение раствора и экстракта.

Для анализа и установления гидродинамических режимов, имеющих место в экстракторе, использовалось еще фотографирование и киносъемка.

Для вычисления гидродинамических режимов использовалось для проведения визуальных наблюдений фотографирование и для киносъемок на месте второй жидкой фазы воздух.

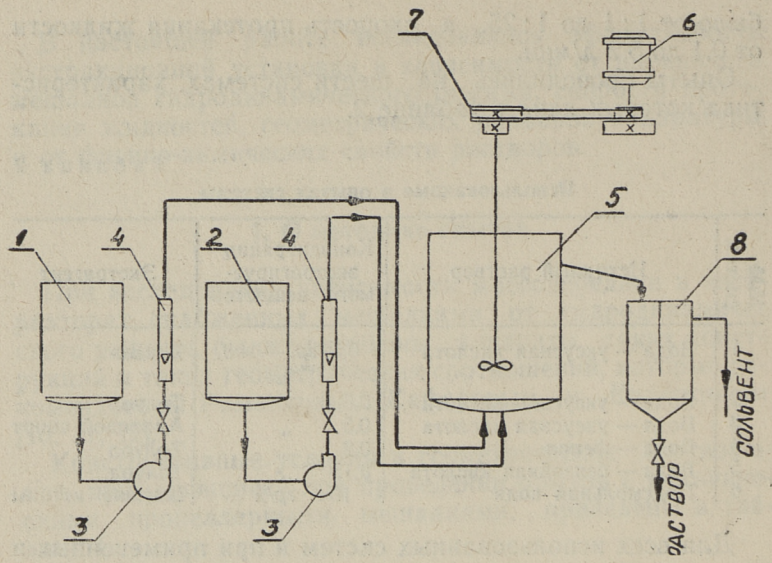


Рис. 1. Технологическая схема экстракционной установки.

Использование двух жидких фаз оказалось невозможным, потому что при сильной турбуленции обе жидкие фазы эмульгировались и наблюдение было невозможно провести.

2. Об обработке опытных данных

Для оценки опытных данных и работы экстрактора применение коэффициента массопередачи оказалось нецелесообразным, поэтому при первичной обработке экспериментальных данных использовалась относительная величина — коэффициент извлечения и эффективности. Для другого диффузионного процесса — абсорбции Рамм [14] дает пять различных значений коэффициента извлечения. По литературным данным [5, 15, 16] можно и при одноступенчатой прямоточной экстракции, как это имело место в условиях настоящего опыта, эффективность процесса выразить пятью различными путями. Графическое изображение этого процесса дано на рисунке 2.

При этом принято, что линию равновесия в пределах

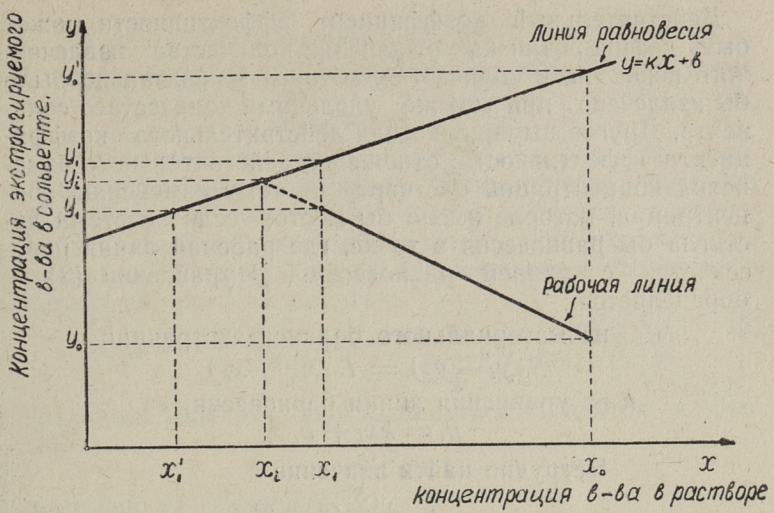


Рис. 2. Изображение равновесной и рабочей линии при прямоточной и одноступенчатой экстракции.

определенных концентраций можно представить в виде прямой описываемой уравнением $y=kx+b$.

1. Общий коэффициент эффективности или коэффициент извлечения [15]: отношение количества извлеченного компонента к его содержанию в исходном растворе

$$e_o = \frac{x_o - x_1}{x_o}. \qquad (1)$$

2. Максимальный коэффициент эффективности имеет место при минимальной концентрации выходящего из экстрактора раствора, которая может быть достигнута при том же отношении раствора и сольвента

$$e_n = \frac{x_o - x_i}{x_o}. \qquad (2)$$

3. Отсюда действительный коэффициент эффективности [15]

$$\varepsilon = \frac{e_o}{e_n} = \frac{x_o - x_1}{x_o - x_i}, \qquad (3)$$

где x_0 — начальная концентрация раствора; x_1 — конечная концентрация раствора; x_i — концентрация раствора при условии достижения равновесия.

Действительный коэффициент эффективности может быть дефинирован как отношение количества извлеченного вещества к количеству, которое максимально было бы извлечено при том же удельном количестве сольвента. Другое выражение для действительного коэффициента эффективности: отношение действительного изменения концентрации раствора к тому изменению концентрации, которое имело бы место, если система достигла бы равновесия в точке, где рабочая линия пересекается с линией равновесия. В уравнении (3) x_i определяется

из материального баланса экстракции

$$S(y_i - y_\circ) = L(x_\circ - x_i)$$

и из уравнения линии равновесия

$$y_i = kx_i + b.$$

Нетрудно найти значение

$$x_i = \frac{x_\circ + \frac{S}{L}(y_\circ - b)}{1 + \frac{S}{L}k},$$

которое после подставки в формулу (3) дает:

$$\varepsilon = \frac{(y_1 - y_\circ)\left(1 + \frac{S}{L}k\right)}{kx_\circ + b - y_\circ}, \tag{4}$$

где: y_1 и y_0 — конечная и начальная концентрации сольвента; S — количество сольвента; L — количество раствора; k — наклон линии равновесия; b — начальная ордината линии равновесия; x_0 — начальная концентрация раствора.

В случае, если сольвент в начале экстракции не содержит экстрагируемого вещества, т. е. $y_0 = 0$, уравнение (4) приобретет следующий вид:

$$\varepsilon = \frac{y_1\left(1 + \frac{S}{L}k\right)}{kx_\circ + b}. \tag{5}$$

Остальные два выражения для коэффициента эффективности используют уравнения типа Мурфи [16].

4. Коэффициент эффективности дефинируется как отношение действительного изменения концентрации сольвента к тому изменению концентрации, которое имело бы место, если выходящий из экстрактора сольвент был бы в равновесии с раствором, вытекающим из экстрактора.

$$e_{сольв} = \frac{y_1 - y_0}{y_1^1 - y_0}.$$

При помощи уравнения равновесия $y_1^1 = kx_1 + b$, получим

$$e_{сольв} = \frac{y_1 - y_0}{kx_1 + b - y_0}. \quad (6)$$

5. Коэффициент эффективности со стороны раствора — отношение изменения концентрации раствора при действительном процессе к тому изменению концентрации раствора, имеющему место, если уходящий из экстрактора раствор был бы в равновесии с уходящим в настоящее время сольвентом.

$$e_{раств} = \frac{x_0 - x_1}{x_0 - x_1^1} = \frac{x_0 - x_1}{x_0 - \frac{y_1 - b}{k}} = \frac{k(x_0 - x_1)}{kx_0 + b - y_1}. \quad (7)$$

Численное значение коэффициента ε находится в пределах

$$0 < \varepsilon < 1,$$

как видно из уравнения (1).

По своему физическому смыслу ε аналогично коэффициенту полезного действия процесса.

В настоящей работе исходили для расчета коэффициентов эффективностей из уравнения (5), как целесообразного и подходящего выражения для расчета коэффициента эффективности.

3. Гидродинамические режимы, наблюдаемые в экстракторе, снабженным мешалкой

Обработка данных, полученных при помощи фотографирования и киносъемки, показала, что при экстрагировании можно определить несколько гидродинамических режимов.

В случае малоинтенсивного перемешивания можно было отметить обостоятельства, когда пузырки поднимутся через жидкости свободно и вращающие лопасти мешалки не увлекут их за собой, исключая некоторые редкие пузырки, которые разбиваются лопастями мешалки (рис. 3, фото 1).

При увеличении интенсивности перемешивания, это значит при увеличении оборотов мешалки, пузырки захватываются лопастями мешалки, разбиваются и направляются в круговое движение (рис. 3, фото 2).

Дальнейшее увеличение интенсивности перемешивания превращает картину движения жидкости, пузырки дис-

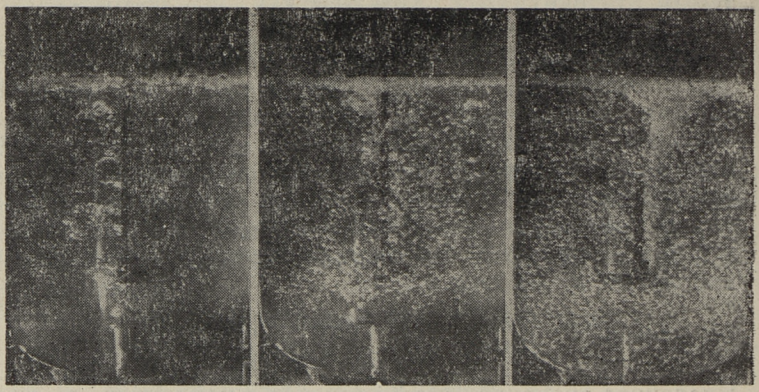


Рис. 3. Фотосъемки жидкостной среды при разных гидродинамических режимах процесса перемешивания.

Фото 1) режим малоинтенсивного перемешивания (скорость вращения мешалки 100 *об/мин*; фото 2) режим интенсивного перемешивания (скорость вращения мешалки 500 *об/мин*; фото 3) режим интенсивного перемешивания с образованием глубокого конуса в жидкости (скорость вращения мешалки 800 *об/мин*).

пергируются еще больше, причем образующийся конус в жидкости достигает лопастей (рис. 3, фото 3).

Обрабатывая опытные данные с точки зрения коэффициента эффективности выяснилось, что можно определить еще третий режим (рис. 4) кроме двух гидродинамических режимов, выясненных при фотографировании и киносъемках.

Полученный третий режим совпадает с обстоятельством в экстракторе, когда интенсивность перемешивания так велика, что образующийся конус в жидкости достигает лопастей мешалки (рис. 3, фото 3).

Как видно из опытных данных на графике (рис. 4) и из визуального и фотографического анализа, в данном случае мы имеем дело с тремя областями, которые можно распределить с гидродинамической точки зрения, а именно следующие:

I область малоинтенсивного перемешивания

$$\varepsilon = A_1 Re_м^{0,04}$$

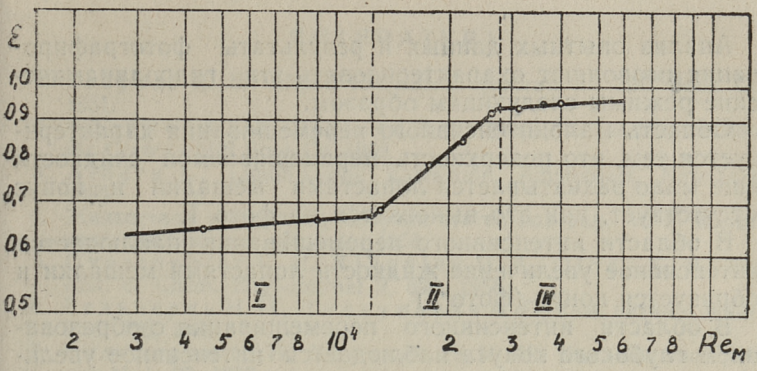


Рис. 4. Зависимость коэффициента эффективности от критерия $Re_{меш}$

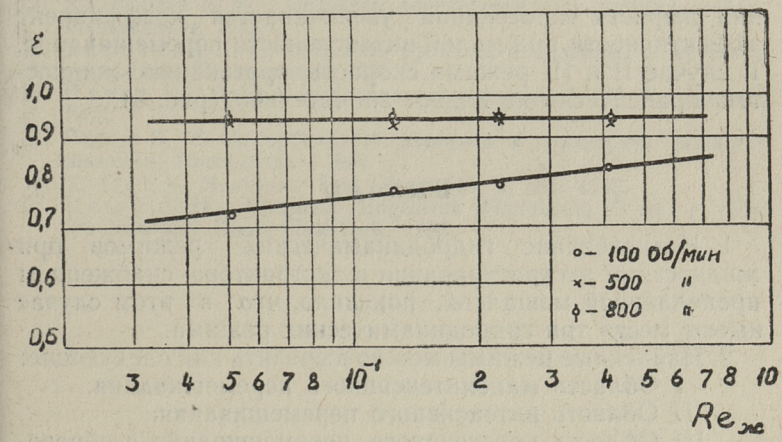


Рис. 5. Зависимость коэффициента эффективности от критерия $Re_{жид}$

II область интенсивного перемешивания

$$\varepsilon = A_2 \, Re_м^{0,5}$$

III область интенсивного перемешивания с образованием глубокого конуса в жидкости

$$\varepsilon = A_3 \, Re_м^{0,04}$$

Анализ опытных данных и результаты фотографирования позволяют охарактеризовать эти гидродинамические режимы следующим образом.

Область малоинтенсивного перемешивания характеризуется тем, что поверхность перемешиваемой жидкости еще мало захватывается лопастями мешалки и конус отсутствует, как это выясняется на фото 1.

В области интенсивного перемешивания наблюдается интенсивное увеличение жидкости лопастями мешалки и образуется конус (фото 2).

В области интенсивного перемешивания с образованием глубокого конуса наблюдается интенсивное увеличение жидкости лопастями мешалки, причем вершина конуса почти достигает лопастей (фото 3).

Также изучали зависимости коэффициента эффективности от скорости протекания жидкости через экстрактор. Анализ опытных данных показал, что при увеличении скорости протекания увеличивается коэффициент эффективности при малой интенсивности перемешивания. В случае II и III режима скорость протекания жидкостей практически не влияет значительно (рис. 5).

Выводы

1. Исследование гидродинамических режимов при жидкостном экстрагировании в экстракторе, снабженном пропеллерной мешалкой, показало, что в этом случае имеют место три гидродинамических режима.

2. Найденные режимы можно выразить как следующие:

I Область малоинтенсивного перемешивания.

II Область интенсивного перемешивания.

III Область интенсивного перемешивания с образованием глубокого конуса в жидкости.

3. Разработано целесообразное уравнение для вычисления коэффициента эффективности при прямоточной одноступенчатой экстракции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Treybal R. E., Liquid Estraction, McCraw — Hill Book Co, 1951.
2. Sherwood T. K., Pigford R. L., Absorption and Extraction, Mc Craw — Hill Book Co, 1952.
3. Alders L., Liquid-Liquid Extraction, Amsterdam, New-York, 1955.
4. Жидкостная экстракция, Сборник статей под ред. А. Г. Касаткина, Госхимиздат, Москва, 1958.
5. Overcashier R. H., Kingsley H. A., Olney K. B., Am. Inst. of Chem. Eng.-Journal 2, 529, 1956.
6. Гельперин Н. И., Лиакумович А. Г., Хим. наука и пром. 3, 6, 725, 1958.
7. Гельперин Н. И., Кравченко И. И., Хим. машиностроение № 1, 28, 1959.
8. Mask D. E., Uhl V. W., Chem. Eng. 54, 10, 115, 1947.
9. Лухакоодер Э. Т., Сийрде Э. К., Труды ТПИ, серия А, № 165, 176, 1959.
10. Романков П. Г., Гидравлические процессы химической технологии, Госхимиздат, 1948.
11. Кафаров В. В., Процессы перемешивания в жидких средах, Госхимиздат, 1949.
12. Касаткин А. Г., Основные процессы и аппараты химической технологии, Госхимиздат, 1955.
13. Бауер К., Анализ органических соединений, И. Л., Москва, 1953.
14. Рамм В. М., Абсорбционные процессы в химической промышленности, Госхимиздат, 1951.
15. Tiller E. M., Chem. Eng. Progr. 45, 6, 391, 1949.
16. Perry J. H., Chemical Engineers Handbook, 3 ed. p. 554, McGraw-Hill Book, New-York, 1950.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

Э. Г. Уус, Р. Р. Мунтер, Э. К. Сийрде

О ВОПРОСАХ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА БЕМИТА

(Сообщение 1)

Быстрыми темпами развивающаяся строительная деятельность предъявляет все большие требования к нашей промышленности строительных материалов, в том числе и к производителям материалов для кровельных покрытий. Наряду с количественными показателями значительно повысились требования и к качеству кровельных материалов. Современный кровельный материал должен удовлетворять ряду требований, как-то прочность, атмосферостойкость и др., и в качестве одного из основных требований быть легким, что позволит экономить материалы в части несущих конструкций кровли. Наряду с керамической, цементно-песчаной и известково-песчаной черепицей, шифером и рубероидом все большее распространение в нашей стране, а также заграницей, находят изготовляемые из различных местных отходов волнистые листовые кровельные материалы типа «бемит». Преимуществом последних по сравнению с шифером является наличие значительно более дешевой и доступной базы исходного материала.

Волнистые листовые кровельные материалы типа «бемит» изготовляются на базе битумных вяжущих, с использованием в качестве наполнителей текстильных и льняных отходов, бумажной макулатуры и пр. Получаемая продукция отличается малым весом, обладает хорошей механической прочностью и большой упругостью, что исключает разрушение материала при транспорте и укладке. Ввиду того, что производство листового кровельного материала на основе местных отходов органи-

зовано до настоящего времени только на мелких предприятиях местной промышленности, то при разработке производственной технологии руководствовались только методом практического опыта, но отсутствует более глубокий и детальный, теоретически обоснованный подход к возникающим проблемам.

В начале 1960 г. был пущен в эксплуатацию бемитный цех Таллинского промкомбината «Паркет» мощностью 500 000 $м^2$ в год. В пусковой период цеха кафедра химической технологии ТПИ приняла участие в разрешении ряда возникших технологических проблем. В настоящем излагаются рассмотренные проблемы и приводятся данные о произведенных для их разрешения экспериментальных работах.

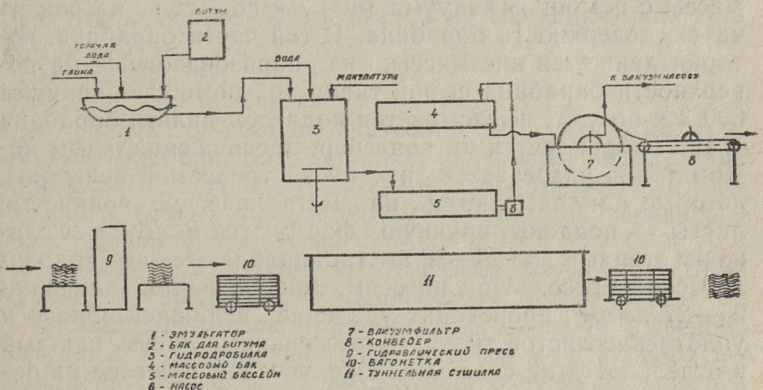


Рис. 1. Технологическая схема производства бемита.

Не учитывая некоторых местных особенностей в Советском Союзе применяется следующая схема (рис. 1) технологии производства бемита [1]. В качестве сырья используются текстильные отходы или бумажная макулатура, битум и глина. В ходе технологического процесса куски глины измельчаются и размачиваются в воде. Таким путем подготовленную глину помещают в червячную глиномешалку, где добавлением горячей воды и перемешиванием достигается пластическая глиняная масса. К последней во время работы мешалки добавляется горячий (140°С) битум марки БН III. Используемое соот-

ношение битума и глины равно 2 : 1. Для устранения склеивания частиц битума в конце перемешивания добавляется холодная вода. Состав получаемой эмульсии * находится в пределах: глины — 25%, битума — 50% и воды — 25%. Волокнистая суспензия получается путем размельчения предварительно отсортированной бумажной макулатуры в гидродробилке. К однородной жидкой волокнистой массе добавляется эмульсия. В гидродробилке концентрация массы не должна превышать 7%. Соотношение эмульсии и бумажной массы равно 1 : 1, рассчитывая на сухую бумагу. Полученную из гидродробилки массу разбавляют рециркуляционной водой до концентрации 1—2%. Затем разбавленную массу направляют в ванну барабанного вакуумфильтра. В погруженной части барабана происходит всасывание сырой массы с помощью вакуума (400 *мм* вод. ст.) на решетчатую поверхность барабана. В той части барабана, которая движется вне массы, из образовавшейся на поверхности барабана сырой ткани с помощью вакуума 600 *мм* вод. ст. высасывается вода. С фильтр-барабана ткань направляется на конвейер. Здесь специальным ножом ткань разрезается на куски требуемой величины, которые накладываются на металлические волнистые листы — поддоны, вручную формуются и, будучи сложены стопами (по 25—30 шт.), направляются под гидравлический пресс. Под прессом, при удельном давлении 25—27 *кг/см*^{2}, происходит удаление излишней влаги и уплотнение листов ткани. Прессованные листы, каждый в отдельности на своем поддоне, устанавливаются на полочные вагонетки и направляются в туннельную сушилку. В сушилке происходит удаление излишней влаги и пропитка листов битумом. Процесс просушивания протекает при температуре 120—140°С в течение 8—12 часов. В качестве сушильного агента используется воздух, предварительно нагреваемый паровыми радиаторами, установленными на внутренние стенки сушилки. После просушки бемитные листы снимают с поддонов и сдают на склад.

