

TALLINNA POLÜTEHNILISE  
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 270

СБОРНИК СТАТЕЙ

**ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ**

**XX**

(Технология органических веществ I)



Ер. 6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED  
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 270

1969

УДК 541.12  
678.63

СБОРНИК СТАТЕЙ

ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ

XX

(Технология органических веществ I)

ТАЛЛИН 1969



Ep.9061

УДК 541.12.017:541,571.9

*А. Я. Аарна, Ю. Ф. Вабаоя*

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЦЕТАНИЛИДОВ И ИМИДОВ С НЕКОТОРЫМИ ФЕНОЛАМИ**

Амиды и фенолы обладают способностью образовывать при помощи водородной связи взаимно молекулярные соединения, так как фенолы имеют сильные электронакцепторные свойства, а, с другой стороны, амиды имеют два активных центра — группы —СО и —NH, которые в молекулярных соединениях (в частности с фенолами) могут являться электродонорами [1].

Изучение строения амида показывает, что его карбонильный кислород имеет бóльшую основность, чем у ацетона, а азот — меньшую, чем у алифатических аминов [2].

Взаимодействие амидов с фенолами систематически не изучено. Имеются данные о молекулярных соединениях разных фенолов с ацетамидом, ацетанилидом, сукцинимидом, мочевиной и др. [3, 4]. Подробно изучены молекулярные соединения капролактама с 14 различными фенолами [5].

Основными методами исследования молекулярных соединений являются составление и интерпретация диаграмм плавкости, вязкости, плотности, электропроводности, спектры инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областей, ЯМР-спектроскопия и др. методы [6, 7].

В настоящей работе исследовалось взаимодействие резорцина, орцина, 3,4-ксиленола и, в меньшем объеме, гидрохинона с ацетанилидом, 2-хлорацетанилидом, 2,2-дихлорацетанилидом, 2,2,2-трихлорацетанилидом, N,N'-диацетил-1,6-диаминогексаном, N-ацетил-2-аминонафталином, N-бензилацетамидом, фталимидом, сукцинимидом и глутаримидом. Методом исследования было избрано составление диаграмм температуры плавления как одного из самых простых и надежных, результаты которого легко интерпретируются.

## Экспериментальная часть

### 1. Характеристика исходных веществ

2-хлорацетанилид, 2,2-дихлорацетанилид, 2,2,2-трихлорацетанилид, N-бензилацетамид, N,N'-диацетил-1,6-диаминогексан и глутаримид синтезировали по известным регламентам [8—12].

Растворители для перекристаллизации, температуры плавления исходных веществ и сравнение их с литературными данными представлены в табл. 1.

### 2. Составление диаграмм плавкости

Для определения температуры плавления смесь взвешенных компонентов подвергалась плавлению с последующей выкристаллизацией, затем вещество измельчалось и в капилляре определялась температура исчезновения последних кристаллов, а для подогрева капилляров применяли прибор Тиле [6]. Полученные из 4—6 определений средние температуры плавления приведены в табл. 2—4.

Таблица 1

**Характеристика исходных веществ**

Вещество	Растворитель для перекристаллизации	$t$ пл., °С опытн.	$t$ пл., °С литер.	Ссылка на литер.
Резорцин	бензол	110,8	110	13
Орцин	бензол + хлороформ (1+1)	110,2	107-8	13
3,4-ксиленол	петролейный эфир (п. э.) фр. 90—100°C	66,1	65	13
Гидрохинон	—	171,0	170,5	13
Ацетанилид	вода	114,8	114,0	13
2-хлорацетанилид	1. толуол (1) 2. (1) + п. э. фр. 90— 100°C (1+1)	135,4	134-5	16
2,2-дихлорацетанилид	1. (1); 2. п. э. фр. 90—100°C	117,0	117-9	16
2,2,2-трихлорацетанилид	п. э. фр. 40—60°C	94,4	94	16
N-ацетил-2-амино- нафталин	(1) + п. э. фр. 90— 100°C (1+1)	132,8	132,0	13
Сукцинимид	ацетон	124,2	124,6	13
Фталимид	этанол	233,9	238 (234)	13
Глутаримид	этанол	154,2	152,0	14
N-бензилацетамид	п. э. фр. 40—70°C	61,7	61,0	13
N,N'-диацетил-1,6-ди- аминогексан	бензол	126,3	125-6	15

Температура плавления в системах амидов с орцином

Ацетанилид		2-хлорацета- нилид		2,2-дихлораце- танилид		2,2,2-три- хлорацета- нилид		N-ацетил-2- аминоафта- лин		Сукцини- мид		Глутаримид		Фталимид	
Мол. %	t <sub>пл.</sub> , °C	Мол. %	t <sub>пл.</sub> , °C	Мол. %	t <sub>пл.</sub> , °C	Мол. %	t <sub>пл.</sub> , °C	Мол. %	t <sub>пл.</sub> , °C	Мол. %	t <sub>пл.</sub> , °C	Мол. %	t <sub>пл.</sub> , °C	Мол. %	t <sub>пл.</sub> , °C
0	114,8	0	117,0	0	94,4	0	132,8	0	124,2	0	154,2	0	233,9	0	233,9
54,8	48,7	50	91,5	32,7	79,1	80	103,0	29,9	97,6	79,2	136,7	16,9	92,2	80,5	92,2
50,2	54,6	83,2	97,6	80	98,1	80	82,4	41,6	98,2	85,1	116,5	31,1	102,3	89,6	102,3
43,3	61,4	34,5	110,5	55,2	81,0	55,3	76,2	45,5	101,4	20,2	83,0	47,4	105,0	74,9	105,0
32,7	79,7	66,7	80,7	68,2	81,8	60,1	64,0	50,0	100,3	22,2	74,6	53,3	121,2	69,7	121,2
39,2	68,7	33,3	113,0	39,9	85,1	60,1	53,0	55,6	104,7	74,8	74,1	57,5	147,8	60,2	147,8
61,6	64,3	15,3	126,2	55,2	88,1	54,6	54,5	60,5	110,2	30,2	75,0	50,2	174,9	50,3	174,9
71,3	83,9	45,3	99,7	60,4	84,1	43,7	79,0	69,5	109,3	70,2	72,3	62,4	194,3	50,3	194,3
100,0	110,2	100,0	110,2	49,1	75,3	49,1	68,0	57,2	113,0	34,5	68,4	67,9	194,3	40,3	194,3
		58,7	82,2	47,0	72,8	47,0	110,2	100	116,7	40,1	72,5	60,0	194,3		
		70,9	85,5	56,1	81,1	56,1	110,2	100	117,3	40,1	72,5	60,0	194,3		
		54,3	87,4	61,4	84,7	61,4	110,2	100	118,9	45,1	78,9	49,2	194,3		
		61,9	80,3	73,2	93,2	73,2	110,2	100	118,9	54,9	110,2	100	194,3		
		64,0	78,0	53,8	79,0	53,8	110,2	100	119,8	50,3	110,2	100	194,3		
		59,9	81,9	68,5	90,4	68,5	110,2	100	114,2	65,0	110,2	100	194,3		
		100	110,2	84,0	101,5	84,0	110,2	100	110,2	100	110,2	100	194,3		

Температура плавления в системах амидов с резорцином

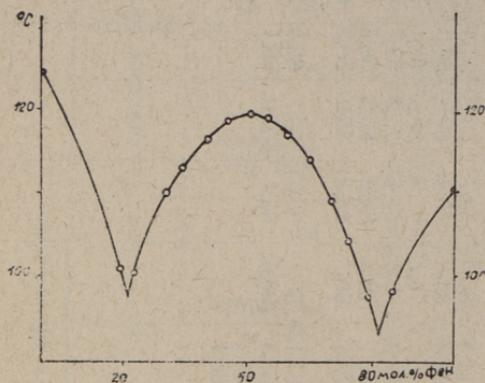
Ацетанилид*		2-хлорацетанилид		2,2-дихлорацетанилид		2,2,2-трихлорацетанилид		N-ацетил-2-аминонафталин		Сукцинимид		Глутаримид		Фталимид	
Мол. %	$t_{пл.}$ °C	Мол. %	$t_{пл.}$ °C	Мол. %	$t_{пл.}$ °C	Мол. %	$t_{пл.}$ °C	Мол. %	$t_{пл.}$ °C	Мол. %	$t_{пл.}$ °C	Мол. %	$t_{пл.}$ °C	Мол. %	$t_{пл.}$ °C
39,8	60,8	30,5	116,1	29,2	103,9	31,0	82,7	31,8	101,7	49,9	122,0	20,2	135,3	82,2	94,6
45,0	48,6	41,2	104,8	45,2	94,1	45,0	75,9	39,9	82,6	53,0	121,4	36,0	103,6	80,4	100,0
49,8	47,1	45,2	99,7	54,7	87,5	49,8	80,0	50,2	73,5	46,3	121,1	40,1	94,9	20,2	221,0
55,0	55,4	50,1	94,0	49,4	90,2	55,1	86,3	58,1	58,1	43,8	120,6	44,5	92,7	25,7	216,9
60,0	65,6	54,0	88,0	60,0	84,0	60,0	90,4	54,4	54,7	47,7	121,5	48,7	95,1	89,8	101,7
70,1	82,3	60,2	78,0	70,4	92,0	65,1	93,9	59,9	67,4	59,4	119,1	49,9	95,5	74,9	95,5
100	110,8	70,3	87,5	64,8	87,2	40,1	75,2	70,2	83,3	39,2	118,3	53,4	95,2	30,2	210,8
0	114,8	63,9	78,4	100	110,8	100	110,8	100	110,8	28,4	110,8	56,4	95,0	65,0	137,5
		100	110,8	0	117,0	0	94,4	0	132,8	79,9	96,8	64,2	91,4	50,2	172,8
		0	135,4							20,1	101,1	67,9	87,4	60,5	153,2
										15,4	110,0	73,0	78,4	44,8	183,2
										85,4	99,2	77,7	84,5	14,3	226,5
										25,5	106,3	82,6	94,3	78,0	93,2
										100	110,8	100	110,8	100	110,8
										0	124,2	0	154,2	0	233,9

\* По литературным данным [3]  $t_{пл.}$  эвтектической точки 24°C (46,1 мол. %) и 35°C (50,0 мол. %) авторами специально и точно не определены.

## Температура плавления в системах амидов с гидрохиноном и 3,4-ксиленолом

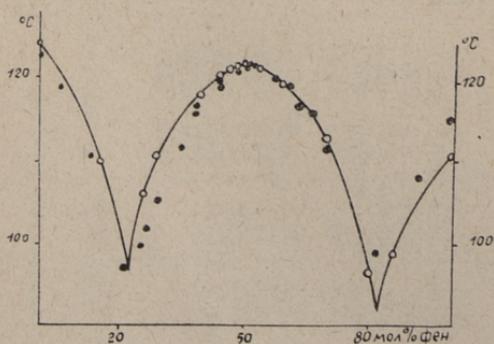
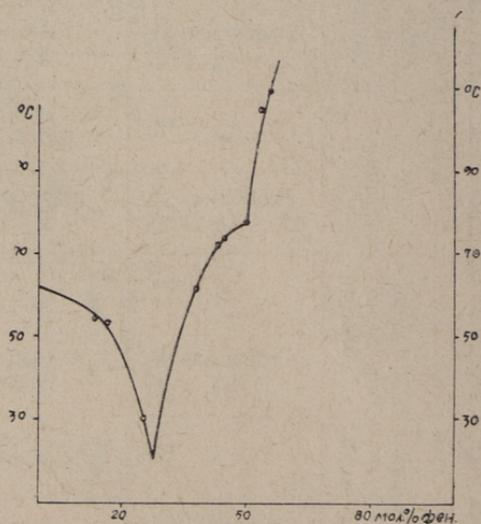
2,2,2-три-хлорацетанилид		N-бензил-ацетамид		N,N'-диацетил-1,6-дигидроксиан		N,N'-диацетил-1,6-дигидроксиан		N,N'-диацетил-1,6-дигидроксиан		2-хлорацетанилид		2,2-дихлор-ацетанилид		2,2,2-три-хлорацетанилид		N-ацетил-2-амино-нафталин	
Мол. %	t <sub>пл.</sub> , °C	Мол. %	t <sub>пл.</sub> , °C	Мол. %	t <sub>пл.</sub> , °C	Мол. %	t <sub>пл.</sub> , °C	Мол. %	t <sub>пл.</sub> , °C	Мол. %	t <sub>пл.</sub> , °C	Мол. %	t <sub>пл.</sub> , °C	Мол. %	t <sub>пл.</sub> , °C	Мол. %	t <sub>пл.</sub> , °C
0	94,4	0	61,7	0	126,3	0	126,3	0	114,8	0	135,4	0	117,0	0	94,4	0	132,7
26,6	124,7	13,5	54,7	64,2	96,1	50,6	100,7	77,4	54,1	40,7	111,5	80,0	58,7	65,2	54,3	43,0	96,2
40,8	139,9	16,5	53,9	69,8	110,5	84,5	50,1	80,2	57,2	50,2	102,3	84,8	59,2	69,6	50,9	46,3	91,0
46,5	145,8	25,4	30,5	60,4	90,1	80,3	31,6	63,1	42,5	55,5	100,9	78,1	61,5	59,6	59,1	50,8	83,8
50,4	148,0	37,3	62,1	55,0	89,0	55,0	98,0	70,0	43,3	65,2	89,2	90,0	61,4	75,3	53,7	60,1	74,7
60,2	154,0	80,4	162,1	49,9	90,3	20,5	119,3	84,8	60,2	70,2	81,1	73,3	68,8	80,2	56,5	63,4	60,2
6,8	90,3	76,8	151,4	44,8	89,3	30,2	113,9	68,3	42,5	75,2	70,6	60,4	83,1	85,0	59,2	65,2	56,6
15,8	105,8	57,2	115,0	40,4	93,8	39,9	106,2	59,9	40,1	78,7	61,1	50,1	90,4	50,7	66,4	75,1	51,6
10,9	89,1	44,5	74,0	33,1	103,6	44,6	101,9	54,9	57,1	85,0	57,8	100,0	66,1	100,0	66,1	79,7	53,1
3,3	92,2	42,9	72,4	35,8	101,2	48,2	100,2	50,2	64,8	90,3	61,2	100,0	66,1	100,0	66,1	100,0	66,1
100,0	171,0	49,5	78,0	24,5	112,5	24,5	112,5	64,8	36,4	100,0	66,1	100,0	66,1	100,0	66,1	100,0	66,1
		53,0	105,2	57,6	87,2	59,1	97,6	61,0	42,8								
		100,0	171,0	20,6	116,3	100,0	66,1	100,0	66,1								
				30,4	106,9												
				79,9	145,6												
				59,0	88,0												
				61,9	92,5												
				66,1	98,2												
				66,9	98,7												
				68,2	101,8												
				67,5	100,0												

Зависимость температуры плавления от молярного соотношения компонентов только тех систем, которые дают молекулярные соединения, приведена в настоящей статье на фиг. 1—7.



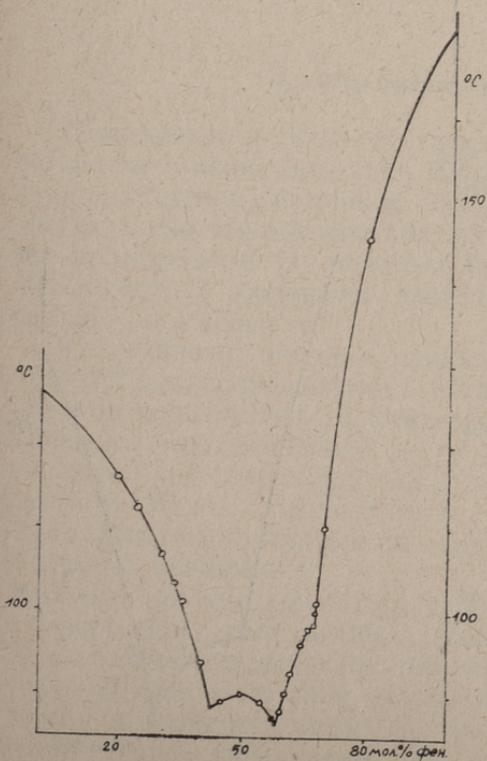
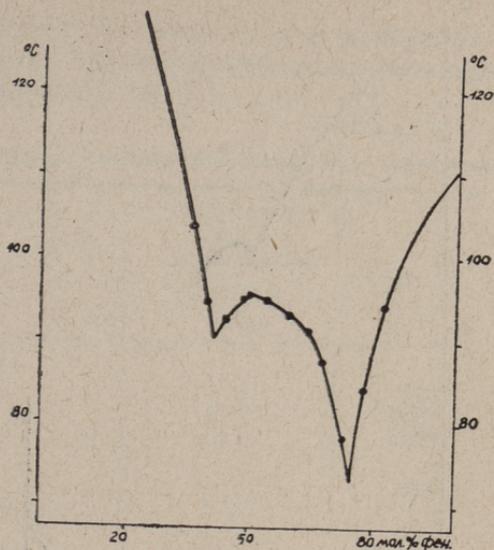
Фиг. 1. Диаграмма плавкости системы сукцинимид—орнитин

Фиг. 2. Диаграмма плавкости системы N-бензилацетамид—гидрохинон

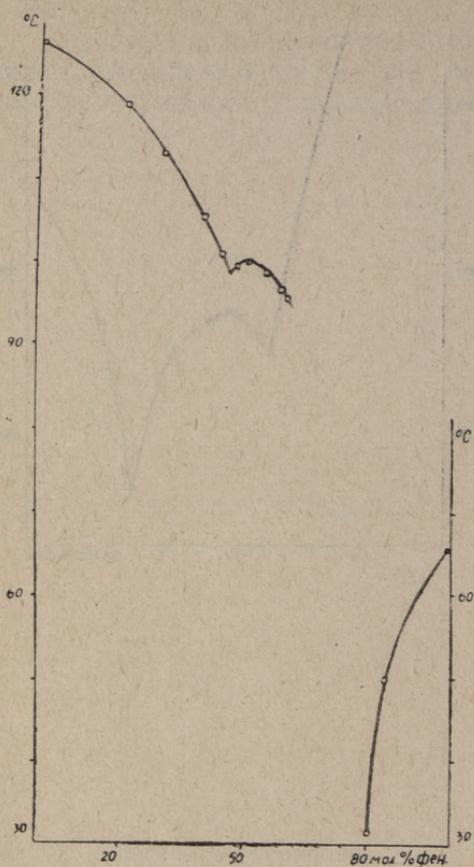


Фиг. 3. Диаграмма плавкости системы сукцинимид—резорцин.  
 ○○○ — Результаты авторов  
 ●●● — Данные по [3]

Фиг. 4. Диаграмма плавкости системы глутаримид—резорцин

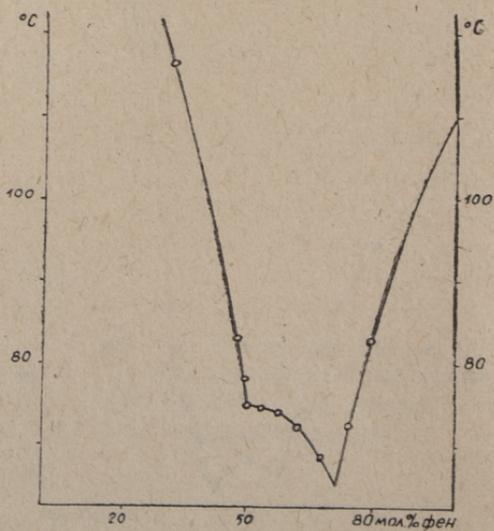


Фиг. 5. Диаграмма плавкости системы N,N'-диацетил-1,6-диаминогексан—гидрохинон



Фиг. 6. Диаграмма плавкости системы N,N'-диацетил-1,6-диаминогексан—3,4-ксиленол

Фиг. 7. Диаграмма плавкости системы глутаримид—орцин



По данным диаграмм температур плавления и молекулярных соотношений компонентов идентифицированные молекулярные соединения представлены в табл. 5.

Таблица 5

**Идентифицированные молекулярные соединения фенолов с амидами**

Молекулярные соединения	Молекулярное соотношение <u>фенол</u> амид	$t_{пл.}, ^\circ C$
Гидрохинон—N-бензилацетамид	1 : 1	78,0
Резорцин—сукцинимид <sup>1</sup>	1 : 1	122,1
Орцин-сукцинимид	1 : 1	119,8
Орцин—глутаримид		
Резорцин—глутаримид	1 : 1	95,6
Гидрохинон—N,N'-диацетил-1,6-диаминогексан	1 : 1	75,0
	1 : 1	90,1
3,4-ксиленол-N,N'-диацетил-1,6-диаминогексан	2 : 1	98,6
	1 : 1	100,8

<sup>1</sup> Данные имеются в литературе [3].

### 3. Обсуждение результатов

Полученные результаты дают только первоначальное представление о взаимодействии некоторых амидов с фенолами в кристаллическом состоянии, и поэтому в настоящей статье не представлено подробного обсуждения и обобщения результатов исследования. Из опытных данных следует, что прочность молекулярных соединений зависит от строения и свойств фенольного компонента.

Как видно из опытных данных, ацетанилид, 2-хлорацетанилид, 2,2-дихлорацетанилид, 2,2,2-трихлорацетанилид, N-ацетил-2-аминонафталин и фталимид не дают кристаллических молекулярных соединений ни с резорцином, орцином, гидрохиноном (испытан только 2,2,2-трихлорацетанилид) и 3,4-ксиленолом. Можно предполагать, что это связано с пространственными препятствиями или же группы -CO и -NH находятся в «транс» положении.

Факт, что ацетанилид не дает молекулярного соединения с резорцином, был авторам известен [3, 4], однако, в целях систематического изучения взаимодействия амидов с двухосновными фенолами типа резорцина, целесообразно было проверить воздействие галоида, сильная электроотрицательность которого должна вызывать уменьшение электронной плотности

у группы СО, и тем самым создать благоприятные условия для возникновения молекулярного соединения. Орцин, как партнер амидов в молекулярных соединениях, изучен совсем недостаточно.

N,N'-диацетил-1,6-диаминогексан образует с гидрохиноном два молекулярных соединения в молекулярном соотношении 1:1 и 2:1. 3,4-ксиленол образует молекулярное соединение только в соотношении 1:1. В отличие от ацетанилидов N-бензилацетамид дает молекулярное соединение с гидрохиноном в молекулярном соотношении 1:1. Можно предполагать, что здесь пространственных препятствий меньше, так как бензольное ядро находится далее от групп-NH и -СО по сравнению с ацетанилидом. Такой же результат получен с имидами, где молекулярного соединения не дает только фталимид.

### Выводы

1. Исследовано взаимодействие некоторых амидов с фенолами по диаграммам плавкости.
2. Впервые исследованы диаграммы плавкости резорцина, орцина, гидрохинона и 3,4-ксиленола с хлорпроизводными ацетанилида, имидами кислот, N-ацетил-2-аминонафталином, N,N'-диацетил-1,6-диаминогексаном и N-бензилацетамидом.
3. Впервые идентифицировано 7 молекулярных соединений амидов с фенолами.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. Водородная связь. «Мир», М. 1964.
2. С. О. Schmulbach, R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 4484 (1960).
3. J. Timmermans. The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions, vol. 2. Interscience Publishers, INC., N. Y., 1959.
4. P. Pfeiffer. Organische Molekülverbindungen. Stuttgart 1927.
5. А. Аарна, Р. Кристьянсон. Изв. АН Эст. ССР, сер. Химия. Геология, **16**, № 4, 302 (1967).
6. Губен-Вейль. Методы органической химии, т. II, ГХИ, М. 1963
7. Л. Эндрюс, Р. Кифер. Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», М. 1967.
8. С. О. Sech. Chem. Ber., **10**, 1376, 1266 (1877).
9. I. Votoček, L. Burda. Chem. Ber., **48**, 1006 (1915).
10. J. L. E. Erickson. Chem. Ber., **59**, 2, 665 (1926).
11. H. Bernheimer. Gazz. chim. ital. **12**, 281. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, XXI, 382. Verlag von Julius Springer, Berlin 1935.
12. Curtius, Clemm. J. prakt. Chem. **62**, 210. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, IV, 269. Verlag von Julius Springer, Berlin 1922.

13. Handbook of Chemistry and Physics I. Chemical Rubber Publishing Co. Cleveland, Ohio, 1955—1956.
14. Словарь органических соединений, II, ИЛ., М. 1949.
15. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, IV, 269. Verlag von Julius Springer, Berlin, 1922.
16. Там же, XII, 243—244.

*A. Aarna, J. Vabaoja*

## Mutual Action of Acetanilides and Iimides with Phenols

### Summary

The phenols are known to have strong qualities of electron-acceptors and on that account they may form molecular complexes by H-bond with many organic substances (including amides), but their formation conditions and the structure of these complexes have not been systematically investigated. In the present work the authors investigate the mutual action of resorcinol, orcinol, 3,4-xylenol, hydroquinone with acetanilide, 2-chloroacetanilide, 2,2-dichloroacetanilide, 2,2,2-trichloroacetanilide, N-acetyl-2-aminophthalene, N-benzylacetanilide, N,N'-diacetyl-1,6-diaminohexane, phthalimide, succinimide and glutarimide. In the experimental part of the article 25 diagrams of melting are presented in tables (among them 23 for the first time) and 7 in figures. 8 molecular complexes (among them 7 for the first time) have been identified in the cristalline form where the partners are the above mentioned substances.



*А. Я. Аарна, Т. К. Канс*

## КОРРЕЛЯЦИЯ И ПРЕДСКАЗАНИЕ БИНАРНЫХ АЗЕОТРОПОВ

В распоряжении современного исследователя имеются обширные данные [1—4] об азеотропах, однако, при решении практических задач (разделение сложных смесей, выбор агента для азеотропной и экстрактивной ректификации и пр.) часто приходится корректировать параметры уже известных азеотропов или предсказывать новые.

Причиной образования азеотропов являются межмолекулярные силы, действующие в концентрированных растворах. Качественные пояснения азеотропизма на основе образования и разрушения водородных связей общепризнаны [5—8], однако количественные универсальные методы предсказания азеотропизма в настоящее время отсутствуют. Многими авторами предложены методы предсказания и корреляции параметров азеотропов в полиазеотропных сериях (ПАС). Эти методы основаны на предположении, что в определенной ПАС ( $A, B_i$ ) параметры отдельных азеотропов ( $A, B_1$ ), ( $A, B_2$ ), ... ( $A, B_n$ ) подчиняются одной закономерности, которая, как правило, действительна только в пределах данной ПАС.

Параметрами, характеризующими бинарные азеотропы, являются состав, температура кипения и давление. Все методы корреляции азеотропных параметров, имеющиеся в литературе, можно разделить на три класса:

I класс — методы, которые позволяют на основе физико-химических показателей чистых компонентов  $A$  и  $B_n$  определить параметры азеотропа ( $A, B_n$ );

II класс — методы, связывающие между собой параметры азеотропов одной ПАС ( $A, B_i$ );

III класс — методы, связывающие между собой параметры одного конкретного азеотропа ( $A, B_n$ ).