При практическом внедрении вышеизложенной технологической схемы в бемитном цехе промкомбината «Паркет» были выявлены следующие пробелы и недостатки:

---

* Полученную массу в дальнейшем условно называют эмульсией.

1. Процесс изготовления эмульсии производится в основном вручную. Механизировано только смешивание глины с битумом. Описанный способ эмульгирования не обеспечивает также равномерного распределения частиц битума в массе, особенно в случае применения битумов более высоких марок, это однако приводит к разнобою в качестве бемитных листов. Вышеизложенные обстоятельства в свою очередь обуславливают неудовлетворительные санитарно-технические условия и низкую культуру производства.

2. Остаются неиспользованными скрытые в операциях формовки возможности автоматизации (на примере шиферных заводов).

Так следует автоматизировать и механизировать:

а) разрезание сырого полотна;
б) укладывание сырых листов на металлические поддоны;
в) волнировку;
г) отправку под пресс.

3. Процесс сушки окончательно не разработан и не автоматизирован. Высушивание происходит недопустимо длительно и вследствие высокой себестоимости отопительного пара является одним из факторов, повышающих стоимость продукта.

4. Требуют разрешения вопросы повышения огнестойкости бемита и его окрашивания.

В исследовательской работе, выполненной кафедрой химической технологии ТПИ в течение пускового периода бемитного цеха, рассматривались следующие существенные проблемы:

1. механизация приготовления эмульсии и повышение ее качества,
2. зависимость свойств бемита от соотношения составных частей,
3. усовершенствование и автоматизация процесса сушки,
4. возможности окрашивания и повышения огнестойкости бемита.

Приготовление эмульсии

Для разработки более эффективного метода приготовления эмульсии провели исследование на соответствующей опытной установке. Установка состояла из мешалки

типа гидродробилки и имела вид цилиндрического сосуда, высотой 60 *см* и диаметром 45 *см* с конусообразным дном. В верхней части установки помещался бак для плавки битума. Эффект перемешивания достигали с помощью маленького (Ø 10 *см*) турбинного колеса, помещенного в нижней части мешалки и вращающегося со скоростью 1400 *об/мин*. Плавка и последующее нагревание битума производилось в плавильном баке, установленном над гидродробилкой, при температуре 140—145°С. Плавильный бак соединялся с гидродробилкой, хорошо изолированной и снабженной нагревателем приводной трубкой диаметром 8 *мм*, которая ниспадала в направлении касательной на расстоянии 2—3 *см* от дна гидродробилки. Для приготовления эмульсии применяли кембрийскую глину карьера Таллинского завода строительной керамики и нефтяной битум марки БН-III (ГОСТ 1544-52). Использованная глина относится к легкоплавким глинам средней пластичности и имеет следующий основной состав: SiO_2—67%, $Al_2O_3+TiO_2$—17%. Удельный вес — 2,75 *г/см*^{3}.

Для изыскания условий получения тонкой и однородной эмульсии изучалось влияние температуры эмульгируемой среды и соотношений составных частей эмульсии. С этой целью в гидродробилку отмеривали взвешенное количество размельченной на бегунах глины и воду. Перемешивали до образования однородной суспензии и подогревали при каждом отдельном опыте до различной начальной температуры в пределах 30—60°С. С достижением водно-глинистой суспензией намеченной для опыта начальной температуры, открывали течь битума в суспензию, перемешиваемую турбинным диском гидродробилки. Опыты производились при постоянной скорости подачи битума, варьируя при этом соотношения битума и глины в пределах от 2:1 до 0,5:1.

В зависимости от количества введенного в водно-глинистую суспензию горячего битума и от начальной температуры суспензии каждый раз конечные температуры эмульсии, а тем самым и рассчитанные средние температуры ее были различными. Благодаря большому числу оборотов турбины была достигнута хорошая диспергируемость капелек битума в водно-глинистую суспензию.

Данные и результаты проведенных опытов представлены в таблице 1 и рис. 2. Из рис. 2 явствует, что наи-

лучшей рассчитанной средней температурой эмульгирования является 70°С, при которой достигается средняя величина зерен частиц битума размером 30. Средняя величина зерен частиц эмульсии была определена с помощью микроскопа МИН-4, используя шкалу окуляра.

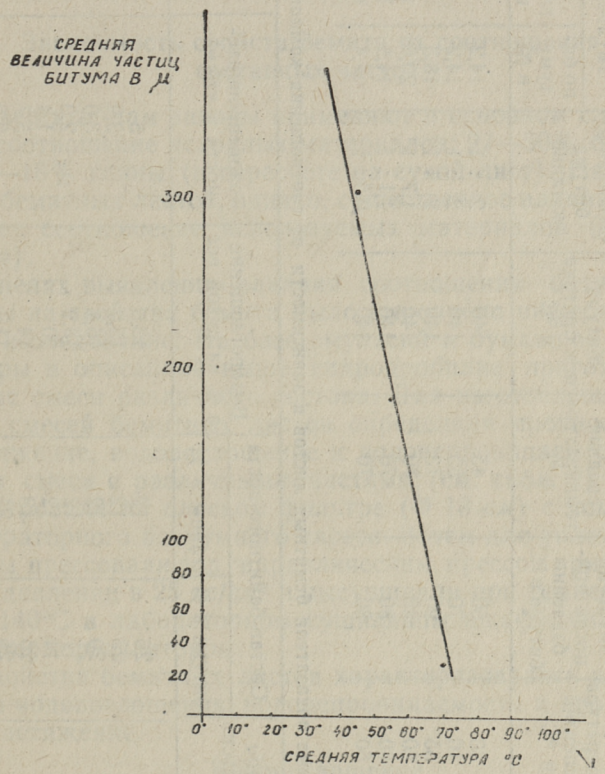


Рис. 2. Средняя величина частиц битума в эмульсии в зависимости от температуры приготовления эмульсии.

Применяя однако меньшее соотношение между битумом и глиной, при той же температуре эмульгирования, удалось получить еще более однородные и мелкозернистые эмульсии (см. табл. 1). Также выяснилось, что при данном числе оборотов турбины возможно повысить кон-

Таблица 1

Величина находящихся в эмульсии частиц битума в зависимости от условий приготовления эмульсии

№№ п/п	Начальная концентрация суспензии в %	Начальная температура суспензии в °С	Температура эмульсии после прибавления битума в °С	Расчетная средняя температура в °С	Температура битума при притоке в °С	Отношение битума к глине	Концентрация эмульсии		Средняя величина частиц битума в *мк*
							по битуму в %	по глине в %	
1	15	30	60	45	140	2 : 1	14,2	7,1	300
2	15	40	70	55	140	2 : 1	14,2	7,1	184
3	30	55	90	73	140	2 : 1	18,3	9,1	30
4	30	60	80	70	140	1,7 : 1	20,6	12	32
5	30	60	80	70	140	1,1 : 1	14,5	13	25
6	30	60	80	70	140	0,5 : 1	7,4	14	20

Таблица 2

Характерные показатели бемитных листов в зависимости от соотношения компонентов

№№ п/п	Размер частиц битума в эмульсии в *мк*	Состав бемитного листа		Водопоглощение в % на сухой вес	Водонепроницаемость в *кг/см*³	Прочность на растяжение в *кг*
		битума в %	глины в %			
1	30	26	12	13,6	5	80
2	30	23	12	15,2	3,9	82
3	30	20	12	16,8	3,0	84
4	30	17	12	18,2	2,0	82
5	30	14	12	20	1,4	75
6	32	26	13	14	5,7	80
7	25	26	24	11	6,5	76
8	20	26	47	5,2	7,9	69
9	32	20	11	18	3,5	85
10	25	20	18	16	4,0	82
11	20	20	38	10,8	4,8	75

центрацию суспензии глины (до добавления битума) до 30%. Наблюдаемое во время введения битума повышение консистенции всей массы в смеси помогает предотвратить одновременно добавляемая вода. Учитывая также добавляемую в конце перемешивания охладительную воду, конечная концентрация эмульсии получается в 18—25% (твердого вещества в массе).

Зависимость свойств бемита от соотношения составных частей

Известные нам заводы применяют в основном следующее соотношение исходных материалов: 27—30% битума и 14—18% глины (в пересчете на сухой лист). На свойства бемитных листов, однако, существенное влияние оказывает соотношение используемых материалов (битум, глина).

В целях выявления влияния соотношения битума и глины на свойства бемита было выполнено нижеследующее исследование. На базе эмульсий и бумажной макулатуры в описанной выше гидродробилке приготовили сырые смеси различного состава. Для изготовленных из этих смесей бемитных листов определили прочность на растяжение, водопоглощение и водонепроницаемость.

Из смеси с различными частями (см. табл. 2) листы фильтровали на плоском фильтре (Ø 18 *см*) с помощью лабораторного вакуумного насоса. Затем для уплотнения листы прессовали под гидравлическим прессом при удельном давлении в 25 *кг/см*^{2} и высушивали при температуре 90—140°С в лабораторном сушильном шкафу, снабженном терморегулятором.

Свойства бемитных листов характеризовались изменением водопоглощения, водонепроницаемости и прочности на растяжение.

Водопоглощение

Водопоглощение определяли по разности веса бемитных листов до и после хранения их в холодной воде в течение 24 часов. Данные опытов представлены в табл. 2 и на рис. 3.

Полученные результаты показывают, что с повышением соотношения глины и битума в 2 раза при постоянном содержании глины наблюдается также почти двукратное повышение водопоглощения (в 1,8 раза — с 12% до

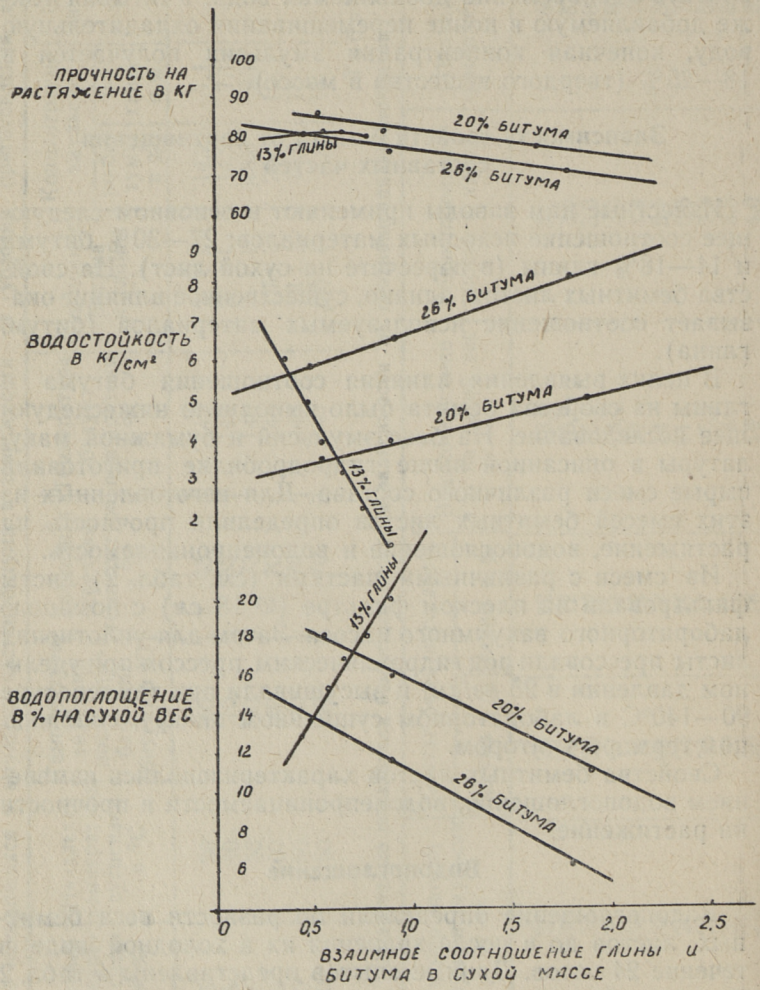


Рис. 3. Технические свойства бемита в зависимости от соотношения глины и битума в сухой массе.

22% на сухой вес). Увеличение же соотношения глины и битума в 4 раза при постоянном содержании битума понижает водопоглощаемость в 2,0—2,5 раза.

Водонепроницаемость

Водонепроницаемость листов определяется временем, потребным для того, чтобы сквозь лист бемита, подвергнутого давлению водяного столба высотой в 15 *см,* просочилась вода. Определенная указанным методом водонепроницаемость производимого бемита находится в пределах от 2,5 до 3 недель. Ввиду большой затраты времени подобный метод определения водонепроницаемости как при исследованиях, так и в производственном процессе завода и при контроле готовой продукции является сравнительно неудобным. Поэтому определение водонепроницаемости под давлением стоячего водяного столба было нами заменено испытанием на водяное давление, создаваемое при помощи ручного гидронасоса. Для этого опытный образец бемита прикрепляли к концу напорного трубопровода насоса при помощи специального штуцера, на конечной поверхности которого были просверлены отверстия диаметром 4 *мм* для наблюдения за просачиванием воды.

Постепенно повышая давление воды из напорного трубопровода через специальный кран, предварительно вытесняли воздух, затем кран закрывали и давление повышали до 7 *кг/см*^{2}.

На основании произведенных сравнительных опытов выяснилось, что водонепроницаемость изготовляемого бемита, отвечающего временным техническим условиям, по данному методу исследования была 5—5,5 *кг/см*^{2}. В табл. 2 и на рис. 3 приводятся данные опытов по определению водонепроницаемости бемитных листов разного состава. Эти данные показывают, что 2-кратное повышение соотношения глины и битума при постоянном содержании глины понижает водонепроницаемость бемита в 3 раза. Увеличение же содержания глины в листе в 4 раза, при постоянном содержании битума, повышает водонепроницаемость в 1,5 раза.

Прочность на растяжение

Прочность на растяжение бемитных листов определяли на специальной машине для полосы шириной в 5 *см.*

Результаты проведенных опытов показывают (см. табл. 2 и рис. 3), что прочность бемита на растяжение зависит в основном от содержания глины, тогда как зависимость от содержания битума мало заметна. С увеличением содержания глины листы уплотняются, становятся еще более твердыми и прочными, однако при этом уменьшается их эластичность и прочность на растяжение. Повышение соотношения глины и битума в 3 раза при постоянном содержании битума приводит к одновременному снижению прочности на растяжение в 1,2 раза. Средняя прочность на растяжение бемитной полосы шириной в 5 *см* и толщиной в 4 *мм* составляет 40 *кг/см*^{2}, достигая в случае отдельных, особенно качественных листов до 60 *кг/см*^{2}.

Окрашивание бемита

Весьма существенной проблемой в технологии бемита является его окрашивание. Окрашивание бемита по сравнению с шифером значительно сложнее. В настоящей работе в вопросе окрашивания исходили из двух целей: 1) придание листу большей декоративности и 2) повышение атмосферо- и огнестойкости бемита. Исходя из технологического процесса производства бемита, наиболее целесообразным представилось бы красить сырые листы непосредственно до их прессования и сушки, так как в этом случае обеспечивается лучшее присоединение красочного пигмента к волокнам бумаги и процесс сушки не составит особого вопроса ввиду того, что высыхание слоя краски и пропитывание листа битумом происходит в той же сушилке. Однако, с другой стороны, именно последняя фаза процесса, т. е. пропитывание листа битумом составляет особую проблему в окрашении бемита. При плавлении битум выступает на поверхность листа, образуя коричневые пятна. В результате проведенных исследований в основном удалось устранить это явление.

Опыты окрашивания бемитных листов проводились по следующим технологиям: *

1) До прессования бемитный лист покрывали тонким слоем минерального пигмента. После просушки выяснилось, что тонкость пигмента была недостаточной. Слой краски оказался также недостаточно связанным с по-

* Исследование технологии окрашивания бемита продолжается.

верхностью листа, а на окрашенной поверхности выступали пятна битума.

2) В качестве вяжущего к пигменту добавляли 10%-ный раствор жидкого стекла, что значительно улучшило связывание пигмента с листом, однако не предотвратило образования пятен битума на окрашенной поверхности.

3) Во избежание просачивания битума на поверхность листа под пигментом был создан изоляционный подслой из кирпичной пыли размером зерен 0,25 *мм*. На этот подслой тонким слоем наносили смесь пигмента краски и 10%-ный раствор жидкого стекла. Результаты получились неудовлетворительные: ввиду сравнительно малого содержания битума в листах не произошло ожидаемого связывания между подслоем и частицами битума, в результате чего подслой оказался неустойчивым и при сгибании листа отделялся вместе с покрывным слоем.

Таблица 3

Огнестойкость бемита

№№ п/п	Характеристика испытываемого материала	Начало возгорания после установки над пламенем высотой 40 *мм*	Время горения	Вес до горения в *г*	Вес после горения в *г*	Потеря по весу в %
1	Неокрашенный лист с размерами 10×10 *см*	35 *сек*	в течение 5 *мин.* полностью сгорел	33,8	—	100%
2	Окрашенный смесью минер. пигмента и 10%-ным раствором жидкого стекла лист размерами 10×10 *см*	100 *сек*	сгорел в течение 6 *мин*; дымился и тлел в течение 3 *мин*	34,6	12,0	65%

4) Бемитный лист до прессования покрывали смесью очень тонкого минерального пигмента (удельная поверхность 2000—3000 $см^2/г$) и 10%-ного раствора жидкого стекла и затем вторично перекрывали слоем 10%-ного раствора жидкого стекла. Результаты окрашивания были сравнительно хорошими. У окрашенных опытных листов

отмечалось хорошее присоединение пигментного слоя к волокнам бумаги; последующее повторное покрытие 10%-ным раствором жидкого стекла дало непачкающую поверхность листа. Просачивание битума сквозь слой краски было минимальным.

В таблице 3 даны результаты опытов вместе со сравнительными данными по огнестойкости для окрашенных и неокрашенных листов бемита. Показатели огнестойкости бемита были определены в соответствии с существующими противопожарными нормами Н-102-54.

1. Температура задымления бемита 185°С.
2. При нагревании бемита до 360°С бемит обугливается, но не воспламеняется.

5) Окрашивание бемитного листа после высушивания (т. е. готового продукта) минеральными и масляными красками, аналогично покрытию деревянных конструкций, не дало желаемых результатов.

Выводы

В результате настоящих исследований разработан более современный, по сравнению с существующим, метод для приготовления вяжущей эмульсии для производства бемита, позволяющий повысить степень механизации и автоматизации указанного процесса и создать более гигиенические условия труда.

На основе проведенных опытов представляется возможным установить степень влияния соотношений исходных веществ — глины, битума — на свойства бемита, что следует учитывать при улучшении качества бемитного кровельного материала и при экономии сырья.

Покрытие бемитных листов в ходе технологического процесса смесью пигмента и жидкого стекла улучшает свойства и значительно повышает огнестойкость этого кровельного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Применение беспрерывной отливки в производстве бемита. Инф. письмо № 38 (171) по обмену производственно-техническим опытом. Констр. контора «Укрпромконструктор». Киев, 1958.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде

ПРОЦЕСС ДИСТИЛЛЯЦИИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

(Сообщение 1)

Определение концентраций и количеств жидкой и паровой фаз при дистилляции с водяным паром многокомпонентных смесей

В случае периодической дистилляции (или конденсации) многокомпонентных жидкостных смесей, концентрации паровой и жидкой фаз и число молей жидкой фазы являются постоянно изменяющимися величинами и связаны между собой дифференциальным уравнением Рэлея. При этом в случае идеальных жидкостей концентрации жидкой фазы и паровой фазы связаны законом Рауля.