Ввиду того, что методы, предложенные разными авторами, разработаны на основе различных ПАС, в литературе до сих пор отсутствуют сведения об относительной точности отдель-

ных методов. Авторами настоящей статьи сделана попытка систематизировать имеющиеся в литературе корреляционные методы, сравнить их относительную точность и выяснить применимость различных методов для корреляции азеотропных данных одноатомных фенолов. Для определения относительной точности методов авторами были использованы ПАС фенола с ароматическими углеводородами (положительная серия) и со сложными эфирами (отрицательная серия). Константы для уравнений (таблицы 2, 3 и 5) вычислялись на основе наших (таблица 1) и литературных данных [1, 30—32] методом наименьших квадратов.

### Экспериментальная часть

В эбуллиометре типа Свентославского [52] были определены параметры азеотропов одноатомных фенолов с углеводородами на основе зависимостей  $p=f(x_A)_{t=\text{const.}}$  и  $t=f(x_A)_{p=\text{const.}}$ . Давление в аппаратуре определялось по температурам кипения воды в эбуллиометре того же типа. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1

#### Азеотропные параметры одноатомных фенолов с углеводородами

№ п/п	Система	Давление, мм рт. ст.	Температура кипения, °С	Молярная доля фенола
1	Фенол-н-декан	760,0	163,11	0,453
		698,9	160,00	0,449
		659,2	158,00	0,446
		459,5	145,00	0,430
2	Фенол-н-нонен-1	760,0	145,62	0,136
		649,3	140,00	0,130
		357,0	120,00	0,110
3	Фенол-1,2,3-триметилбензол	760,0	172,39	0,376
		616,9	165,00	0,360
		299,7	140,00	0,305
4	Фенол-1,2,3,4-тетрагидронафталин	760,0	181,50	0,912
		631,9	175,00	0,903
		343,3	155,00	0,875
5	о-Крезол-н-декан	760,0	170,20	0,309
6	о-крезол-н-додекан	760,0	188,08	0,817

Для вышеуказанных систем на основе зависимостей  $p=f(x_A)_{t=\text{const.}}$  методом Баркера [9] на электронновычислительной машине «Гиер» вычислялись изотермические равновесия «пар—жидкость».

Имеющиеся корреляционные методы I класса позволяют при постоянстве одного азеотропного параметра определить два остальных на основе физико-химических показателей чистых компонентов (температуры кипения, давления насыщенного пара, молярных объемов и др.) в пределах одной ПАС.

Лека [10—12] предложил уравнения для корреляции состава

$$c_A = a + b/t_A - t_B / + c(t_A - t_B)^2 \quad (1)$$

и температуры кипения азеотропа

$$t_{as} - t_L = d + e(t_A - t_B) + f(t_A - t_B)^2. \quad (2)$$

Так как определение констант  $a, b \dots f$  в квадратных уравнениях (1) и (2) является трудоемким, предпочитается представлять эти уравнения в графическом виде [13]. Джонсон и Мадонис [14] предложили более простую зависимость того же типа отдельно для положительных.

$$t_L - t_{as} = a + b(t_A - t_B) \quad (3)$$

и для отрицательных

$$t_{as} - t_H = a + b(t_A - t_B) \quad (4)$$

ПАС. По-видимому, целесообразно в уравнениях (3) и (4) вместо алгебраической разности  $(t_A - t_B)$  использовать абсолютные величины  $|t_A - t_B|$ , так как это позволяет одним уравнением (см. таблица 2) охватывать одну ПАС целиком. Метод позволяет предсказывать температуры кипения азеотропов с точностью 1—2°; в то же время попытки изложения единой формулы [14] для различных серий по нашим расчетам дают неудовлетворительные результаты (средняя ошибка  $\pm 11,1^\circ$ ).

Скольник [15] попытался установить связь между температурами кипения представителя гомологической серии и азеотропа.

$$\lg(a - t_{as}) = b - c(273,2 + t_B), \quad (5)$$

где константа  $a$  вычисляется по формуле

$$a = \frac{t'_{as} \cdot t''_{as} - t'''_{as}}{t'_{as} + t''_{as} - 2t'''_{as}}, \quad (6)$$

где  $t'_{as}$  и  $t''_{as}$  — температуры кипения азеотропов главного компонента с представителями гомологической серии, имеющие температуры кипения соответственно  $t'_B$  и  $t''_B$ , а  $t'''_{as}$  определяется из зависимости  $t_{as} = f(t_B)$  графически, исходя из условия  $t'''_B = 0,5(t'_B + t''_B)$ .

Несмотря на то, что отклонения от уравнения (5) как в положительных, так и в отрицательных ПАС не превышают одного градуса (см. таблица 2), для определения константы  $a$  требуется предварительное знание зависимости  $t_{as} = f(t_B)$ , что и является существенным недостатком этого корреляционного метода.

Для корреляции состава азеотропа предложены методы Мейснера и Гринфильда [16]

$$x_B = a + bT_A^2(T_B - T_A), \quad (7)$$

Денъера, Фидлера и Лоури [6]

$$x_A = a + bt_B \quad (8)$$

и Иошимото [17]

$$x_A = a + b(t_A - t_B), \quad (9)$$

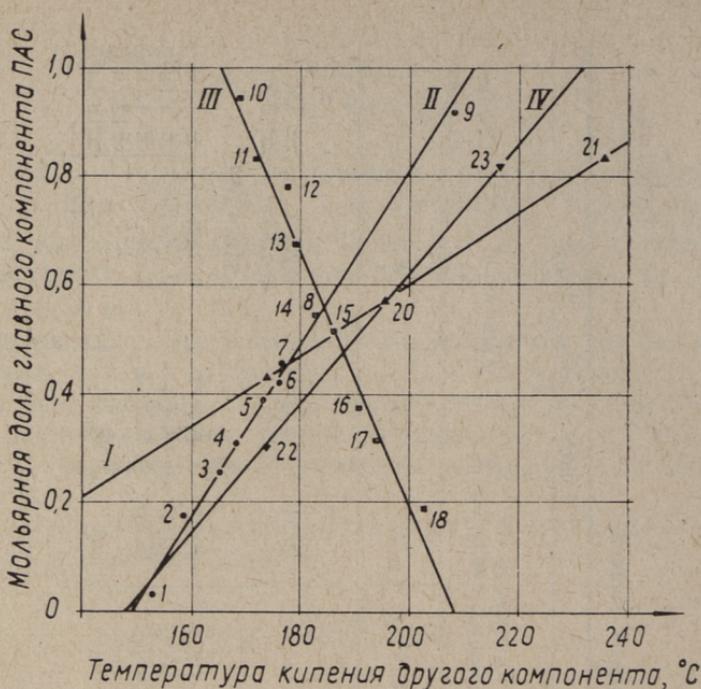
Эти три метода фактически дают одинаковые результаты (см. таблица 2), что вполне естественно, так как все они отражают линейную зависимость между составом азеотропа и температурой кипения другого компонента. Уравнения (7), (8) и (9) удобно применять при определении азеотропных пределов в ПАС. Следует отметить, что линейная зависимость между температурой кипения представителя гомологической серии и молярной долей главного компонента термодинамически доказана Малесинским [18]. Из трех уравнений (7), (8) и (9) можно предпочесть, очевидно, уравнение (8), как более простое. Из фиг. 1 видно, что константы в уравнении (8) действительны только в пределах конкретной ПАС.

В литературе имеется несколько методов, позволяющих непосредственно вычислить состав и температуру кипения азеотропа. Например, при помощи уравнения Киреева [19]

Таблица 2

## Корреляционные методы I класса

№ уравнения в тексте	Фенол-ароматические углеводороды				Фенол-сложные эфиры						
	Границы азеотропных пределов		Константы		Среднее отклонение		Границы азеотропных пределов		Константы		Среднее отклонение
	$t_1$ °C	$t_2$ °C	a	b	$t_1$ °C	$t_2$ °C	$t_1$ °C	$t_2$ °C	a	b	
(3)	142,1	—	5,5717	-0,1388	± 1,7°	—	—	202,1	4,5191	-0,2270	± 1,0°
(4)	—	—	185,5	8,9745	± 0,8°	—	—	—	174,6	-6,0186	± 0,9°
(5)	—	—	—	c = -1,7403 · 10 <sup>-2</sup>	—	—	—	—	—	c = 1,5683 · 10 <sup>-2</sup>	—
(7)	149,2	211,7	0,4723	-7,7116 · 10 <sup>-8</sup>	± 1,5м%/о	165,2	208,0	208,0	0,3977	1,1266 · 10 <sup>-7</sup>	± 4,1м%/о
(8)	149,3	211,8	-2,3887	1,5998 · 10 <sup>-2</sup>	± 1,5м%/о	165,2	208,0	208,0	4,859	-2,336 · 10 <sup>-2</sup>	± 4,1м%/о
(9)	149,3	211,8	0,5264	-1,6016 · 10 <sup>-2</sup>	± 1,5м%/о	165,2	207,9	207,9	0,6023	2,336 · 10 <sup>-2</sup>	± 4,1м%/о
(10)	—	—	—	—	± 3,3м%/о	—	—	—	—	—	± 12,1м%/о
(11)	—	—	—	—	± 31м%/о	—	—	—	—	—	± 19,4м%/о



Фиг. 1. Корреляция состава азеотропов по уравнению (8):  
 I — Фенол — парафиновые углеводороды: 19 — (см. таблицу 1); 20 — [30];  
 21 — [31]; II — Фенол — ароматические углеводороды: 1—4, 7, 8 — [1, 2]; 5 —  
 [32]; 6, 9 — (см. таблицу 1); III — Фенол — сложные эфиры: 10—18 [1];  
 IV — о-Крезол — парафиновые углеводороды: 22, 23 — (см. таблицу 1)

$$\chi_B = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{\lg p_B - \lg p_{as}}{\lg p_A - \lg p_{as}}}} \quad (10)$$

можно с удовлетворительными результатами (см. таблица 2) вычислить составы только положительных азеотропов. Совпадение между вычисленными и экспериментальными данными при отрицательных азеотропах\* значительно хуже. Возможности применения уравнения (10) ограничены, ввиду частого отсутствия данных о зависимости давления пара от температуры для чистых компонентов и необходимости предварительного знания температуры кипения азеотропа.

\* Зависимости давления паров от температуры  $\lg p = A + \frac{B}{T}$  для сложных эфиров вычислялись по литературным данным [20], методом наименьших квадратов.

Уравнение Рида [21]

$$\chi_A = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{\ln p_A \cdot V_A}{\ln p_B \cdot V_B}}} \quad (11)$$

по нашим расчетам отличается весьма малой точностью (например отклонения  $\pm 30,8$  молярных процентов при положительных азеотропах). Уравнение того же автора для вычисления температуры кипения азеотропов одноатомных фенолов тоже оказалось непригодным.

Кроме уже рассматриваемых корреляционных уравнений в литературе имеется целый ряд других методов [22—28]. Были сделаны также попытки [29] связать азеотропные параметры двух ПАС типа  $(A_1, V_1)$  и  $(A_2, V_2)$ .

### Методы II класса

Корреляционные методы II класса связывают между собой азеотропные параметры в одной ПАС.

Состав азеотропа зависит от температуры кипения криволинейно. Из фиг. 2 видно, что из-за непараллельности линий, соединяющих температуры кипения азеотропов с соответствующими чистыми компонентами, графическая корреляция [33] в данном случае малоприменяема.

Для описания вышеуказанной криволинейной зависимости предложены уравнения Скольникова [15]

$$\lg \chi_A = \sigma + b t_{as}, \quad (12)$$

Иошимото и Машико [34]

$$\chi_A^2 = a + b(t_B - t_{as}), \quad (13)$$

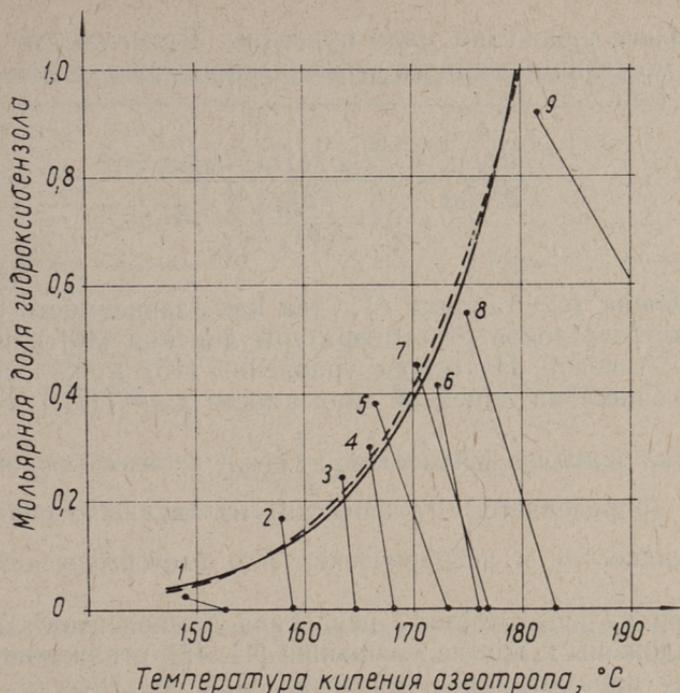
и Хироэ [35]

$$\lg \chi_A = a + \frac{b}{T_{as}}, \quad (14)$$

Отклонения вычисленных данных от экспериментальных в уравнениях (12), (13), и (14) (см. таблица 3) неодинаковы. Для ПАС фенол — ароматические углеводороды лучшее совпадение достигается при вычислении как состава, так и темпе-

## Корреляционные методы II класса

№ уравнения в тексте	Фенол-ароматические углеводороды						Фенол-сложные эфиры			
	Границы азеотропных пределов		Константы		Среднее отклонение	Границы азеотропных пределов		Константы		Среднее отклонение
	$t_1$ °C	$t_2$ °C	$a$	$b$		$t_1$ °C	$t_2$ °C	$a$	$b$	
(12)	134,5	—	-18,0145	$4,4188 \cdot 10^{-2}$	$\pm 11 \text{ м}^0/\text{о}$ $\pm 2,9^\circ$	—	239,9	17,4908	$-3,409 \cdot 10^{-2}$	$\pm 4,7 \text{ м}^0/\text{о}$ $\pm 0,9^\circ$
(13)	—	211,9	$2,109 \cdot 10^{-2}$	$3,2449 \cdot 10^{-2}$	$\pm 4,35 \text{ м}^0/\text{о}$ $\pm 1,0^\circ$	165,5	—	$2,7022 \cdot 10^{-2}$	$-5,8135 \cdot 10^{-2}$	$\pm 8,4 \text{ м}^0/\text{о}$ $\pm 1,5^\circ$
(14)	136,1	—	20,8268	$-8,5235 \cdot 10^{-3}$	$\pm 9,5 \text{ м}^0/\text{о}$ $\pm 2,5^\circ$	—	245,0	-14,2860	$7,4025 \cdot 10^{-3}$	$\pm 4,7 \text{ м}^0/\text{о}$ $\pm 1,0^\circ$



Фиг. 2. Корреляционные методы II класса (данные — см. подпись к фиг. 1).

— — уравнение (12).  
 - - - - уравнение (14)

ратуры кипения по уравнению (13). Для ПАС фенол — сложные эфиры уравнения (12) и (14) дают более точные результаты, чем уравнение (13).

По результатам, представленным в таблицах 2 и 3, можно заключить, что при корреляции и предсказании параметров азеотропов одноатомных фенолов при положительных ПАС самыми пригодными оказываются уравнения (8) и (13), а при отрицательных — уравнения (2) и (12).

### Методы III класса

Корреляционные методы III класса устанавливают связь между параметрами одного конкретного азеотропа — например, зависимость температуры кипения азеотропа от давления.

Вревский [36] установил, что влияние давления на свойства бинарных азеотропов определяется отношением теплот испарения компонентов. Строгую математическую формулировку второго закона Вревского вывели Редлих—Шутц [37] и Сторонкин [38], однако для практического применения эти диффе-

ренциальные уравнения мало пригодны. Возможность использования модифицированного дифференциального уравнения [39] того же типа

$$\left(\frac{dx_A}{dT}\right)_{as} = \frac{x_A \cdot x_B (L_A - L_B)}{\left[1 - \left(\frac{\partial y_A}{\partial x_A}\right)_{T,p}^{as}\right] RT^2} \quad (15)$$

не исключена (см. таблица 4), так как зависимость состава бинарных азеотропов от температуры линейна [40] или очень близка к таковой. На основе уравнения (15) можно предсказать угол наклона линейной зависимости  $x_A = f(T_{as})$ , если известны:

1) угол наклона функции  $y_A = f(x_A)$  в азеотропной точке  $\left(\frac{\partial y_A}{\partial x_A}\right)_{T,p}^{as}$  (определяется графически из данных равновесия «пар—жидкость» в изобарических или изотермических условиях);

2) парциальные теплоты испарения компонентов\*.

Предложены и другие уравнения [41, 42], отражающие связи между параметрами азеотропа. Для практических целей, однако, часто пользуются эмпирическими формулами типа Антуана. Уравнение Кокса [43]

$$\lg p = a + b \left( \frac{1}{t_{as} + 230} \right) \quad (16)$$

было успешно применено разными авторами [44—46] в широком диапазоне давлений. Аналогичное уравнение [47]

$$\lg p = a + b \frac{1}{T_{as}} \quad (17)$$

оказалось вполне пригодным (см. таблица 5) при корреляции параметров азеотропных смесей фенол—углеводороды. Можно полагать, что значительные отклонения экспериментальных и рассчитанных значений давления связаны с относительной неточностью измерения температуры в приборе типа Отмера.

Изменение всех трех параметров азеотропа может быть представлено [48] в виде прямой линии в прямоугольной системе координат, если отложить:

\* Допускается [35] использование теплот испарения чистых компонентов вместо парциальных величин.

Таблица 4

## Зависимость состава азеотропа от температуры по уравнению (15)

№ п/п	Система	$\left(\frac{\partial y_A}{\partial x_A}\right)_{T}^{as*}$	$\left(\frac{dx_A}{dT}\right)_{as}^{выч}$	$\left(\frac{dx_A}{dT}\right)_{as}^{эксп}$
1	Фенол-н-декан	0,181	$1,520 \cdot 10^{-3}$	$1,271 \cdot 10^{-3}$
2	Фенол-н-нонен-1	0,569	$1,971 \cdot 10^{-3}$	$1,016 \cdot 10^{-3}$
3	Фенол-1,2,3-триметил-бензол	0,670	$3,351 \cdot 10^{-3}$	$2,191 \cdot 10^{-3}$
4	Фенол-1,2,3,4-тетрагидро-нафталин	0,720	$0,907 \cdot 10^{-3}$	$1,396 \cdot 10^{-3}$

\* Примечание: значения  $\left(\frac{\partial y_A}{\partial x_A}\right)_{T}^{as}$  определялись из данных (см. экспериментальная часть) графически.

Таблица 5

## Корреляция параметров азеотропов по уравнению (17)

№ п/п	Система	Источ-ник дан-ных	Константы урав-нения (17)		Средние отклоне-ния, мм рт. ст
			a	b	
1	Фенол-н-декан	табл. 1	7,92470	-2200,96	±1,2
2	Фенол-н-нонен-1	„	7,91751	-2109,46	±0,1
3	Фенол-1,2,3-триметил-бензол	„	8,01949	-2290,57	±1,6
4	Фенол-3-метилпиридин	[51]	8,88314	-2760,33	±9,0

- 1) по оси абсцисс — состав азеотропа,
- 2) по оси ординат — обратные значения абсолютной температуры,
- 3) по оси аппликат — логарифм давления.

Легко можно заметить, что уравнения (16) и (17) являются частными случаями этой более общей модели. Для расчета состава бинарных азеотропов при изменении давления и температуры предложены также другие методы [49, 50].

При корреляции и предсказании параметров азеотропов по методам III класса можно при наличии соответствующих экспериментальных данных успешно применять эмпирические уравнения типа Антуана (16) и (17), а при недостаточности экспериментальных данных — уравнение (15).

## Выводы

1. Существующие методы предсказания и корреляции параметров азеотропов классифицированы на три класса.

2. Методом наименьших квадратов найдено, что при корреляции и предсказании параметров азеотропов одноатомных фенолов при положительных полиазеотропных сериях более точными являются уравнения (8) и (13), а при отрицательных — уравнения (8) и (12).

3. Зависимости между параметрами одного и того же азеотропа отражают с достаточной точностью эмпирические уравнения типа Антуана.

4. Определены азеотропные параметры в шести системах: одноатомный фенол — углеводород.

## Обозначения

- $x_A$  — молярная доля главного компонента ПАС в жидкой фазе;  
 $x_B$  — молярная доля другого компонента в жидкой фазе;  
 $y_A$  — молярная доля главного компонента ПАС в паровой фазе;  
 $X_A, m\%$  — молярные % главного компонента ПАС;  
 $C_A$  — весовые % главного компонента ПАС;  
 $t_A$  — температура кипения главного компонента ПАС, °С;  
 $t_B$  — температура кипения другого компонента, °С;  
 $t_{as}$  — температура кипения азеотропа, °С;  
 $T_A$  — температура кипения главного компонента ПАС, °К;  
 $T_B$  — температура кипения другого компонента, °К;  
 $T_{as}$  — температура кипения азеотропа, °К;  
 $t_L$  — температура кипения нижекипящего компонента, °С;  
 $t_H$  — температура кипения вышекипящего компонента, °С;  
 $p$  — общее давление, мм рт. ст.;  
 $p_A$  — давление чистого главного компонента, мм рт. ст.;  
 $p_B$  — давление чистого другого компонента, мм рт. ст.;  
 $t_1$  — граница нижнего азеотропного предела, °С;  
 $t_2$  — граница верхнего азеотропного предела, °С;  
 $V_A$  — молярный объем главного компонента ПАС, мл/моль;  
 $V_B$  — молярный объем другого компонента, мл/моль;  
 $L_A, L_B$  — парциальные теплоты испарения компонентов;  
 $R$  — универсальная газовая постоянная;  
 $a, b, \dots, f$  — константы в уравнениях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Horsley. Azeotropic Data, Tables of Azeotropes and Nonazeotropes. ACS, Wash. 1952.
2. L. H. Horsley. Azeotropic Data II. ACS, Wash. 1962.
3. M. Lecat. Tables azeotropiques I, Azeotropes. binaires orthobares, Bruxelles 1949.
4. В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров. Равновесие между жидкостью и паром. М.—Л. 1966.
5. R. H. Ewell, J. M. Harrisson, L. Berg. Ind. Eng. Chem., **36**, 871 (1944).
6. R. L. Denyer, F. A. Fidler, R. A. Lowry. Там же, **41**, 2727 (1949).
7. В. Б. Коган. Азеотропная и экстрактивная ректификация. ГНТИХЛ, Л. 1961.
8. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. Водородная связь. «Мир», М. 1964.
9. J. A. Barker. Australian J. Chem., **6**, 207 (1953).
10. M. Lecat. Compt. rend., **183**, 880 (1926).
11. M. Lecat. Ann. Soc. Sci. Bruxelles, **49B**, 119 (1929).
12. M. Lecat. Там же, **55B**, 43 (1935).
13. L. H. Horsley. Anal. Chem., **19**, 603 (1947).
14. A. J. Johnson, J. A. Madonis. Can. J. Chem. Engr., **37**, 71 (1959).
15. H. Skolnik. Ind. Eng. Chem., **40**, 442 (1948).
16. H. P. Meissner, S. H. Greenfield. Ind. Eng. Chem., **40**, 438 (1948).
17. T. Yoshimoto. Nippon Kagaku Zasshi, **83**, 505 (1962).
18. W. Malesinski. Azeotropy and other Theoretical Problems of Vapour-Liquid Equilibrium. Interscience — PWN, London—Warszawa 1966.
19. В. А. Киреев. ЖФХ, **15**, 481 (1941).
20. D. R. Stull. Ind. Eng. Chem., **39**, 517 (1947).
21. T. M. Reed. J. Am. Chem. Soc., **61**, 1213 (1957).
22. E. Bonauguri. Chim. e ind., **33**, 629 (1951).
23. R. Nagarajan, C. Sivaprasada Rao, M. Satyanarayana. Chem. Age India, **13**, 352 (1962).
24. M. L. Kaiser. Compt. rend., **242**, 132 (1956).
25. Е. С. Рудаков, Н. Д. Селицкая, Т. В. Вассерман Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, **3**, 3 (1965).
26. H. C. Carlson, A. P. Colburn. Ind. Eng. Chem., **34**, 581 (1942).
27. D. F. Othmer, Ed. H. Ten Eusk. Там же, **41**, 2897 (1949).
28. E. Sebastiani. Ric. sci., **A7**, 409 (1964).
29. L. M. Shorr. J. Appl. Chem., **14**, 376 (1964).
30. A. F. M. Fahmy, F. A. Assal. Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. chim., **14**, 661 (1966).
31. I. S. Stadnicki. Там же, **10**, 345 (1962).
32. Y. Tsunoda. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **61**, 1526 (1958).
33. B. J. Mair, A. R. Glasgow, F. D. Rossini. J. Res. Nat. Bur. Stand., **27**, 39 (1941).
34. T. Yoshimoto, Y. Mashiko. Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 56 (1957).
35. Y. Hirose. Kagaku Kogaku, **28**, 680 (1964).
36. М. С. Вревский. Работы по теории растворов. Изд. АН СССР, 1953.
37. O. Redlich, P. W. Schutz. J. Am. Chem. Soc., **66**, 1007 (1944).
38. А. В. Сторонкин. Вестн. Ленингр. ун-та, № 8, 187 (1953).
39. А. В. Сторонкин, А. Г. Морачевский. ЖФХ, **31**, 42 (1957).
40. А. Г. Морачевский, В. Н. Колбина. Там же, **35**, 1694 (1961).

41. I. Prigogine. *J. Phys. Radium*, **5**, 185 (1944).
42. E. A. Coulson, E. F. G. Herington. *J. Chem. Soc.*, **1947**, 597.
43. E. R. Cox. *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 592 (1923).
44. H. S. Nutting, L. H. Horsley. *Anal. Chem.*, **19**, 602 (1947).
45. H. Skolnik. *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 172 (1951).
46. V. Orr, J. Coates. Там же, **52**, 27 (1960).
47. I. Prigogine. *Bull. soc. chim. Belg.*, **52**, 95 (1943).
48. К. Е. Новикова, А. Г. Натрадзе. *Хим. пром.*, № 2, 102, (1958).
49. А. С. Железняк. *ЖФХ*, **35**, 1292 (1961).
50. J. Joffe. *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 2533 (1955).
51. D. E. Othmer, S. A. Savitt. Там же, **40**, 168 (1948).
52. W. Swietoslowski. *Azeotropy and Polyazeotropy*. Pergamon Press — PWN, Oxford—Warszawa, 1963.

*A. Aarna, T. Kaps*

## Correlation and Prediction of Binary Azeotropes

### Summary

Existing correlation and prediction methods of azeotropic data have been divided into three classes. On the basis of the authors' experimental data as well as the results published by other investigators the optimum equations have been found by the method of least squares for correlation and prediction of azeotropic data of one-basic phenols.

*П. Г. Кристьянсон, К. Р. Кийслер, А. Я. Аарна*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ФЕНОЛОВ ТИПА РЕЗОРЦИНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ**

Реакции фенолов с формальдегидом уделено много внимания из-за ее огромного практического значения [1, 2].

Большинство литературных данных относится к реакции одноатомных фенолов с формальдегидом. Известно, что в первой стадии реакции образуются метилолфенолы. Образование последних исследовано при различных соотношениях фенолов к формальдегиду, при различных катализаторах, температурах и растворителях. Определена [3] относительная активность разных фенолов к формальдегиду по скорости исчезновения формальдегида. Многими авторами [4—7] также исследован порядок данной реакции, который зависит, по всей вероятности, от условия реакции, особенно от применяемого катализатора. Найдена [8] зависимость между константой диссоциации разных фенолов и метилолфенолов и их активностью при реакции с формальдегидом.

Значительным успехом явилось применение метода бумажной хроматографии, благодаря чему удалось определить в любой момент реакции существование всех возможных метилолфенолов [9]. Все реакции образования последних оказались реакциями второго порядка. Также определена скорость их образования и относительная реакционная способность. Аналогично при помощи бумажной хроматографии исследована реакция о-крезола с формальдегидом [10].

Известно также, что в щелочной среде скорость образования метилолфенолов значительно выше скорости конденсации, а в кислой среде, наоборот. Изучена [11] конденсация салигенина с катализатором и без него, конденсация салигенина с фенолом и резорцином, определены порядок реакции, константы скорости, химическое строение продуктов.

В литературе немного данных, относящихся к реакции фенолов с формальдегидом без катализатора. Ясно, что вве-

дение в фенол второй гидроксильной группы в мета-положение повышает активность фенола, и резорцин реагирует с формальдегидом при низких температурах без катализатора. Проблема осложняется тем, что на первом этапе образуемые метилфенолы очень реакционноспособны, нестабильны и быстро осмоляются.

Показано [12], что реакция присоединения формальдегида к резорцину относится к реакции первого порядка, определены константы скорости и энергия активации, также исследовано влияние разных спиртов [13] и других растворителей [14] на скорость реакции. Использован и метод ультрафиолетовой спектроскопии [15] для изучения реакции резорцина с формальдегидом.

В наших более ранних работах [16] было показано, что из сланцевых водорастворимых двухатомных фенолов типа резорцина при реакции с формальдегидом получают нерастворимые и неплавящиеся продукты конденсации; также было показано, что эти фенолы имеют высокую реакционную способность, несмотря на то, что часть активных водородов в ядре заблокировано алкильными группами. Для практических целей надо было уменьшить активность сланцевых алкилрезорцинов, для чего нами были успешно использованы ацетон [16] и капролактамы [17].

На основе более новых данных о составе сланцевых алкилрезорцинов [18] видно, что большая часть этих фенолов имеет алкильную группу в мета-положении (5-метилрезорцин и 5-этилрезорцин), которая сильно активирует орто- и пара-положения резорцина. Другие основные компоненты (2,5 и 4,5-диметилрезорцины) имеют дополнительную алкильную группу, однако, несмотря на это, орто- и пара-положение в ядре оказываются, по всей вероятности, тоже очень реакционноспособными. Как уже отмечалось выше, литературных данных о реакции резорцина с формальдегидом мало, и вообще не исследована реакция смеси сланцевых алкилрезорцинов с формальдегидом, кроме наших опытов. Также нет данных о реакции фенолов типа резорцина с формальдегидом в присутствии комплексобразователей, кроме ацетона [16]. В настоящей работе нами исследовалась реакция фенолов типа резорцина с формальдегидом с точки зрения кинетики. Реакция исследовалась в водном растворе и в присутствии капролактама, который, по нашим данным, с фенолами образует прочные и устойчивые молекулярные соединения. [19].

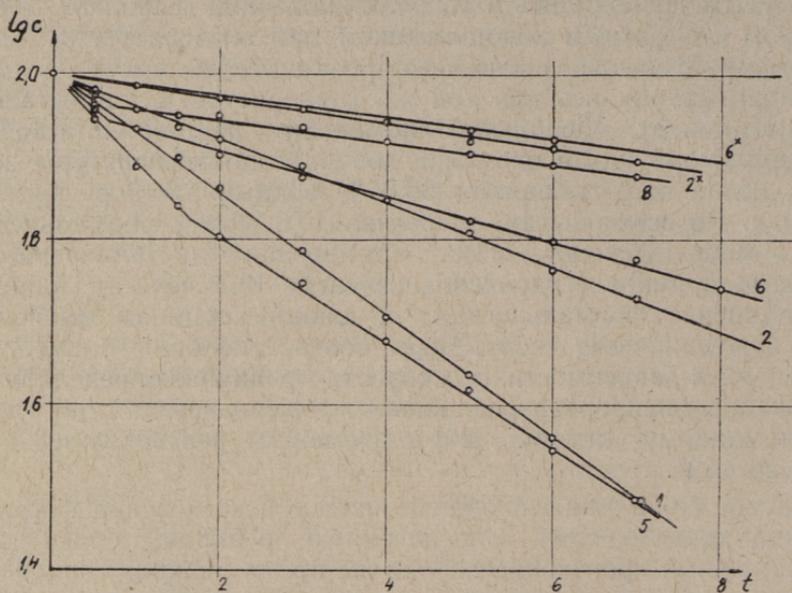
## Экспериментальная часть

Опыты проводились в колбе, снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником при температуре  $40^{\circ}$  и  $30^{\circ}$  в течение 8 часов, после чего реакционные смеси до конца реакции находились при той же температуре в термостатированном шкафу. Фенольный компонент растворяли в воде, в капролактаме или в их смеси, доводили до температуры реакции, после чего добавляли 36,35% водный раствор формальдегида. Во всех опытах применяли 0,6 молей формальдегида на 1 моль фенолов. При применении дистиллированных алкилрезорцинов (гидроксильное число 13,7 *мэкв/г*) молярное соотношение формальдегида к алкилрезорцинам вычисляли по гидроксильному числу. Через соответствующие промежутки времени, в зависимости от скорости реакции, определяли содержание непрореагировавшего формальдегида по гидроксилламинному методу [20] с временем реагирования 1 час при  $26-29^{\circ}$ .

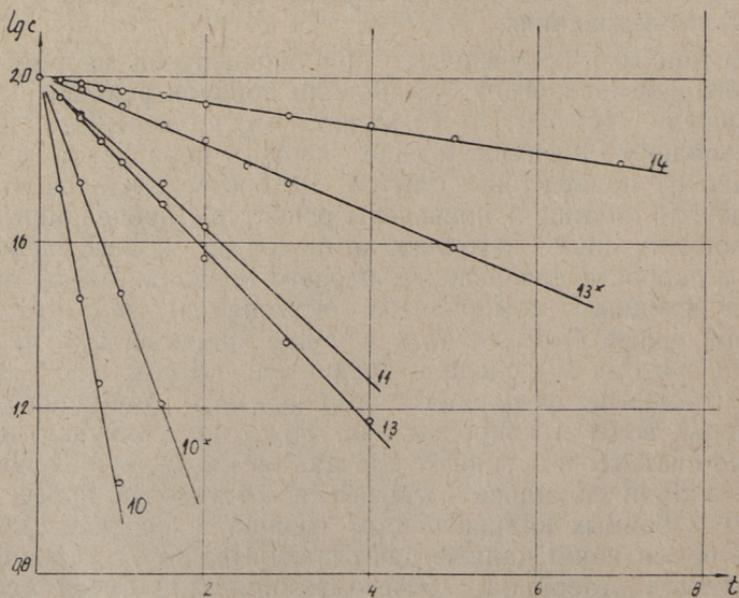
Ясно, что в такой сложной системе исчезновение формальдегида характеризует определенную реакцию образования метилольных производных. В то же время реакция фенольного компонента может проходить по нескольким механизмам, и найти закономерности этих реакций весьма трудно; нет также хорошего и быстрого метода определения резорцина в кинетических исследованиях.

По данным, полученным при определении непрореагировавшего формальдегида, установили порядок реакции по формальдегиду. Из фиг. 1—4 видно, что приведенные данные представляют реакцию в виде первого порядка, но ни одна реакция из приведенных опытов не соответствовала второму порядку. В таблице 1 приведены рецепты проделанных опытов, концентрации исходных компонентов и вычислены константы скорости для реакций первого порядка. Выбор соотношения исходных компонентов объясняется тем, что нашей главной целью было изучить влияние капролактама на реакцию, и поэтому мы сделали сравнительные опыты с равными концентрациями фенольного компонента и формальдегида в растворах воды и капролактама. Надо подчеркнуть, что изученные системы во многих случаях имели ограниченную растворимость и пришлось отказаться от условия провести все опыты в равных концентрациях фенола и формальдегида. В то же время наши данные дают сравнительную реакционную способность резорцина, 5-метилрезорцина и смеси алкилрезорцинов. Выбор низкого соотношения формальдегида к фенолам объясняется тем, что образуемые продукты конденсации

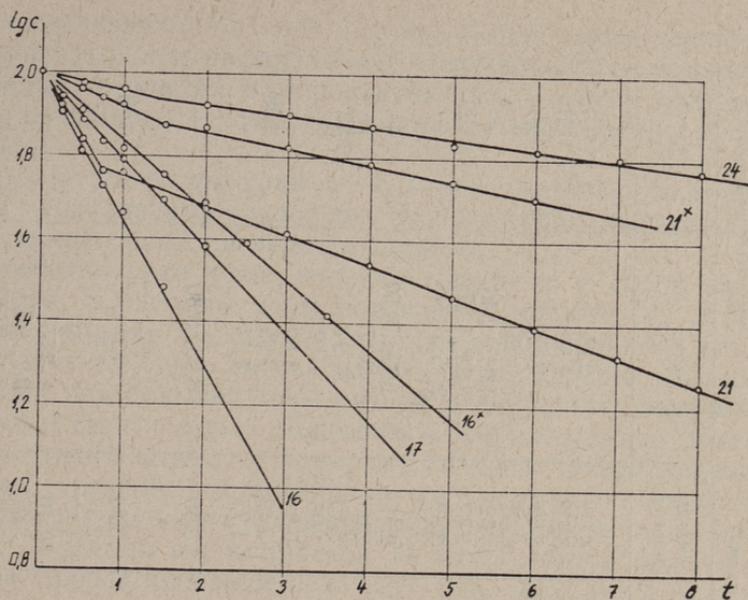
Фиг. 1, 2, 3, 4. Зависимость концентрации формальдегида от времени:  
 $t$  — время в часах;  $lg c$  — логарифм от концентрации формальдегида  
 в процентах от начального



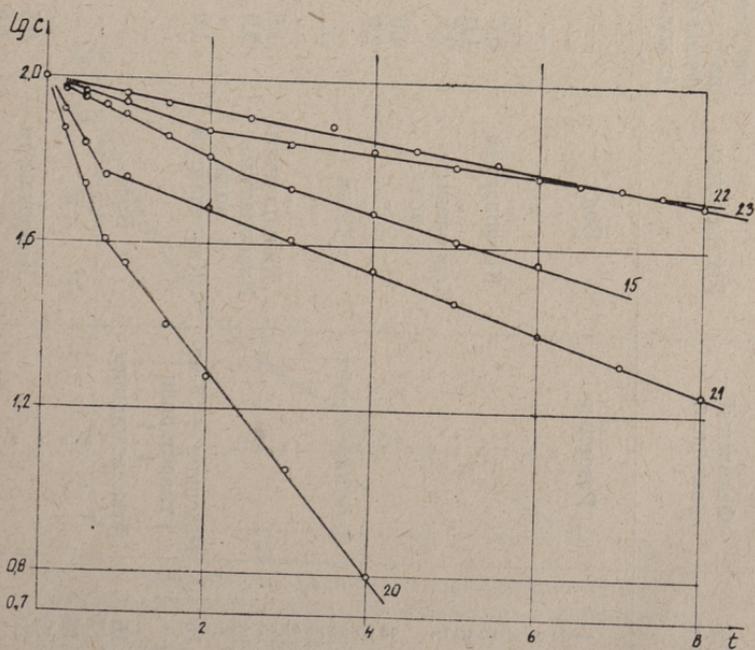
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

Соотношения исходных компонентов и константы скорости реакции фенолов типа резорцина с формальдегидом в растворах воды и капролактама

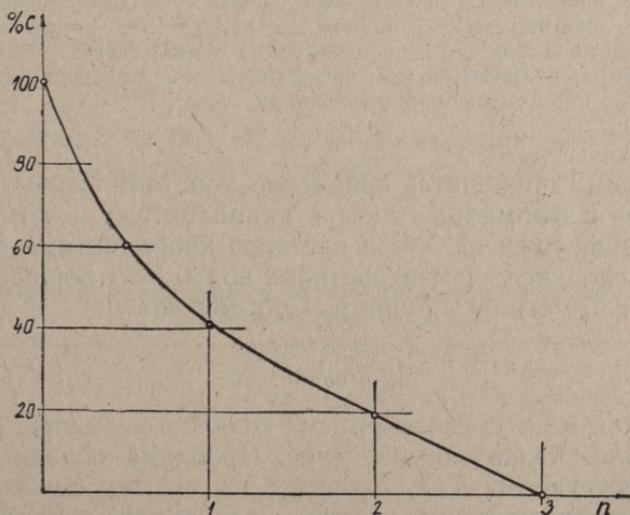
№ п/п	Фенольный компонент	Растворитель	Капролактама на 1 моль фенолов (в молях)	Начальные концентрации		Константа скорости К. 10 <sup>-3</sup> , в мин <sup>-1</sup>	
				НСНО, в мэкв/г	фенола ммоль/г	40° С	30° С
1	Резорцин	Вода	—	2,78	4,62	2,81	—
2	"	"	—	2,20	3,67	1,52	0,70
3	"	"	—	1,55	2,59	0,68	—
4	"	"	—	0,83	1,38	0,28	—
5	"	Капролактама	0,5	2,78	4,62	4,04; 2,48	—
6	"	"	1,0	2,20	3,67	3,22; 1,07	0,69
7	"	Капролактама + вода	0,5	2,20	3,67	2,15; 1,31	—
8	"	"	1,0	1,55	2,59	1,99; 0,50	—
9	"	"	2,0	1,20	2,00	0,47	—
10	5-метилрезорцин	Вода	—	2,09	3,49	37,9	20,2
11	"	"	—	1,17	1,95	6,92	—
12	"	"	—	0,50	0,83	1,60	—
13	"	Капролактама	1,0	2,09	3,49	7,95	3,08
14	"	Капролактама + вода	2,0	1,17	1,95	1,14	—
15	Резорцин + 5-метилрезорцин 1:1	Капролактама	1,0	2,14	3,58	3,58; 2,30	—
16	Алкилрезорцины	Вода	—	1,95	3,24	13,1	6,28
17	"	"	—	1,43	2,37	7,76	—
18	"	"	—	1,12	1,87	4,79	—
19	"	"	—	0,66	1,10	2,55	—
20	"	Капролактама	0,5	2,38	3,97	20,2; 9,5	—
21	"	"	1,0	1,95	3,24	12,1; 2,78	3,20; 1,42
22	"	"	2,0	1,43	2,37	2,42; 1,06	—
23	"	"	3,0	1,12	1,87	1,35	—
24	"	Капролактама + вода	2	1,12	1,87	2,15; 1,04	—

плохо растворяются в воде, и реакционная смесь теряет однородность уже при расходовании формальдегида меньше, чем 0,6 молей. В опытах с капролактамом и с малым количеством воды реакционные смеси остаются однородными до конца реакции.

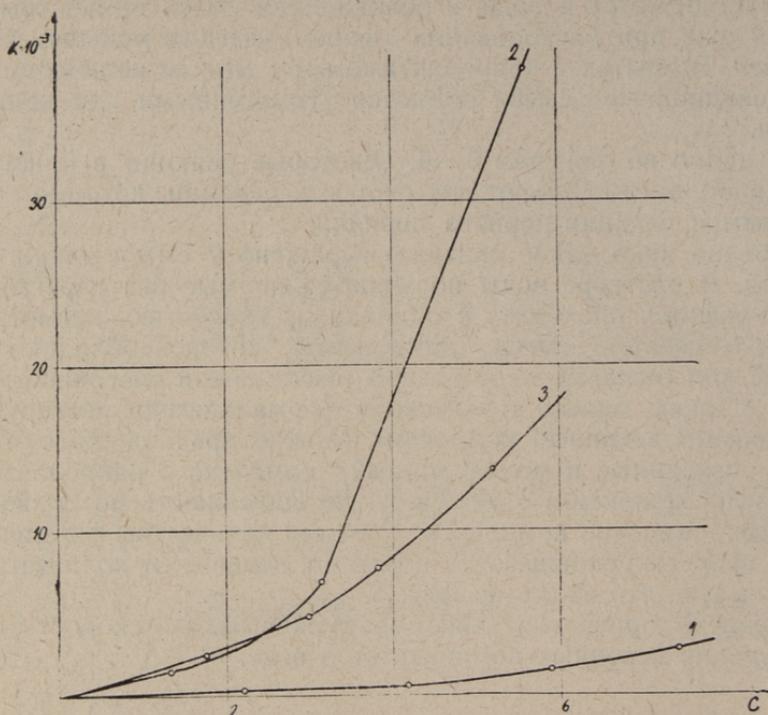
Как видно по фигурам 1—4, некоторые реакции в присутствии капролактама имеют две скорости реакции, которые обе подчиняются реакции первого порядка.

Особенно ярко такое явление выражено у смеси алкилрезорцинов. В растворе воды получаются прямые без перегиба. Значит, реакция проходит с одинаковой скоростью, несмотря на то, что имеется смесь, компоненты которой обладают в меньшей или большей мере разной реакционной способностью или же с таким малым количеством формальдегида реагирует только самый активный компонент. Можно предположить, что фенолы, связанные в молекулярный комплекс с капролактамом, имеют пониженную реакционную способность по сравнению с фенолами вне комплекса. Поэтому количество формальдегида, прореагировавшего до перегиба, зависит от количества капролактама, что видно из фиг. 5.

На фиг. 6 приведена зависимость константы скорости от концентрации исходных компонентов в воде.



Фиг. 5. Зависимость количества прореагировавшего до перегиба формальдегида от количества капролактама в смеси с алкилрезорцинами:  $n$  — количество капролактама в молях на 1 моль алкилрезорцинов; %t — количество формальдегида в процентах от общего количества



Фиг. 6. Зависимость константы скорости от концентрации фенол + формальдегид в водном растворе:  $K \cdot 10^{-3}$  — константа скорости, в  $\text{мин}^{-1}$ ;  $c$  — концентрация суммы фенол + формальдегид, в  $\text{ммоль/г}$ ; 1 — резорцин, 2—5 метилрезорцин, 3 — смесь алкилрезорцинов

В таблице 2 приводится сравнение констант скорости реакции фенолов с формальдегидом в капролактаме и в воде.

Из таблицы следует, что в растворе капролактама реакция проходит медленнее, чем в растворе воды. Это хорошо видно по опытам с 5-метилрезорцином. Соотношение

$$\frac{K \text{ в капролактаме}}{K \text{ в воде}}$$

увеличивается или с увеличением количества капролактама, или при более низкой температуре. Проблема осложняется у прямых с перегибом. Так, например, в опытах смеси алкилрезорцинов в присутствии малого количества капролактама скорость реакции до перегиба равна скорости реакции в воде (\*/20, 16/21). Оно влияет только на вторую часть прямой. При большем содержании капролактама замедляются обе скорости реакции (17/22, 18/24). Уменьшение температуры сильнее

влияет на скорость реакции до перегиба. У резорцина, где скорость реакции вообще гораздо меньше, изменения в присутствии капролактама тоже меньше. Здесь видно, что скорость реакции после перегиба замедляется, до перегиба даже ускоряется.

Таблица 2

**Сравнение констант скоростей реакции фенолов типа резорцина с формальдегидом в растворах воды и капролактама**

Сравниваемые опыты (номера по таблице 1)		К в воде/К в капролактаме			
		40° С		30° С	
		I часть	II часть	I часть	II часть
Резорцин	1/5	0,69	1,13		
"	2/6	0,47	1,42		
"	2/7	0,71	1,16	1,01	
"	3/8	0,34	1,36		
5-метилрезорцин	10/13	4,77		6,56	
"	11/14	6,07			
Алкилрезорцины	16/21	1,08	4,72	1,96	4,42
"	17/22	3,21	7,32		
"	18/23		3,55		
"	18/24	2,23	4,61		
"	*/20	0,98	2,08		

\* К по фигуре 6.

В таблице 3 приведены энергии активации и температурные коэффициенты изученных реакций.

Таблица 3

**Энергии активации и температурные коэффициенты исследованных реакций**

№ опыта (табл. 1)	Энергия активации, кДж/моль	Температурный коэф- фициент на 10°
2	61,6	2,18
6	121,2	4,67
	34,5	1,55
10	49,5	1,88
13	74,7	2,58
16	57,9	2,09
21	104,7	3,78
	52,8	1,96

Можно сказать, что в растворе воды энергии активации и температурные коэффициенты находятся в закономерном порядке: резорцин > алкилрезорцины > 5-метилрезорцин. В растворе капролактама у 5-метилрезорцина энергия активации и температурный коэффициент повышаются вследствие влияния капролактама на реакцию.

В то же время у смеси алкилрезорцинов и резорцина эти данные немного противоречивы. Ясно, что при реакциях в присутствии капролактама обе прямые зависят от количества капролактама и поведение второй прямой зависит от первой. При увеличении количества капролактама или при уменьшении температуры часть свободного фенола уменьшается. Поэтому первая прямая гораздо больше зависит от количества капролактама и температуры. Этим объясняются значения энергий активации и температурных коэффициентов этих реакций.

### Выводы

1. Исследована реакция резорцина, 5-метилрезорцина и смеси алкилрезорцинов с формальдегидом в растворе капролактама и воды.

2. Определены константы скорости, энергия активации и температурные коэффициенты реакций присоединения формальдегида к фенолам типа резорцина.

3. Показано, что молекулярный комплекс между фенолами и капролактамом сильно влияет на кинетику реакции фенолов типа резорцина с формальдегидом.

### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hultzsch. *Chemie der Phenolharze*. Berlin 1950.
2. Р. Мартин. *Химия фенольных смол*. М. 1962.
3. M. M. Sprung. *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 334 (1941).
4. T. T. Jones. *J. Soc. Chem. Ind.*, **65**, 264 (1946).
5. L. M. Debing, G. E. Murray, R. J. Schatz. *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 356 (1952).
6. T. Minami, T. Ando. *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **57**, 738 (1954). *Chem. Abs.* 49, 9321 c (1955).
7. M. Yanagita. *J. Soc. Chem. Ind. Japan* **45**, 1086 (1942). *Chem. Abs.* **43**, 8737 b (1949).
8. G. R. Sprengling, C. V. Lewis. *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5709 (1953).
9. J. H. Freeman, C. V. Lewis. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2080 (1954).
10. G. Schiemann, E. Hartman. *Makromol. Chem.*, **63**, 174 (1963).
11. M. M. Sprung, M. T. Gladstone. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2907 (1949).

12. R. A. V. Raff, B. H. Silverman. *Ind. Eng. Chem.* **43**, 1423 (1951).
13. R. A. V. Raff, B. Silverman. *Can. J. Chem.* **29**, 857 (1951).
14. К. Маана. *Kogyo Kagaku Zasshi*, **60**, 346 (1957). *Chem. Abs.* **53**, 8545 g (1959).
15. P. J. Stedry. *Ind. Eng. Chem.* **43**, 2372 (1951).
16. А. Аарна, К. Кийслер. Смола ДФК и ее применение. Таллин 1961.
17. А. Аарна, К. Кийслер, П. Кристьянсон. Труды I Всесоюзной конференции по клеям и технологии склеивания, 43 (1966).
18. Ю. Лилле, Х. Кундель. Сланцевая и химическая промышленность, № 6, 17 (1965).
19. А. Аарна, П. Кристьянсон. Изв. Акад. наук Эст. ССР. Химия. Геология, **16**, 300 (1967).
20. Х. А. Силланд. Методы анализа горючих сланцев и продуктов их переработки. Таллин 1961.

*P. Christjanson, K. Kuisler, A. Aarna*

### **An Investigation in the Reaction between Resorcinol Type Phenols and Formaldehyde**

#### Summary

In this paper the reaction of resorcinol, 5-methylresorcinol, the mixture of alkylresorcinols with formaldehyde in water and caprolactam solution was described.

The presence of caprolactam strongly influenced the velocity of this reaction, which was discussed mainly on the basis of molecular complex between phenols and caprolactam. Reaction-velocity constants, energies of activation and temperature coefficients were determined.



УДК 66.071.6

*В. Я. Михельсон*

## РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ПУТЕМ ДИФФУЗИИ ЧЕРЕЗ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ

Тот факт, что многие полимеры существенно по-разному относятся к низкомолекулярным веществам — в одних некоторые из них почти не изменяются, в других иные набухают или даже растворяются, наводит на мысль, что пленки из полимерных материалов можно использовать для разделения низкомолекулярных органических веществ.

В настоящей статье изложены некоторые результаты нашей работы\*, целью которой явилось изучение характера (скорости диффузии, степени разделения, устойчивости пленок и т. д.) процесса, применительно к смесям углеводов и кетонов. Опыты проводились с простейшими чистыми жидкими органическими веществами и их смесями.

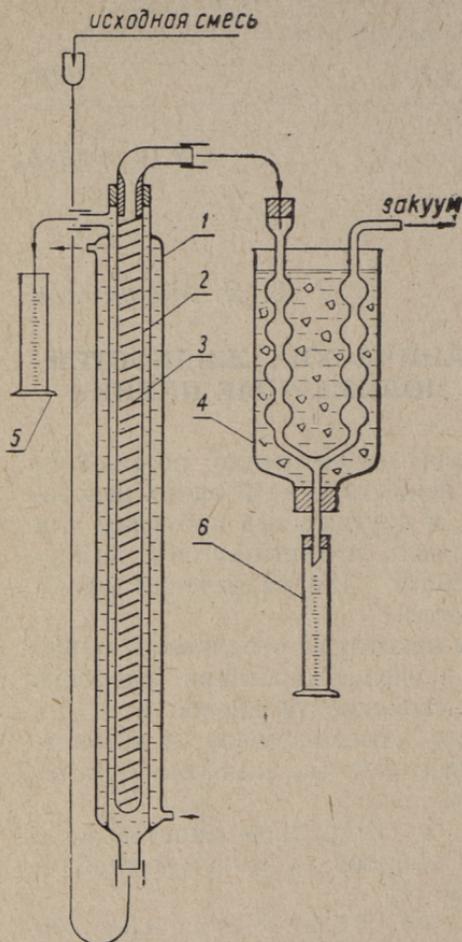
Читателя, заинтересованного в подробном знакомстве с теорией и практикой по данному вопросу, отсылаем к опубликованной недавно обзорной статье [1].