Эти закономерности действительны также и для равновесной замкнутой системы многокомпонентных смесей жидкостей. Такая равновесная система однозначно определена по фазовому правилу Гиббса, если число степеней свободы системы характеризуется тем же числом параметров. Например, системы с двумя степенями свободы характеризуются обычно давлением и температурой. В случае многокомпонентных систем обычно дополнительно даются также концентрации (количества) присутствующих в системе компонентов, соответственно числу степеней свободы. В таком случае состояние системы определено. При практической задаче часто возникает необходимость найти также концентрации и количества паровой и жидкой фаз.

Имея дело с компонентами, подчиняющимися закону Рауля, для двух- и трехкомпонентной равновесной сис-

темы концентрации жидкой и паровой фаз можно найти как графическим, так и аналитическим путем [1, 2, 3].

В случае двухкомпонентной системы молярная доля x, компонента в жидкой фазе выражается:

$$x_1 = \frac{P - P_2}{P_1 - P_2}, \tag{1}$$

где P — общее давление в системе;
P_1 и P_2 — упругости насыщенных паров компонентов при заданной температуре.

При трехкомпонентной системе концентрация присутствующего в жидкой фазе компонента в молярных долях может быть рассчитана по уравнению [1]:

$$x_1 = \frac{\alpha_1}{1 + e\left(\frac{P_1}{P} - 1\right)}, \tag{2}$$

где α_1 — содержание компонента в исходной смеси в молярных долях;

e — часть паровой фазы из общего количества молей исходных веществ $(0 \leqslant e \leqslant 1)$.

В уравнении (2) фигурирует также фактор e, определяющий количество вещества в паровой фазе, который в свою очередь зависит от начальной концентрации, температуры и давления. В случае многих практических задач основной интерес представляет, однако, нахождение в равновесной системе количеств паровой и жидкой фаз.

Методы расчета, применяемые для нахождения количеств паровой и жидкой фаз многокомпонентной равновесной системы [1, 4, 5], дают экзактный ответ при двух- [1, 4, 5] и трехкомпонентных [1] системах. В случае бо́льшего количества компонентов решение уравнения, определяющего количества компонентов паровой и жидкой фаз, необходимо или целесообразно производить путем последовательного приближения, так как уравнение в этом случае представляется в виде уравнения третьей или даже высшей степени.

При помощи приведенных методов расчета [4] представляется возможным рассчитать также и такую равновесную систему, в которой дополнительный компонент (например, инертный газ или пар какого-либо веще-

ства) присутствует только в паровой фазе системы, при предпосылке, что число молей такого компонента в газовой или паровой фазе известно. Подобное увеличение количества компонентов требует зачастую, однако, при определении количеств паровой и жидкой фаз применения методов последовательного приближения.

Как исключительный случай можно рассматривать системы, содержащие инертный газ, парциальное давление которого известно, а количество его в системе неизвестно. Однако парциальное давление компонента в равновесной системе известно, когда компонент присутствует в жидкости в качестве самостоятельной фазы. Таким образом присутствующий в виде инертного газа или пара компонент должен дать в жидкой фазе с другими — между собой растворимыми — жидкими компонентами несмешивающуюся систему. Практически такое состояние наблюдается в равновесных системах в присутствии насыщенного пара, как это имеет место в условиях дистилляции с насыщенным водяным паром.

Из представляемого ниже метода определения количеств и концентраций жидкой и паровой фаз многокомпонентной равновесной системы явствует, что задача значительно упрощается в случае, когда парциальное давление присутствующего в системе инертного газа (пара) известно, что имеет место при трехфазной дистилляции с водяным паром.

При n-компонентной смеси давление смеси $P_{см}$ при данной температуре будет:

$$p_1+p_2+\ldots+p_n = P_{см}, \qquad (3)$$

где p_1, p_2, ... p_n — парциальные давления отдельных веществ.

Согласно закону Рауля парциальные давления равны:

$$p_1=P_1x_1; \qquad p_2=P_2x_2; \quad p_n = P_n x_n, \qquad (4)$$

где x_1, x_2 ... x_n — молярные доли веществ в жидкости;

P_1, P_2 ... P_n — давление паров отдельных веществ.

Отсюда следует:

$$P_1x_1+P_2x_2+\ldots+P_n x_n = P_{см}. \qquad (5)$$

В присутствии инертного газа в паровой фазе общее давление P системы при температуре равновесия равно:

$$P=P_{см}+P_i = P_1x_1+P_2x_2+\ldots+P_n x_n + P_i, \qquad (6)$$

где P_i — парциальное давление инертного газа или пара. В отсутствии инертного газа или пара:

$$P=P_{см}.$$

Если исходная смесь жидкостей содержала F_1, F_2 ... F_n — молей отдельных жидкостей, то при какой-то заданной температуре и давлении устанавливается новое равновесие, материальный баланс которого, составленный для отдельных веществ и для всей смеси с учетом жидкой и паровой фазы, будет таков:

$$\begin{aligned} F_1&=D_1+W_1 \\ F_2&=D_2+W_2 \\ &\cdots\cdots \\ F_n&=D_n+W_n \\ \hline F&=D+W \end{aligned} \quad , \tag{7}$$

где D, D_1, D_2 ... D_n — количество молей в паровой фазе;

W, W_1, W_2 ... W_n — количество молей в жидкой фазе;

F — общее количество молей вещества в системе.

Количество молей отдельных веществ в паровой фазе можно выразить так:

$$D_1=\frac{P_1x_1}{P}\cdot D;\quad D_2=\frac{P_2\cdot x_2}{P}\cdot D;\quad D_n=\frac{P_n\cdot x_n}{P}\cdot D, \tag{8}$$

а молярная доля компонентов жидкости равна:

$$x_1=\frac{W_1}{W};\qquad x_2=\frac{W_2}{W};\qquad x_n=\frac{W_n}{W}. \tag{9}$$

Общее число молей веществ, находящихся в паровой фазе, равно:

$$D=F-W \tag{10}$$

Уравнениям (8) можно придать следующий вид:

$$\begin{aligned} D_1&=\frac{P_1x_1}{P}\cdot D=\frac{P_1\cdot W_1}{P\cdot W}(F-W) \\ D_2&=\frac{P_2\cdot x_2}{P}\cdot D=\frac{P_2\cdot W_2}{P\cdot W}(F-W) \\ &\vdots \qquad\qquad \vdots \\ D_n&=\frac{P_n\cdot x_n}{P}\cdot D=\frac{P_n\cdot W_n}{P\cdot W}(F-W) \end{aligned} \tag{11}$$

С помощью этих уравнений уравнения материального баланса (7) переобразуются следующим образом:

$$F_1 = \frac{P_1 \cdot W_1}{P \cdot W}(F-W) + W_1 = W_1\left[1 + \frac{P_1}{P}\left(\frac{F}{W} - 1\right)\right]$$
$$F_2 = \frac{P_2 \cdot W_2}{P \cdot W}(F-W) + W_2 = W_2\left[1 + \frac{P_2}{P}\left(\frac{F}{W} - 1\right)\right] \quad (12)$$
$$\vdots$$
$$F_n = \frac{P_n \cdot W_n}{P \cdot W}(F-W) + W_n = W_n\left[1 + \frac{P_n}{P}\left(\frac{F}{W} - 1\right)\right]$$

Из уравнений (12) получается:

$$W_1 = \frac{F_1}{1 + \frac{P_1}{P}\left(\frac{F}{W} - 1\right)}$$
$$W_2 = \frac{F_2}{1 + \frac{P_2}{P}\left(\frac{F}{W} - 1\right)} \quad (13)$$
$$\vdots$$
$$W_n = \frac{F_n}{1 + \frac{P_n}{P}\left(\frac{F}{W} - 1\right)}$$

Исходя из этих уравнений, уравнение (6) можно преобразовать так:

$$P = P_1 \frac{\frac{F_1}{1 + \frac{P_1}{P}\left(\frac{F}{W} - 1\right)}}{W} + P_2 \frac{\frac{F_2}{1 + \frac{P_2}{P}\left(\frac{F}{W} - 1\right)}}{W} + \ldots \quad (14)$$
$$\ldots + P_n \frac{\frac{F_n}{1 + \frac{P_n}{P}\left(\frac{F}{W} - 1\right)}}{W} + P_i$$

$$P = P_1 \frac{F_1}{W + \frac{P_1}{P}(F-W)} + P_2 \frac{F_2}{W + \frac{P_2}{P}(F-W)} + \ldots$$
$$\ldots + P_n \frac{F_n}{W + \frac{P_n}{P}(F-W)} + P_i \;\Big|\; : P$$

Откуда:

$$1 = \frac{P_1' \cdot F_1}{W + P_1'(F-W)} + \frac{P_2' \cdot F_2}{W + P_2'(F-W)} + \ldots$$
$$\ldots + \frac{P_n' F_n}{W + P_n'(F-W)} + \frac{P_i}{P} \quad (15)$$

где

$$P_1' = \frac{P_1}{P}; \quad P_2' = \frac{P_2}{P} \text{ и } P_n' = \frac{P_n}{P}$$

или по сокращении: (16)

$$\frac{F_1}{F - W\left(1 - \frac{1}{P_1'}\right)} + \frac{F_2}{F - W\left(1 - \frac{1}{P_2'}\right)} + \ldots + \frac{F_n}{F - W\left(1 - \frac{1}{P'_n}\right)} + \frac{P_i}{P} = 1$$

Искомым в уравнении (16) является общее количество молей в жидкой фазе W. Все остальные величины кроме парциального давления инертного газа или пара P_i известны.

Парциальное давление инертного газа или пара P_i должно равняться

$$P_i = \frac{F_i}{(F - W) + F_i} \cdot P \tag{17}$$

или

$$\frac{P_i}{P} = \frac{F_i}{(F - W) + F_i} = \frac{1}{1 + \frac{F}{F_i} - \frac{W}{F_i}}, \tag{18}$$

где F_i — количество молей инертного газа или пара.

Обычно величина F_i является известной.

Полагая в уравнении (16)

$$\frac{F}{F_n} = \text{const} = A_n \quad \text{и} \quad \frac{1 - \frac{1}{P_n'}}{F_n} = \text{const} = B_n$$

и в уравнениях (16) и (18)

$$1 + \frac{F}{F_i} = K_i,$$

получим: (19)

$$\frac{1}{A_1 - B_1 \cdot W} + \frac{1}{A_2 - B_2 \cdot W} + \ldots + \frac{1}{A_n - B_n \cdot W} + \frac{1}{K_i - \frac{W}{F_i}} - 1 = 0$$

При решении уравнения (19) получим уравнение (в отношении W), степень которого равна числу компонентов в системе. В число компонентов следует включить и инертный газ или пар. Следовательно уже при смеси трех компонентов уравнение (19) решается путем последовательного приближения. Только в случае известного

P_i можно и в случае трехкомпонентных систем получить квадратное уравнение, а в общем случае тогда можно получить уравнение, степень которого на единицу меньше числа компонентов. В таком случае придется вместо общего давления P при решении уравнений (8) использовать $P_{см}$ и рассматривать систему как бы при пониженном давлении.

После нахождения W можно всегда найти число молей отдельных компонентов в жидкой и паровой фазе по формулам (13) и (7):

$$W_n = \frac{F_n}{1 + P_n' \left(\frac{F}{W} - 1\right)} \text{ и } D_n = F_n - W_n .$$

Теперь можно найти и молярные доли компонентов в жидкой и паровой фазах, без учета инертного компонента.

Требуемое равновесное количество насыщенного водяного пара при данных условиях в равновесной системе можно найти при помощи известной формулы:

$$\frac{D}{D_0} = \frac{P_{см}}{P - P_{см}} = \frac{P_{см}}{P_0}, \qquad (20)$$

где D_0 — число молей водяного пара;
P_0 — упругость насыщенных паров воды.

Пример расчета: Определить концентрации бензола и толуола в жидкой и паровой фазах, количество их молей в жидкой и паровой фазах и требуемое равновесное количество молей насыщенного водяного пара, в системе дистилляции с водяным паром. Давление в системе 760 *мм*, температура 75°С. Общее количество бензола 0,08 молей и толуола 0,04 молей. Упругости насыщенных паров чистых компонентов при 75°С [2]:

упругость насыщенных паров бензола $P_1 = 640$ *мм*,
„ „ „ толуола $P_2 = 245$ *мм*,
„ „ „ воды $P_0 = 295$ *мм*.

Решение:

$$P_{см} = 760 - 295 = 465 \text{ мм}$$
$$P_1' = \frac{640}{465} = 1{,}375; \quad P_2' = \frac{245}{465} = 0{,}526$$

Константы в уравнении (19):

$$A_1 = \frac{0{,}12}{0{,}08} = 1{,}5; \quad B_1 = \frac{1 - \frac{1}{1{,}375}}{0{,}08} = 3{,}41$$

$$A_2 = \frac{0{,}12}{0{,}04} = 3{,}0; \quad B_2 = \frac{1 - \frac{1}{0{,}526}}{0{,}04} = -22{,}50$$

и подставляя найденные константы в уравнение (19), получим:

$$\frac{1}{1{,}5 - 3{,}41W} + \frac{1}{3{,}0 + 22{,}50W} = 1, \quad \text{откуда}$$

количество жидкой фазы: $W = 0{,}0578$ молей.

Количество молей бензола в жидкой фазе:

$$W_1 = \frac{0{,}08}{1 + 1{,}375\left(\frac{0{,}12}{0{,}0578} - 1\right)} = 0{,}0324 \text{ молей.}$$

Количество молей толуола в жидкой: фазе

$$W_2 = \frac{0{,}04}{1 + 0{,}526\left(\frac{0{,}12}{0{,}0578} - 1\right)} = 0{,}0254 \text{ молей.}$$

Количество молей бензола в паровой фазе:
$D_1 = 0{,}08 - 0{,}0324 = 0{,}0476$ молей.
Количество молей толуола в паровой фазе:
$D_2 = 0{,}04 - 0{,}0254 = 0{,}0146$ молей.
Общее количество паровой фазы:
$D = 0{,}0476 + 0{,}0146 = 0{,}0622$ молей.
$(D = 0{,}12 - 0{,}0578 = 0{,}0622$ молей).

Равновесное количество насыщенного водяного пара в системе:

$$D_0 = 0{,}0622 : \frac{760 - 295}{295} = 0{,}0395 \text{ молей.}$$

Молярные доли бензола и толуола в жидкой (x) и паровой фазах (y):

$$x_1 = \frac{0{,}0324}{0{,}0578} = 0{,}562; \quad x_2 = 0{,}438$$

$$y_1 = \frac{0{,}0476}{0{,}0622} = 0{,}770; \quad y_2 = 0{,}230$$

Полученные результаты, молярные доли бензола и толуола в жидкой и паровой фазах, совпадают с концентрациями, данными в литературе [2] для подобной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Трегубов, Теория перегонки и ректификации, 3-е изд., Баку, Гостоптехиздат, 1946.
2. С. А. Багатуров, Курс теории перегонки и ректификации Москва, Гостоптехиздат, 1954.
3. Н. И. Гельперин. Дистилляция и ректификация. Москва—Ленинград, Госхимиздат, 1947.
4. H. H. Kröger, Chem. Techn. 8, 44, 1956.
5. Э. К. Сийрде, Исследование процесса дистилляции с водяным паром. Докт. диссертация, ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1956.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

Э. К. Сийрде, Э. Г. Уус,
Э. Л. Пааль, В. Э. Валликиви

ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ГИДРОДИНАМИКИ ЗЕРНИСТОГО СЛОЯ

(Сообщение 1)

Различные гидродинамические режимы при прохождении газовой или паровой фазы через слой твердого зернистого материала и зависимость массообмена между газовой или паровой и твердой фазой представляют как практический, так и теоретический интерес. Исследованием этого вопроса занимались многие отечественные [1, 2, 3, 4, 5 и др.], а также зарубежные [6, 7, 8, 9 и др.] ученые. Однако, несмотря на обширный опубликованный материал исследований, еще имеется ряд вопросов, требующих детального изучения и обобщения.

Согласно общепринятой классификации гидродинамических режимов, при прохождении газовой или паровой фазы через слой твердого материала различаются три режима: 1) течение через неподвижный слой зернистого материала, 2) псевдоожижение (течение через взвешенный слой) и 3) пневмотранспорт.

В настоящей работе задались целью исследовать два первых из указанных гидродинамических режимов, а именно их пределы, физическую сущность и обуславливающие ее факторы.

О гидродинамических режимах

Под проведением процесса с неподвижным слоем твердого вещества подразумевается такой гидродинамический режим процесса, при котором линейная скорость пропущенной через слой твердого вещества газовой фазы сравнительно мала и не вызывает разбрасывания частиц твердого вещества в газовую фазу. В случае неподвижного слоя газ проходит через слой по каналам между ча-

стицами твердого вещества. Для гидродинамического режима взвешенного слоя характерна сравнительно большая линейная скорость газовой фазы при прохождении через слой зернистого твердого вещества, а поэтому частицы вещества уносятся в газовую фазу, где они остаются парить в течение всего процесса.

Переход от неподвижного гидродинамического режима к режиму взвешенного слоя происходит постепенно в слое твердого материала. Изучение физической сущности взвешенного слоя и отдельных переходных фаз про-

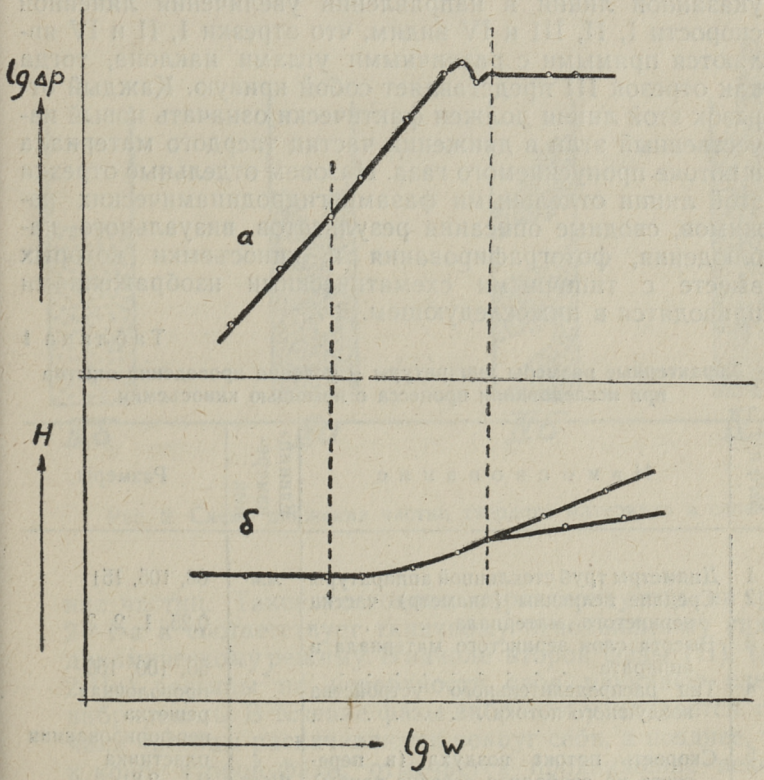


Рис. 1. Зависимость потери давления Δp (кривая а) и высоты слоя H (кривая б) от линейной скорости газового потока.

изводилось путем визуальных наблюдений, фотографирования и киносъемки в стеклянной аппаратуре при различных условиях, представленных в таблице 1. Одновременно регистрировалось также изменение потери давления (Δp) слоя зернистого твердого материала в зависимости от линейной скорости (w) газового потока, в пересчете на свободную площадь поперечного сечения аппарата. Качественную зависимость потери давления слоя твердого материала от линейной скорости протекающего газа характеризует рис. 1-а. Из зависимости на рис. 1-а выясняется, что функцию $\Delta p = f(w)$ характеризует линия, состоящая из четырех частей. Обозначив отрезки указанной линии в направлении увеличения линейной скорости I, II, III и IV видим, что отрезки I, II и IV являются прямыми с различными углами наклона, тогда как отрезок III представляет собой кривую. Каждый отрезок этой линии должен фактически означать новый качественный этап в движении частиц твердого материала в потоке пропускаемого газа. Назовем отдельные отрезки этой линии отдельными фазами гидродинамических режимов, сводные описания результатов визуального наблюдения, фотографирования и киносъемки которых вместе с типичными схематическими изображениями приводятся в нижеследующем.