Жидкофазная диффузия через пленку поливинилхлорида.

Установка для опытов приведена на фигуре 1. Она состоит из обогревающей рубашки 1, внутри которой помещена трубка из поливинилхлорида 2 (дл. 700 мм, внутр. Ø 5 мм, толщина стенки 0,8 мм), укрепленная внутри спиралью 3 из проволоки нержавеющей стали Ø 0,4 мм (шаг спирали 2 мм). Кроме того, в состав установки входили ледяной холодильник 4, приемники 5 и 6, дозирующее устройство для подачи исходной смеси, вакуумный насос с устройством для поддержания выбранного остаточного давления, а также термостат.

Ход опытов состоял в следующем. Собирали установку, как показано на фигуре, откачивали систему до выбранного разрежения и заливали исходную смесь. Прокачивали через

\* В работе принимала участие ст. инж. А. Рейспере.



Фиг. 1. Схема прибора для опытов по жидкофазной диффузии через полимерные пленки

обогревающую муфту воду с заданной температурой, пропуская одновременно через установку исходную смесь с выбранной скоростью (смешанные жидкости подавались со скоростью около 50 мл/час, чистые компоненты со скоростью около 10 мл/час). Избыточная смесь собиралась в приемнике 5, а проникшие пленку пары конденсировались в ледяном холодильнике 4 и собирались в приемнике 6. Процесс назван нами жидкофазным, поскольку здесь органическая жидкость непосредственно соприкасается с полимерной пленкой.

Составы полученных смесей определяли по показателям преломления и плотностями с помощью заранее составленных калибровочных графиков.

Определяли зависимость скорости диффузии от характера углеводорода, от состава смеси и от температуры. По составу

Таблица 1

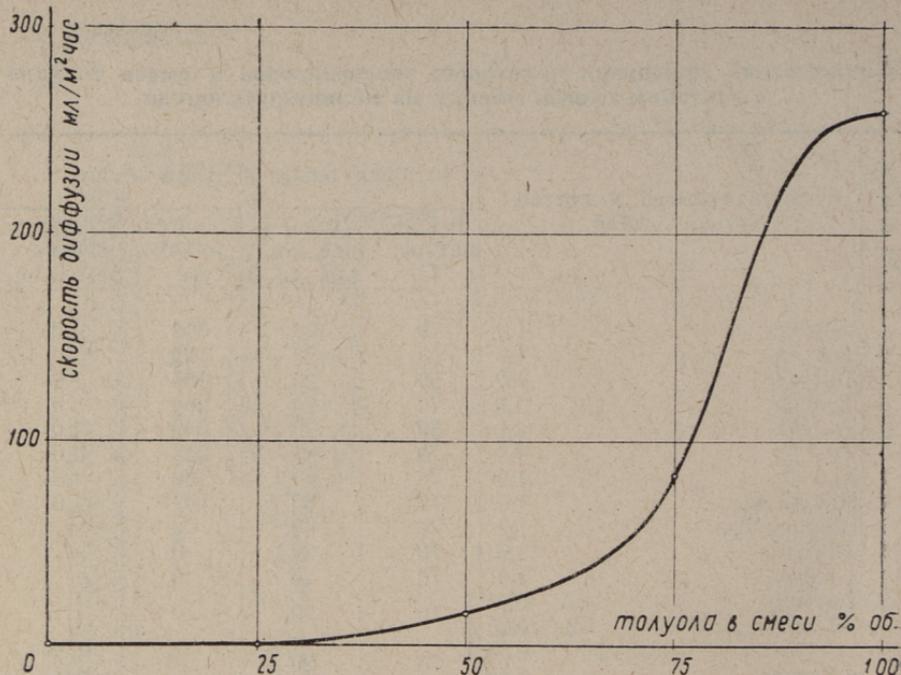
**Жидкофазная диффузия некоторых углеводородов и смеси толуола с гептаном сквозь пленку из поливинилхлорида**

№ опыта	Исходная смесь и состав, объемн. доли	Условия опыта		Диффундант		
		Температура, °С	Давление, мм рт. ст.	Скорость, мл/м <sup>2</sup> час	Состав, объемные доли	
1	Бензол	1,0	70	100	308	1,0
2	Толуол	1,0	50	20	122	1,0
3	Толуол	1,0	60	20	186	1,0
4	Толуол	1,0	70	20	260	1,0
5	Толуол	1,0	80	20	344	1,0
6	Толуол	1,0	70	40	252	1,0
7	Ксилол	1,0	70	10	180	1,0
8	Циклогексан	1,0	70	60	162	1,0
9	Циклогексан	1,0	70	60	0	—
10	н-Гептан	1,0	70	20	0	—
11	н-Бутанол	1,0	70	20	0	—
12	Толуол	0,25	70	20	0	—
	н-Гептан	0,75				
13	Толуол	0,50	70	20	16	0,98
	н-Гептан	0,50				
14	Толуол	0,75	70	20	83	0,99
	н-Гептан	0,25				

полученных продуктов получили представление о разделяемости смесей. Данные опытов приведены в таблице 1 и на фиг. 2. Для удобства данные по скорости диффузии пересчитаны в мл/м<sup>2</sup> час. При расчете приняли во внимание, что 20% поверхности пленки экранированы опорной спиралью. Заметим здесь, что скорость диффузии органических жидкостей через полимерные пленки, хотя и увеличивается с уменьшением толщины их, но не пропорционально, как в обычных диффузных процессах. Это объясняется тем, что сопротивляемость полимерных пленок диффузии, помимо обычных факторов, зависит еще от набухаемости органическими жидкостями, а этот показатель непостоянен.

Рассмотрение данных таблицы 1 позволяет подметить ряд особенностей жидкофазного диффузного процесса через пленку. Здесь, как обычно, скорость диффузии возрастает с температурой, как видно из опытов с толуолом (табл. 1, оп. 2, 3, 4 и 5).

Изменение давления в стороне эвакуации продуктов диффузии влияет на скорость диффузии относительно немного (опыты 4 и 6). Это связано с компенсацией эффектов: с уве-



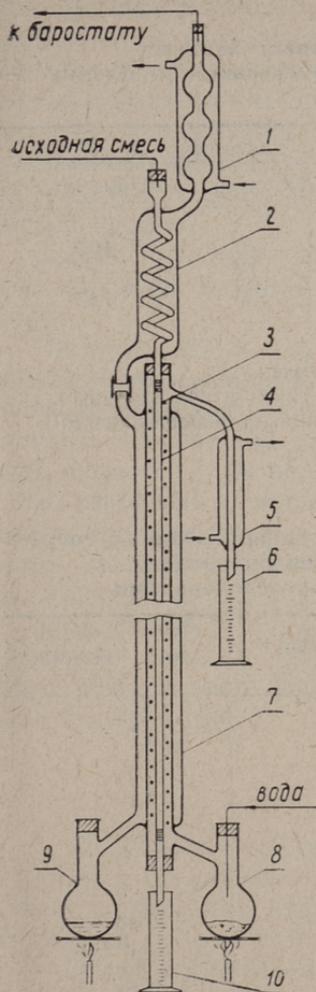
Фиг. 2. Зависимость скорости диффузии смеси толуола с гептаном от содержания в ней толуола

личением давления паров скорость диффузии уменьшается, но коэффициент диффузии увеличится из-за увеличения набухаемости полимера при более высоком парциальном давлении паров растворителя.

Сравнение данных опытов с чистыми веществами показывает, что скорость диффузии различных углеводородов меняется в широких пределах. В частности, чистые предельные углеводороды практически не проникают через поливинилхлорид. Проницаемость здесь тесно связана с набухаемостью. Чем активнее растворитель, т. е. чем больше он вызывает набухание полимера, тем больше его проницаемость.

Особенно интересна зависимость скорости диффузии от состава смеси активного и неактивного органического вещества (табл. 1, оп. 4, 10, 12, 13 и 14 и фиг. 2). Как видно из фигуры, при малом содержании активного компонента (толуола) в смеси скорость диффузии практически равна нулю. По мере увеличения концентрации активного компонента скорость диффузии возрастает по характерной кривой. Характерно, что коэффициент разделения здесь необычайно велик.

Заметим здесь, что активные растворители вызывают отно-



Фиг. 3. Схема прибора для опытов по парофазной диффузии через полимерные пленки

сительно быстрое разрушение полимерной пленки вследствие постепенного растворения.

В заключение можно сказать, что жидкофазный процесс диффузии через полимерные пленки, как метод разделения органических жидкостей, весьма интересен. Но малая скорость процесса и нестойкость пленок затрудняют его применение на практике.

Парофазная диффузия через пленку полиэтилена.

Установка для опытов приведена на фиг. 3. Полиэтиленовая трубка 4 (дл. 1000 мм, внутр. Ø 5 мм, толщина стенки

**Скорость диффузии паров различных веществ  
через пластифицированную и непластифицированную пленку  
полиэтилена**

№ опыта	Название веществ	Скорость диффузии, <i>мл/м<sup>2</sup> час</i>		
		Образец 1*	Образец 2	Образец 3
1	Бензол	6	140	127
2	н-Гексан	2	17	17
3	Бутанон	20	130	122

\* Образец 1 — непластифицированный полиэтилен.

Образец 2 — пластифицированный предельными углеводородами.

Образец 3 — пластифицированный 4,4'-диацетил-дифенилоксидом.

**Зависимость скорости диффузии и состава диффундата от состава  
исходной смеси при диффузии через полиэтилен,  
пластифицированный предельными углеводородами**

№ п. п.	Исходная смесь и состав, объемн. доли	Скорость диффузии, <i>мл/м<sup>2</sup> час</i>	Состав диффундата, объемн. доли
1	Бензол 1,0	140	1,0
2	Бензол 0,75	105	0,90
	н-Гексан 0,25		0,10
3	Бензол 0,50	78	0,74
	н-Гексан 0,50		0,26
4	Бензол 0,25	45	0,52
	н-Гексан 0,75		0,48
5	н-Гексан 1,0	17	1,0
6	Бензол 0,50	100	0,53
	Бутанон 0,50		0,47

0,8 мм) фиксирована в обогревающей рубашке 7 с помощью спирали из алюминиевой проволоки Ø 2 мм (шаг спирали 15 мм). Работа установки заключается в следующем. В колбу 9 заливают немного воды, подключают прибор к баростату с остаточным давлением 900 мм рт. ст., включают охлаждающую воду холодильника 1 и кипятят воду в колбе 9. В обогревающей муфте 7 и в спиральном испарителе 2 устанавливается температура 105°С. В обогреваемую колбу 8 с песком через дозирующее устройство подают воду со скоростью около 10 мл/час. Органический растворитель подается в испаритель

со скоростью около 10 мл/час. Проникшие сквозь полимерную пленку пары органического вещества увлекаются водяным паром и вместе с ним конденсируются в холодильнике 5, конденсат собирают в приемнике 6. Избыточные органические пары конденсируются внизу на холодных частях аппаратуры и конденсат собирается в приемнике 10. Во избежание диффузии воздуха в нижнюю отводную трубку помещена неплотная ватная пробка.

Состав продуктов определяли, как описано при жидкофазном процессе, бутанон определяли гидроксилминным способом.

Провели опыты с тремя образцами полиэтиленовой трубки: непластифицированной, пластифицированной парафиновыми углеводородами и пластифицированной 4,4'-диацетил-дифенил-оксидом. Количество пластификатора в обоих случаях составляло около 40% от веса полиэтилена.

Из таблицы 2 видно, что скорость диффузии через непластифицированную пленку очень мала. Скорость диффузии через пластифицированные трубки примерно одинакова, однако значительно меньше, чем при жидкофазном процессе.

Из таблицы 3 видно, что коэффициент разделения при диффузии смесей через пластифицированный полиэтилен невелик, а скорость диффузии изменяется монотонно с изменением состава смеси.

### Выводы

1. Исследован общий характер жидкофазной диффузии некоторых органических жидкостей сквозь полихлорвиниловую пленку и характер диффузии паров некоторых органических жидкостей сквозь пластифицированную и непластифицированную пленку полиэтилена.

2. Показано, что жидкофазный процесс диффузии сквозь полимерные пленки может быть использован для разделения жидких органических веществ, в частности, для отделения ароматических углеводородов от парафиновых.

Недостатками процесса являются малая производительность и недолговечность пленки.

3. Показано, что диффузия паров органических жидкостей сквозь полимерные пленки малоэффективна и малопроизводительна в целях их разделения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. N. N. Li, R. B. Long, E. J. Henley. Ind. and Eng. Chem. 57, № 3, 18 (1965).

## The Separation of Liquid Organic Substances by means of Diffusion through Polymeric Organic Membranes

### Summary

The diffusion of several organic liquids and their mixtures through polyvinylchloride membrane has been investigated. The rate of permeation for different substances varies considerably. For example, at 80°C and lower n-heptane does not in fact permeate polyvinylchloride. For toluene the rate of permeation at 80°C is 344 ml/m<sup>2</sup>h when the thickness of the membrane is 0.8 mm.

The diffusion process of mixtures is more complicated (see fig. 2).

The process of liquid-phase diffusion has a high separation coefficient, while the low rate of permeation and the low stability of polymer membranes in the medium of organic liquids restrict their use in practice.

The vapour-phase diffusion, however, is too slow for application in separating organic liquid mixtures.

*Э. К. Пийроя, М. Ф.-О. Адрат*

## ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ СИЛЫ АДГЕЗИИ КРАСКИ НА ПОВЕРХНОСТИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА

Окрашивание поверхности полиэтилена и других полиолефинов затруднено, и для окрашивания их неактивированной поверхности краски практически отсутствуют. Адгезия красок с поверхностью полиолефинов из-за неполярности последних очень мала и краска отстаёт от поверхности изделий. Поэтому решение этой проблемы для нужд народного хозяйства необходимо.

При исследовании возможностей окрашивания поверхности полиэтилена приходится сталкиваться с проблемой определения адгезии краски, так как адгезия является показателем качества окрашивания поверхности. Для определения адгезии слоя краски с подложкой разработан ряд установок, т. н. адгезиометров, — адгезиометры Дерягина, Орлова, Кротова, адгезиометр НИИЛК-ГИПИ-4 и др. [1]. Однако по своей конструкции и принципу работы названные адгезиометры не пригодны для разрешения вышеуказанной задачи. Также не пригоден предусмотренный техническими условиями (ТУ МХП 4202-54) способ определения адгезии установкой АР. По этому способу в слой краски делается 5 продольных параллельных нарезов и 5 поперечных параллельных нарезов так, чтобы образовалось 25 клеток равной величины. Ширина между нарезами берётся соответственно 0,5, 1 и 2 мм. После этого качество пленки краски проверяют лупой и трением рукой. Адгезию определяют по пятибалловой системе [2]. Такой способ определения адгезии весьма субъективен и не даёт достаточно возможностей для конкретной проверки результатов опытов.

Приступив к разработке красок для окрашивания поверхности полиэтилена, в первую очередь пришлось разрешить проблему определения адгезии. Для этого решили применить динамометр РМИ-5. Силу адгезии слоя краски с подложкой

определяли указанным динамометром путем отслаивания слоя краски с поверхности полиэтилена.

Образцы были изготовлены из полиэтиленовой пленки или плитки размером  $20 \times 80$  мм. Так как сила адгезии зависит от толщины слоя краски, то краску наносили на очищенную поверхность образца шелко-трафаретным способом. Для этого применяли трафарет из шелка № 120, который давал при печатании прямоугольный оттиск размером  $15 \times 50$  мм. Печатание производили вручную. Для получения равномерного слоя краска должна иметь вязкость  $130 \pm 2$  сек (определена вискозиметром ВЗ-4). Толщину высушенного слоя краски проверяли двойным микроскопом МИС-II. При соблюдении вышеуказанных требований толщина слоя краски получалась совершенно равномерной.

После определенного времени на слой краски наклеивали полиэтиленовую ленту с липким слоем, изготовленную Охтинским химкомбинатом (СТУ-30-14222-64), и определяли динамометром силу при отслаивании, с которой слой краски отслаивается от подложки. Опыты показали, что совпадающие результаты получались только при использовании ленты, покрытой равномерным слоем клея. Если клеевый слой был неравномерным (пузырьки и линии в рулоне ленты), то в результатах имели место большие колебания. Поэтому применяли только качественную, равномерно покрытую клеем ленту.

Определяя силы при отслаивании, необходимо учитывать, как липкая лента отстает от поверхности полиэтилена — без краски или вместе со слоем краски. В последнем случае определяли фактическую силу адгезии, в первом случае фиксировали только адгезию клеевой пленки со слоем краски. Можно было констатировать, что адгезия слоя краски с поверхностью полиэтилена больше, чем измеренная величина.

Вначале определили максимальный предел, до какой силы адгезии настоящий метод применим. Для этого использовали образцы из стальной жести, которые были покрыты выработанной нами краской. Их сушили в течение 30 минут при температуре  $100^\circ \text{C}$ . На следующий день липкую ленту плотно наклеивали на сухой слой краски.

Для каждой серии было изготовлено 25 равных образцов, с которыми производили соответствующие определения. Опыты показали достаточно хорошее совпадение результатов. Разница между максимальной и минимальной величиной составляла менее 10%, причем на ошибку в 5% приходилось около 75—80% результатов опытов. Из всех результатов подсчитывали среднее значение, на основе которого был произве-

ден анализ. В таблице 1 представлены соответствующие результаты опытов.

Таблица 1

**Величина силы адгезии между липкой лентой и краской**

№ п/п	Время контакта липкой ленты и слоя краски до определения адгезии, мин	Средняя сила адгезии, г/см
1	5	407*
2	15	420*
3	30	424*
4	45	425*
5	60	424*
6	120	422*
7	180	427*

\* Липкая лента отстает, не отрывая краски.

Проведенная серия опытов показала, что, используя данную методику, можно определять силу адгезии краски с поверхностью полиэтилена в пределах до 400 г/см.

Затем производили определение силы адгезии краски с неактивированной поверхностью полиэтилена.

Таблица 2

**Зависимость силы адгезии краски с неактивированной поверхностью полиэтилена на продолжительность высыхания краски**

№ п/п	Режим высыхания краски		Время выдержки краски перед контактированием с липкой лентой, мин	Время контактирования липкой ленты и слоя краски, сутки	Средняя сила адгезии, г/см	Примечания
	температура, °С	продолжительность, мин				
1	100	1	10	1	98	Происходило чистое адгезионное разрушение между полиэтиленом и слоем краски
2	100	3	10	1	231	
3	100	5	10	1	295	
4	100	10	10	1	363	
5	100	15	10	1	386	
6	100	20	10	1	408*	

\* Из 25-ти образцов у 3-х произошел поллом между липкой лентой и слоем краски.

Первая серия опытов была проведена для определения зависимости силы адгезии от продолжительности высыхания краски. Результаты представлены в табл. 2.

Следующая серия опытов была проведена для исследования влияния времени выдержки сухого слоя краски до контактирования с липкой лентой на силу адгезии.

Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Влияние на силу адгезии времени выдержки сухого слоя краски до контактирования**

№ п/п	Режим высыхания краски		Время выдерж- ки слоя краски до кон- тактиро- вания с липкой лентой, час	Время контак- тирова- ния лип- кой лен- ты и сло- я краски, сутки	Средняя сила ад- гезии, г/см	Примечания
	температу- ра, °С	продолжи- тельность, мин				
1	100	15	0,5	1	361	Происхо- дило чи- стое ад- гезион- ное раз- рушение между полиэти- леном и слоем краски
2	100	15	1,0	1	387	
3	100	15	3,0	1	372	
4	100	15	5,0	1	381	
5	100	15	10,0	1	386	
6	100	15	15,0	1	385	
7	100	15	20,0	1	382	
8	100	15	24,0	1	380	
9	100	15	48,0	1	386	
10	100	15	72,0	1	388	

Последняя серия опытов была проведена для выяснения влияния времени контактирования между липкой лентой и краской на силу адгезии. Результаты представлены в табл. 4.

Опыты по разработке методики определения силы адгезии показали, что в случае сухого слоя краски продолжительность контактирования липкой ленты и слоя краски, а также время выдержки слоя краски до контактирования не оказывают существенного влияния.

Для определения силы адгезии между краской и поверхностью полиэтилена следует считать наиболее целесообразной следующую методику:

Краску высушивают на поверхности образца по предусмотренному режиму, затем выдерживают в течение часа (можно и больше) при комнатной температуре и наклеивают на слой

Величина силы адгезии краски, определенная при различной продолжительности контактирования липкой ленты и слоя краски

№ п/п	Режим высыхания краски		Время выдержки слоя краски до контактирования с липкой лентой, час	Время контактирования липкой ленты и слоя краски, час	Средняя сила адгезии, г/см	Примечания
	температура, °С	продолжительность, мин				
1	100	15	1	0,25	380	Во всех случаях происходило чистое адгезионное разрушение между полиэтиленом и слоем краски
2	100	15	1	0,5	386	
3	100	15	1	1	385	
4	100	15	1	3	387	
5	100	15	1	5	388	
6	100	15	1	24	387	

краски полиэтиленовую ленту с липким слоем, которую плотно прижимают к слою краски, и спустя 15—30 минут производят определение силы адгезии.

Предложенный способ можно успешно применять для определения адгезии краски в пределах до 400 г/см. Обычно сила адгезии красок с поверхностью полиэтилена находится в этих пределах. (Для тары достаточна сила адгезии краски 300—350 г/см).

Следовательно, разработанный способ определения силы адгезии себя вполне оправдывает, позволяя определять реальную силу адгезии краски не только на поверхности полиэтилена, но и на других материалах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Якубович. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий. ГХИ, 1952.
2. Сборник стандартов и технических условий на продукцию лакокрасочной промышленности V. ГХИ, 1959.

## **Determination of Adhesion Strength between the Coat of Ink and the Surface of a Polyethylene Object**

### Summary

In order to study the quality of a painted polyethylene surface it is essential to determine adhesion strength between the coat of ink and the polyethylene surface. But up to the present day no suitable method has been worked out yet. In the present paper a method for the determination of adhesion strength has been worked out.

In the course of the research it was found that the use of a glue film would yield good results. To determine adhesion strength the coat of ink on the polyethylene surface was dried under fixed conditions after what a glue film was pressed on the coat of ink. Then the force by which the coat of ink and the glue film were torn off the polyethylene surface was determined by means of a dynamometer. It was found that maximum adhesion strength that could be determined in the described way was 400 g/cm.

Recommendable methods would be the following. A polyethylene film supplied with a glue seam is stuck on the coat of ink previously dried and cooled down. Then they are pressed tightly together. In 15—30 minutes adhesion strength by which the coat of paint is torn off the polyethylene surface is determined.

The method worked out shows on the strength of 25 experiments that the range between maximum and minimum values is less than 10%. At the same time ca 75—80% of the obtained results fall in 5% range.

УДК 678.072.029.4+668.395.7

*Э. К. Пийроя, Т. Ю. Лест*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СКЛЕИВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

В настоящее время полиэтилен широко применяется в быту и в технике. При этом часто возникает вопрос соединения полиэтилена. Обычно для соединения полиэтилена с полиэтиленом применяют сварку, а для соединения с другими материалами — склеивание. Однако, ввиду малой полярности поверхности полиэтилена, его склеивание затруднено и в настоящее время соответствующий клей практически отсутствует. Для получения удовлетворительных результатов, склеиваемые поверхности полиэтилена необходимо активировать. Для активирования применяют водные растворы сильных окислителей (азотная кислота, перекись водорода, хромовая кислота и др.), газовое пламя или коронный разряд [1—5].

Из литературы известно, что в США производят клеи на базе полиэтилена [6]. Так же рекомендуют склеивать полиэтилен в расплавленном виде клеями на базе каучука [7]. Однако эти клеи не нашли широкого применения. Охтинский химкомбинат выпускает липкую ленту. При изготовлении ленты клей из полиизобутилена наносят на неактивированную пленку полиэтилена.

В настоящей работе исследовали возможности склеивания неактивированного полиэтилена высокого давления полиизобутиленовыми клеями.

### Методика проведения опытов

В работе использовали клей, приготовленный из смеси высокомолекулярного (П-200) и низкомолекулярного полиизобутилена (П-20).

Состав клеев следующий:

- Клей № L-1: П-200—1,1%; П-20—21,9%; толуола 77%;  
Клей № L-2: П-200—2,3%; П-20—20,7%; толуола 77%;  
Клей № L-3: П-200—4,6%; П-20—18,4%; толуола 77%;  
Клей № L-4: П-200—5,6%; толуола 94,4%.

Применяли образцы из полиэтилена высокого давления марки П-2020 Т с толщиной листов 1 мм, размер образцов 15 × 45 мм. Оба склеиваемых образца наполовину покрывали клеем. Клей наносили на образец кисточкой и поверхности немедленно контактировали. Затем образцы помещали между пластинками под определенную нагрузку. Для отверждения клея образцы держали в термостате при константной температуре. После термической обработки образцы еще в течение 45 минут оставляли под нагрузкой до охлаждения их до комнатной температуры.

Толщину клеевого слоя определяли методом взвешивания и для опытов выбирали образцы с одинаковым слоем клея.

Прочность клеевого соединения образцов определяли динамометром МР-1005 (прочность на сдвиг).

Измерение разрушающего усилия осуществляли через 24 часа после склеивания. Для каждого опыта проводили 25 параллельных опытов, причем результаты последних не должны были расходиться более чем на 5%. При большем расхождении эти результаты не учитывали и среднее значение рассчитывали из меньшего числа опытов.

При изучении прочности на сдвиг наблюдали за характером разрушения клеевого соединения (происходит адгезионное, когезионное или смешанное разрушение).

### Экспериментальная часть

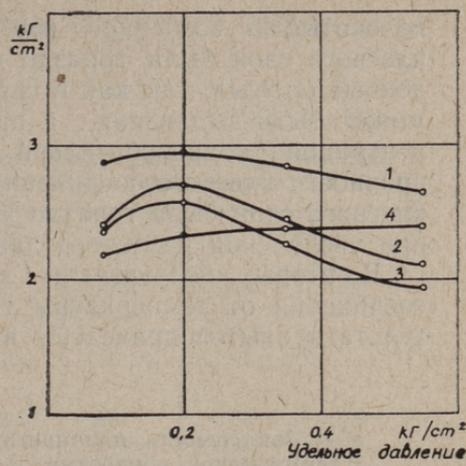
На первом этапе экспериментов исследовали влияние удельного давления на прочность клеевого соединения. Результаты опытов приведены в таблице 1 и на фиг. 1.

Таблица 1

Зависимость прочности на сдвиг клеевого соединения от удельного давления, в  $кг/см^2$ . (Продолжительность термической обработки после контактирования поверхностей 120 мин при температуре 100° С)

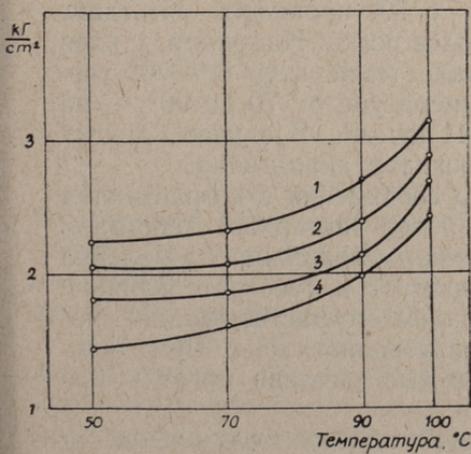
№ клея	Удельное давление склеивания, в $кг/см^2$	0,08	0,2	0,35	0,55
	L-1		2,23	2,57	2,23
L-2		2,66	2,70	2,44	2,10
L-3		2,88	2,95	2,85	2,65
L-4		2,18	2,35	2,36	2,36

Фиг. 1. Зависимость прочности на сдвиг клевого соединения от удельного давления (продолжительность термической обработки после контактирования поверхностей 120 минут при температуре 100°С: 1 — клей L-3, 2 — клей L-2, 3 — клей L-1, 4 — клей L-4



Из фиг. 1 видно, что у всех клеев прочность клевого соединения до уд. давления 0,2  $\frac{кг}{см^2}$  увеличивается. При дальнейшем повышении удельного давления у клеев L-1, L-2 и L-3 прочность клевого соединения начинает снижаться, а у клея L-4 она остается практически константной. Лучшие результаты были достигнуты при склеивании клеем L-3 при удельном давлении 0,2  $\frac{кг}{см^2}$ .

Увеличение удельного давления необходимо для лучшего контактирования склеиваемых поверхностей. Оно оказывает положительное влияние при применении твердых клеев. При использовании же клеев, содержащих растворитель, контакт между склеиваемыми поверхностями гарантирован гораздо лучше. Поэтому увеличение удельного давления в этом случае



Фиг. 2. Зависимость прочности на сдвиг от температуры термической обработки (уд. давление 0,2  $\frac{кг}{см^2}$  продолжительность обработки 180 минут): 1 — клей L-3, 2 — клей L-2, 3 — клей L-1, 4 — клей L-4

не оказывает особенного влияния. Даже наоборот, прочность клеевого слоя была гораздо меньше, чем в других опытах, и денные опыты), так как в связи с текучестью клея часть его может быть выдавлена, а при использовании клея L-4, концентрация полиизобутилена которого низкая, уменьшения прочности клеевого соединения не замечено, так как толщина клеевого слоя была гораздо меньшей, чем в других опытах, и при увеличении удельного давления клей не был выдавлен.

Во-вторых, исследовали зависимость прочности клеевого соединения от температуры термической обработки клея. Результаты опытов приведены в таблице 2 и на фиг. 2.

Таблица 2

Зависимость прочности на сдвиг от температуры термической обработки,  $кг/см^2$  (уд. давление  $0,2 кг/см^2$ , продолжительность обработки 180 минут)

№ клея	Температура, °C			
	50	70	90	100
L-1	1,81	1,86	2,15	2,70
L-2	2,04	2,07	2,41	2,90
L-3	2,26	2,32	2,70	3,15
L-4	1,44	1,63	1,97	2,44

Из фиг. 2 видно, что при повышении температуры прочность клеевого соединения всех клеев увеличивается. В интервале  $50-70^\circ$  увеличение прочности клеевого соединения является относительно малым, а начиная с  $70^\circ$  прочность на сдвиг клеевого соединения возрастает более резко. Например, у клея L-3 прочность на сдвиг в интервале температур  $50-70^\circ$  увеличилась на  $0,06 кг/см^2$ , при температуре от  $70$  до  $90^\circ$  — на  $0,38 кг/см^2$  и при  $90-100^\circ$  на  $0,41 кг/см^2$ . В случае других клеев увеличение прочности происходит аналогично.

Увеличение прочности клеевого соединения с возрастанием температуры можно объяснить более активным действием толуола на полиэтилен и увеличением подвижности молекул адгезива, которые лучше диффундируют в субстрат. Влияние толуола можно объяснить увеличением его растворяющих способностей и набуханием поверхности полиэтилена. При дальнейшем испарении толуола молекулы адгезива могут лучше диффундировать в субстрат.

Далее исследовали зависимость клеевого соединения от

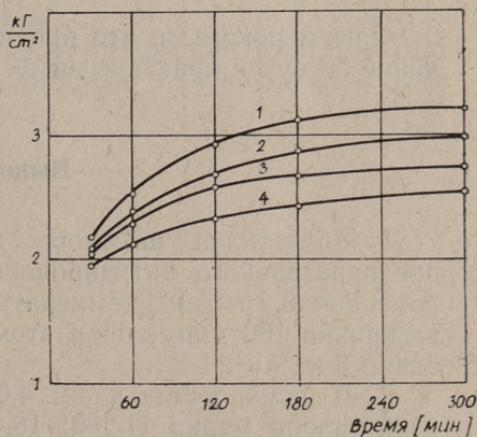
длительности термической обработки. Результаты опытов приведены в табл. 3 и на фиг. 3.

Таблица 3

Зависимость прочности на сдвиг от длительности термической обработки,  $\text{кг}/\text{см}^2$  (уд. давление 0,2  $\text{кг}/\text{см}^2$ , температура 100° С)

№ клея	Продолжительность, в мин					
		30	60	120	180	300
L-1		2,07	2,30	2,57	2,70	2,77
L-2		2,10	2,41	2,70	2,90	2,99
L-3		2,20	2,54	2,95	3,15	3,23
L-4		1,95	2,13	2,35	2,44	2,57

Фиг. 3. Зависимость прочности на сдвиг от длительности термической обработки,  $\text{кг}/\text{см}^2$  (уд. давление 0,2  $\text{кг}/\text{см}^2$ , температура 100° С): 1 — клей L-3, 2 — клей L-2, 3 — клей L-1, 4 — клей L-4



Из фиг. 3 явствует, что с увеличением продолжительности термической обработки прочность на сдвиг клеевого соединения повышается. Это объясняется тем, что при более длительной термической обработке в субстрат диффундирует большее количество молекул адгезива.

В пределах 30—180 минут повышение прочности на сдвиг более заметно. Термическая обработка свыше 180 минут увеличивает прочность на сдвиг мало. Поэтому нецелесообразно производить термическую обработку более 3-х часов.

При всех проведенных опытах наилучшие результаты были достигнуты в случае клея L-3, который имеет наиболее удачный состав, и его следует считать лучшим клеем для склеивания полиэтилена.

Последним этапом изучали изменение прочности клеевого соединения (клеем L-3) при выдержке. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Изменение прочности на сдвиг клеевого соединения (клей L-3) при выдержке  $кг/см^2$  (температура склеивания  $100^\circ C$ , продолжительность 180 минут, уд. давление  $0,2 кг/см^2$ )**

Клей	Время выдержки, в сутках	1	5	10	15	30
	L-3		3,15	3,16	3,17	3,13

Опыты показали, что прочность клеевого соединения в течение 30 суток практически не изменилась.

### Выводы

1. Полиэтилен высокого давления можно склеивать без предварительного активирования поверхности при удельном давлении  $0,2 кг/см^2$ , температуре  $100^\circ C$  и продолжительности выдержки 180 минут. При этом гарантирована прочность на сдвиг  $3 кг/см^2$ .

2. Лучший состав клея: 4,6% высокомолекулярного полиизобутилена марки П-200; 18,4% низкомолекулярного полиизобутилена марки П-20; 77% толуола.

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Lucke. Kunststoff-Rundschau, 1964, 11, No. 9, 513—522.
2. H. Lucke. Kunststoff-Rundschau, 1964, 11, No. 10, 569—576.
3. H. Lucke. Kunststoff-Rundschau, 1964, 11, No. 11, 628—632.
4. H. Lucke. Kunststoff-Rundschau, 1964, 11, No. 12, 675—679.
5. H. Lucke. Kunststoff-Rundschau, 1965, 12, No. 1, 11—18.
6. Д. А. Кардашов. Синтетические клеи. Изд. «Химия», 1964, 176.
7. С. С. Воуцкий, В. Г. Раевский, С. М. Ягнятинская. Высокомолекулярные соединения. Адгезия полимеров, 1963, 128—133.

## A Study of Gluing High Pressure Polyethylene

### Summary

Gluing of polyethylene is connected with certain difficulties since as it is known polyethylene surfaces can be glued with difficulty.

A study on the possible ways for gluing polyethylene with polyisobutylene glues has been described in the present paper

It has been indicated in the paper the strength of the joint depends on the gluing conditions (specific pressure, gluing temperature and duration). The dependence of the strength of the joint on the gluing conditions has been shown in figures 1, 2 and 3. Specific gluing pressure  $0.2 \text{ kg/cm}^2$ , gluing temperature  $100^\circ\text{C}$  and gluing duration 180 minutes ought to be considered as the optimum gluing conditions.

When gluing under such conditions the strength of the gluing seam shift will be  $3 \text{ kg/cm}^2$ .

The most suitable composition of the glue is the following: 4.6% high-molecular polyisobutylene, 18.4% low-molecular polyisobutylene and 77.0% toluene.



УДК 547.27.001.5

*Х. Т. Раудсепп, А. А. Суурталь*

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ЭФИРОВ ФЕНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Сообщение II

### Исследование методов синтеза виниловых эфиров фенол-формальдегидных смол в водно-этаноловой среде в присутствии щелочи

Как показано в нашей предыдущей работе [1], при действии ацетиленна на новолачную фенол-формальдегидную смолу в водно-щелочной среде образуются виниловые эфиры новолачной смолы в количестве 40% от теоретического в пересчете на содержащиеся в смоле гидроксильные группы. Образующаяся при этом винилированная смола растворяется в растворителях и полимеризуется при нагревании.

Результаты этого исследования указывают на то, что малая степень образования виниловых эфиров обусловлена главным образом малой растворимостью частично винилированной смолы в водно-щелочном растворителе.

Представляло поэтому большой интерес выяснение возможности применения при винилировании новолачных смол других растворителей, являющихся лучшими растворителями для виниловых эфиров.

Целью настоящего исследования было выяснение условий синтеза виниловых эфиров фенол-формальдегидных смол новолачного типа прямым винилированием смол ацетиленом в водно-этаноловой среде в присутствии щелочного катализатора.

### Экспериментальная часть

При исследовании процесса винилирования в качестве модельного соединения использовалась новолачная фенол-формальдегидная смола, синтезированная из чистого оксибензола и формальдегида в кислой среде.

Исходная смола имела следующие показатели:	
молекулярный вес (эбуллиоскопически)	577,
содержание -ОН групп, <i>мэкв/г</i>	9,6,
температура каплепадения по Уббелоде, °С	90.

Опыты винилирования проводились в качающем автоклаве с электрическим обогревом. Для каждого опыта брали 25,0 г новолачной смолы, растворенной в водно-этаноловом растворе КОН. При этом водно-этаноловый раствор содержал по весу 50% этанола.

После вливания раствора смолы в автоклав и закрытия автоклава, находящийся в автоклаве воздух удаляли вакуумным насосом до давления 10 *мм рт. ст.* После этого наполняли автоклав ацетиленом, продували для удаления оставшихся в автоклаве следов воздуха и наполняли автоклав ацетиленом при давлении 7,5 *атм.*

При нагревании автоклава до заданной температуры реакции, давление в автоклаве поднималось в зависимости от условий опыта до 25—48 *атм.* Температура автоклава достигала заданную в течение 1—1,5 часа. Этот промежуток времени не учитывался при определении продолжительности реакции. После выдержки автоклава при заданной температуре в предусмотренное время выключали обогрев и автоклав охлаждался до комнатной температуры. Непрореагировавший ацетилен выпускали из автоклава через газовые часы.

Продукт реакции состоял обычно из светлоруброго раствора и бурой не очень вязкой смолы. Нерастворимая в растворе щелочи смола промывалась 10% раствором уксусной кислоты и дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивалась в вакууме при 10 *мм рт. ст.* при температуре 80—85°С (в дальнейшем продукт А).

Из раствора отгоняли примерно 70% растворителя при 30 *мм рт. ст.*

К полученному раствору прибавляли пятикратное количество по объему дистиллированной воды и 10% раствор уксусной кислоты до  $\text{pH}=5$ . Выпавшую смолу промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали в вакууме при 10 *мм рт. ст.* при температуре 80—85°С (продукт Б).

Продукты А и Б проанализировали отдельно.

Были определены следующие показатели: содержание гидроксильной группы методом ацетилирования по Верлей-Беллингу [2], молекулярный вес эбуллиоскопически по Михкельсону [3], температура каплепадения по Уббелоде [4], растворимость в этаноле, ацетоне, диоксане, бензоле и пиридине и «реактивность» смолы к процессам автоокисления и полимеризации.

зации. Для определения «реактивности» пробы полученных смол выдерживали при  $175^{\circ}$  в течение 1 часа в чашке Петри. Пробы винилированных смол считали «реактивными», если они вследствие этой термической обработки становились нерастворимыми в растворителях и неплавкими.

«Степень винилирования» вычисляли по содержанию -ОН группы в смоле по уравнению

$$C = \frac{M-B}{M} \cdot 100\%,$$

где  $C$  — степень винилирования;

$M$  — суммарное содержание гидроксильных групп, в миллиэквивалентах в исходной смоле;

$B$  — суммарное содержание гидроксильных групп, в миллиэквивалентах в полученной смоле.

Процесс винилирования сопровождается побочными реакциями, вследствие которых потребляется некоторое количество ацетилен и образуются растворимые в водно-этаноловой среде соединения, а также нерастворимые смолообразные продукты, которые примешиваются к винилированной смоле.

Протекание этих реакций можно характеризовать приростом количества смолы в процессе винилирования, а также по материальному балансу опыта.

При каждом опыте использовали 25,0 г новолачной смолы с содержанием -ОН 9,6 мэкв/г. Из этого следует, что теоретический прирост смолы при 100% винилировании всех гидроксильных групп составляет 6,24 г и прирост от винилирования смолы  $\Delta'$  при степени винилирования  $C$  составляет

$$\Delta' = \frac{6.24 C}{100} \text{ г.}$$

Экспериментально был определен действительный прирост количества смолы  $\Delta''$  (разность между количеством полученной при опыте и взятой для опыта смолы).

$\Delta = \Delta'' - \Delta'$  характеризует количество образовавшихся смоляных продуктов от протекания побочных реакций и примешанных к винилированной смоле.

Прирост общей массы продуктов реакции в процессе винилирования (по материальному балансу)  $\Delta'''$  равняется количеству использованного ацетилена.

$\delta = \Delta''' - \Delta'$  характеризует количество ацетилена, ушедшего на образование всех побочных продуктов.

## Опыты винилирования новолачной смолы

Первая серия опытов винилирования проводилась при температурах 170°, 195° и 220°. Для каждого опыта отбиралось 25,0 г новолачной смолы, 250,0 г воды, 250,0 г этилового спирта и 2,8 г КОН (0,208 экв. КОН на 1 экв. -ОН группы исходной смолы). Продолжительность реакции 2 часа.

В таблицах 1 и 2 приведены результаты опытов.

Как вытекает из результатов опытов, процесс винилирования новолачной смолы протекает уже при температуре 170°, но степень винилирования достигает только 24,0% от теоретически возможного.

При температуре 195° в течение 2 часов образуется винилоэфирных групп в количестве 69,4% от теоретического, но прирост массы винилированной смолы уже значительно отличается от теоретического. Это указывает на значительное протекание побочных реакций. Тем не менее продукты винилирования растворимы в растворителях и являются «реактивными».

Температура 220° является для винилирования уже высокой, поскольку при этой температуре побочные реакции протекают весьма интенсивно ( $\delta = +14,4$ ). Образующаяся при винилировании смола состоит в основном из нерастворимых в растворителях и неплавких продуктов.

Таблица 1

**Результаты опытов винилирования новолачной смолы ацетиленом в водно-этанольной среде в присутствии щелочи при разных температурах**

№ опыта	Температура опыта, °С	Степень винилирования, %	Прирост количества смолы от винилирования, Δ'	Действительный прирост количества смолы Δ''	Количество побочных смоляных продуктов Δ	Прирост общей массы продуктов всех реакций Δ'''	Количество ацетилена, ушедшего на образование всех побочных продуктов δ
20	170	24,0	1,50	2,2	+0,7	3,4	+1,9
22	195	69,4	4,33	6,2	+1,9	10,1	+5,8
23	220	—	6,24	9,8	+3,6	20,6	+14,4

## Техно-химические свойства винилированной смолы

№ опыта	Температура опыта, °С	Продукт	Растворимость* в					Реактивность	Молекулярный вес	Температура каплепадения по Уббелде, °С	Примечания
			ацетоне	диоксане	пиридине	этаноле	бензоле				
20	170	А									отсутствует
		Б	п	п	п	пн	нр	+	870	116	
22	195	А	п	п	п	н	н	+	1000	129	
		Б	п	п	п	н	н	+	1030	133	
23	220	А	н	н	н	н	н		—	—	не плавится
		Б	п	п	п	п	п	—	610	87	

\* п — полное растворение смолы, пн — полное растворение смолы при нагревании, мр — мутный раствор, нр — неполное растворение смолы, н — нерастворимая смола.

Таблица 3

Результаты винилирования новолачной фенол-формальдегидной смолы при температуре 195° при разных продолжительностях опыта в водно-этаноловой среде

№ опыта	Продолжительность опыта, в часах	Степень винилирования, %	Прирост количества смолы от винилирования Δ'	Действительный прирост количества смолы Δ''	Количество побочных смоляных продуктов Δ	Прирост общей массы продуктов всех реакций Δ'''	Количество ацетилена, ушедшего на образование всех побочных продуктов δ
33	1	50,0	3,12	2,0	-1,1	6,2	+3,1
22	2	69,4	4,33	6,2	+1,9	10,1	+5,8
28	3	77,4	4,83	6,5	+1,7	12,8	+8,0
25	4	84,2	5,26	7,7	+2,4	15,2	+9,9

## Техно-химические свойства винилированной смолы

№ опыта	Продолжительность спыта, в часах	Продукт	Растворимость, в					Реактивность	Молекулярный вес	Температура кап- лепадения по Убелде, °С
			аcetоне	диcксане	пиридине	этанолe	бензоле			
33	1	А	п	п	п	п	пн	—	650	43
		Б	п	п	п	пн	нр	+	990	125
22	2	А	п	п	п	н	н	+	1000	129
		Б	п	п	п	н	н	+	1030	133
28	3	А	п	п	п	н	н	+	970	121
		Б	п	п	п	н	н	+	890	117
25	4	А	пн	пн	пн	н	н	+	1240	—
		Б	п	п	п	н	н	+	630	99

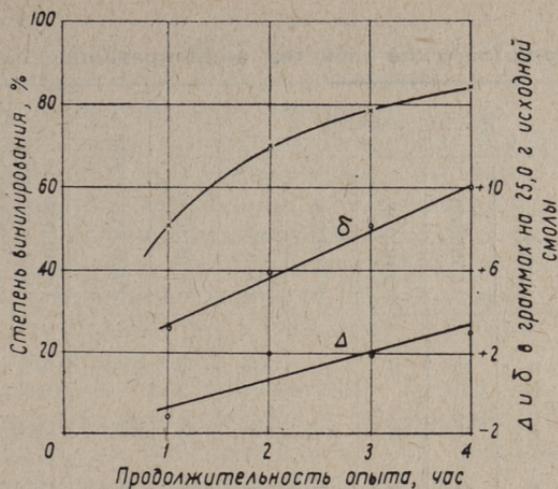
Следующая серия опытов проведена при температуре 195°. Исследовалась зависимость процесса винилирования смолы от продолжительности опыта.

Для каждого опыта использовалось 25,0 г новолачной смолы, 250,0 г воды, 250,0 г этилового спирта и 2,8 г КОН (0,208 экв. КОН на 1 экв. -ОН группы в смоле).

Результаты опытов приведены в таблицах 3 и 4 и на фиг. 1.

Результаты винилирования при разной продолжительности опыта показывают, что при увеличении продолжительности реакции с 1 часа до 4 часов «степень винилирования» новолачной смолы повышается от 50% до 84,2% от теоретически возможного. Но при увеличении продолжительности реакции увеличиваются и количества побочных продуктов, образующихся при реакции.

Наивысшее количество побочных продуктов, которые при-мешиваются к винилированной смоле, образуется при продолжительности реакции в 4 часа, и составляет 7,3% от массы винилированной смолы.



Фиг. 1. Зависимость «степени винилирования» новолачной смолы, количества побочных смоляных продуктов  $\Delta$  и количества ацетилена, ушедшего на образование всех побочных продуктов  $\delta$ , от продолжительности опыта

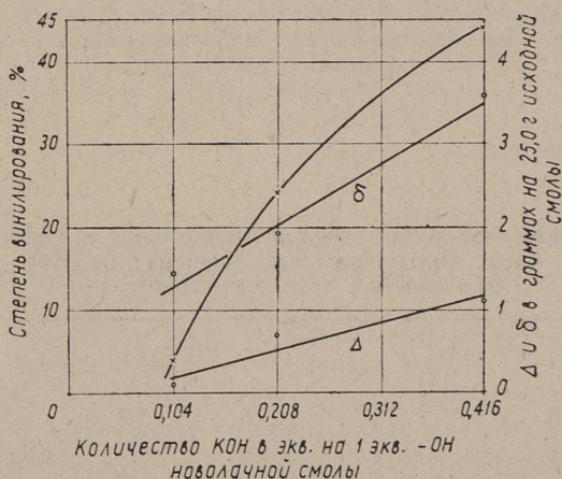
Таблица 5

Результаты винилирования новолачной смолы в водно-этаноловой среде ацетиленом при температуре  $170^{\circ}$  при разных количествах щелочи

№ опыта	Количество КОН, в экв. на 1 экв. -ОН смолы	Степень винилирования, %	Прирост количества смолы от винилирования $\Delta'$	Действительный прирост количества смолы $\Delta''$	Количество побочных смоляных продуктов $\Delta$	Прирост общей массы продуктов всех реакций $\Delta'''$	Количество ацетилена, ушедшего на образование всех побочных продуктов $\delta$
21	0,104	3,9	0,24	0,3	+0,1	1,6	+1,4
20	0,208	24,0	1,50	2,2	+0,7	3,4	+1,9
32	0,416	44,1	2,76	3,9	+1,1	6,4	+3,6

## Техно-химические свойства винилированной смолы

№ опыта	Количество КОН, в экв. на 1 экв. -ОН смолы	Растворимость, в					Реактивность	Молекулярный вес	Температура каплепадения по Уббелюде, °С	Примечания
		ацетоне	диоксане	пиридине	этаноле	бензоле				
21	0,104	п	п	п	п	мр	—	760	97	Продукт А отсутствует
20	0,208	п	п	п	пн	нр	+	870	116	Продукт А отсутствует
32	0,416	п	п	п	пн	н	+	1060	131	Продукт А отсутствует



Фиг. 2. Зависимость «степени винилирования» новолачной смолы, количества побочных смолных продуктов  $\Delta$  и количества ацетилена, ушедшего на образование всех побочных продуктов  $\delta$ , от количества щелочи

Следующая серия опытов была проведена при температуре 170° и продолжительности опыта 2 часа. Исследовалась зависимость процесса винилирования от количества использованной щелочи.

Для каждого опыта использовалось 25,0 г новолачной смолы, 250,0 г воды, 250,0 г этилового спирта, количество щелочи составляло 0,416 и 0,104 эквивалентов на 1 экв. гидроксильной группы в исходной новолачной смоле.

Результаты опытов приведены в таблицах 5 и 6 и на фиг. 2.

Результаты опытов, приведенные в таблицах 5 и 6 и на фиг. 2, показывают, что степень винилирования смолы растет одновременно с увеличением количества щелочи в реакционной смеси, и достигает при количестве 0,416 экв. КОН на 1 экв. -ОН группы новолачной смолы 44,1% от теоретического. Одновременно увеличивается количество побочных продуктов реакции, характеризуемое  $\Delta$  и  $\delta$ .

Однако прирост винилированной смолы от протекания побочных реакций незначителен и не превышает даже при количестве 0,416 экв. КОН на 1 экв. -ОН новолачной смолы 3,8% от количества винилированной смолы.

### Выводы

1. Исследован процесс винилирования новолачной фенол-формальдегидной смолы ацетиленом в водно-этаноловом растворе щелочи.

2. Показано, что на процесс винилирования оказывает влияние температура синтеза, продолжительность реакции и количество использованной щелочи.

3. Показано, что при винилировании новолачной смолы в водно-этаноловом растворе щелочи можно получать винилированные смолы с высокой степенью винилирования — более 80% от теоретически возможного.

4. Показано, что помимо винилирования новолачной смолы протекают побочные реакции, за счет которых расходуется некоторое количество ацетилена, и образуются продукты, которые примешиваются к смоле, а также низкомолекулярные продукты конденсации, которые не примешиваются к смоле.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп, А. А. Суурталь. Исследование методов синтеза эфиров фенол-формальдегидных смол. Сообщение I. Труды Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 263, 1968.
2. А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя. Определение общего содержания гидроксильной группы в сланцевой смоле методом ацетилирования. В сб. Методы анализа горючих сланцев и продуктов их переработки. Таллин, 1961, стр. 23—26.

3. В. Я. Михкельсон. Эбуллиоскопический метод определения молекулярных весов с применением термометров сопротивления. Труды ТПИ, серия А, № 210, стр. 267—279, 1964.
4. И. П. Лосев, О. Я. Федотов. Практикум по химии высокомолекулярных соединений, стр. 21, 1959.

*H. Raudsepp, A. Suurthal*

## **Investigations in Methods of the Synthesis of Ethers of Phenol-Formaldehyde Resins II. Synthesis of Vinyl Ethers of Phenol-Formaldehyde Novolac Resins in Alcoholic Alkaline Solutions**

### Summary

The reaction of phenol-formaldehyde resins with acetylene under pressure in alkali alcoholic water solutions has been investigated.

The experiments were carried out at various temperature (170°, 195° and 220 °C), with various amounts of alkali (0.104, 0.208 and 0.416 equiv. KOH on 1 equiv. — OH of resin), the reaction time being 1, 2, 3 and 4 hours.