Таблица 1

Характерные размеры аппаратуры и условия проведения опытов при исследовании процесса с помощью киносъемки

№№ п/п	Наименование	Единица измерения	Размеры
1	Диаметры труб стеклянной аппаратуры	*мм*	68, 105, 151
2	Средние величины (диаметр) частиц зернистого материала	"	0,25, 1, 2, 3
3	Высота слоя зернистого материала в аппарате	"	50, 100, 150
4	Тип распределительного устройства воздушного потока		проволочная решетка перфорированная пластинка
5	Скорость потока воздуха (в пересчете на свободное сечение трубы)	*м/сек*	0,1—2,8

В первой фазе (I) слой твердого материала является полностью неподвижным, отсутствует какое-либо движе-

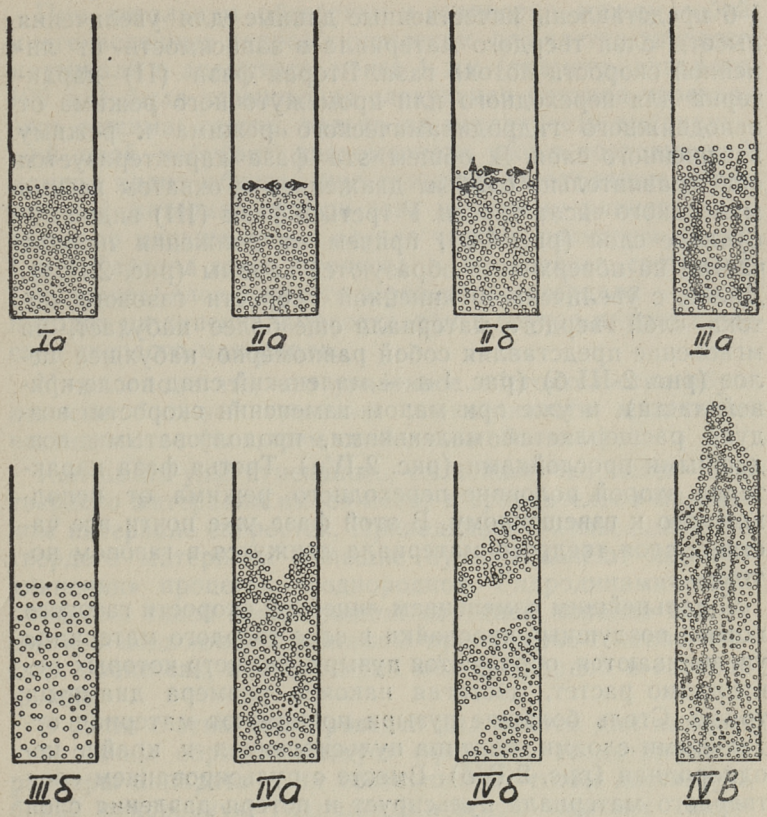


Рис. 2. Схема движения частиц твердого материала в слое.

ние частиц. Такое состояние характеризуется на рис. 2—1-а и соответствует типичному неподвижному гидродинамическому режиму. В начале второй фазы (II) (рис. 2-IIа) частицы на поверхности слоя начинают слегка вибрировать. В течение фазы вибрация усиливается, сначала частицы раскачиваются вокруг себя, а позднее, т. е. к концу второй фазы, отмечается продвижение некоторых глубже расположенных частиц в поверхностную часть слоя (рис. 2-II б). При этом сколь-либо существенного изменения в высоте слоя не наблюдается. На рис.

1-б представлены качественные данные для увеличения высоты слоя твердого материала в зависимости от линейной скорости потока газа. Вторая фаза (II) характерна для переходного или промежуточного режима от неподвижного гидродинамического режима к режиму взвешенного слоя. В общем эта фаза характеризуется еще сравнительно слабым движением с охватом весьма маленького числа частиц. У третьей фазы (III) видно набухание слоя (рис. 1-б), причем от движения нижних частиц на поверхность образуются каналы (рис. 2-IIIа). Далее, с увеличением линейной скорости газового потока, слой твердого материала еще более набухает, на мгновение представляя собой равномерно набухшее целое (рис. 2-III б) (рис. 1-а — маленький спад после кривой части), и уже при малом изменении скорости воздуха расщепляется маленькими, продолговатыми воздушными прослойками (рис. 2-IVа). Третья фаза характерна второй половине переходного режима от неподвижного к взвешенному. В этой фазе уже почти все частицы слоя тведрого материала движутся в газовом потоке.

С дальнейшим изменением линейной скорости газового потока воздушные прослойки в слое твердого материала увеличиваются, образуются пузыри, диаметр которых непрерывно растет, достигая наконец размера диаметра трубы. Столь большие пузыри поднимают материал отдельными слоями, картина пульсирующая и крайне неоднородная (рис. 2-IVб). Вместе с пульсированием слоя твердого материала пульсирует и потеря давления слоя (рис. 1-а).

Увеличивая скорость еще более, образуется воздушная струя, которая проходит через материал то посредине, то вблизи стенки трубы (рис. 2-IVв).

Последней описанной картине следует пневмотранспорт, где вместе с газовым потоком в том же направлении движутся частицы материала и уносятся из аппарата.

В результате анализа наблюдений и киносъемки было установлено, что в случае частиц с диаметром менее 1 *мм* не представлялось возможным различить вторую фазу гидродинамического режима, т. е. в слое твердого материала отсутствовали вибрация твердых частиц и их движение от дна на поверхность.

При детальном обозрении и сравнении между собой многочисленных кадров кинопленки, для частиц твердого материала с диаметром менее 1 *мм* (диаметр аппарата 100 *мм*) была установлена следующая картина переходного режима: слегка, только на поверхности вибрирующий слой набухает равномерно и уже в последующий момент видно образование пузырей. Проходящие через твердый материал пузыри газа по своему размеру значительно меньше, чем в случае частиц размером более 1 *мм*. Картина всего процесса — взвешенное состояние («кипение») слоя твердого зернистого материала — более походит на кипение жидкости, чем в случае крупных частиц твердого материала.

Можно полагать, что указанное обстоятельство обусловлено большей степенью упакованности маленьких частиц в слое (меньшим свободным объемом).

Как выше уже отмечалось, спокойное «кипение» слоя твердого материала имеет место в сравнительно маленьком интервале скоростей. Приводящие к пульсации слоя твердого материала большие пузыри делают картину «кипения» процесса неоднородной. Гидродинамический процесс с такой неоднородной картиной кипения нельзя считать подходящим режимом при химико-технологических процессах, протекающих между твердой и газовой фазой.

В связи с этим был проведен ряд опытов для выявления, каким образом следует оформить геометрические размеры аппарата и их соотношения, чтобы достигнуть более однородную гидродинамическую картину «кипения» слоя твердого материала в более широких интервалах скорости газа.

Более однородную гидродинамическую картину взвешенного слоя надеялись получить путем повышения гидродинамического сопротивления решетки аппарата, т. е. уменьшением отверстий на распределительной решетке потока газа. Но этим существенного изменения в гидродинамической картине взвешенного твердого слоя не достигли. Гидродинамическая картина изменилась однако тогда, когда закрыли часть отверстий на периферии решетки аппарата, т. е. на $^1/_3$ до $^1/_4$ длины диаметра дна вблизи стенки трубы.

Таким путем в картине взвешенного слоя твердого материала было достигнуто удлинение третьей фазы, при-

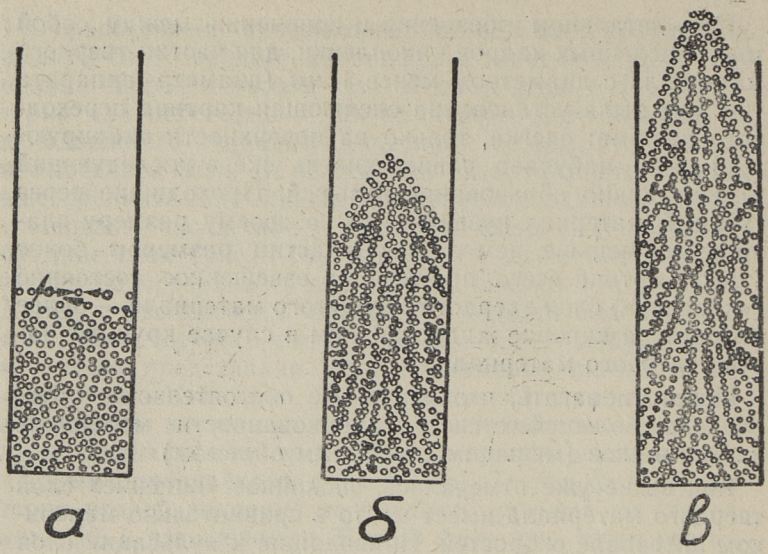


Рис. 3. Схема движения частиц твердого материала в слое, при частично закрытых, по краям, отверстиях газораспределительной решетки.

чем, по сравнению с прежней картиной, происходили также набухание слоя и вибрация твердых частиц как в слое, так и на его поверхности (рис. 3-а). В отличие от предыдущей гидродинамической картины четвертый период в данном случае начался не возникновением отдельных газовых пузырей в поперечном сечении слоя, а, вместо последних, образованием конуса посредине трубы (рис. 3-б). По мере увеличения линейной скорости газового потока высота конуса непрерывно возрастала и с достижением определенной скорости газового потока в слое твердого материала возникли круговороты (рис. 3-в). Образование конуса обусловило также интенсивное вращение частиц материала в слое. Направление движения твердого материала было со середины трубы вверх и вдоль стенки вниз. Местами в слое отмечались также некоторые маленькие газовые пузырьки, полностью же отсутствовало пульсирование слоя твердого материала.

Потери давления в слое твердого материала

Каждый технологический процесс можно охарактеризовать рядом величин, выражая их в виде зависимости от воздействующих на процесс факторов. При исследовании механизма процесса из этих величин выбирается наиболее характерная, т. е. такая величина, которая при данном процессе связывает максимальное число влияющих на процесс факторов, будучи таким образом наиболее определяющей.

При различных гидродинамических режимах такой характерной величиной является потеря давления, которая происходит при прохождении газового потока через слой твердого материала.

Теоретический анализ процесса протекания газового потока через слой зернистого материала позволил в первом приближении установить зависимость потери давления (Δp) от следующих факторов:

$$\Delta p = f(w, \rho_г, \rho_0, \mu, H, D, d), \qquad (1)$$

где w — скорость газа,
$\rho_г$ — плотность газа,
ρ_0 — плотность твердого материала,
μ — вязкость газа,
H — высота слоя твердого материала,
D — диаметр аппарата,
d — диаметр частицы твердого материала.

С помощью теории размерности из функции (1) получается следующая критериальная зависимость:

$$Eu = \varphi\left(Re, \frac{\gamma_0}{\gamma_г}, \frac{H}{d}, \frac{D}{d}\right), \qquad (2)$$

где

$$Eu = \frac{\Delta p}{w^2 \rho_г}, \qquad Re, = \frac{w \cdot d \cdot \rho_г}{\mu}$$

Численные значения постоянных критериальной зависимости следует определить экспериментальным путем.

Экспериментальная часть

Для определения численных значений постоянных критериальной зависимости (2) следует на основе опытных данных найти:

1. зависимость между потерей давления слоя твердого материала и скоростью потока воздуха;

2. зависимость от влияния различной высоты слоя материала и размера его частиц на потерю давления;
3. зависимость между удельным весом используемого твердого материала и потерей давления;
4. влияние размера диаметра аппарата на гидродинамику процесса в зависимости от величины частицы материала.

Условия опытов, проведенных в вышеуказанных целях, приведены в таблице 2.

При опытах использовались твердые зернистые вещества с различными физико-механическими свойствами и разной формой, которые вместе с наиболее существенными свойствами приведены в таблице 3.

Опыты проводились в установке, схема которой изображена на рисунке 4. Установка состояла из стеклянной трубы длиной 140 *см,* соединенной при помощи фланцев с трубкой для введения воздуха. Требуемый поток воздуха получали из четырехступенчатого вентилятора. Ко-

Таблица 2

Размеры аппаратов и другие данные, относящиеся к опытам

№ № п/п	Наименование	Единица измерения	Размеры
1	Линейная скорость газового потока, в пересчете на свободное сечение трубы	*м/сек*	0,002—3,0
2	Значения критерия Рейнольдса *Re*		0,04—450
3	Размеры куска твердого материала (*d*)	*мм*	0,25—3,0
4	Удельный вес твердого материала	*кг/м*^{3}	675—2810
5	Диаметр трубы аппарата (*D*)	*мм*	45; 68; 105; 118; 151
6	Высота слоя (*H*) твердого материала в аппарате	*мм*	50—250
7	Численные значения симплекса $\frac{D}{d}$		15—600
8	Численные значения симплекса $\frac{H}{d}$		16,7—1000

личество вводимого в установку воздуха измеряли реометром или диафрагмой. Разность давления в диафрагме измеряли наполненным водой манометром. Регулирование количества воздуха производили регулирующим клапаном.

Таблица 3

Характеристика твердого зернистого материала, использованного при опытах.

№№ п/п	Вещество	Удельный вес, $г/см^3$	Диаметр частиц, *мм*	Форма частиц
1	Активный уголь . . .	0,675	1—5	игольчатые
2	Крупа	1,4	0,25—0,5	круглые
		1,46	1—5	овальные
3	Силикогель	1,74	0,5—3	ромбовидн.
		1,78	0,25—0,5	круглые
4	Диктионемовый сланец .	2,09	2—3	ромбовидн.
5	Гранитный щебень . .	2,67	1—2	игольчатые
6	Плитняк	2,7	2—3	ромбовидн.
7	Глауконит , ...	2,81	0,25—0,5	круглые

Воздух направляли в слой твердого материала через проволочную решетку или через перфорированную пластинку. Потери давления в слое твердого материала в трубе измеряли наклонным манометром, а в случае больших потерь давления обычным наполненным водой манометром. Твердый материал по окончании измерений удалили пневмотранспортом через циклон.

При опытах регистрировались: размер частиц твердого материала, высота слоя и вес твердого материала, диаметр трубы опытной установки, количество воздуха, пропущенного через установку в единицу времени и потери давления в слое твердого материала.

Полученные таким образом опытные данные вполне достаточны для математического обобщения результатов опытов.

Обработка экспериментальных данных и обсуждение полученных результатов

Полученные в настоящем разделе работы экспериментальные данные обрабатываются с помощью критериальной зависимости. Численные значения постоянных этой зависимости получены с помощью опытных данных таким путем, что влияние каждого фактора рассматривалось в отдельности, причем остальные факторы, влияющие на процесс, оставлялись постоянными.

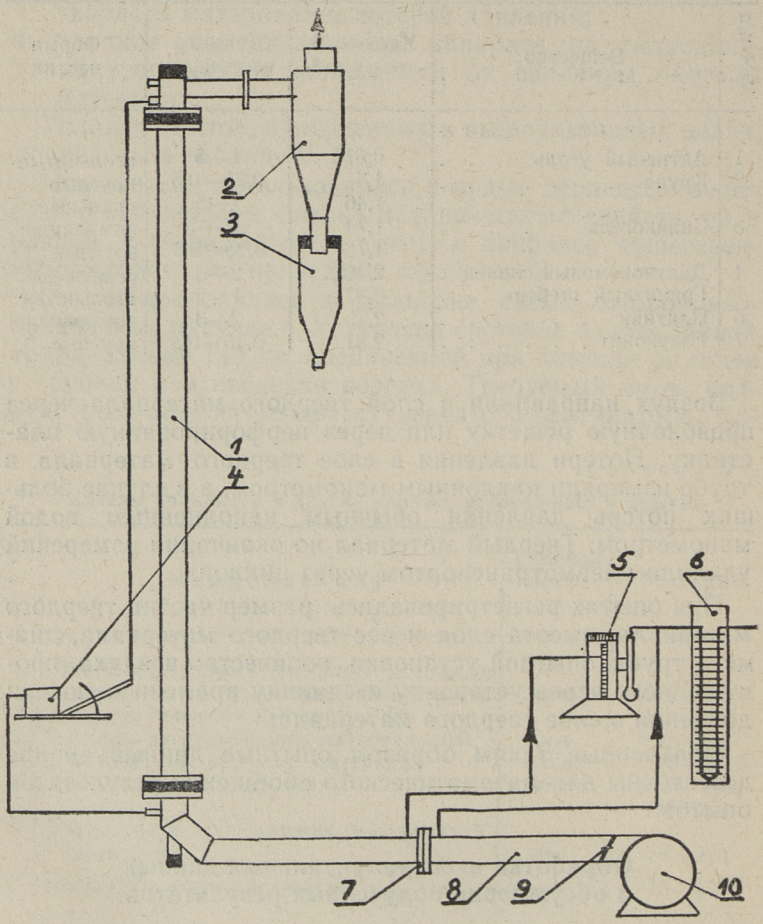


Рис. 4. Схема опытной установки.

1 — стеклянная труба со слоем зернистого материала; 2 — циклон; 3—сборник циклона; 4, 5, 6—манометры; 7—диафрагма; 8—воздухопровод; 9—регулировочный клапан; 10—вентилятор.

В первую очередь была выяснена зависимость потери давления от линейной скорости газового потока при различных высотах слоя и разных размерах частиц зернистого материала. Результаты этих опытов изображены на рис. 5 в виде зависимости критерия Эйлера (*Eu*) от критерия Рейнольдса (*Re*) в случае силикогеля с размером частиц 1 *мм*. На рис. 6 представлена та же зависимость при размере частиц силикогеля 0,25 *мм*. Из графиков вытекает, что при силикогеле с размером частиц 2 *мм* зависимость критерия Эйлера от критерия Рейнольдса имеет

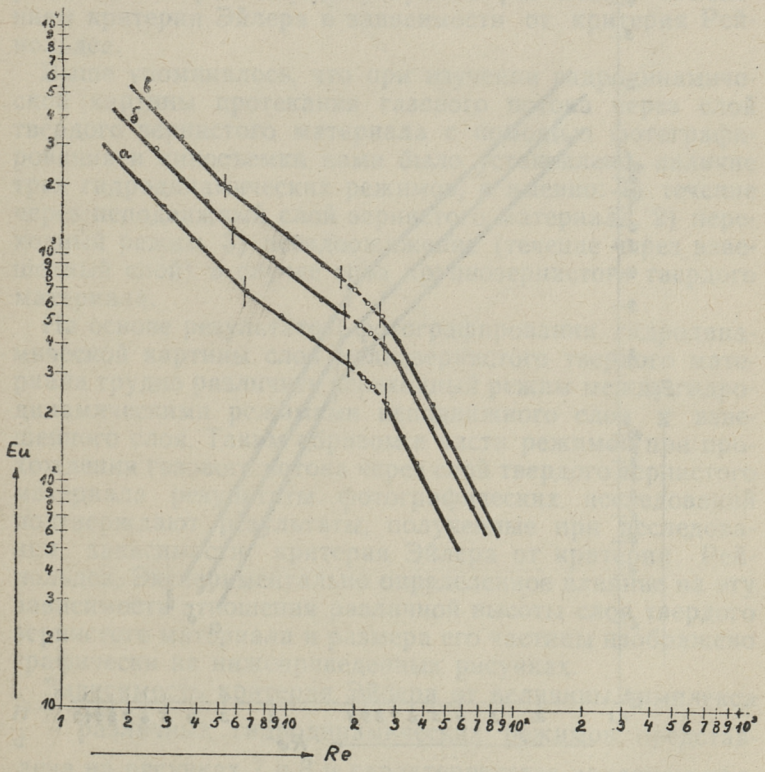


Рис. 5. Зависимость критерия *Eu* от критерия *Re* при размерах частиц силикогеля 1 *мм*, диаметре аппарата 45 *мм* и высотах слоя 50 *мм* (кривая а), 100 *мм* (кривая б) и 150 *мм* (кривая в).

три различных вида. В случае же размера частиц силикогеля 0,25 *мм*, критерий Эйлера зависит от критерия Рейнольдса в двух различных видах. Различные зависимости образуют прямые с разными наклонами и мы имеем возможность охарактеризовать указанные зависимости следующим образом:

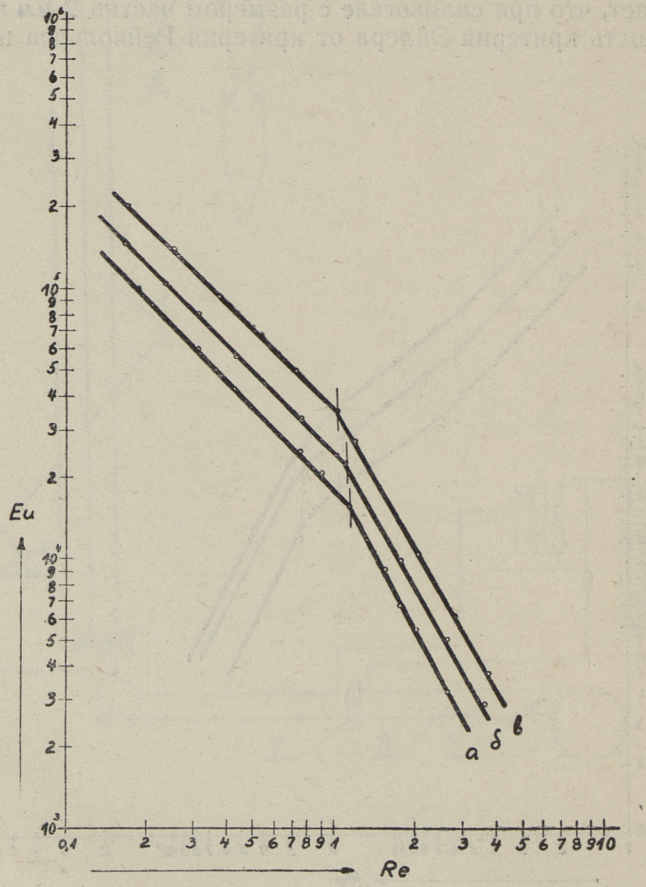


Рис. 6. Зависимость критерия *Eu* от критерия *Re* при размерах частиц силикогеля 0,25 *мм*, диаметре аппарата 105 *мм* и высотах слоя 100 *мм* (кривая а), 200 *мм* (кривая б) и 250 *мм* (кривая в).