The investigations show that phenol-formaldehyde resin undergoes vinylation in 84.2% from the theoretical, whereas the product is polymerizable.

It has been found that the synthesis of resins is accompanied by side reactions.

*Х. Т. Раудсепп, И. Р. Эйборн*

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сообщение I

### Исследование каталитического окисления пентана на катализаторе $\text{VO}_2$ в газовой фазе

Получение кислородсодержащих соединений из углеводородов является одной из основных задач химической и нефтяной промышленности. Особенно перспективными являются методы получения их каталитическим окислением углеводородов кислородом воздуха.

В связи с исследованием процессов окисления предельных углеводородов на ванадиевых катализаторах [1, 2, 3, 4] было отмечено, что селективным катализатором для окисления пропана и бутана в уксусную кислоту является двуокись ванадия.

Целью настоящей работы было исследование окислительной газофазной деструкции некоторых предельных и непредельных углеводородов на катализаторах из двуокиси ванадия для выяснения кинетики и механизма образования карбоновых кислот.

В настоящем сообщении мы приводим данные по газофазному окислению пентана на катализаторе двуокиси ванадия.

В литературе имеется мало данных о каталитическом окислении пентана в газовой фазе. При окислении пентана в газовой фазе без катализатора при температурах  $430\text{--}550^\circ\text{C}$  главными продуктами неполного окисления явились альдегиды [5, 6]. При более низких температурах кроме альдегидов наблюдалось образование кислот [7]. При окислении пентана воздухом в проточной системе при температурах  $350\text{--}800^\circ\text{C}$  обнаружены  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , олефины, диолефины,  $\text{C}_1\text{--C}_4$  насыщенные альдегиды, акролен, ацетон, этанол и 2-метилтетрагидро-

фуран [8, 9, 10]. Образование альдегидов, кетонов, непредельных соединений отмечено также при окислении пентана в стационарных условиях [10]. Описано окисление пентана на металлических катализаторах при температурах 500—700° [5]. В продуктах реакции обнаружены  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , количества  $\text{CO}$  незначительны. При окислении пентана при температурах 300—600° С на катализаторах платины, хромите магния и меди основными продуктами реакции явились  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [11], альдегиды и кислоты присутствовали в продуктах окисления только в незначительных количествах.

Подробно исследовано жидкофазное окисление пентана кислородом воздуха с целью получения кислот [12, 13, 14]. При окислении пентана без катализатора или с марганцевым катализатором получено 15—20 весовых % муравьиной кислоты и 50—70% уксусной кислоты.

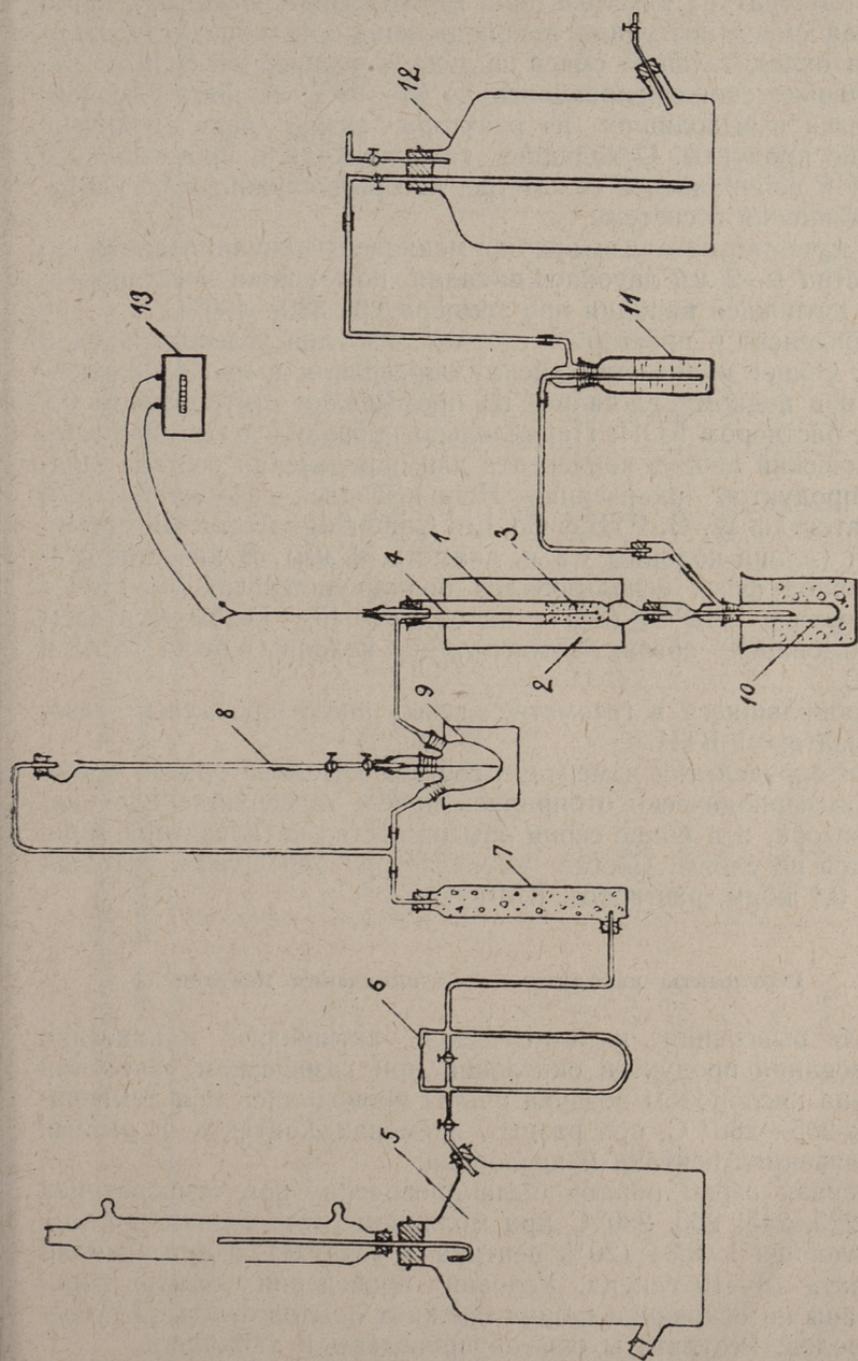
Исследовано также жидкофазное окисление смесей пентана и гексана [15, 16], окисление фракций газового бензина и головных фракций бензина, состоящих из изомерных пентанов и гексанов [17, 18, 19]. При жидкофазном окислении фракции 20—60° С газового бензина получены смеси муравьиной, уксусной и пропионовой кислот, при этом содержание муравьиной и пропионовой кислот достигает до 30—40% от общей суммы кислот.

## Экспериментальная часть

### Аппаратура и методика опытов

Опыты окисления пентана были проведены на установке, состоящей из дозаторов воздуха и пентана, реактора, конденсационной системы для сбора жидких продуктов и газометра для приема газовых продуктов реакции. Схема установки приведена на фиг. 1.

Воздух подавался из газометра, проходил через реометр, осушительную колонку и поступал в испаритель пентана. Пентан дозировался в испаритель из микробюретки. Скорость подачи пентана регулировали краном. Реактор состоял из трубки диаметром 18 мм из жаростойкого стекла, и был установлен в нагревательный алюминиевый блок. Верхняя часть реактора была пустая, в ней воздух с парами пентана нагревался до температуры реакции. Нижняя часть реактора была наполнена катализатором. Объем катализатора — 20 мл. В середину катализатора была установлена трубка диаметром 6 мм для хромель-алюмелевой термопары, которой измеря-



Фиг. 1. Схема установки: 1 — реактор, 2 — нагревательный блок из алюминия, 3 — катализатор, 4 — термометр, 5 — газометр, 6 — реометр, 7 — колонна с  $\text{CaCl}_2$ , 8 — микробюретка для дозирования пентана, 9 — испаритель пентана, 10 — приемник, 11 — абсорбер с водой, 12 — газометр, 13 — потенциометр.

лась температура катализатора. Выходящая из реактора парогазовая смесь поступала в холодильник-приемник, установленный в охлаждающую смесь из льда и поваренной соли. В холодильнике сконденсировались до 97—99% из кислот, содержащихся в выходящих из реактора газах, вода и другие жидкие продукты. Отходящие газы проходили промывалку с водой и собирались в газометре, который служил и регулятором давления в системе.

В качестве катализатора применялась гранулированная до диаметра 1—2 мм двуокись ванадия, полученная восстановлением пятиоксида ванадия при температуре 380—400° С.

Конденсат в приемнике состоял из слоя углеводородов и воды. Общее количество кислот определяли в пробах конденсата и в водном растворе из промывалки титрованием 0,1 норм. раствором КОН. Параллельно проводился газо-хроматографический анализ конденсата для определения состава жидких продуктов окисления. Использовался газо-жидкостный хроматограф W. G. PYE & Co. Ltd Cambridge Argon Chromatograph (длина колонны 1,2 м, диаметр 4 мм). В качестве стационарной фазы использовался полипропиленгликоль (10%) с примесью  $H_3PO_4$  (3%) на целите 545. Газом-носителем использовался аргон. Температура колонны была 75° С и 100° С.

Собиравшиеся в газометре газы анализировались газоанализатором ВТИ.

Для определения изменения состава катализатора во время опытов периодически отбирались пробы из верхнего слоя катализатора, а в конце серии опытов состав катализатора определялся по слоям. Состав катализатора определяли титрованием 0,1 норм. раствором  $KMnO_4$ .

#### Результаты каталитического окисления пентана

Для выяснения каталитической активности и кинетики образования продуктов окисления при газофазном окислении пентана кислородом воздуха опыты проводились при температурах 205—280° С, при разных временах контакта и разных соотношениях пентана и кислорода.

Первая серия опытов была проведена при температурах 205, 225, 245, 265, 280° С при молярном соотношении пентана и кислорода 1 : 0,84 (20% пентана в воздухе) и при времени контакта 18—19 секунд. Условия проведения опытов были выбраны на основании наших прежних опытов окисления углеводородов. Результаты опытов приведены в таблице 1.

Результаты опытов показывают, что при температурах

Результаты каталитического окисления пентана кислородом воздуха при различных температурах на катализаторе  $O_2$

№ опыта	Температура, °C	Время контакта, в сек	Выход продуктов окисления						Из $O_2$ прореагировало, %	Содержание $O_2$ в выходящих газах, %	Степень конверсии, %
			Кислоты,			$CO_2$ , в молях на моль исходного пентана	CO, в молях на моль исходного пентана				
			в экв. моль пентана	в выходных реактивных пентан	в весовых % на катализаторе, в час						
								в экв. моль пентана			
1	205	18,5	0,043	81,0	4,5	0,096	0,038	13,0	29,4	4,47	
2	225	18,7	0,101	80,1	10,5	0,190	0,120	5,75	70,9	10,37	
3	225	18,6	0,099	79,3	10,3	0,198	0,128	5,15	74,5	10,63	
4	245	19,1	0,102	66,8	10,4	0,260	0,172	0,55	97,4	12,83	
5	245	17,9	0,110	66,5	11,7	0,288	0,183	0,45	97,8	13,90	
6	265	19,4	0,066	44,1	6,7	0,300	0,200	0,30	98,5	12,75	
7	265	19,6	0,065	43,9	6,5	0,294	0,195	0,35	98,2	12,48	
8	280	19,1	0,022	15,1	2,4	0,324	0,243	0,55	97,1	12,26	

ниже 225° С окисление пентана протекает медленно и 25—30% кислорода остается неиспользованным. При температурах выше 245° С преобладают процессы полного окисления пентана в CO<sub>2</sub> и CO, вследствие чего селективность процесса падает. Оптимальной температурой окисления пентана на катализаторе VO<sub>2</sub> можно считать 225—245° С. При этих температурах прореагирует 10,4—13,9% пентана и образуется 0,1—0,11 эквивалентов кислот в пересчете на 1 моль исходного пентана или 66,5—80,0 весовых % на прореагированный пентан. Из результатов опытов можно сделать вывод, что для увеличения выхода кислот необходимо при температуре 225° С увеличить время контакта.

Следующая серия опытов была проведена при температуре 225° С для выяснения влияния времени контакта на выход карбоновых кислот при газофазном каталитическом окислении пентана. Молярное соотношение пентан : O<sub>2</sub> было 1 : 0,84. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Результаты опытов показывают, что с увеличением времени контакта увеличивается выход кислот и достигает при времени контакта 36 сек уже 0,13 эквивалентов на моль исходного пентана. При этом существенно не уменьшается селективность процесса образования кислот. Однако выход кислот в пересчете на 1 литр катализатора в час уменьшается.

Таблица 2

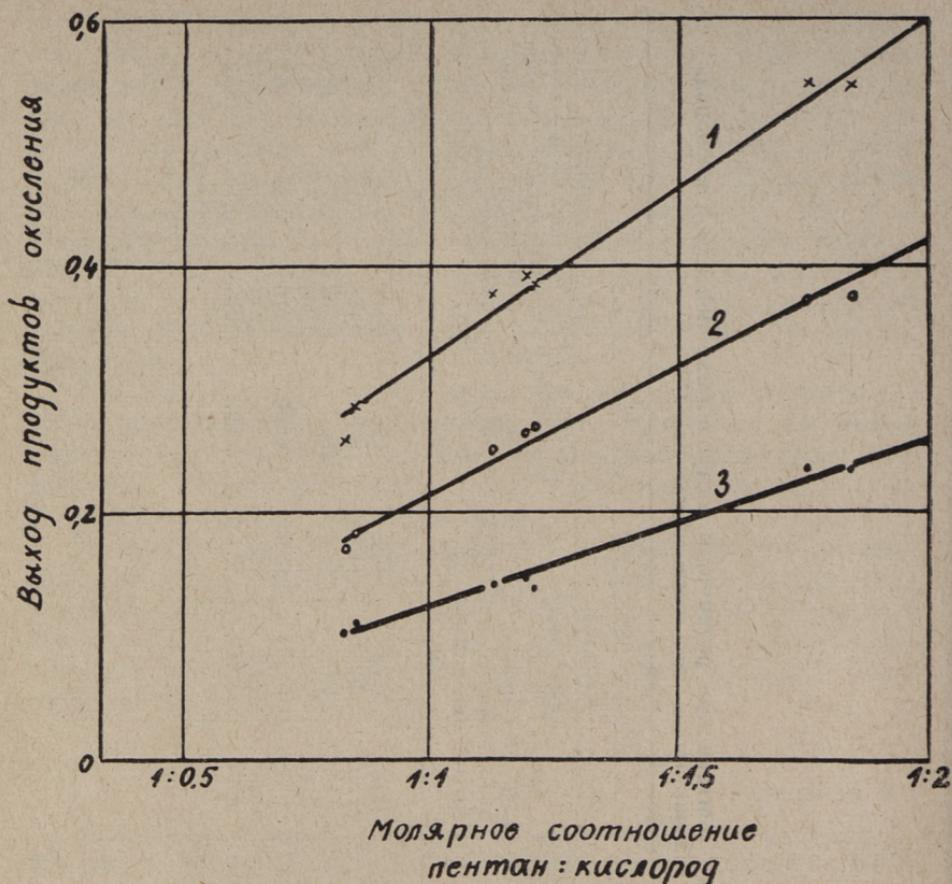
**Результаты опытов окисления пентана кислородом воздуха при различной продолжительности контакта при температуре 225° С**

№ опыта	Время контакта, в сек	Выход продуктов окисления					Содержание O <sub>2</sub> в выходящих газах, %	Из O <sub>2</sub> прореагировало, %	Степень конверсии, %
		Кислоты,			CO <sub>2</sub> , в молях на моль исходного пентана	CO, в молях на моль исходного пентана			
		в экв. на моль исходного пентана	в весовых % на прореагированный пентан	г на 1 литр катализатора, в час					
9	18,1	0,106	86,6	11,1	0,181	0,117	6,40	68,2	10,35
2	18,7	0,101	80,1	10,5	0,190	0,120	5,75	70,9	10,37
10	23,5	0,102	80,2	8,6	0,192	0,133	4,40	77,8	10,69
11	31,7	0,120	77,9	7,2	0,249	0,151	0,95	95,4	12,9
12	31,8	0,118	76,5	7,1	0,245	0,160	1,20	94,2	12,9
13	33,1	0,126	69,8	7,5	0,249	0,163	0,90	95,7	15,1
14	36,3	0,130	74,0	6,9	0,245	0,153	1,45	93,1	14,65

Таблица 3

Результаты каталитического окисления пентана при различных соотношениях пентана и кислорода  
в исходной газовой смеси при температуре 245°С

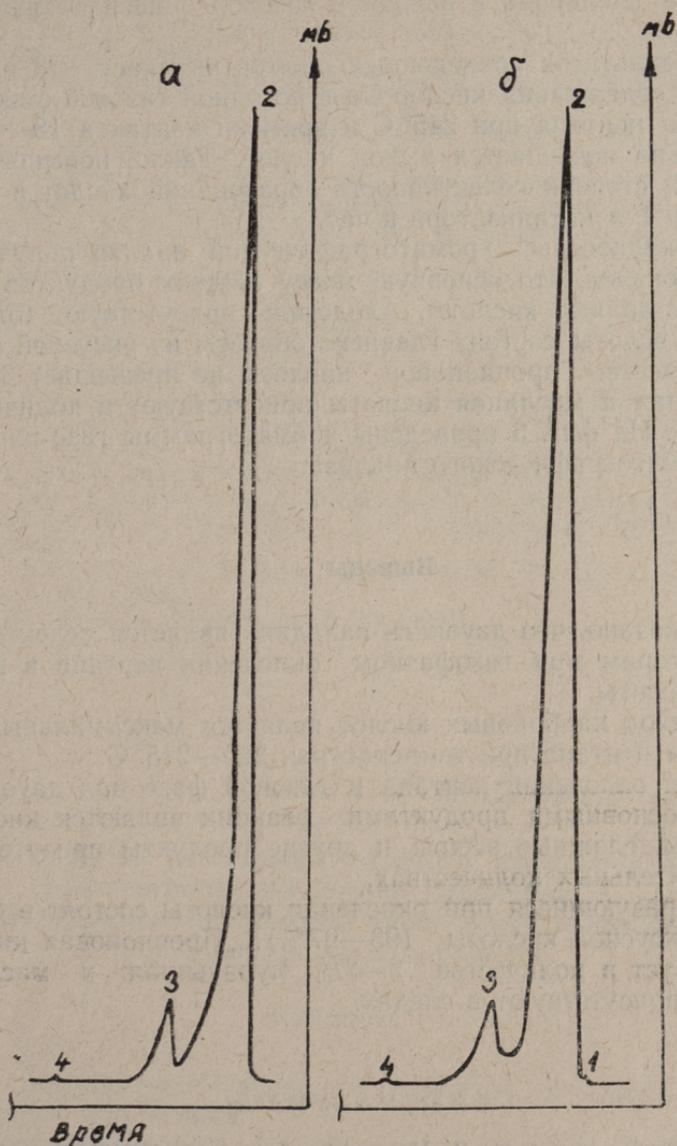
№ опыта	% пентана в воздухе	Пентан : O <sub>2</sub> моль/моль	Время контакта, в сек	Выход продуктов окисления					Содержание O <sub>2</sub> в выходящих га- зах, %	Степень конвер- сии
				Кислоты,			CO <sub>2</sub> , в молях на моль ис- ходного пентана	CO, в молях на моль ис- ходного пентана		
				в экв. моль ис- ходного пентана	% на прореа- гирова- нный пен- тан	г на 1 литр катализа- тора, в час				
4	20	1 : 0,83	19,1	0,102	66,8	10,4	0,260	0,172	0,55	12,83
5	20	1 : 0,85	17,9	0,110	66,5	11,7	0,288	0,183	0,45	13,90
15	15	1 : 1,13	19,4	0,141	64,6	11,1	0,376	0,252	0,5	18,30
16	15	1 : 1,19	18,4	0,147	64,4	11,5	0,393	0,265	0,7	19,15
17	15	1 : 1,21	18,2	0,139	61,8	10,9	0,388	0,270	0,35	18,84
18	10	1 : 1,76	19,8	0,238	70,8	12,5	0,548	0,374	0,45	28,2
19	10	1 : 1,84	18,85	0,237	71,0	12,5	0,546	0,375	0,4	28,1



Фиг. 2. Зависимость выхода продуктов каталитического окисления пентана в газовой фазе при температуре  $245^\circ\text{C}$  при различных соотношениях пентана и кислорода в исходной газовой смеси: 1 —  $\text{CO}_2$  в молях на моль исходного пентана, 2 —  $\text{CO}$  в молях на моль исходного пентана, 3 — кислоты в эквивалентах на моль исходного пентана

Результаты вышеприведенных опытов показывают, что при газофазном окислении пентана при температуре  $245^\circ\text{C}$  и времени контакта 18—19 секунд израсходуется почти полностью (97—98%) используемый кислород воздуха. Из этого можно сделать вывод, что при увеличении количества кислорода в исходной смеси газов может увеличиваться количество образовавшихся кислот.

Следующие опыты окисления пентана проведены при более высоком содержании кислорода в исходной газовой смеси. Результаты опытов окисления приведены в табл. 3.



Фиг. 3. Газо-жидкостные хроматограммы карбоновых кислот, полученных газофазным окислением пентана кислородом воздуха на катализаторе двуокиси ванадия: а) опыт № 6, б) опыт № 2: 1 — муравьиная кислота; 2 — уксусная кислота; 3 — пропионовая кислота; 4 — масляная кислота

Зависимость выхода продуктов окисления от соотношения пентана и кислорода в исходной газовой смеси показана на фиг 2.

Из результатов проведенных опытов вытекает, что при повышении содержания кислорода в исходной газовой смеси при окислении пентана при  $245^{\circ}\text{C}$  и времени контакта 18—20 сек значительно повышается выход кислот. Также повышается в некоторой степени селективность образования кислот и выход кислот на 1 л катализатора в час.

Газо-жидкостный хроматографический анализ полученных кислот показал, что основную массу жидких продуктов окисления составляют кислоты. Альдегиды присутствуют только в следах. Кислоты состоят главным образом из уксусной кислоты. Количество пропионовой кислоты не превышает 3—7%. Муравьиная и масляная кислоты присутствуют в количествах ниже 1%. На фиг. 3 приведены хроматограммы газо-жидкостного хроматографического анализа.

### Выводы

1. Показано, что двуокись ванадия является селективным катализатором при газофазном окислении пентана в карбоновые кислоты.

2. Выход карбоновых кислот является максимальным при окислении пентана при температурах  $225$ — $245^{\circ}\text{C}$ .

3. При окислении пентана в газовой фазе над двуокисью ванадия основными продуктами реакции являются кислоты; альдегиды, сложные эфиры и другие продукты присутствуют в незначительных количествах.

4. Образующиеся при окислении кислоты состоят в основном из уксусной кислоты (93—97%). Пропионовая кислота присутствует в количестве 3—7%, муравьиная и масляная кислоты присутствуют в следах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. X. Т. Раудсепп, М. Д. Миккал. Авт. свид. № 166670 (1964).
2. М. Д. Миккал. Труды ТПИ, серия А, № 288, стр. 49 (1965).
3. X. Т. Раудсепп, М. Д. Миккал. Труды ТПИ, серия А, № 288, стр. 61 (1965).
4. М. Миккал, X. Раудсепп. Труды ТПИ, серия А, № 236, стр. 51 (1966).
5. R. O. King. Can. J. Research 25F, 326—41 (1947).
6. R. O. King, S. Sandler, R. Strom (Defence Research Board, Ottawa). Can. J. Chem. Eng. 35, No. 1, 33—8 (1957).

7. R. O. King, S. Sandler, R. Strom (Univ. Toronto, Can.). *Nature* 180, 335—6 (1957).
8. Y. H. Chung, S. Sandler (Univ. Toronto, Can.). *Combust. Flame* 6, 4, 295—302 (1962).
9. S. Sandler, J. A. Beech (Univ. Toronto). *Can. J. Chem.* 38, 1455—66 (1960).
10. Yu-Ho Chung, S. Sandler (Univ. Toronto, Can.). *Combust. Flame* 7, 339—45 (1963).
11. Л. Я. Марголис, О. М. Тодес. *Проблемы кинетики и катализа. Акад. наук СССР* 6, Гетерогенный катализ, 281—92 (1949).
12. Donald J Loder (to E. I. du Pont de Nemours & Co). U. S. 2, 265, 948. (1951).
13. Scientific Design Co., Inc. (by Richard L. Marcell). Belg. 626, 227. (1962).
14. Nobuto Ota, Hiroshi Yamakawa, Kenkichi Kagami, Sado Iwakura (Ind. Research Lab., Tokyo). *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi* 18, 743—9 (1960).
15. Д. В. Мушенко, Г. Н. Гвоздовский, Т. Ф. Игнатьева, М. И. Таммик. *Хим. и технол. топлив и масел* 10, 6, 10—13 (1965).
16. Д. В. Мушенко, Г. Н. Гвоздовский, В. И. Семенова. *Хим. и технол. топлив и масел* 10, 11, 12—15 (1965).
17. Э. Л. Тер-Газарян, А. А. Бефлин, Р. Е. Мачинская, Т. К. Нубарян, Ш. Е. Оганесян, И. С. Самусева. *Нефтехимия* 3, 886, (1963).
18. М. Г. Бульгин, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль. *Нефтехимия*, 6, 203 (1966).
19. Т. К. Нубарян. *Нефтехимия* 8, 65 (1968).

*H. Raudsepp, I. Einborn*

**Investigation in catalytic oxidative destruction of hydrocarbons and oxygen compounds I.**  
**Investigation in catalytic vapor-phase oxidation of n-pentane on VO<sub>2</sub> catalyst**

Summary

The catalytic vapor-phase air oxidation of n-pentane on VO<sub>2</sub> catalyst was studied.

Various pentane-air mixtures were passed through a reactor, consisting 20 cc. VO<sub>2</sub> catalyst, at contact times 18.1 to 36.3 sec. over a temperature range 205 to 280 °C. In condensable products the amount of carboxylic acids was determined by titration with 0,1n KOH. In parallel they were analysed by gas-liquid chromatograph and by a gas-analyser.

VO<sub>2</sub> was found to be the selective catalyst for the manufacture of lower fatty acids, especially acetic acid.

Data showing the effects of temperature, contact time and various pentane-air mixtures on the conversion of pentane and yield of carboxylic acids are presented. The oxidation of the gas-mixture with the molar ratio of pentane : oxygen 1 : 1.76 at temperature 245°C and the contact time 19.8 sec. gave a 0.238 equivalent of carboxylic acids per mole of initial pentane, reacted.

The products formed were : acetic acid (93—97% from the sum of carboxylic acids) and propionic acid in addition to those resulting from complete oxidation; formic acid, butric acid and aldehydes were found in negligible amounts.

*Х. Т. Раудсепп, Х. М. Уйбонуу*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Сообщение 2

### **Исследование каталитического окисления некоторых карбоновых кислот кислородом воздуха в газовой фазе на катализаторе двуокиси ванадия**

Карбоновые кислоты являются важнейшими продуктами окислительной деструкции углеводов, поэтому представляет большой интерес изучение стабильности кислот к действию окислителей в условиях, применяемых при окислительной деструкции углеводов. Нужно указать, что несмотря на значительное количество работ, проведенных для изучения процессов окисления углеводов, все же имеется весьма мало данных по механизму окислительных процессов. Особенно мало данных о механизме окисления углеводов и кислородных соединений в газовой фазе.

Наши прежние исследования [1, 2, 3, 4, 5] показали, что при окислении пропана, бутана, пентана в газовой фазе над катализатором двуокиси ванадия с достаточно хорошим выходом образуются карбоновые кислоты, в частности уксусная кислота. Несомненно, изучение кинетики окислительной деструкции уксусной, пропионовой и других кислот помогло нам сделать выводы о механизме образования этих кислот при окислительной деструкции углеводов.

В этой работе приведены результаты исследования окислительной деструкции уксусной и пропионовой кислот в газовой фазе над катализатором двуокиси ванадия.

В литературе имеется мало данных по газофазному окислению карбоновых кислот на ванадиевых катализаторах. К. Г. Елунд исследовал окисление непредельных жирных кис-

лот при давлении 1,0—2 атм и температуре 380°, применяя катализаторами соединения V, Sn, Ag, Os. Продуктами окисления олеиновой кислоты кислородом воздуха при 350° над ванадатом серебра оказались азелаиновая кислота и некоторое количество монокарбоновых кислот (пеларгониевая и энантовая) [6]. А Рихтер и Б. С. Берндтссон окисляли непредельные высшие карбоновые кислоты в газовой фазе при температуре 300—450° С, используя катализаторами соединения V, Fe и Os. Авторы получили окислением олеиновой, линоленовой и линолеиновой кислот азелаиновую и субериновую кислоту. Таким же методом было исследовано окисление сложных эфиров этих кислот. Метилолеат при окислении над катализатором, состоящим из  $V_2O_5$  и Cu, при температуре 425—550° дал 21% азелаиновой кислоты и 6% субериновой кислоты. Описан метод разделения смеси кислот на отдельные продукты [7].

Продуктом деструкции пропионовой кислоты над катализатором  $V_2O_5 + Fe_2O_3$  при температуре 350—360° С являлся диэтилкетон [8].

### Экспериментальная часть

Опыты окисления карбоновых кислот были проведены в аппаратуре, схема которой приведена в нашей работе [5].

Воздух для окисления кислот подавался в испаритель через реометр, с помощью которого измерялась скорость подачи воздуха. Кислота дозировалась в испаритель из микробюретки. Скорость подачи кислоты регулировалась краном. Испаритель нагревался в бане с силиконовым маслом, температуру которого держали на 50° выше температуры кипения исследуемой кислоты. При такой температуре достигалось полное испарение кислоты в течение очень короткого времени, так что испаритель не содержал жидкой кислоты. Пары исследуемой кислоты в токе воздуха направляли в алюминиевый реактор, где они в полый части нагревались до температуры реакции. Количество катализатора в реакторе составляло 20 мл. Выходящие из реактора продукты охлаждались в приемнике, опущенном в охлаждающую смесь из льда с хлористым натрием. Газообразные продукты собирались в газометре.

Температура в слое катализатора измерялась хромель-алюмелевой термопарой.

В жидких продуктах окисления общее содержание кислот определялось титрованием 0,1 норм. раствором КОН. Для выяснения состава жидкие продукты анализировались газожидкостным хроматографом W. G. PYE & Co. Ltd. Cambridge

Argon Chromatograph. Компоненты разделялись на колонке длиной 1,2 м. В качестве стационарной фазы использовалось 10% полипропилен-гликоля с примесью 3%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на целите 545, газ-носитель аргон, температура  $75^\circ$  и  $100^\circ\text{C}$ . В газовых продуктах определяли  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и непрореагировавший кислород газоанализатором ВТИ.

Катализатор был изготовлен восстановлением пятиоксида ванадия в токе пропана при температуре  $380\text{--}400^\circ\text{C}$ . Для определения изменения состава катализатора во время опытов

Таблица 1

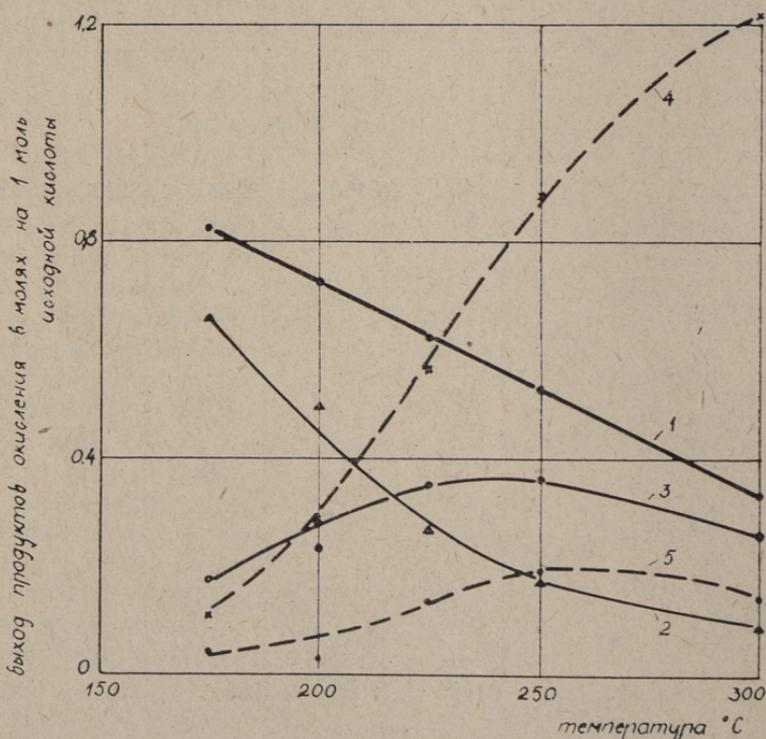
**Окисление пропионовой кислоты кислородом воздуха над катализатором двуокиси ванадия**

Показания	Температура опыта, $^\circ\text{C}$				
	175	200	225	250	300
№ опыта	1	2	4	5	9
Соотношение кислород : кислота, моль : моль	1,3 : 1,0	1,2 : 1,0	1,3 : 1,0	1,3 : 1,0	1,3 : 1,0
Объем воздуха, нмл	3240	3150	3220	3220	3205
Время контакта, сек	19	19	19	19	19
Выход карбоксильной группы, экв/моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	0,825	0,732	0,622	0,532	0,344
Состав органической части конденсата, %:					
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	77,5	67,0	42,1	32,1	25,7
$\text{CH}_3\text{COOH}$	20,3	31,0	55,3	65,1	72,2
$\text{HCOOH}$	0,4	0,6	0,6	0,3	0,5
$\text{HCNO}$	1,8	1,4	2,0	2,5	1,6
Выход жидких продуктов, моль/моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ :					
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	0,651	0,498	0,267	0,174	0,090
$\text{CH}_3\text{COOH}$	0,171	0,230	0,351	0,356	0,262
$\text{HCOOH}$	0,003	0,004	0,004	0,002	0,002
$\text{HCNO}$	0,015	0,011	0,013	0,014	0,006
Выход газов, нмл/час	3160	3080	2985	3105	3230
Состав газа, %:					
$\text{CO}_2$	1,6	5,0	9,3	13,8	17,6
$\text{CO}$	0,7	0,5	2,2	3,0	2,2
$\text{O}_2$	16,4	12,6	5,3	0,6	0,7
Выход $\text{CO}_2$ , моль/моль	0,105	0,281	0,565	0,883	1,214
Выход $\text{CO}$ , моль/моль	0,046	0,025	0,133	0,195	0,148

отбирались пробы катализатора, которые титровали 0,1 норм. раствором  $\text{KMnO}_4$ .

Окисление пропионовой кислоты изучалось при различных температурах в интервале  $175\text{--}300^\circ\text{C}$ . Скорость подачи воздуха  $3200\text{ мл}$  в час, скорость подачи кислоты  $\sim 1,60\text{ г}$  в час. Время контакта парогазовой смеси с катализатором, вычисленное по Долгову [9], составляло 19 секунд. Результаты опытов приведены в табл. 1. Зависимость выхода продуктов окисления дана на фиг. 1.

Окисление уксусной кислоты было проведено в интервале температур  $225\text{--}300^\circ$  при таком же соотношении кислород : кислота. Скорость подачи воздуха  $3200\text{ мл}$  в час, скорость подачи кислоты  $\sim 1,30\text{ г}$  в час. Время контакта 19 секунд. Результаты опытов окисления уксусной кислоты приведены в табл. 2, зависимость выхода продуктов окисления дана на фиг. 2.



Фиг. 1. Зависимость выходов продуктов окисления пропионовой кислоты от температуры реакции. Соотношение  $\text{O}_2$  : кислота 1,3 : 1,0 моль/моль: 1 — общее содержание кислот, 2 — пропионовая кислота, 3 — уксусная кислота, 4 —  $\text{CO}_2$ , 5 —  $\text{CO}$ .

Результаты опытов показывают, что при окислении пропионовой кислоты общее содержание кислот при повышении температуры реакции уменьшается почти линейно. При температуре 300°С выход карбоксильной группы составляет 34,4% в пересчете на исходную пропионовую кислоту. Содержание пропионовой кислоты в получаемом продукте при повышении температуры реакции уменьшается быстрее, чем общее содержание кислот в катализате. При температуре реакции 300° осталось непрореагировавшей только 9% из исходной пропио-

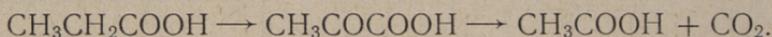
Таблица 2

Окисление уксусной кислоты кислородом воздуха  
над катализатором двуокиси ванадия

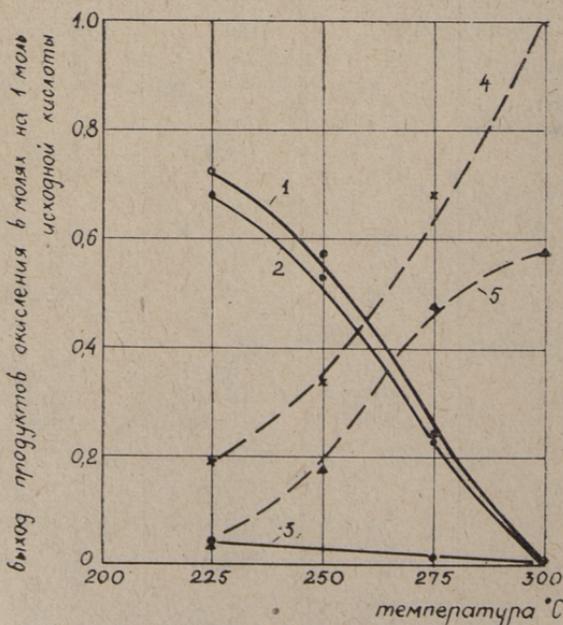
Температура опытов, °С	225°	250°	275°	300°
Показатели				
№ опыта	1	2	3	4
Соотношение кислород : кислота, моль : моль	1,3 : 1,0	1,3 : 1,0	1,2 : 1,0	1,3 : 1,0
Объем воздуха, нмл	3280	3120	3100	3150
Время контакта, сек	18	19	19	19
Выход карбоксильной группы, экв/моль CH <sub>3</sub> COOH	0,721	0,574	0,246	0,050
Состав органической части конденсата, %:				
CH <sub>3</sub> COOH	92,2	91,5	92,1	89,9
CH <sub>2</sub> OHCOOH	5,7	7,6	5,1	следи
HCHO	2,3	0,9	2,8	10,1
Выход продуктов, экв/моль CH <sub>3</sub> COOH				
CH <sub>3</sub> COOH	0,679	0,530	0,233	0,050
CH <sub>2</sub> OHCOOH	0,042	0,044	0,013	следи
HCHO	0,017	0,006	0,006	0,006
Выход газов, нмл/час	3090	3080	3120	3270
Состав газа, %:				
CO <sub>2</sub>	3,2	5,6	11,3	14,3
CO	0,6	2,9	7,8	8,4
O <sub>2</sub>	11,10	8,0	1,6	0,6
Выход CO <sub>2</sub> , моль/моль CH <sub>3</sub> COOH	0,193	0,339	0,683	1,0
Выход CO, моль/моль CH <sub>3</sub> COOH	0,037	0,175	0,479	0,587

новой кислоты. Главным продуктом окисления пропионовой кислоты является уксусная кислота. Выход уксусной кислоты возрастает при повышении температуры реакции до 250° С (35,6% от пропионовой кислоты). При более высоких температурах возрастает содержание уксусной кислоты в катализате (при 300° С 72,2% от общего содержания органических соединений), однако в пересчете на исходное вещество выход уксусной кислоты падает, так как при более высоких температурах преобладают реакции полной деструкции кислот до CO<sub>2</sub>, CO и H<sub>2</sub>O. Выход CO<sub>2</sub> увеличивается при повышении температуры реакции. Максимальный выход CO происходит в интервале температур 250—275° (0,195 молей/моль пропионовой кислоты).

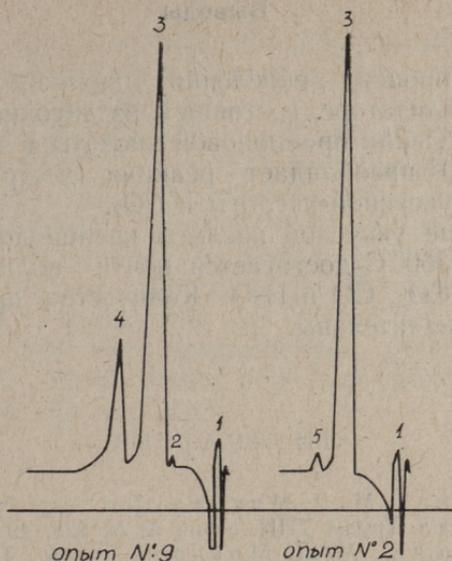
Можно полагать, что процесс окисления пропионовой кислоты начинается с атаки углерод-водородной связи у α-атома углерода кислоты с последующей деструкцией образовавшейся α-кетокислоты:



Наряду с главной реакцией окислительной деструкции пропионовой кислоты — с образованием уксусной кислоты — про-



Фиг. 2. Зависимость выходов продуктов окисления уксусной кислоты от температуры реакции. Соотношение O<sub>2</sub> : кислота 1,3 : 1,0 моль/моль: 1 — общее содержание кислот, 2 — уксусная кислота, 3 — гликолевая кислота, 4 — CO<sub>2</sub>, 5 — CO

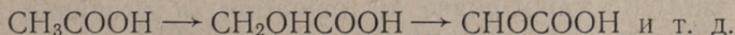


Фиг. 3. Хроматограммы газохроматографического анализа продуктов окисления карбоновых кислот кислородом воздуха на  $\text{VO}_2$ . Опыт № 9 — окисление пропионовой кислоты. Опыт № 2 — окисление уксусной кислоты. 1 — формальдегид, 2 — муравьиная кислота, 3 — уксусная кислота; 4 — пропионовая кислота, 5 — гликолевая кислота

текают реакции образования формальдегида и муравьиной кислоты, выход этих продуктов незначительный.

Что касается окисления уксусной кислоты, то при таком же молярном соотношении кислорода и кислоты (1,3:1,0) при температуре  $300^\circ\text{C}$  достигается почти полная деструкция кислоты на  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , и  $\text{H}_2\text{O}$ . В интервале температур  $225\text{—}300^\circ\text{C}$  с повышением температуры содержание кислот в катализатах резко уменьшается (при  $300^\circ\text{C}$  не реагировало только 5% кислоты) и сильно возрастает содержание  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  в продуктах реакции.

Некоторое количество гликолевой кислоты в конденсатах показывает, что окисление уксусной кислоты протекает по схеме



Содержание формальдегида в конденсатах низкое.

Хроматограммы некоторых продуктов проведенных опытов приведены на фиг. 3.

## Выводы

1. Изучен процесс окисления пропионовой и уксусной кислот на катализаторе, состоящем из двуокиси ванадия.

2. При окислении пропионовой кислоты в интервале температур 175—300° преобладает реакция деструкции кислоты с образованием уксусной кислоты и  $\text{CO}_2$ .

3. Окисление уксусной кислоты кислородом воздуха показало, что при 300° С достигается почти полная деструкция с образованием  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Количества других продуктов окисления незначительны.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп, М. Д. Миккал. Авт. свид. № 166670 (1964).
2. М. Д. Миккал. Труды ТПИ, серия А, № 228, 49 (1965).
3. Х. Т. Раудсепп, М. Д. Миккал. Труды ТПИ, серия № 228, 61 (1965).
4. М. Миккал, Х. Раудсепп. Труды ТПИ, серия А, № 236, 51 (1966).
5. И. Эйнборн, Х. Раудсепп. Труды ТПИ, см. настоящий сборник, стр. 73.
6. K. G. Ölund. Catalytic oxidation in the gaseous phase of normally solid or liquid unsaturated fatty acids. Swed., 131, 987 (1951).
7. S.U.K. A. Richter and B. S. Berndtsson. Dibasic long-chain fatty acids. Swed., 133, 160. (1951).
8. F. Reichender, H. Gassner, F. Stolp. Diethyl ketone. Ger. 1, 154, 451 (Cl. C 07c). Badische Anilin-Soda-Fabrik A.-G. (1963).
9. Б. Н. Долгов. Катализ в органической химии. Госхимиздат, Л. 1959, стр. 47.

*H. Raudsepp, H. Uibopuu*

### Investigation in Catalytic Oxidative Destruction of Hydrocarbons and Oxygen Compounds II

#### Summary

The catalytic vapor-phase air oxidation of propionic and acetic acids on  $\text{VO}_2$  catalyst was studied. The experiments were carried out in a reactor containing 20 cc.  $\text{VO}_2$  catalyst, at contact time 19 sec with the molar ratio air oxygen : acid — 1.3 : 1.0. The amount of total carboxylic acids in the condensed

products of oxidation was determined by titration with 0,1 n KOH and the constitution of condensates was analyzed by using gas-chromatography method.

Propionic acid was oxidized over a temperature range 175—300°. Acetic acid, CO<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub>O were found to be the main products of decomposition. At 250 °C a yield of 36% (mole) acetic acid was obtained. At 300 °C only 9% (mole) of propionic acid remained unattacked. Other products formed in negligible amounts were formaldehyde and formic acid.

The oxidation of acetic acid was carried out at 225—300 °C. The products formed were formaldehyde, glycolic acid, CO<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub>O. At 300 °C acetic acid was almost completely oxidized into CO<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub>O.



*Х. А. Силланд, М. В. Тээру*

## **О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА И КЕРОГЕНА ПРИ ДЕЙСТВИИ ГАЗООБРАЗНОГО ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА**

Действие органических растворителей и химических реагентов на прибалтийский горючий сланец и выделенный из него кероген исследовано в многочисленных работах. Обзор этих работ дан в монографии А. С. Фоминой и др. [1]. Эти исследования, в основном, проведены в целях изучения химической структуры керогена.

Среди других реагентов в целом ряде работ исследовано действие на кероген и другие высокомолекулярные соединения галоидводородных кислот в жидкой фазе [2, 3, 4]. Судя по опубликованной литературе, действие газообразного хлористого водорода на кероген до сих пор не исследовалось.

В настоящей статье приводятся некоторые результаты исследования, целью которого было установить, какое количество газообразного хлористого водорода способно связывать кероген и горючий сланец с различным содержанием органического вещества.

Необходимость такого исследования возникла в связи с исследованием применения горючего сланца и керогена в качестве наполнителя в поливинилхлоридных композициях.

### **Экспериментальная часть**

Характеристика использованного в настоящей работе горючего сланца и керогена приведена в таблице 1. Использованный кероген был выделен при помощи тяжелых жидкостей.

Технический анализ был проведен по соответствующим методам, установленным ГОСТом. Содержание хлора в настоящей работе определялось по методу, разработанному Л. Л. Богиной и И. П. Мартюхиной [5]. Исследование реакционной

## Основные показатели горючего сланца и керогена

Материал	Содержание, в %				
	влаги	карб. CO <sub>2</sub>	золы	усл. орг. вещества	хлора
Горючий сланец	0,52	20,0	50,0	29,5	0,22
Кероген	1,00	0,2	6,8	92,0	0,66

способности горючего сланца и керогена при действии газообразного хлористого водорода проводилось по следующей методике: сухой хлористый водород пропускался через слой тонкоизмельченного горючего сланца или керогена непрерывным равномерным потоком. Толщина слоя была приблизительно 5 мм. Опыты проводились при различных температурах (от 100° до 160°) с продолжительностью пропускания хлористого водорода от 0,5 до 3 часов. Количество связанного с горючим сланцем или керогеном хлористого водорода определялось по содержанию хлора. Последний определялся по вышеуказанному методу. Результаты гидрохлорирования керогена и горючих сланцев с различным содержанием органического вещества приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

## Содержание хлора в гидрохлорированном керогене в зависимости от температуры и продолжительности гидрохлорирования

Продол. опыта, час	Содержание хлора после гидрохлорирования, %				
	100°	120°	140°	150°	160°
0,5	2,21	2,34	2,55	2,87	3,14
1,0	2,52	2,59	2,86	2,78	2,80
2,0	2,84	2,90	3,14	2,90	2,46
3,0	3,10	3,16	3,20	2,72	2,44

Примечание: начальное содержание хлора в керогене было 0,66%.

Результаты проведенных опытов показывают, что как кероген, так и горючий сланец, химически связывают определенное количество газообразного хлористого водорода. Количество связанного хлористого водорода увеличивается с повышением температуры гидрохлорирования. Однако при температурах выше 140°, как показывают данные таблицы 2, с увеличением

**Содержание хлора в гидрохлорированном горючем сланце  
в зависимости от содержания органического вещества  
и продолжительности гидрохлорирования**

Продол. опыта, час	Содержание хлора после гидрохлорирования, %				
	28% орг. вещ.	45% орг. вещ.	60% орг. вещ.	75% орг. вещ.	92% орг. вещ.
0	0,22	0,32	0,45	0,55	0,66
0,5	3,57	2,80	2,10	2,05	2,55
1,0	3,72	3,20	3,10	2,85	2,86
2,0	3,82	3,52	3,40	3,14	3,14

Примечание: температура гидрохлорирования 140° С.

продолжительности опыта содержание хлора в керогене падает. Это явление может быть объяснено, видимо, лабильностью связи хлористого водорода с керогеном при более высоких температурах, или же изменениями в структуре самого керогена при температурах выше 140°.

Из данных таблицы 3 видно, что способность к связыванию хлористого водорода у горючих сланцев несколько больше, чем у керогена. Это совершенно понятно, так как прибалтийские горючие сланцы содержат в значительном количестве карбонат кальция, который легко реагирует с хлористым водородом.

### Выводы

1. Прибалтийские горючие сланцы и кероген способны связывать химически газообразный хлористый водород.

2. Количество связанного хлористого водорода с повышением температуры гидрохлорирования увеличивается, однако, с увеличением продолжительности гидрохлорирования более 0,5 часа при температурах выше 140° содержание связанного хлористого водорода несколько уменьшается.

3. Способность горючих сланцев связывать газообразный хлористый водород несколько выше, чем у керогена.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, З. О. Дегтерева. Природа керогена прибалтийского горючего сланца-кукерсита и его химические сырьевые качества. Таллин 1965.
2. Х. Т. Раудсепп. Изв. АН СССР, ОТН, 3, 130 (1954).

3. J. F. Kemkes, F. Meulenfeld, H. I. Waterman, D. W. v. Krewelen. Brennstoff-Chemie 39, № 23/24, 359 (1958).
4. W. E. Robinson, J. J. Cummins. J. Chem. and Eng. Data, 5., № 1, 74 (1960).
5. Л. Л. Богина, И. П. Мартюхина. Каучук и резина, 18, 2 (1959).

*H. Silland, M. Teearu*

## **Über die Reaktionsfähigkeit des Brennschiefers und Kerogens mit dem gasförmigen Chlorwasser — stoff**

### **Zusammenfassung**

Im Artikel werden die Versuchsergebnisse über die Reaktionsfähigkeit des Schiefermehls und Kerogens gasförmigen Chlorwasserstoff chemisch zu verbinden gebracht. Es wird gezeigt, dass der Inhalt des chemisch verbundenen Chlorwasserstoffs von der Temperatur und Dauer der Hydrochlorierung abhängt.

*Х. А. Силланд, М. В. Тээару*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ И КЕРОГЕНА В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ В ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ**

В настоящее время широкое применение находят различные материалы на базе наполненных поливинилхлоридных композиций. В качестве наполнителя в таких композициях применяются различные вещества минерального происхождения, являющиеся химически инертными по отношению к поливинилхлориду. Обязательным компонентом в таких композициях является также стабилизатор — акцептор хлористого водорода, выделяющегося при частичном термическом разложении поливинилхлорида при переработке.

Потенциальным наполнителем для поливинилхлорида кроме применяемых в настоящее время вещества могут служить также тонкоизмельченный прибалтийский горючий сланец-кукерсит и кероген. Их качества как наполнителей пока мало изучены, и практического применения для этой цели они не нашли. В. Шуберт [1] исследовал влияние различных наполнителей, в том числе горючих сланцев, на свойства пластифицированной поливинилхлоридной пленки. Результаты этой работы показали, что горючий сланец является одним из лучших наполнителей для этой цели, обеспечивающим высокую прочность пленки на растяжение и хорошее относительное удлинение.

Положительные результаты дали также попытки применения обогащенного сланца как наполнителя в производстве пресспорошков фенопластов [2] и в эбонитовых смесях [3].

В настоящей работе было поставлено целью исследовать свойства прибалтийского горючего сланца и керогена как наполнителя для поливинилхлорида. При этом можно было ожидать, что горючий сланец и кероген служат одновременно и термическим стабилизатором, поскольку они способны связы-

вать определенное количество газообразного хлористого водорода [4].

В работе исследовалось влияние керогена и горючего сланца на температуру разложения и термостабильность поливинилхлорида, а также их влияние на физико-механические свойства поливинилхлоридных пленок.

### Экспериментальная часть

В работе использовались горючий сланец и кероген, техническая характеристика которых приведена в другой статье авторов в настоящем сборнике [4]. Для сравнения применялся тальк, являющийся известным наполнителем в поливинилхлоридных композициях. Гранулометрический состав, определенный по микроскопическому методу, приведен в таблице 1.