при размере частиц 1 *мм* —

I зависимость $Eu = A_1 Re^{-1,0}$, (3)

II зависимость $Eu = A_2 Re^{-7,0}$, (4)

III зависимость $Eu = A_3 Re^{-2,0}$; (5)

при размере частиц 0,25 *мм* —

I зависимость $Eu = A_1 Re^{-1,0}$, (6)

II зависимость $Eu = A_2 Re^{-2,0}$. (7)

Таким образом на основании приведенных опытных данных при размере частицы 1 *мм* можно различить три режима и при 0,25 *мм* размере частицы материала два режима, которые характеризуются различным изменением критерия Эйлера в зависимости от критерия Рейнольдса.

Выше упоминалось, что при изучении гидродинамической картины протекания газового потока через слой твердого зернистого материала с помощью фотографирования и киносъемки нами было установлено наличие трех гидродинамических режимов, а именно: 1) течение через неподвижный слой зернистого материала, 2) переходный режим, 3) псевдоожижение (течение через взвешенный слой) в случае слоя крупнозернистого твердого материала.

На основе результатов фотографирования гидродинамической картины слоя мелкозернистого твердого материала трудно различить переходный режим между гидродинамическими режимами неподвижного слоя и взвешенного слоя. Таким образом в части режимов при прохождении газового потока через слой твердого зернистого материала результаты фотографических исследований подтверждают результаты, полученные при исследовании зависимости критерия Эйлера от критерия Рейнольдса. Экспериментально определенное влияние на эту зависимость отношения различной высоты слоя твердого зернистого материала и размера его частицы изображено графически на нижеприведенных рисунках.

Зависимость критерия Эйлера от величины симплекса $\frac{H}{d}$ различных гидродинамических режимов представлена на рисунках 7 и 8 и характеризуется наклоном прямых, изображенных на этих рисунках. Исходя из этих наклонов аналитическую зависимость критерия Эйлера от симплекса $\frac{H}{d}$ в случае различных режимов можно

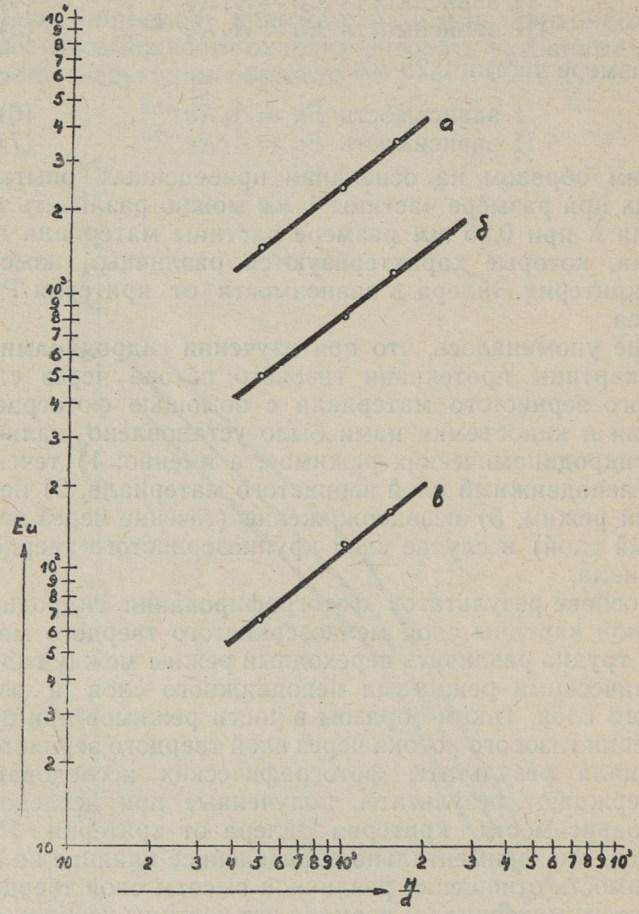


Рис. 7. Зависимость критерия *Eu* от симплекса $\frac{H}{d}$, при размерах частиц силикогеля 1 *мм* и диаметре аппарата 45 *мм*.

а) гидродинамический режим неподвижного слоя; б) переходный гидродинамический режим; в) гидродинамический режим взвешенного слоя.

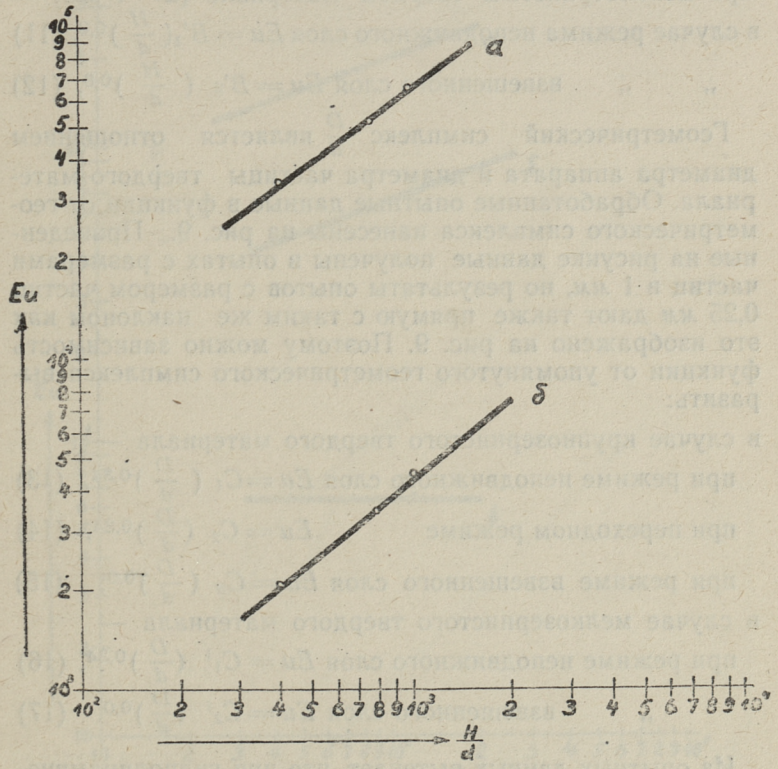


Рис. 8. Зависимость критерия *Eu* от симплекса $\frac{H}{d}$ при размере частиц силикогеля 0,25 *мм* и диаметре аппарата 105 *мм*.

а) гидродинамический режим неподвижного слоя;

б) гидродинамический режим взвешенного слоя.

выразить следующими формулами:

при крупнозернистом твердом материале ($d > 1$ *мм*) — в случае режима неподвижного слоя $Eu = B_1 \left(\frac{H}{d}\right)^{0,8}$, (8)

„ переходного режима $Eu = B_2 \left(\frac{H}{d}\right)^{0,8}$, (9)

„ режима взвешенного слоя $Eu = B_3 \left(\frac{H}{d}\right)^{0,8}$; (10)

при мелкозернистым твердом материале ($d > 1$ *мм*) — в случае режима неподвижного слоя $Eu = B'_1 \left(\frac{H}{d}\right)^{0,8}$, (11)

„ „ взвешенного слоя $Eu = B'_2 \left(\frac{H}{d}\right)^{0,8}$, (12)

Геометрический симплекс $\frac{D}{d}$ является отношением диаметра аппарата и диаметра частицы твердого материала. Обработанные опытные данные в функции от геометрического симплекса нанесены на рис. 9. Приведенные на рисунке данные получены в опытах с размерами частиц в 1 *мм*, но результаты опытов с размером частиц 0,25 *мм* дают также прямую с таким же наклоном как это изображено на рис. 9. Поэтому можно зависимость функции от упомянутого геометрического симплекса выразить:

в случае крупнозернистого твердого материала —

при режиме неподвижного слоя $Eu = C_1 \left(\frac{D}{d}\right)^{0,34}$, (13)

при переходном режиме $Eu = C_2 \left(\frac{D}{d}\right)^{0,34}$, (14)

при режиме взвешенного слоя $Eu = C_3 \left(\frac{D}{d}\right)^{0,0}$; (15)

в случае мелкозернистого твердого материала —

при режиме неподвижного слоя $Eu = C_1^1 \left(\frac{D}{d}\right)^{0,34}$, (16)

„ взвешенного слоя $Eu = C_2^1 \left(\frac{D}{d}\right)^{0,0}$. (17)

Из опытных данных вытекает, что при гидродинамическом режиме взвешенного слоя симплекс $\frac{D}{d}$ влияния не оказывает.

С целью изучения зависимости критерия Эйлера от физического симплекса $\frac{\gamma_0}{\gamma_г}$ нами проводились опыты, результаты которых представлены на рис. 10. Как из этого

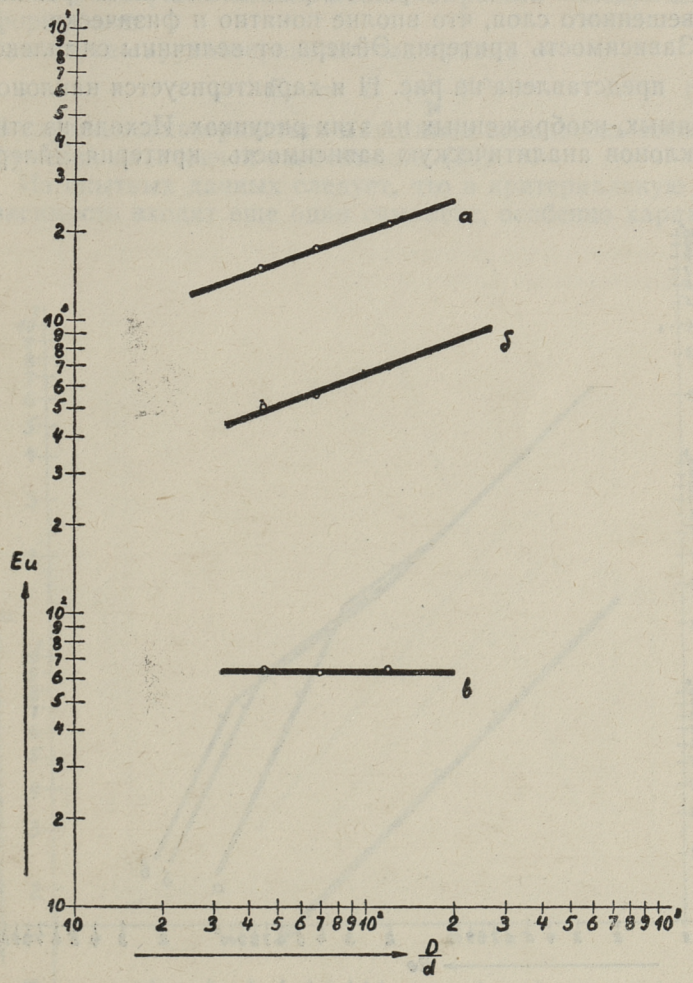


Рис. 9. Зависимость критерия *Eu* от симплекса $\frac{D}{d}$

а) гидродинамический режим неподвижного слоя; б) переходный гидродинамический режим; в) гидродинамический режим взвешенного слоя.

рисунка выясняется, симплекс $\frac{\gamma_0}{\gamma_г}$ оказывает влияние на зависимость только при гидродинамическом режиме взвешенного слоя, что вполне понятно и физически.

Зависимость критерия Эйлера от величины симплекса $\frac{\gamma_0}{\gamma_г}$ представлена на рис. 11 и характеризуется наклоном прямых, изображенных на этих рисунках. Исходя из этих наклонов аналитическую зависимость критерия Эйлера

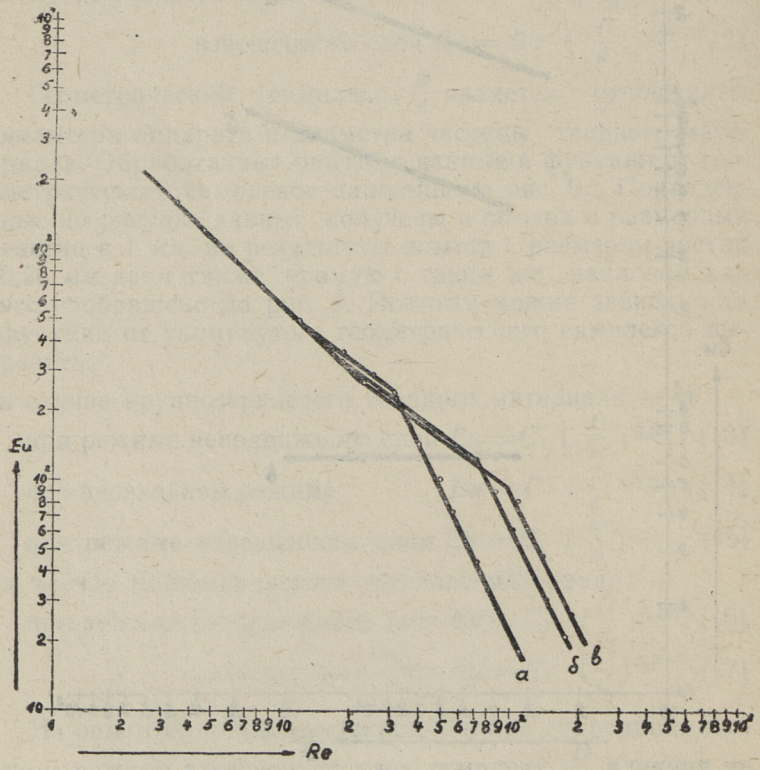


Рис. 10. Зависимость критерия *Eu* от критерия *Re* при разных веществах (диаметр частиц 2 *мм*, диаметр аппарата 45 *мм*, высота слоя 50 *мм*).

а) активный уголь; б) силикогель; в) известняк.

от симплекса $\frac{\gamma_0}{\gamma_г}$ для слоев твердого материала с различными размерами частиц можно выразить следующими формулами:

в случае крупнозернистого материала —

$$Eu = \overline{\overline{L}} \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_г}\right)^{1,0} \qquad (18)$$

В случае мелкозернистого материала показатель степени функции аналогичен зависимости (18).

Из опытных данных следует, что в критериальную зависимость входит еще один симплекс, особенно характе-

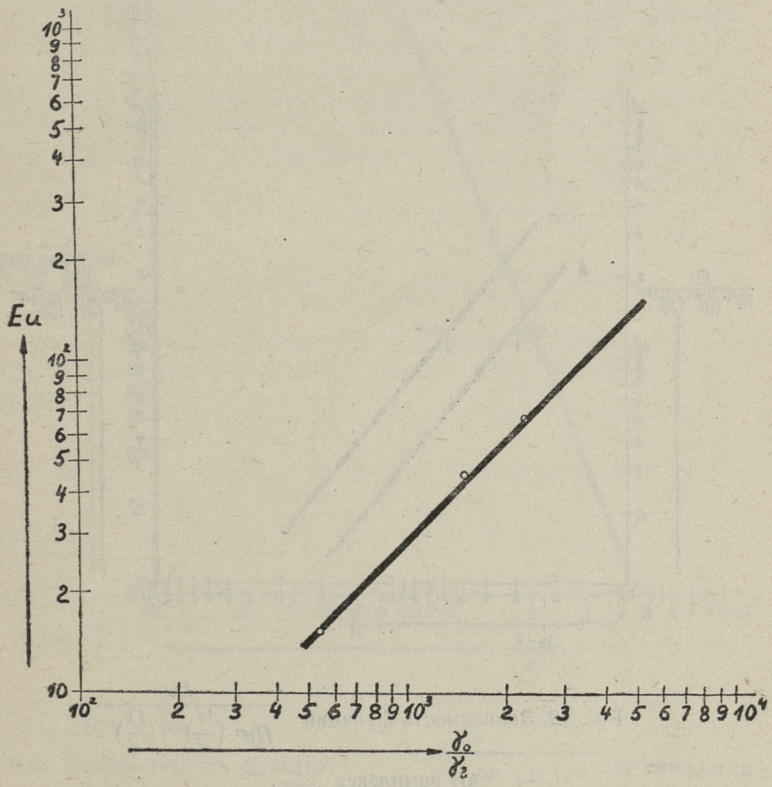


Рис. 11. Зависимость критерия *Eu* от симплекса $\frac{\gamma_0}{\gamma_г}$.

ризующий в зависимости размер частиц твердого материала. При гидродинамических режимах неподвижного слоя и переходном этим симплексом является $\frac{1}{d}$, а при гидродинамическом режиме взвешенного слоя $(\frac{1-d}{d})$. Заключающийся в симплексах числовой фактор соответствует величине 1 метр. Зависимость функций от названных симплексов характеризуют рис. 12 и 13.

Наклон прямой, измеренный на рис. 12, где изображены результаты опыта как с мелкозернистым, так и с крупнозернистым материалом, дает показатель степени функциональной зависимости:

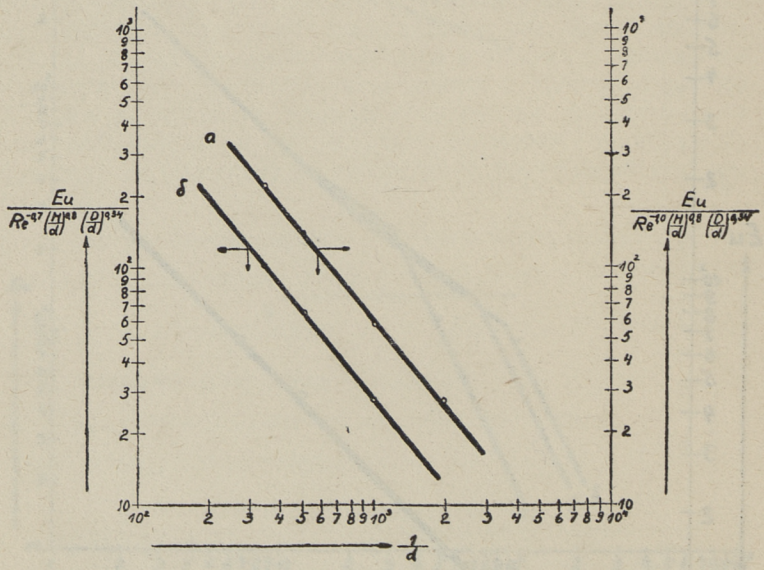


Рис. 12. Зависимость функции $\frac{Eu}{Re^n (\frac{H}{d})^{0,8} (\frac{D}{d})^{0,34}}$ от симплекса $\frac{1}{d}$.

а) гидродинамический режим неподвижного слоя; б) переходный гидродинамический режим.

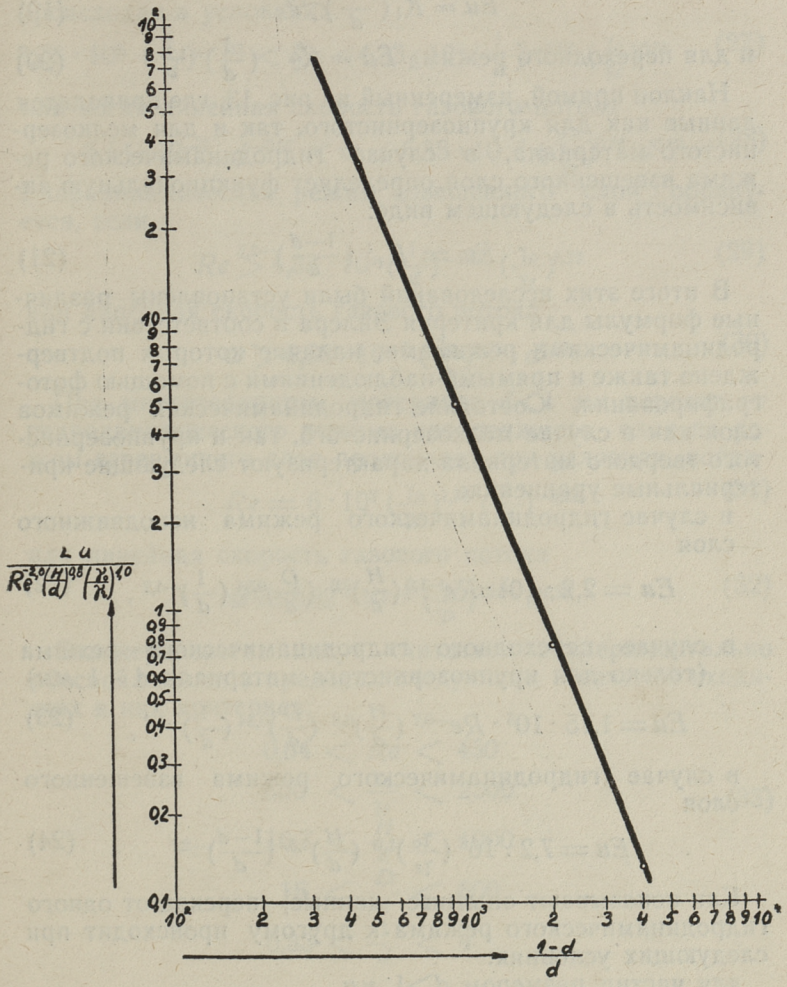


Рис. 13. Зависимость функции $\frac{Eu}{Re^{-2,0}\left(\frac{H}{d}\right)^{0,8}\left(\frac{\gamma_0}{\gamma_2}\right)^{1,0}}$ от симплекса $\frac{1-d}{d}$ в условиях гидродинамического режима взвешенного слоя.

для гидродинамического режима неподвижного слоя

$$Eu = K_1 \left(\frac{1}{d}\right)^{-1,2} \qquad (19)$$

и для переходного режима $Eu = K_2 \left(\frac{1}{d}\right)^{-1,2}$ (20)

Наклон прямой, измеренный на рис. 13, где приводятся данные как для крупнозернистого, так и для мелкозернистого материала, в случае гидродинамического режима взвешенного слоя определяет функциональную зависимость в следующем виде:

$$Eu = K_1^1 \left(\frac{1-d}{d}\right)^{-2,7} \qquad (21)$$

В итоге этих исследований были установлены различные формулы для критерия Эйлера в соответствии с гидродинамическими режимами, наличие которых подтверждено также и прямыми наблюдениями с помощью фотографирования. Состояние гидродинамических режимов слоя как в случае мелкозернистого, так и крупнозернистого твердого материала характеризуют следующие критериальные уравнения:

в случае гидродинамического режима неподвижного слоя

$$Eu = 2{,}2 \cdot 10^5 \cdot Re^{-1,0} \left(\frac{H}{d}\right)^{0,8} \left(\frac{D}{d}\right)^{0,34} \left(\frac{1}{d}\right)^{-1,2}, \qquad (22)$$

в случае переходного гидродинамического режима (только для крупнозернистого материала $d > 1$ *мм*)

$$Eu = 1{,}15 \cdot 10^5 \cdot Re^{-0,7} \left(\frac{H}{d}\right)^{0,8} \left(\frac{D}{d}\right)^{0,34} \left(\frac{1}{d}\right)^{-1,2}, \qquad (23)$$

в случае гидродинамического режима взвешенного слоя

$$Eu = 7{,}2 \cdot 10^8 \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_2}\right)^{1,0} \left(\frac{H}{d}\right)^{0,8} \left(\frac{1-d}{d}\right)^{-2,7} \qquad (24)$$

Как показывают опытные данные, переход от одного гидродинамического режима к другому происходит при следующих условиях:

для частиц размером $d > 1$ *мм*

при гидродинамическом режиме неподвижного слоя, если

$$Re < 3{,}76 \cdot 10^3 \left(\frac{1}{d}\right)^{-0,93} \qquad (25)$$

или когда линейная скорость газового потока

$$w < 5{,}54 \cdot 10^{-2} \cdot d^{0,67} \qquad (26)$$

Переход от гидродинамического режима неподвижного слоя на гидродинамический режим взвешенного слоя происходит в условиях:

$$3{,}76 \cdot 10^3 \left(\frac{1}{d}\right)^{-0{,}93} < Re < 4{,}33 \cdot 10^3 \left(\frac{1}{d}\right)^{-1{,}52} \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_2}\right)^{0{,}75} \quad (27)$$

или когда линейная скорость газового потока

$$5{,}54 \cdot 10^{-2} \cdot d^{-0{,}07} < w < 6{,}38 \cdot 10^{-2} \left(\frac{\gamma^\circ}{\gamma_2}\right)^{0{,}75} d^{0{,}52} \quad (28)$$

Гидродинамический режим взвешенного слоя образуется, если

$$Re > 4{,}33 \cdot 10^3 \left(\frac{1}{d}\right)^{-1{,}52} \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_2}\right)^{0{,}75} \quad (29)$$

или линейная скорость газового потока

$$w > 6{,}38 \cdot 10^{-2} \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_2}\right)^{0{,}75} \cdot d^{0{,}52} \quad (30)$$

При мелкозернистом материале $d < 1$ *мм* переход от гидродинамического режима неподвижного слоя на режим взвешенного слоя происходит при условиях, когда

$$Re = 6 \cdot 10^2 \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_2}\right)^{1{,}75} \left(\frac{1}{d}\right)^{-2{,}28} \quad (31)$$

или линейная скорость газового потока

$$w = 8{,}82 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_2}\right)^{1{,}75} \cdot d^{1{,}28} \quad (32)$$

Эти неравенства могут считаться экспериментально обоснованными в пределах следующих значений входящих в них критериев:

$$\begin{aligned} 0{,}04 &< Re < 450 \\ 560 &< \frac{\gamma_0}{\gamma_2} < 2300 \\ 16{,}7 &< \frac{H}{d} < 1000 \\ 15 &< \frac{D}{d} < 600 \\ 0{,}33 &< \frac{1}{d} < 4 \end{aligned} \quad (33)$$

На рис. 14 сопоставляются данные для потери давления слоя твердого материала, рассчитанные с помощью полученных критериальных уравнений (22, 23, 24) и определенные экспериментальным путем. Пунктирная линия отмечает участок, характеризующий отклонение опытных данных от расчетных на ±15%. Нанесенные на

рисунке опытные данные получены при применении разных устройств распределения газового потока (проволочная решетка, перфорированная пластика и др.). Тем самым доказана действенность полученных критериальных уравнений независимо от конструкции газораспределительной решетки.

Таким образом полученные нами критериальные уравнения, обоснованные как теоретически, так и экспериментально, можно считать достаточными для проведения технических расчетов, требуемых практикой.

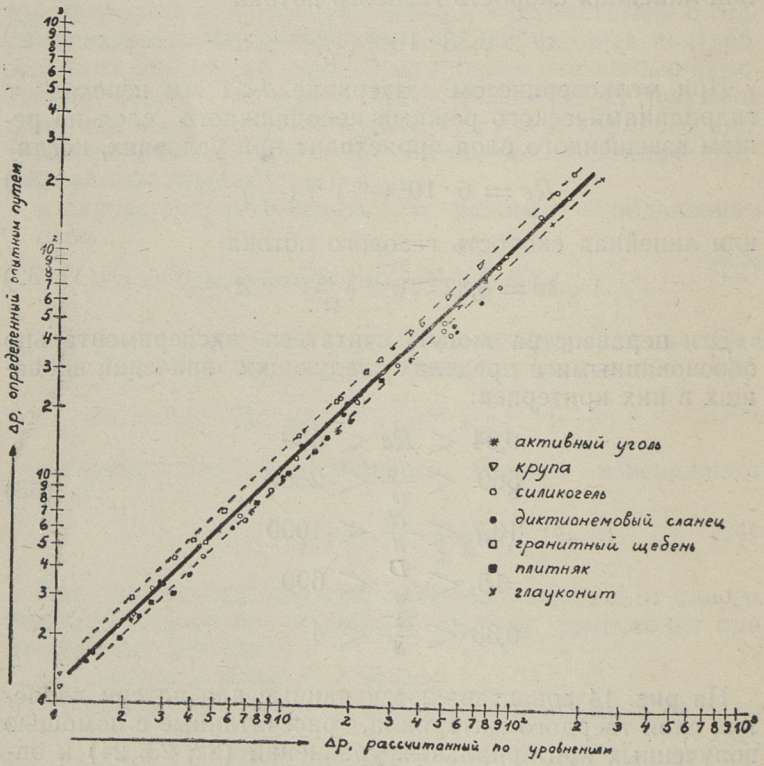


Рис. 14. Значения △ p, рассчитанные по уравнениям (22, 23, 24) и определенные опытным путем.

Заключение

В настоящей работе исследовалась гидродинамика газового потока и гидродинамическая картина при прохождении газового потока через слой твердого зернистого материала.

На основе экспериментальных данных получены математические уравнения для расчета гидродинамических режимов газового потока при его прохождении через слой зернистого материала. Приведенные в работе математические уравнения представляют гидродинамические режимы в зависимости от скорости газового потока, высоты слоя твердого материала, удельного веса материала, диаметра аппарата и частицы применяемого твердого зернистого вещества. В работе даются также пределы пользования указанными математическими уравнениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жаворонков Н. М., Гидравлические основы скрубберного процесса и теплопередача в скрубберах. Изд. «Советская наука», 1944.
2. Тодес О. М., Методы и процессы химической технологии I. Изд. Академии Наук СССР, 65—99, 1955.
3. Смирнов Н. И. и Ли-де-Эн., ЖПХ 24, 56, 383, 439, 1951.
4. Федоров И. М., Теория и расчет процесса сушки во взвешенном состоянии. Госэнергоиздат, 1955.
5. Романков П. Г., Гидравлические процессы химической технологии. Госхимиздат, 1948.
6. Беранек Я., Сокол Д., Хим. пром. 1, 62, 1959.
7. Kirk, R. E., Othmer, D. F. Encyclopedia of Chemical Technology, Suppl. Volume 1. The Interscience Encyclopedia, New York, 356—401, 1957.
8. Leva, M., Grummer, M., Weintraub, M., Chem. Engng. Progr. 44, 511, 1948.
9. Landau, W.,Erhard, F., Chem. Technik 12, No 4, 200, 1960.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер

О МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛОВ

(Сообщение 1)

Различные молекулярные соединения органических соединений известны уже давно [1—4]. Особенно за последние годы достигнуты значительные успехи, благодаря работам многих авторов [5—20]. Большой интерес, с точки зрения образования молекулярных соединений, представляют фенолы. Благодаря свойству донора протона, они способны в растворе с акцепторами протона образовывать соединения с водородными связями. При фенолах водородная связь обычно образуется между фенольной гидроксильной группой и щелочной группой акцептора протона. В литературе известны данные фенольных комплексов со всеми протоноакцепторными группами [21—57].

В настоящее время основными методами исследования молекулярных комплексов являются электронная и молекулярная спектроскопия, определение различных физических констант (показателя преломления, поверхностного натяжения, плотности, давления паров, вязкости, электропроводности), термический анализ и рентгеноскопия. Количественные данные о свойствах комплексов получаются почти без исключения спектроскопическим путем. Когесхол и Ланг [58, 59] исследовали способности различных фенолов к образованию водородных связей и нашли, что чем больше содержит молекула фенола боковых цепей, тем меньше проявляет она склонности к образованию молекулярных соединений с помощью водородной связи. Электронные спектры фенолов изменяются тем больше, чем устойчивее образуется молекулярное соединение. Как правило, в электронном

спектре происходит сдвиг абсорбционного максимума в сторону больших длин волн. В молекулярном спектре происходит аналогичный «красный сдвиг» частоты колебания гидроксильной связи. Когесхол и Ланг разделили фенолы эмпирически, в зависимости от их способностей образовывать водородные связи, на три группы — пространственно «заторможенные» ($\triangle\lambda < 0{,}04$), частично «заторможенные» ($\triangle\lambda = 0{,}04 - 0{,}15$) и «незаторможенные» ($\triangle\lambda > 0{,}15$) фенолы. Это является, конечно, пока только первым количественным приближением.

Буравай [60] и Бреалей и Касха [61] нашли, что в спектре акцептора протона, образовавшего различные комплексы, происходит сдвиг полосы абсорбции в сторону более коротких длин волн («синий сдвиг»).

Целью настоящей работы было исследование свойств некоторых комплексов фенолов с эфирами. О возможности образования комплекса между фенолами и эфирами упоминается уже Пфейфером [1]. Тсубой [62], пользуясь ультрафиолетовой спектроскопией, определил изменение свободной энергии (теплоту образования) комплексов фенол-диоксан и фенол-диэтиловый эфир.

Нагакура и Гутерман [21, 63] исследовали способности оксибензола, α-нафтола и β-нафтола образовывать комплексы с диоксаном, диэтиловым эфиром, нитрометаном и триэтиламином. Папоушек, Крушина и Кучирек [40, 64] определяли константы равновесия и молярные соотношения молекулярных соединений между различными эфирами и фенолами в циклогексане. Однако, во всех до сего времени опубликованных работах отсутствует систематический анализ свойств акцепторов протона.

В настоящей работе были определены константы равновесия и энергия связи некоторых молекулярных комплексов. Для определения константы равновесия был использован метод Бенеши и Гильдебрандта [5, 7], разработанный ими для комплекса J_2, который был приспособлен для систем фенол-эфир. Абсорбционный спектр молекулярного комплекса по Бенеши и Гильдебрандту подчиняется нижеследующему уравнению:

$$\frac{l\,[J_2]}{\log\frac{I_0}{I}} = \frac{1}{K\cdot\varepsilon_c}\cdot\frac{1}{[A]} + \frac{1}{\varepsilon_c},$$

где l — толщина слоя исследуемого раствора, $[J_2]$ — кон-

центрация иода, $log \frac{I_0}{I}$ — поглощение, обусловленное образованием комплекса, ε_c — коэффициент экстинкции, $[A]$ — концентрация второго партнера, образующего комплекс.

Уравнению $\frac{l\,[J_2]}{log \frac{I_0}{I}} = f\left(\frac{1}{[A]}\right)$ соответствует прямая, тангенс угла наклона которой $\frac{1}{K \cdot \varepsilon_c}$. Прямая и ось ординат пересекаются в точке $\frac{1}{\varepsilon_c}$.

Для системы фенол-эфир уравнение справедливо в том случае, если $[J_2]$ заменить концентрацией донора протона (фенола) и $[A]$ концентрацией акцептора протона.

Прямая определена однозначно по двум точкам. Таким образом, для составления уравнения прямой достаточно определения величины поглощения при концентрациях акцептора протона O, C_A, C'_A. Для измерения подходит длина волны, при которой молекулярное соединение имеет максимум коэффициента поглощения (ε_{max}). Так как равновесие, а тем самым и концентрация образующегося молекулярного комплекса зависят от температуры, спектроскопические измерения необходимо проводить изотермически.

Если поглощение донора протона сильно отличается от поглощения образующегося молекулярного соединения, связанного водородной связью, то:

$$K = \frac{C_{AP}}{(C_A - C_{AP})\,(C_P - C_{AP})} = \frac{C'_{AP}}{(C'_A - C'_{AP})\,(C_P - C'_{AP})} = \frac{C_A\,(K_0 - K') + C'_A\,(K - K_0)}{C_A\,C'_A\,(K' - K)},$$

где C_P — концентрация донора протона, K_0, K и K' значения поглощения для растворов, концентрация акцептора протона в которых равна соответственно O, C_A и C'_A, C_{AP} и C'_{AP} — соответствующие концентрации молекулярного соединения.

Уравнение справедливо только в том случае, когда соблюдены три следующих условия: 1) концентрация донора протона должна быть значительно меньше концентрации акцептора протона, 2) спектры донора протона, образовавшего комплекс, и свободного донора про-

тона подчиняются закону Бэра и 3) на той длине волны, где поглощение комплекса максимально, поглощение акцептора протона значительно меньше.

Зависимость константы равновесия молекулярного соединения от температуры можно вычислить по уравнению энергии связи

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

[75, стр. 418],

где K — константа равновесия молекулярного соединения, T — абсолютная температура, R — универсальная газовая константа, ΔH — энергия связи.

Так как в растворе $\Delta H \approx конст.$, то график уравнения функции $R\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой определяется энергией связи.

Изменение изобарного потенциала может быть вычислено по уравнению

$$\Delta Z^\circ = -RT\ln K$$

Экспериментальная часть

Так как измерения абсорбционных спектров дают корректные результаты только в случае применения крайне чистых препаратов, то особое внимание было уделено вопросу очистки веществ.

Фенол, α- и β-нафтолы и пирокатехин очищались путем перекристаллизации до достижения постоянной температуры плавления и хранились затем в эксикаторе над P_2O_5.

Изооктан взбалтывался дважды в течение 12 часов с 20% олеумом, затем в течение 6 часов с моногидратом серной кислоты, промывался водой, слабым раствором KOH и водой (в течение часа). Далее изооктан перегонялся четырежды в колонне целиком собранной на нормальных шлифах, причем каждый раз первые 2% дистиллята отбрасывались.

Диэтиловый эфир и дигептиловый эфир обрабатывались перманганатом калия, гидроокисью калия, водой и 50% серной кислотой и высушивались хлористым кальцием. Высушенный эфир взбалтывался с небольшим количеством ртути, сушился на натрии и дистиллировался

в колонне на нормальных шлифах, причем отбиралась средняя фракция.

Диоксан кипятился в течение 8 часов с обратным холодильником с 1 *н* соляной кислотой, объем которой был в 10 раз меньше объема диоксана, причем через холодильник медленно пропускался азот. После этого диоксан обрабатывался раствором *КОН*, сушился твердым *КОН*, кипятился в течение 4 часов с натрием и трижды дистиллировался в колонке на нормальных шлифах.

Тетрагидрофуран держался в течение двух дней над КОН и дважды перегонялся в колонне на нормальных шлифах.

Для промывки кюветов спектроскопа применялся тщательно высушенный и перегнанный ацетон.

Для содержания спектроскопических растворов применялись пикнометры со стеклянной пробкой, которые предварительно промывались хромовой смесью, дистиллированной водой, спиртом и еще раз дистиллированной водой.

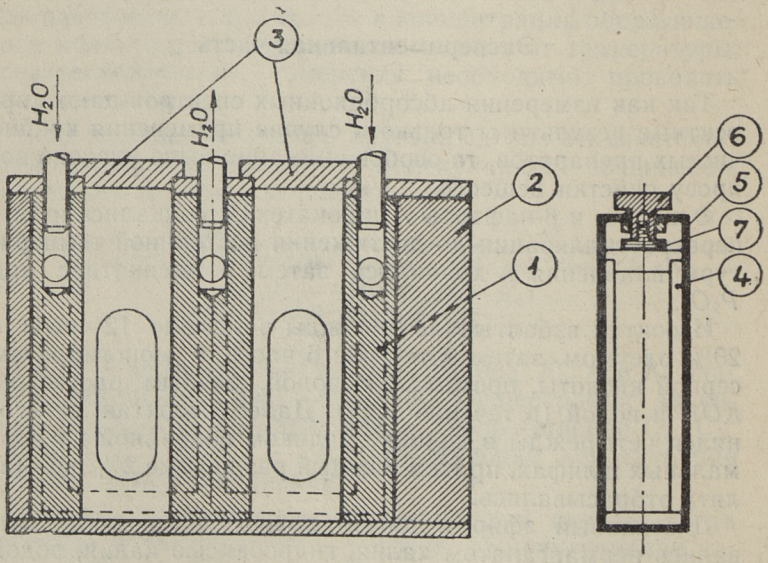


Рис. 1. Термостатированный держатель кюветы.

1 — металлический блок; 2 — пенопласт (тепловый изолятор); 3— крышка держателя; 4 — кювета; 5 — металлический кожух; 6 — винт М4; 7 — подкладка из фторопласта.

Спектроскопические измерения проводились при помощи спектрофотометра СФ-4, для которого был дополнительно сконструирован специальный кюветодержатель с температурным контролем, аналогично тому, который применяли Когесхол и Ланг [58]. Температура в кювете поддерживалась при помощи ультратермостата с точностью до ±0,1°С. Кварцевые кюветы размером 10×10 *мм* помещались в держатель при помощи особой оболочки (рис. 1).

При измерениях использовался примерно $2 \cdot 10^{-4}$ М раствор донора протона в изооктане, к которому при помощи специальной микропипетки добавлялись измеренные количества акцептора протона. В кювете для сравнения применялся изооктан, к которому было добавлено точно такое же количество акцептора протона, как и к рабочему раствору. Константа равновесия для каждого молекулярного комплекса определялась по крайней мере

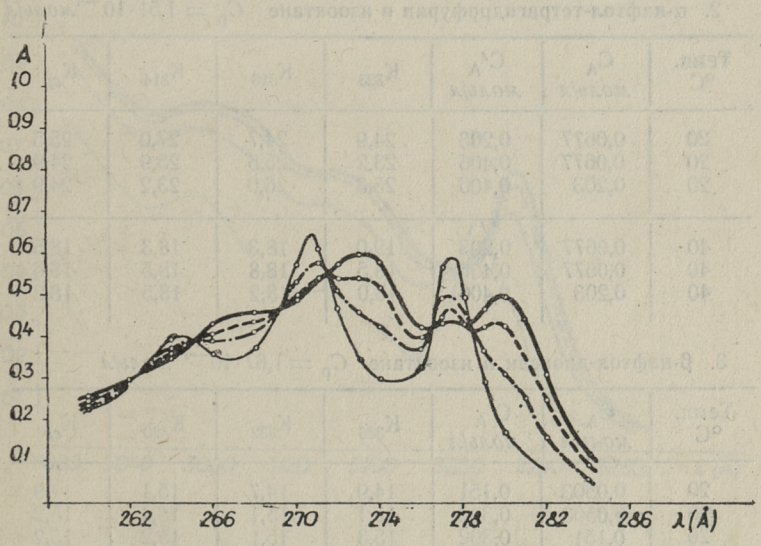


Рис. 2. Ультрафиолетовый спектр фенола в изооктане при 20°С в присутствии диэтилового эфира.

Концентрация фенола $2{,}53 \cdot 10^{-4}$ *моль/литр*; концентрация диэтилового эфира: О—О; 1—0,061 *моль/литр*; 2—0,183 *моль/литр*; 3—0,366 *моль/литр*.

Таблица 1

Влияние концентрации протонакцептора на константу равновесия

1. **Фенол-диэтиловый эфир в изооктане** $C_р = 2{,}53 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*

Темп. °С	C_A *моль/л*	C'_A *моль/л*	K_{280}	K_{278}	K_{273}	$K_{ср}$
20,0	0,061	0,183	10,8	11,1	10,6	10,8
20,0	0,061	0,366	11,0	10,7	10,7	10,8
20,0	0,183	0,366	10,5	10,7	10,6	10,6
30,0	0,061	0,183	9,2	9,2	8,5	9,0
30,0	0,061	0,366	9,0	9,4	8,8	9,1
30,0	0,183	0,366	8,8	8,8	9,1	8,9
40,0	0,061	0,183	7,4	7,6	7,2	7,4
40,0	0,061	0,366	7,8	7,5	7,5	7,6
40,0	0,183	0,366	7,1	7,1	7,8	7,3

2. **α-нафтол-тетрагидрофуран в изооктане** $C_р = 1{,}51 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*

Темп. °С	C_A *моль/л*	C'_A *моль/л*	K_{323}	K_{316}	K_{314}	$K_{ср}$
20	0,0677	0,203	24,9	24,7	27,0	25,5
20	0,0677	0,406	23,2	25,5	25,9	24,9
20	0,203	0,406	25,3	26,0	23,2	24,9
40	0,0677	0,203	19,0	18,3	18,3	18,5
40	0,0677	0,406	18,5	18,8	18,5	18,6
40	0,203	0,406	18,0	18,2	18,5	18,2

3. **β-нафтол-диоксан в изооктане** $C_р = 1{,}67 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*

Темп. °С	C_A *моль/л*	C'_A *моль/л*	K_{336}	K_{332}	K_{320}	$K_{ср}$
20	0,0503	0,151	14,9	14,7	15,1	14,9
20	0,0503	0,302	15,1	15,1	15,4	15,2
20	0,151	0,302	15,3	15,1	15,2	15,2
40	0,0503	0,151	9,6	10,0	10,3	10,0
40	0,0503	0,302	10,2	10,0	10,2	10,1
40	0,151	0,302	9,6	10,1	9,5	9,7

при трех различных соотношениях концентрации акцептора протона. Несмотря на то, что аналитически определение констант равновесия возможно при различных длинах волн, наиболее удобными в работе являются характерные для соответствующих молекулярных соединений абсорбиционные полосы: для комплексов фенол-эфир 2800 Å, пирокатехин-эфир 2840 Å. α-нафтол-эфир 3230 Å и β-нафтол-эфир 3320 Å. Они отличаются от максимумов поглощения соответственно на 23, 22, 20 и 44 Å. Если пользоваться щелью шириной ниже 0,15 *мм*, то спектроскоп в состоянии разделять максимумы поглощения молекулярного комплекса и неассоциированной молекулы. В настоящей работе пользовались щелью шириной

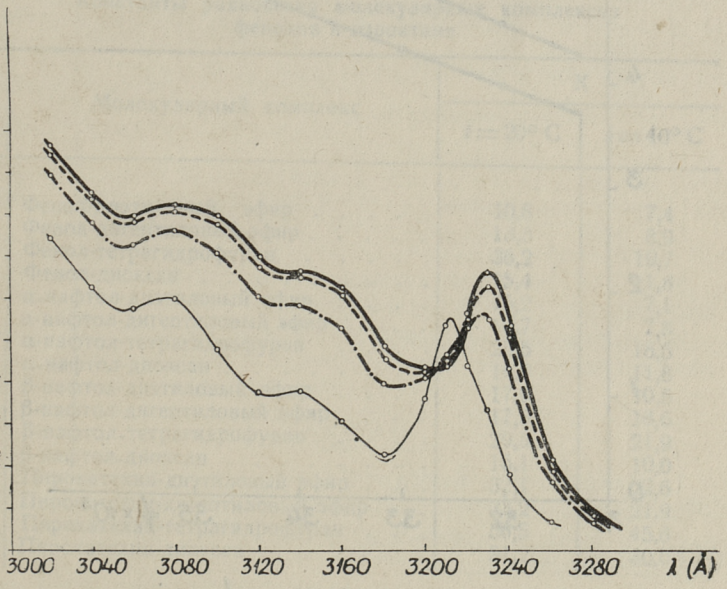


Рис. 3. Ультрафиолетовый спектр α-нафтола в изооктане при 20°С в присутствии тетрагидрофурана.

Концентрация α-нафтола $1{,}61 \cdot 10^{-4}$ *моль/литр*; концентрация тетрагидрофурана: О—О; 1—0,0667 *моль/литр*; 2—0,200 *моль/литр*; 3—0,400 *моль/литр*;

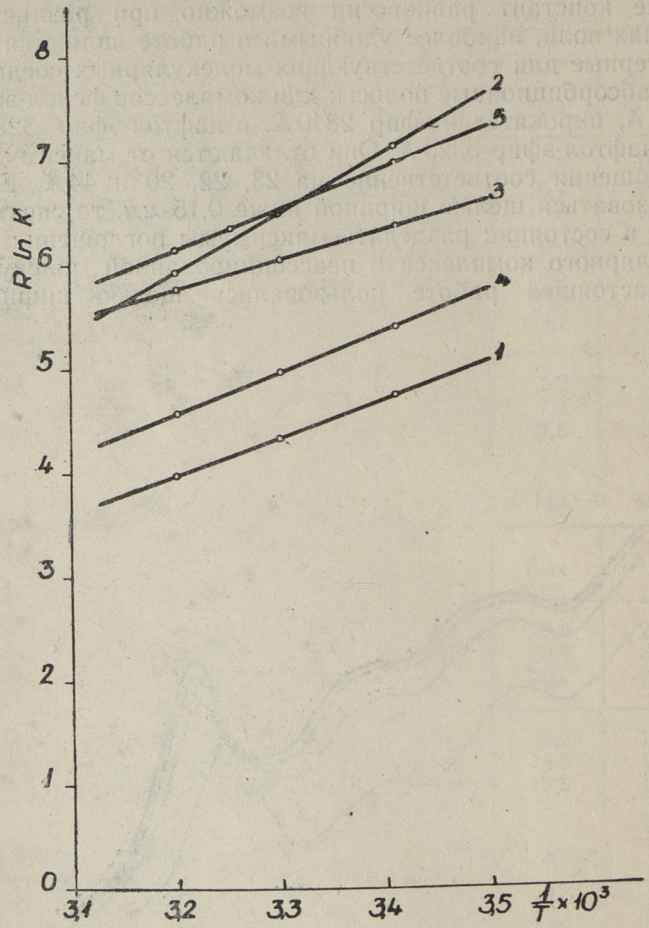


Рис. 4. Зависимость $RlnK$ от $\frac{1}{T}$.

1 — фенол-диэтиловый эфир; 2 — фенол-тетрагидрофуран; 3 — α-нафтол-тетрагидрофуран; 4 — β-нафтол-диоксан; 5 — пирокатехин-дигептиловый эфир.

0,12 *мм* (для фенола и пирокатехина) и 0,08 *мм* (для α-нафтола и β-нафтола).

Зависимость константы рановесия от концентрации акцептора протона и длины волны приведена в таблице 1.

На рисунках 2 и 3 приведены абсорбционные спектры комплексов фенол-диэтиловый эфир и α-нафтол-тетрагидрофуран при 20°С.

На рисунке 4 приведен график функции $RlnK = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Как видно, он хорошо удовлетворяет условию линейности. Поэтому константа равновесия для остальных комплексов определялась только при температурах 20°С и 40°С.

Константы равновесия приведены в таблице 2.

Таблица 2

Константы равновесия молекулярных комплексов фенолов в изооктане

№№ п/п	Молекулярный комплекс	К	
		$t = 20°$ С	$t = 40°$ С
1	Фенол-диэтиловый эфир	10,8	7,4
2	Фенол-дигептиловый эфир	13,5	8,9
3	Фенол-тетрагидрофуран	36,2	19,7
4	Фенол-диоксан	15,4	11,8
5	α-нафтол-диэтиловый эфир	15,2	7,1
6	α-нафтол-дигептиловый эфир	10,7	7,8
7	α-нафтол-тетрагидрофуран	25,5	18,5
8	α-нафтол-диоксан	16,8	11,8
9	β-нафтол-диэтиловый эфир	17,9	10,5
10	β-нафтол-дигептиловый эфир . . .	17,5	13,6
11	β-нафтол-тетрагидрофуран	29,5	21,9
12	β-нафтол-диоксан	15,1	10,0
13	Пирокатехин-диэтиловый эфир . . .	32,1	22,6
14	Пирокатехин-дигептиловый эфир . .	33,2	21,9
15	Пирокатехин-тетрагидрофуран . . .	56,5	45,6
16	Пирокатехин-диоксан	51,2	30,0

Как видно из данных, приведенных в таблице, оксибензол, α-нафтол и β-нафтол образуют с алифатическими одноосновными эфирами молекулярное соединение почти одинаковой прочности. В противовес этому равновесие в случае циклического эфира сильно сдвинуто в сторону образования комплекса.

Таблица 3

Энергия связи молекулярных комплексов фенолов

№№ п/п	Молекулярный комплекс	ΔZ° *ккал/моль*		ΔH *ккал/моль*
		$t = 20^\circ$ C	$t = 40^\circ$ C	
1	Фенол-диэтиловый эфир	$-1{,}39 \pm 0{,}06$	$-1{,}25 \pm 0{,}07$	$-3{,}9$
2	Фенол-дигептиловый эфир	$-1{,}51 \pm 0{,}06$	$-1{,}36 \pm 0{,}07$	$-3{,}8$
3	Фенол-тетрагидрофуран	$-2{,}09 \pm 0{,}06$	$-1{,}85 \pm 0{,}07$	$-5{,}5$
4	Фенол-диоксан	$-1{,}59 \pm 0{,}06$	$-1{,}53 \pm 0{,}07$	$-2{,}4$
5	α-нафтол-диэтиловый эфир	$-1{,}58 \pm 0{,}06$	$-1{,}22 \pm 0{,}07$	$-6{,}9$
6	α-нафтол-дигептиловый эфир	$-1{,}38 \pm 0{,}06$	$-1{,}29 \pm 0{,}07$	$-2{,}8$
7	α-нафтол-тетрагидрофуран	$-1{,}89 \pm 0{,}06$	$-1{,}81 \pm 0{,}07$	$-2{,}9$
8	α-нафтол-диоксан	$-1{,}64 \pm 0{,}06$	$-1{,}53 \pm 0{,}07$	$-3{,}2$
9	β-нафтол-диэтиловый эфир	$-1{,}68 \pm 0{,}06$	$-1{,}50 \pm 0{,}07$	$-4{,}9$
10	β-нафтол-дигептиловый эфир	$-1{,}67 \pm 0{,}06$	$-1{,}63 \pm 0{,}07$	$-2{,}3$
11	β-нафтол-тетрагидрофуран	$-1{,}97 \pm 0{,}06$	$-1{,}92 \pm 0{,}07$	$-2{,}7$
12	β-нафтол-диоксан	$-1{,}58 \pm 0{,}06$	$-1{,}43 \pm 0{,}07$	$-3{,}8$
13	Пирокатехни-диэтиловый эфир	$-2{,}02 \pm 0{,}06$	$-1{,}94 \pm 0{,}07$	$-3{,}2$
14	Пирокатехин-дигептиловый эфир	$-2{,}04 \pm 0{,}06$	$-1{,}92 \pm 0{,}07$	$-4{,}1$
15	Пирокатехин-тетрагидрофуран	$-2{,}35 \pm 0{,}06$	$-2{,}38 \pm 0{,}07$	$-2{,}0$
16	Пирокатехин-диоксан	$-2{,}29 \pm 0{,}06$	$-2{,}11 \pm 0{,}07$	$-4{,}9$

Молекулярные соединения пирокатехина значительно прочнее, чем одноатомного фенола.

В таблице 3 приведены изменения изобарного потенциала при образовании комплекса и энергия связи.

Выводы

1. Разработана методика определения константы равновесия молекулярных комплексов, образующихся между оксибензолом, α-нафтолом, β-нафтолом, пирокатехином и различными эфирами.

2. Константа равновесия тем больше, чем ниже температура.

3. На основании температурной зависимости константы равновесия вычислена энергия связи молекулярного комплекса, которая находится в пределах

$$-2 \div -7 \text{ ккал/моль.}$$

4. Циклический эфир обладает большими протоноакцепторными свойствами, чем алифатический эфир.

5. Двухатомные фенолы являются более сильными донорами протона, чем одноатомные.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart, 1927.
2. A. Werner, Ann. Chem. (Lieb.) 322, 261 (1902).
3. P. Pfeiffer, Ann. Chem. (Lieb.) 376, 285 (1910).
4. W. M. Latimer, W. H. Rodebusch, J. Amer. Chem. Soc. 42, 1419 (1920).
5. H. A. Benesi, J. H. Hildebrandt, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2703 (1949), 72, 2273 (1950).
6. R. S. Mulliken, Recueil. trav. chim., 75, 842 (1957).
7. H. A. Benesi, J. H. Hildebrandt, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2832 (1948).
8. R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc., 72, 600 (1950), 74, 811 (1952).
9. L. E. Orgel, R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4839 (1957).
10. R. S. Mulliken, J. Phys. Chem., 56, 801 (1952).
11. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 19, 514 (1951).
12. C. Reid, R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3869 (1954).
13. S. H. Hartings, J. L. Franklin, J. C. Schiller, F. A. Matsen, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2900 (1953).
14. M. Tamres, D. R. Vinzi, S. Scarles, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4358 (1953).
15. H. Mc. Connell, J. S. Ham, J. R. Platt, J. Chem. Phys., 21, 66 (1953).
16. J. Landauer, H. Mc. Connell, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1221 (1952).
17. L. J. Andrews, Chem. Revs., 54, 713 (1954).
18. W. Brackmann, Rec. trav. chim., 68, 147 (1949).
19. J. Weiss, J. Chem. Soc. 245 (1942).
20. S. Nagakura, J. Amer. Chem. Soc. 80, 520 (1958).
21. S. Nagakura, H. Baba, J. Amer. Chem. Soc. 74, 5693 (1952).
22. S. Nagakura, J. Chem. Soc. Japan, 71, 560 (1950).
23. А. Е. Луцкий, И. А. Луцкая. Тр. Харьковск. полит. институт. 13,41 (1957).
24. Н. З. Руденко, Д. Е. Дионисьев, Ж. общ. химии 25, 265 (1955).
25. Д. Е. Дионисьев, Н. З. Руденко, Ж. общ. химии 22, 51 (1952), 22, 58 (1952).
26. А. Е. Луцкий. Ж. общей химии, 24, 440 (1954); 25, 1086, 1092 (1955).
27. K. Suzuki, S. Seki, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 372 (1953).
28. H. Tsubomura, Bull. Chem., Soc. Japan, 26, 304, (1953).

29. А. Д. Кириллова, Д. Е. Дионисьев, Ж. общ. химии, 23, 113, 1107 (1953).
30. M. Martinette, J. Chem. Education, 30, 628 (1953).
31. D. E. Palin, H. M. Powell, J. Chem. Soc., 571 (1948).
32. J. S. Dryden, Trans. Far. Soc., 49, 1333 (1953).
33. J. D. Lee, S. C. Wallwork, Acta Cryst., 12, 210 (1959).
34. S. C. Wallwork, T. T. Harding, Nature, 171, 40 (1953).
35. M. Martin, F. Herail, C. r. Acad. Sci., 248, 1994 (1959).
36. S. Mizushima, M. Tsuboi, T. Shimanouchi, I. Tsuda, Spectrochim. acta, 7, 100 (1955).
37. F. Oehme, Chem. Techn., 7, 525 (1955).
38. М. Кубояма, С. Нагакура, РЖХ, 49, 915 (1956).
39. J. Booth, E. Boyland, S. F. D. Orr, J. Chem. Soc., 598 (1954).
40. D. Papoušek, J. Krušina, J. Kučirek, Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 2967 (1959).
41. E. Terres, K. Thewalt, Brennstoff-Chem. 38, 257 (1957).
42. A. W. Baker, A. T. Shulgin, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5358 (1958).
43. А. Е. Луцкий, В. В. Дорофеев, Ж. общ. химии, 27, 1059, 1064 (1957).
44. R. M. Hexter, T. D. Goldfarb, J. Inorg and Nucl. Chem., 4, 171 (1957).
45. D. Papoušek, E. Dvořakova, F. Sevčik, Chem., listy, 51, 1605 (1957).
46. М. Сато, С. Нагакура, РЖХ, 10905 (1957).
47. A. Wagner, H. J. Becher, K.-G. Kottenhain, Chem. Ber. 89, 1708 (1956).
48. J. H. Waal, Rec. trav. chim., 75, 912 (1956).
49. Д. Е. Дионисьев, М. Г. Косарева, Ж. общей химии 26, 1065 (1956).
50. J. M. Widom, R. J. Philippe, M. E. Hobbs, J. Amer, Chem. Soc., 79, 1383 (1957).
51. С. Нагакура, РЖХ, 12165 (1956).
52. S. Nagakura, J. Amer., Chem. Soc. 76, 3070 (1954).
53. F. J. Tabory, J. Queille, Bull. Soc. chim. France Mim., 772, 1026 (1947).
54. Б. В. Тронов, Н. Д. Стрельникова, Сообщ. о научных работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, 1, 29 (1948).
55. Д. Е. Дионисьев, А. Д. Кириллова, Сообщ. о научных работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, 2, 28 (1952).
56. Д. Е. Дионисьев, З. К. Джеломанова. Сообщ. о научных работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, 2, 24 (1954).
57. Gränacher, Helv. phys. acta, 31, 734 (1958).
58. N. D. Coggeshall, E. M. Lang, J. Amer, Chem. Soc., 70, 3283 (1948).
59. N. D. Coggeshall, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1620 (1947).
60. J. Burawoy, J. Chem. Soc., 1177 (1939), 20 (1949).
61. C. J. Brealey, M. Kasha, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4462 (1955).
62. M. Tsuboi, J. Chem. Soc. Japan, 72, 146 (1951).
63. S. Nagakura, M. Gouterman, J. Chem. Phys., 26, 881 (1957).
64. D. Papoušek, E. Dvožakova, F. Sevčik, Coll. Czech. Chem. Comm., 23, 587 (1958).
65. М. Х. Карапетьянц «Химическая термодинамика», Госхимиздат, 1953.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 185 1960

А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер

О МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛОВ

(Сообщение 2)

В нашей предыдущей работе [1] исследовались свойства молекулярных комплексов, образованных некоторыми фенолами и эфирами. Целью настоящей работы является исследование молекулярных комплексов фенол-спирт.

Молекулярные соединения фенол-спирт известны уже давно [2], но, в основном, были известны только молярные соотношения их образования и температуры плавления. Фенолы являются сильными протондонорами («кислота Льюиса»), спирты же протонакцепторами («основание Льюиса»). Спирты образуют водородные связи с различными группами [3, 4 и т. д.].

Террес и Тевальт [6] определяли температуры плавления и молярные соотношения различных комплексов фенол-спирт.

Дионисьев и Косарева [7] нашли, что амино-этанол образует с двухатомными фенолами комплексы в молярном соотношении 1 : 1.

Ошида, Ошика и Миясака [5] исследовали взаимную ассоциацию соединений, имеющих гидроксильные связи и нашли, что образование полимеров происходит при помощи водородной связи, причем валентное колебание гидроксильной связи имеет сдвиг в сторону меньших волновых чисел, образуется один новый максимум и интегральная интенсивность валентных колебаний возрастает.

Когесхол [8] исследовал способности различных фенолов к образованию водородных связей и принял за пока-

затель прочности водородной связи величину сдвига абсорбционной полосы *OH* в инфракрасном спектре.

Аршид, Гайлес и Чейн [9] исследовали рефрактометрическим методом комплексы различных спиртов с фенолами. Они считают, что многоосновной спирт образует внутреннюю водородную связь, причем одна свободная гидроксильная группа может образовывать молекулярный комплекс с другим партнером в молярном соотношении 1 : 1. Если другим партнером является фенол, то он разрушает внутримолекулярное соединение, образуя сам со всеми гидроксильными группами спирта комплекс. Гидроксильная группа цикла же не образует комплекса даже с фенолом.

Мартин и Херайл [10] определяли сдвиги различных комплексов фенолов в спектре ядерно-магнитного резонанса.

Папоушек, Крушина и Кучирек [11] исследовали ультрафиолетовые спектры комплексов α-нафтол-спирт и определяли константы равновесия комплексов α-нафтол-метанол и α-нафтол-н-бутанол.

Кун [12] исследовал способность к образованию водородной связи многих соединений, содержащих гидроксильную группу и нашел, что пирокатехин образует внутреннюю водородную связь, резорцин же и гидрохинон нет.

Методика определения константы равновесия молекулярных комплексов, использованная в данной работе, описана нами ранее [1].

Концентрация фенола, применявшегося для измерения ультрафиолетовых спектров, настолько мала ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$ *моль/литр*), что взаимная ассоциация молекул протондонора является ничтожно малой [13]. В то же время могут ассоциироваться молекулы спирта, концентрация которых значительно выше [14], однако их ассоциация не препятствует образованию прочной связи — донор-акцептор [9].

Измерения производились при температурах 20°C и 40°C. На основе нашей предыдущей работы [1] функция

$$R \ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

вполне удовлетворяет условию линейности.

Фенол, α-нафтол, β-нафтол и пирокатехин очищались таким образом, как это описано нами ранее [1].

Метанол очищался от ацетона путем обработки его гипойодидом натрия [15]. Кроме того проводилась тщательная дистилляция в колонне собранной целиком на нормальных шлифах, затем проводилось в течение 8 часов кипячение с магнием (для удаления воды) и дистилляция в безводной среде над сульфаниловой кислотой.

Чистота продукта проверялась по плотности, показателю преломления, перманганатной пробе и ультрафиолетовому спектру.

Изобутиловый спирт и нормальный бутиловый спирт для удаления из них оснований, альдегидов и кетонов промывались слабой серной кислотой и раствором бисульфита натрия; для удаления сложных эфиров кипятились в течение 2 часов с 20% щелочью [16]. Подготовленный таким образом спирт высушивался с помощью безводного поташа, затем магния и трижды перегонялся в колонне на нормальных шлифах над сульфаниловой кислотой. Чистота продукта контролировалась также как и в случае метанола.

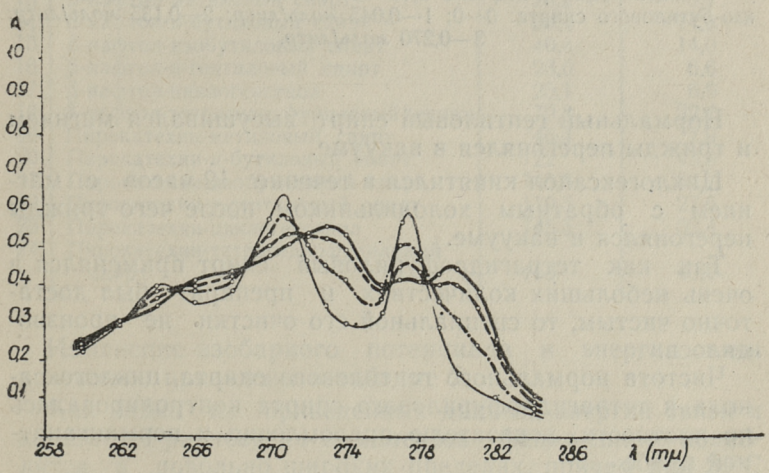


Рис. 1. Ультрафиолетовый спектр фенола в изооктане при 40°С в присутствии метилового спирта.

Концентрация фенола $2{,}53 \cdot 10^{-4}$ *моль/литр;* концентрация метанола: 0—0; 1—0,063 *моль/литр;* 2—0,189 *моль/литр;* 3—0,378 *моль/литр.*

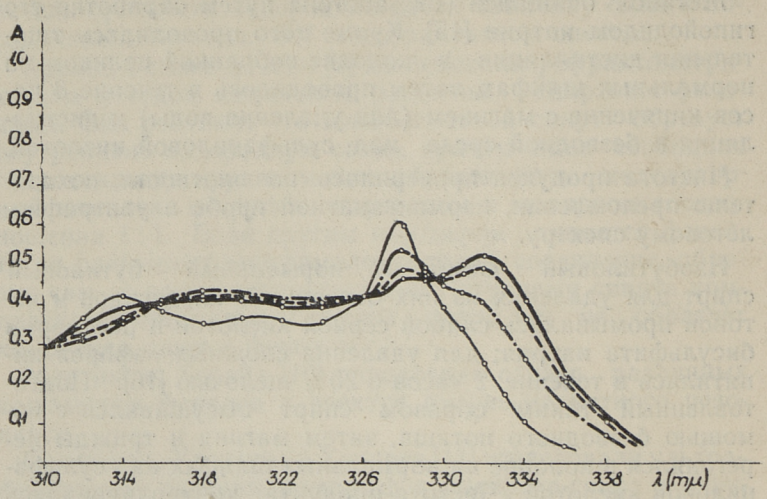


Рис. 2. Ультрафиолетовый спектр β-нафтола в изооктане при 20°С в присутствии изо-бутилового спирта.

Концентрация β-нафтола $2{,}10 \cdot 10^{-4}$ *моль/литр;* концентрация изо-бутилового спирта: 0—0; 1—0,045 *моль/литр;* 2—0,135 *моль/литр;* 3—0,270 *моль/литр.*

Нормальный гептиловый спирт высушивался магнием и трижды перегонялся в вакууме.

Циклогексанол кипятился в течение 12 часов с магнием с обратным холодильником, после чего трижды перегонялся в вакууме.

Так как тетрагидрофуриловый спирт применялся в очень небольших количествах и препарат был достаточно чистым, то специальной его очистки не производилось.

Чистота нормального гептилового спирта, циклогексанола и тетрагидрофурилового спирта контролировалась по плотности, показателю преломления и перманганатной пробе.

Все операции по очистке спиртов проводились в аппаратуре, изолированной от атмосферы при помощи P_2O_5 трубки.

На рисунках 1 и 2 приведены ультрафиолетовые спектры комплексов фенол-метанол и β-нафтол-изобути-

ловый спирт. Расчетные константы равновесия приведены в таблице 1.

Таблица 1

Константы равновесия молекулярных комплексов фенолов в изооктане

№№ п/п	Молекулярный комплекс	К	
		$t = 20°$ С	$t = 40°$ С
1	Фенол-метиловый спирт	39,0	4,8
2	Фенол-н-бутиловый спирт	43,2	6,1
3	Фенол-изобутиловый спирт	29,6	11,3
4	Фенол-н-гептиловый спирт	29,1	6,3
5	Фенол-циклогексанол	39,0	8,0
6	Фенол-тетрагидрофуриловый спирт	43,7	14,4
7	α-нафтол-метиловый спирт	34,1	3,9
8	α-нафтол-н-бутиловый спирт	39,2	13,4
9	α-нафтол-изобутиловый спирт	40,3	15,5
10	α-нафтол-н-гептиловый спирт	26,7	11,5
11	α-нафтол-циклогексанол	33,9	10,9
12	α-нафтол-тетрагидрофуриловый спирт	33,6	13,9
13	β-нафтол-метиловый спирт	26,1	3,7
14	β-нафтол-н-бутиловый спирт	50,4	14,8
15	β-нафтол-изобутиловый спирт	40,8	14,0
16	β-нафтол-н-гептиловый спирт	23,0	6,6
17	β-нафтол-циклогексанол	25,1	6,9
18	β-нафтол-тетрагидрофуриловый спирт	79,3	22,7
19	Пирокатехин-метиловый спирт	46,4	7,9
20	Пирокатехин-н-бутиловый спирт	122	43,8
21	Пирокатехин-изобутиловый спирт	148,5	36,7
22	Пирокатехин-н-гептиловый спирт	119,5	27,6
23	Пирокатехин-циклогексанол	145,5	52,4
24	Пирокатехин-тетрагидрофуриловый спирт	163	45,0

Изменение изобарного потенциала и энергия связи комплекса приведены в таблице 2.

Как видно из приведенных данных, энергия связи и константы равновесия комплексов фенол-спирт колеблятся в довольно широких пределах, причем при 20°С константа значительно больше, чем в случае аналогичных комплексов фенол-эфир. С повышением температуры константа очень быстро уменьшается. Наименее стабильными являются комплексы метанола. Это вызвано, очевидно, сильной взаимной ассоциацией молекул

Таблица 2

Энергия связи молекулярных комплексов фенолов

№№ п/п	Молекулярный комплекс	ΔZ° ккал/моль		ΔH ккал/моль
		$t = 20^\circ$ С	$t = 40^\circ$ С	
1	Фенол-метиловый спирт	−2,14±0,06	−0,97±0,07	−19,1
2	Фенол-н-бутиловый спирт	−2,19±0,06	−1,13±0,07	−18,0
3	Фенол-изобутиловый спирт	−1,97±0,06	−1,50±0,07	− 8,8
4	Фенол-н-гептиловый спирт	−1,95±0,06	−1,15±0,07	−14,0
5	Фенол-циклогексанол	−2,14±0,06	−1,36±0,07	−13,5
6	Фенол-тетрагидрофуриловый спирт	−2,20±0,06	−1,66±0,07	−10,1
7	α-нафтол-метиловый спирт	−2,06±0,06	−0,85±0,07	−19,8
8	α-нафтол-н-бутиловый спирт	−2,14±0,06	−1,62±0,07	− 9,8
9	α-нафтол-изобутиловый спирт	−2,15±0,06	−1,71±0,07	− 9,0
10	α-нафтол-н-гептиловый спирт	−1,92±0,06	−1,52±0,07	− 7,7
11	α-нафтол-циклогексанол	−2,66±0,06	−1,49±0,07	−10,35
12	α-нафтол-тетрагидрофурил. спирт	−2,06±0,06	−1,64±0,07	− 8,1
13	β-нафтол-метиловый спирт	−1,91±0,06	−0,82±0,07	−17,8
14	β-нафтол-н-бутиловый спирт	−2,28±0,06	−1,68±0,07	−11,15
15	β-нафтол-изобутиловый спирт	−2,15±0,06	−1,65±0,07	− 9,75
16	β-нафтол-н-гептиловый спирт	−1,81±0,06	−1,18±0,07	−11,35
17	β-нафтол-циклогексанол	−1,88±0,06	−1,20±0,07	−11,75
18	β-нафтол-тетрагидрофурил. спирт	−2,54±0,06	−1,95±0,07	−11,4
19	Пирокатехин-метиловый спирт	−2,23±0,06	−1,29±0,07	−16,1
20	Пирокатехин-н-бутиловый спирт	−2,80±0,06	−2,35±0,07	− 9,2
21	Пирокатехин-изобутиловый спирт	−2,90±0,06	−2,24±0,07	−12,7
22	Пирокатехин-н-гептиловый спирт	−2,78±0,06	−2,07±0,07	−13,4
23	Пирокатехин-циклогексанол	−2,90±0,06	−2,47±0,07	− 9,3
24	Пирокатехин-тетрагидрофурил. спирт	−2,95±0,06	−2,37±0,07	−11,7

метанола. Комплексы циклогексанола имеют почти такую же константу равновесия, как и алифатические спирты.

Тетрагидрофуриловый спирт ведет себя почти также, как и любой алифатический одноосновной спирт. Очевидно при образовании сильного комплекса фенола со спиртным гидроксилом, пространственно блокируется эфирная группа, в результате этого она не может образовывать комплекса.

У пирокатехина, по сравнению с одноатомными фенолами равновесие сдвинуто в направлении образования молекулярного комплекса. Вероятно, что образование комплекса может осуществляться при помощи обеих гидроксильных групп.

Выводы

1. Спектроскопическим методом определены при 20°С и 40°С константы равновесия молекулярных соединений, образовавшихся между фенолом, α-нафтолом, β-нафтолом, пирокатехином и различными спиртами.

2. По температурной зависимости константы равновесия вычислена энергия связи молекулярного комплекса, которая оказалась в пределах 7—19 *ккал/моль*.

3. Циклический спирт образует комплекс аналогично алифатическому.

4. Константа равновесия молекулярного комплекса между двухатомным фенолом и спиртом значительно больше, чем в случае одноатомного фенола.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер, см. настоящий сборник, стр. 304.
2. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart, 1927.
3. P. G. Puranik, Proc. Indian Acad. Sci., A 37, 499 (1953), A 38, 233 (1953).
4. W. V. Bhagwat, S. N. Kaveeshwar, P. H. Trivedi, J. Indian Chem. Soc., 30, 574 (1953).
5. I. Oshida, Y. Oshika, R. Miyasaka, J. Phys. Soc. Japan, 10, 849 (1955).
6. E. Terres, K. Thewalt, Brennstoff-Chemie, 38, 257 (1957).
7. Д. Е. Дионисьев, М. Г. Косарева, Ж. общей химии, 26, 1065 (1956).
8. N. D. Coggeshall, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1620 (1947).
9. F. M. Arshid, C. H. Giles, S. K. Jain, J. Chem. Soc., 67 (1955); 72 (1956); 559 (1956).
10. M. Martin, F. Herail, C. r. Acad. sci, 248, 1994 (195).
11. D. Papoušek, J. Krušina, I. Kučirek, Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 2967 (1959).
12. L. P. Kuhn, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2492 (1952).
13. J. M. Widom, R. J. Philippe, M. E. Hobbs, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1383 (1957).
14. W. C. Coburn, E. Grundwald, J. Amer., Chem. Soc., 80, 1318 (1958).
15. H. H. Bates, J. M. Mullaly, H. Hartley, J. Chem. Soc. 401 (1923).
16. J. Clarke, R. Robinson, J. L. Smith, Y. Chem. Soc., 2647 (1927).

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Г. В. Озеров, Х. В. Липпмаа, Влияние газового теплоносителя на качество и количество продуктов термического разложения горючих сланцев 3
2. В. М. Ефимов, Э. Э. Пийк, Р. Э. Метсик, Совершенствование сланцеперегонных генераторов 13
3. Э. Л. Раявее, Дефенолируемость подсмольных вод бутилацетатом в зависимости от состава вод 28
4. А. Я. Аарна, К. Р. Кийслер, О механизме реакции формальдегида с двухатомными фенолами подсмольной воды 39
5. Х. Т. Раудсепп, А. И. Кестнер, Определение гидроксильных групп фенолов прямым титрованием в безводной среде 45
6. Х. Т. Раудсепп, В. Я. Михкельсон, Результаты полупромышленных опытов по раздельному выделению одноатомных и двухатомных фенолов из сланцевых масел 56
7. Х. Т. Раудсепп, Х. А. Карик, Влияние добавок на активность алюмосиликатного катализатора при крекинге фенолов сланцевой смолы 72
8. Х. Т. Раудсепп, Х. А. Карик, Влияние водяного пара при каталитическом крекинге фенолов сланцевой смолы . . 82
9. Х. Т. Раудсепп, Х. А. Карик, Влияние температуры и объемной скорости при крекинге фенолов сланцевой смолы 91
10. Х. Т. Раудсепп, Х. А. Карик, Влияние химического состава алюмосиликатного катализатора при крекинге фенолов сланцевой смолы 100
11. Х. А. Карик, Влияние различных катализаторов на крекинг фенолов сланцевой смолы 117
12. Х. Т. Раудсепп, Э. Б. Ряямет, Эпоксидные смолы из двухатомных фенолов полукоксования горючего сланца . 132
13. Х. Т. Раудсепп, Х. Я. Киппер, Окисление индивидуальных фенолов и фракций фенолов сланцевой смолы в щелочной среде 145
14. Х. Т. Раудсепп, Х. Я. Киппер, К вопросу автоокисления фенолов 155
15. Х. Т. Раудсепп, У. Г. Хыдреярв, А. Ю. Виркус, О содержании фенолов в легко-средных фракциях сланцевой смолы 161
16. К. А. Каск, Х. Я. Тамвелиус, Исследование процесса старения сланцевого битума (Сообщение 2) 173
17. Э. Г. Уус, М. А. Сийрак, Э. К. Сийрде, О применении добавок золы диктионемового сланца к шихте кирпича полусухого прессования 180
18. Э. Г. Уус, А. А. Суурталь, Э. К. Сийрде, О возможности применения золы диктионемового сланца для производства газосиликата 194
19. Э. Г. Уус, Э. К. Сийрде, Э. Т. Лухакоодер, О возможности применения диктионемового сланца в качестве топлива при обжиге кирпича 206
20. Х. А. Силланд, Исследование возможностей устранения

механических примесей из смолы установки с твердым теплоносителем (Сообщение 1) 213
21. Л. Л. Шмидт, Исследование общих и парциальных давлений насыщенных паров водных растворов хлоруксусных кислот 221
22. Э. Т. Лухакоодер, М. М. Раукас, Э. К. Сийрде, Об экстракции жидкостей в аппарате, снабженном мешалкой 245
23. Э. Г. Уус, Р. Р. Мунтер, Э. К. Сийрде, О вопросах технологии производства бемита (Сообщение 1) 256
24. В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде, Процесс дистилляции с водным паром (Сообщение 1) 269
25. Э. К. Сийрде, Э. Г. Уус, Э. Л. Пааль, В. Э. Валликиви, Об исследовании гидродинамики зернистого слоя (Сообщение 1) 278
26. А. Я. Аарна, Л. И. Мелдер, О молекулярных комплексах некоторых фенолов (Сообщение 1) 304
27. А. Я. Аарна, Л. И. Мелдер, О молекулярных комплексах некоторых фенолов (Сообщение 2) 317

СБОРНИК СТАТЕЙ
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

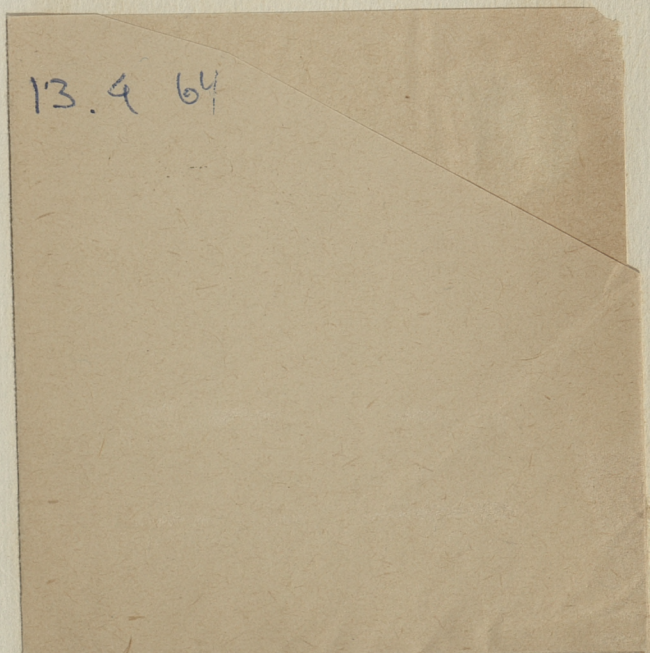
VII

Таллинский политехнический институт

Редактор А. Аарна
Технический редактор Я. Мыттус
Корректор А. Алликсоо

Сдано в набор 30 XII 1960. Подписано к печати 6 XII 1961. Бумага 54×84, 1/16. Печатных листов 20,38. По формату 60×92 печатных листов 16,71. Учетно-издательских листов 16,05. Тираж 800. МВ-09604. Заказ № 4583. Типография «Юхисэлу», Таллин, ул. Пикк, 40/42.

Цена 1 руб. 12 коп.


13.9 64

Цена 1 руб. 12 коп.

Eesti NSV
KESKRAAMATU
Teaduste Akadem