Таблица 1

Гранулометрический состав примененных наполнителей

Величина частиц, $\mu\text{м}$	Содержание фракций		
	Кероген	Горючий сланец	Тальк
$< 1$	0,2	0,2	0,2
1 — 40	—	94,8	—
$> 40$	—	5,0	—
1 — 56	80,0	—	93,0
$> 56$	19,8	—	6,8

Как показывают данные таблицы, все наполнители имеют примерно одинаковый гранулометрический состав.

Исследования были проведены с поливинилхлоридом марки ПВХ-С5.

Для выявления стабилизирующих свойств горючего сланца и керогена определялись температура разложения и термостабильность поливинилхлорида, содержащего определенное количество сланца или керогена. Определение температуры разложения проводилось по стандартному методу — ГОСТ 3119—46. Термостабильность поливинилхлорида определялась при температуре  $170^{\circ}\text{C}$ . Результаты этих определений приведены в таблице 2.

Результаты проведенных опытов показывают, что как кероген, так и горючий сланец обладают стабилизирующими свойствами относительно термического разложения поливинил-

**Зависимость температуры разложения и термостабильности поливинилхлорида от содержания горючего сланца или керогена**

Количество наполнителя в ПВХ, %	Температура разложения, °С		Термостабильность, мин	
	Кероген	Горючий сланец	Кероген	Горючий сланец
0	167	167	4.20	4.20
5	160	—	6.00	—
10	175	169	8.30	7.50
15	177	—	10.30	—
20	178	171	11.30	10.00
25	179	—	13.30	—
30	180	174	16.00	14.00

хлорида. При добавлении керогена к поливинилхлориду в количестве 10%, температура разложения повышается на 8°. Дальнейшее увеличение количества керогена оказывает меньшее влияние на температуру разложения поливинилхлорида. Одновременно с повышением температуры разложения увеличивается и термостабильность поливинилхлорида, достигая 16 минут при содержании керогена 30%. Влияние горючего сланца на повышение температуры разложения и увеличение термостабильности поливинилхлорида несколько ниже, чем керогена. Здесь обнаруживается некоторое противоречие между результатами, полученными в настоящей работе, и способностью керогена и горючего сланца связывать газообразный хлористый водород, установленный в другой работе авторов [4]. Видимо, стабилизирующее действие керогена заключается не только в связывании хлористого водорода, а также и в том, что кероген лучше вступает в реакцию со свободными радикалами, образующимися при термическом разложении поливинилхлорида, и тем самым прекращает цепной процесс разложения.

Для исследования свойств горючего сланца как наполнителя приготавливались композиции с различным содержанием наполнителя и пластификатора. В качестве пластификатора применялся дибутилфталат. Для сравнения приготавливались также композиции с тальком. Серия опытов проводилась с композициями, содержащими в различных количествах как горючий сланец, так и тальк. Из композиций приготавливались на лабораторных вальцах пленки, и определялась их прочность на растяжение, относительное удлинение, температура хруп-

кости. Последней считали температуру, при которой образец ломался при изгибании.

Приведенные в следующих таблицах данные являются средними, полученными из 4—5 опытов.

Данные таблицы 3 показывают, что изменение количества пластификатора меньше отражается на физико-механических свойствах пленок с применением горючего сланца в качестве наполнителя, чем в случае применения талька. Так уменьшается прочность на растяжение пленок, наполненных горючим сланцем, с  $0,85 \text{ кг/мм}^2$  до  $0,46 \text{ кг/мм}^2$ , соответствующие цифры для пленок с тальком  $1,19 \text{ кг/мм}^2$  и  $0,23 \text{ кг/мм}^2$ . Значительно

Таблица 3

**Сравнительные физико-механические свойства поливинилхлоридных пленок, приготовленных на базе горючего сланца и талька**

Состав композиций, %			Соотношение ПВХ:ДБФ	Прочность на растяжение, $\text{кг/мм}^2$		Относительное удлинение, %		Температура хрупкости, $^{\circ}\text{C}$	
ПВХ	ДБФ	Горючий сланец или тальк		Тальк	Горючий сланец	Тальк	Горючий сланец	Тальк	Горючий сланец
42,5	15	42,5	1:0,375	1,19	0,85	54	47	-10	+10
40,0	20	40,0	1:0,5	0,65	0,57	67	59	-12	+ 8
37,5	25	37,5	1:0,625	0,43	—	85	—	-15	—
35,0	30	35,0	1:0,75	0,23	0,46	81	64	-15	+4

Таблица 4

**Зависимость физико-механических свойств пленок от соотношения талька и горючего сланца в композиции**

Состав композиций, %				Соотношение тальк: горючий сланец	Прочность на растяжение, $\text{кг/мм}^2$	Относительное удлинение, %	Температура хрупкости, $^{\circ}\text{C}$
ПВХ	ДБФ	Тальк	Горючий сланец				
40	20	32	8	4:1	0,56	59	+ 4
40	20	24	16	1,5:1	0,69	58	+10
40	20	20	20	1:1	0,60	60	+10
40	20	16	24	1:1,5	0,57	60	+10
40	20	10	30	1:3	0,58	57	+10
40	20	8	32	1:4	0,57	56	+10
40	20	5	35	1:7	0,57	59	+10

различается температура хрупкости для пленок, наполненных тальком или горючим сланцем. Можно сделать вывод, что тальк, в известной мере, является также пластификатором, что способствует снижению температуры хрупкости пленок, наполненных тальком. С другой стороны, горючий сланец, содержащий органическое вещество высокомолекулярного характера, видимо, поглощает сам некоторое количество пластификатора, уменьшая таким образом пластифицирующее действие пластификатора на поливинилхлорид.

Как показывают результаты опытов, приведенные в таблице 4, при совместном использовании в качестве наполнителей горючего сланца и талька, физико-механические свойства пленок мало зависят от соотношения горючего сланца и талька в композиции.

Так, при изученных соотношениях практически не изменяются прочность на растяжение и относительное удлинение пленок. Температура хрупкости в изученных пределах остается также практически постоянной.

### Выводы

На основании настоящей работы можно сделать следующие выводы:

1. Тонкоизмельченный горючий сланец может быть использован как наполнитель в поливинилхлоридных композициях, не требующих низкой температуры хрупкости.

2. Горючий сланец и кероген оказывают некоторое стабилизирующее действие на термическое разложение поливинилхлорида, следовательно, количество дорогостоящего стабилизатора в поливинилхлоридных композициях может быть уменьшено.

3. Физико-механические свойства поливинилхлоридных композиций мало изменяются при частичной замене талька более дешевым тонкоизмельченным горючим сланцем как наполнителем.

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Schubert, Plaste. Kautschuk, 9, № 1, 28 (1962).
2. С. С. Семенов, П. В. Шпильфогель, А. М. Аршанский, А. П. Шкляева. Труды ВНИИТ, Химия и технология топлива и продуктов его переработки, вып. 10, 1961, стр. 180.
3. В. Я. Шлык, А. И. Аванова, Е. С. Туманова, С. С. Семенов. Труды ВНИИТ, Химия и технология топлива и продуктов его переработки, вып. II, 1962, стр. 28.
4. Настоящий сборник стр. 95.

**Die Untersuchung von Verwendbarkeit des Brennschiefers  
und Kerogens als Füllstoffzusätze für die Weich-PVC-  
Kompositionen**

Zusammenfassung

Im Artikel wird die Einwirkung des Schiefermehls und Kerogens auf die physikalisch-mechanische Eigenschaften der Weich-PVC-Kompositionen beschrieben. An Hand der Versuchsergebnisse wurde gezeigt, dass Brennschiefermehl und Kerogen als billige Füllstoffzusätze in der PVC-Kompositionen Verwendung finden können. Das Brennschiefermehl und Kerogen besitzen auch Eigenschaften zur Stabilisierung von PVC.

УДК 547.56:66.061.51

*А. О. Суурпери, Л. И. Мэлдер*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЕСФЕНОЛИВАНИЯ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ЭТАНОЛАМИНА

### Сообщение 1

Сланцевая смола характеризуется высоким содержанием фенолов (25—30% из суммарной смолы). Сланцевые фенолы, однако, исключительно неоднородные как по химическому строению, так и по физико-химическим свойствам (кислотность, температура кипения, растворимость в водных растворах щелочи, склонность к осмолению и комплексообразованию и т. д.). Наряду с алкилпроизводными фенола в их состав входят 1- и 2-нафтолы и их алкилпроизводные, гетероциклические фенолы, содержащие в качестве гетероатома кислород, двухатомные фенолы (главным образом гомологи резорцина и диоксинафталинов) и их моноэфиры. Основная масса сланцевых фенолов содержится во фракциях смолы, имеющих температуру кипения выше 280°С, и (за исключением двухатомных фенолов) имеет низкую кислотность и несущественную растворимость в воде, вследствие чего трудно извлекается из смолы при обработке 8—15%-ным водным раствором щелочи [1, 2, 3].

Кроме этого, наряду с фенолами в сланцевой смоле содержится большое количество нейтральных кислородных соединений (кетонов и эфиров), способных образовывать с фенолами молекулярные соединения посредством водородных мостиков. Связывание фенолов с нейтральными кислородными соединениями обуславливает при щелочном обесфенолировании, с одной стороны, меньшую степень извлечения фенолов (лучшую растворимость их в масляной фазе), а с другой стороны, загрязнение фенолятов нефенольными компонентами.

Вследствие вышеизложенных свойств, присущих сланцевой смоле и сланцевым фенолам, применяемый в промышленности метод обесфеноливания сланцевой смолы водным раствором

гидроокиси натрия не дает возможности получить продукты, удовлетворяющие современным требованиям на химическое сырье. Получаемые фенолы являются смесью большого числа индивидуальных соединений с различными свойствами и содержат значительное количество нежелательных примесей (главным образом нейтральных кислородных соединений). Кроме того, сланцевые фенолы химически нестабильны и легко окисляются и конденсируются. Вследствие этого в процессе обесфеноливания наблюдаются существенные потери фенолов в виде неперегоняемого остатка.

В последнее время внимание исследователей привлекает извлечение фенолов из смол химическими реагентами, более или менее избирательно растворяющими фенолы. Избирательные реагенты, как правило, образуют с фенолами молекулярные соединения, предпочтительно растворяющиеся в избытке реагента. Краткий обзор исследований в этой области дан в статье одного из авторов [4]. Там же предложен метод извлечения фенолов из масел водными растворами моноэтаноламина, образующего с фенолами молекулярное соединение с соотношением исходных молекул, равным 1:1 [5], и определены основные закономерности распределения фенолов между фазами углеводородов и водных растворов моноэтаноламина различной концентрации. Моноэтаноламин является сравнительно дешевым и недефицитным, не взаимодействует с нейтральными составляющими смолы, практически не растворяет их и легко регенерируется из раствора фенолов.

Возможность использования 100%-ного моноэтаноламина в качестве обесфеноливающего реагента известна ранее [6, 7].

В настоящей работе изучалась возможность обесфеноливания фракций средней генераторной смолы Сланцеперерабатывающего комбината им. В. И. Ленина. При этом основной

Таблица 1

**Характеристика фракций сланцевой смолы, использованных в работе**

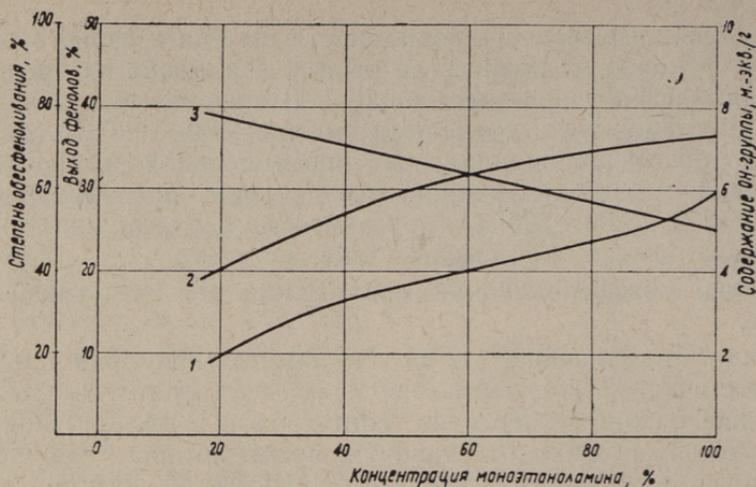
Показатели	Фракция I (180—320°C)	Фракция II (250—350°C)	Фракция III (200—325°C)
1. Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,965	0,975	0,942
2. Кинематическая вязкость, сст. при 20° С	17,95	70,9	21,5
3. Содержание растворимых в щелочи веществ, объемн. %	24,0	31,3	28,2
4. Содержание гидроксильной группы, м.-экв./г	2,11	2,86	2,27
5. Молекулярный вес	191	219	188

целью ставили выяснение зависимости выхода и свойств получаемых фенолов от количества реагента, а также от пределов кипения обесфеноливаемой фракции. В опытах использовались дизельная фракция с пределами кипения 180—320° С (подлежащая обесфеноливаню и в промышленной переработке сланцевой смолы) и фракции, выкипающие при температуре 250—350° С и 200—325° С (при атмосферном давлении), полученные из разных проб смолы (табл. 1).

Опыты обесфеноливания проводились по следующей методике.

Точно установленное количество смолы (примерно 250 г) и соответствующее количество водного раствора этаноламина в течение 5 минут энергично встряхивали в делительной воронке. После полного отстаивания, время которого зависит от концентрации реагента и свойств используемой фракции, слои отделялись. Для разложения молекулярного комплекса фенолов с этаноламином, содержащегося в нижнем слое, этот слой подкислялся 20%-ной серной кислотой, или в опытах, при которых изучалась возможность регенерации этаноламина, продувался углекислым газом до полного превращения этаноламина в углекислую соль. Фенолы экстрагировались из раствора этаноламинсульфата (или карбоната) трижды 20 мл-ми этилового эфира. После промывки эфирной вытяжки водой эфир отгонялся в колонне, и фенолы дополнительно сушились под вакуумом на кипящей водяной бане до постоянного веса. Полученные фенолы охарактеризовывались содержанием гидроксильной группы (по Верлею) и молекулярным весом, определенным эбуллиоскопически в ацетоне. Верхний слой (т. н. «обесфеноленное масло») промывался 20%-ной серной кислотой и водой для удаления растворенного в нем этаноламина. Потери в весе при промывке показывают приблизительно количество этаноламина, растворенного в обесфеноленном масле. Количество фенолов, оставшихся в обесфеноленном масле, определялось по содержанию гидроксильной группы в масле, промытом водой. Основным источником расхождений в балансе гидроксильной группы являются потери фенолов при выделении их из этаноламинового слоя. Поэтому степень обесфеноливания (процентное количество выделенной гидроксильной группы) определялась по содержанию гидроксильной группы в обесфеноленном масле. Как правило, расхождения в балансе (потери фенолов) во всех опытах были незначительны (0,5—4%).

Для приблизительной оценки обесфеноливаемости сланцевой смолы водными растворами этаноламинов проводились опыты обесфеноливания фракции 180—320° С водными раство-

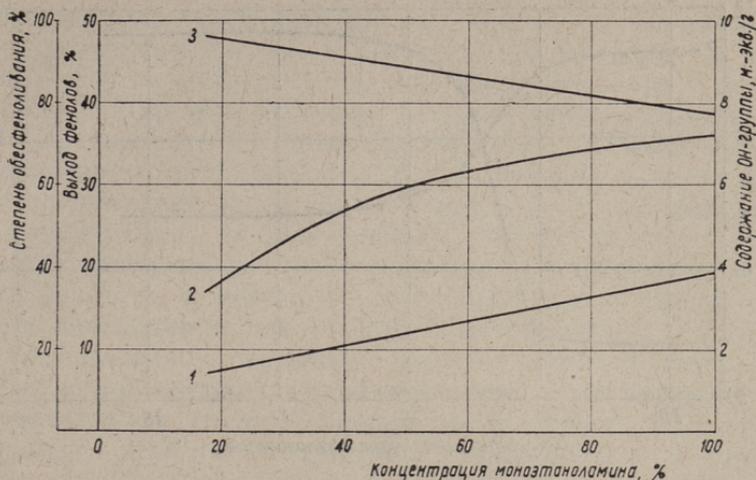


Фиг. 1. Обесфеноливание фракции 180—320° С сланцевой смолы водными растворами моноэтаноламина различной концентрации: 1. — выход фенолов, %, 2 — степень обесфеноливания, %, 3 — содержание ОН-группы в фенолах, м.-экв./г

рами моноэтаноламина различной концентрации. Количество реагента было выбрано с таким расчетом, чтобы молярное соотношение моноэтаноламин : гидроксильная группа в обесфеноливаемой смоле во всех опытах было одинаковым (1:1). Результаты опытов изображены на фиг. 1.

Результаты опытов показывают, что при повышении концентрации раствора моноэтаноламина значительно повышаются весовой выход продуктов, переходящих в этаноламинный слой, и степень извлечения фенолов (до 30% и 74% соответственно), но уменьшается содержание гидроксильной группы в фенолах. Следовательно, концентрированные растворы моноэтаноламина выделяют из смолы фенолы с большим молекулярным весом и меньшим числом гидроксильных групп в молекуле. При этом в экстракте растворяется и некоторая часть нейтральных составляющих смолы. Для изучения возможностей выделения последних из фенолов проводилась серия опытов, отличающаяся от описанной выше тем, что экстракт перед разложением молекулярного комплекса промывался углеводородным растворителем, состоящим из равных частей бензола и петролейного эфира (в количестве 1:1 по объему на экстракт). Результаты опытов (фиг. 2) показывают, что растворенные в моноэтаноламинном слое нейтральные масла сравнительно легко извлекаются при экстракции неполярным растворителем.

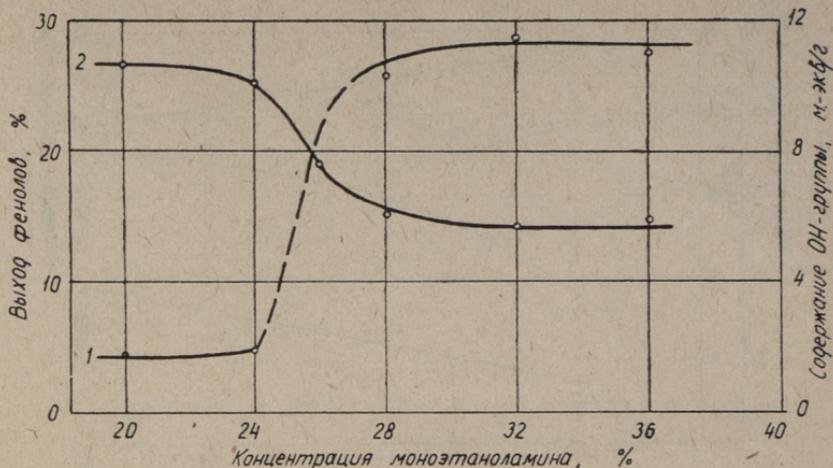
Судя по степени обесфеноливания и содержанию гидроксильной группы в фенолах, для извлечения фенолов из данной



Фиг. 2. Обесфеноливание фракции 180—320° С сланцевой смолы водными растворами моноэтаноламина различной концентрации (этанолминовый слой промывался углеводородным растворителем): 1 — выход фенолов, %, 2 — степень обесфеноливания, %, 3 — содержание ОН-группы в фенолах, м.-экв./г

фракции сланцевой смолы наиболее целесообразным, по-видимому, следует считать применение водного раствора моноэтаноламина концентрацией 40—70%. В более концентрированных растворах наряду с фенолами растворяется большое количество нейтральных составляющих смолы, а получаемый экстракт очень вязкий. При использовании реагента концентрацией ниже 40% весовой выход фенолов и степень обесфеноливания существенно ухудшаются (в фазу экстракта переходят преимущественно дифенолы и монофенолы с более низким молекулярным весом). Вполне возможно, что низкопроцентные растворы моноэтаноламина применимы для избирательного выделения из смолы дифенолов.

В трудах Х. Т. Раудсеппа [1, 3] показано, что основная часть двухатомных фенолов сланцевой смолы концентрируется во фракциях, выкипающих в интервале 300—350° С. Следовательно, в качестве исходного сырья для получения концентрата двухатомных фенолов целесообразно использовать фракцию с температурой конца кипения около 350° С. Температура начала кипения, по-видимому, должна быть не ниже 250° С (для возможно полного выделения низких алкилпроизводных фенола, аналогично двухатомным фенолам, хорошо растворяющимся в низкопроцентном растворе этаноламина).



Фиг. 3. Обесфеноливание фракции 250—350° С сланцевой смолы водными растворами моноэтаноламина различной концентрации: 1 — выход фенолов, %, 2 — содержание ОН-группы в фенолах, м-экв./г

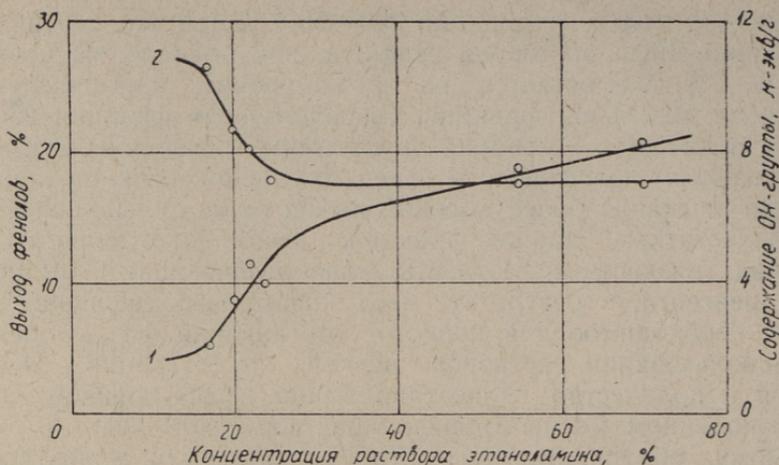
Исходя из вышесказанного, фракцию 250—350° С обрабатывали водными растворами моноэтаноламина различной концентрации, уделяя при этом особое внимание на обесфеноливание растворами более низкой концентрации (фиг. 3).

Сопоставление результатов обесфеноливания фракции 250—350° С 55 и 70 %-ными растворами реагента с соответствующими данными, полученными при обработке фракции 180—320° С, показывает, что концентрированные растворы извлекают из фракции 250—350° С значительно больше фенолов, чем из фракции 180—320° С. Так эквимолекулярным количеством реагента концентрацией 55% извлекалось 35,5%, а концентрацией 70% — 40,5% фенолов. Содержание гидроксильной группы в фенолах, полученных из разных фракций, приблизительно одинаково.

Перегиб кривых на фиг. 3 при концентрации реагента 24%, показывающий существенное изменение обесфеноливающих свойств раствора этаноламина при незначительном изменении его концентрации, по всей вероятности, является характерным для данной системы. При концентрации реагента ниже 24% в нем растворяются только фенолы с более высоким гидроксильным числом и низким молекулярным весом (дифенолы), а более концентрированный реагент практически никакой избирательностью по отношению к дифенолам не обладает. «Критическая» концентрация, при которой проявляется избирательность реагента, несомненно, зависит в некоторой степени от состава и свойств обесфеноливаемой фракции.

Выход фенолов из фракции 250—350° С при использовании низкопроцентных растворов реагента, как правило, не превышает 5—6%, т. е. остается на том же уровне, как и в случае обработки дизельной фракции. Следовательно, фракция 250—350° С в качестве источника двухатомных фенолов не имеет значительных преимуществ перед дизельной, если не принимать во внимание более высокий выход ее из суммарной смолы. Недостатком данной фракции, несомненно, является ее большая вязкость и плотность, мало отличающиеся от плотности реагента, в результате чего значительно увеличивается время, необходимое для полного отстаивания фаз, особенно при использовании растворов низкой концентрации. Повышается и количество моноэтаноламина, растворяющегося в обесфеноленном масле. Большая растворимость реагента, по видимому, объясняется тем, что растворимость моноэтаноламина в масле существенно зависит от количества фенолов в нем. Фракция 250—350° С содержит больше высших фенолов, которые плохо растворяются в водном растворе моноэтаноламина, и остаются в обесфеноленном масле, задерживая там и часть реагента. Особенно ясно это видно при выделении фенолов из фракции 250—350° С растворами моноэтаноламина с концентрацией ниже 24%, когда в обесфеноленном масле содержание моноэтаноламина достигало 9%. При выделении фенолов из фракции 180—320° С реагентом с концентрацией 55—70% среднее содержание моноэтаноламина в обесфеноленном масле, как правило, не превышало 2%, а при обесфенолировании фракции 250—350° С в тех же условиях было в пределах 2—2,5%.

Учитывая результаты обесфеноливания фракций 180—320° С и 250—350° С, для новой серии опытов была выбрана фракция с более низкими пределами кипения, а именно 200—325° С. При обесфенолировании этой фракции в качестве реагента применяли смесь моно- и диэтаноламина в весовом соотношении 60:40. Смешанный реагент был выбран по следующим соображениям: 1) плотность высших этаноламинов больше, а растворимость в углеводородах меньше, чем у моноэтаноламина; 2) по результатам предварительных опытов обесфеноливания растворами чистого диэтаноламина изученных ранее фракций обесфеноливающая способность диэтаноламина по сравнению с моноэтаноламином меньше, а при использовании смеси моно- и диэтаноламина уменьшение обесфеноливающей способности незначительно; 3) смесь этаноламинов дешевле какого-либо чистого этаноламина, так как при производстве этаноламинов получается смесь моно-, ди- и триэтаноламина, которая разделяется фракционной дистилляцией. Весовое соотношение

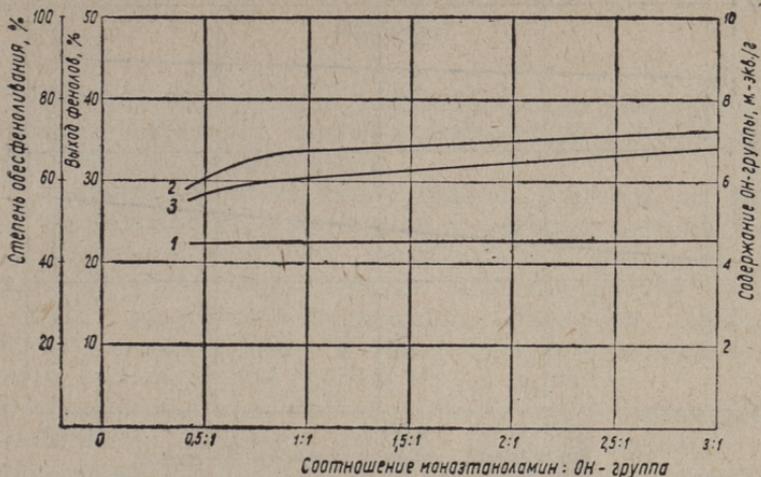


Фиг. 4. Обесфеноливание фракции 200—325° С сланцевой смолы водными растворами смеси моно- и диэтанолamina различной концентрации: 1 — выход фенолов, %, 2 — содержание ОН-группы в фенолах, м-экв./г

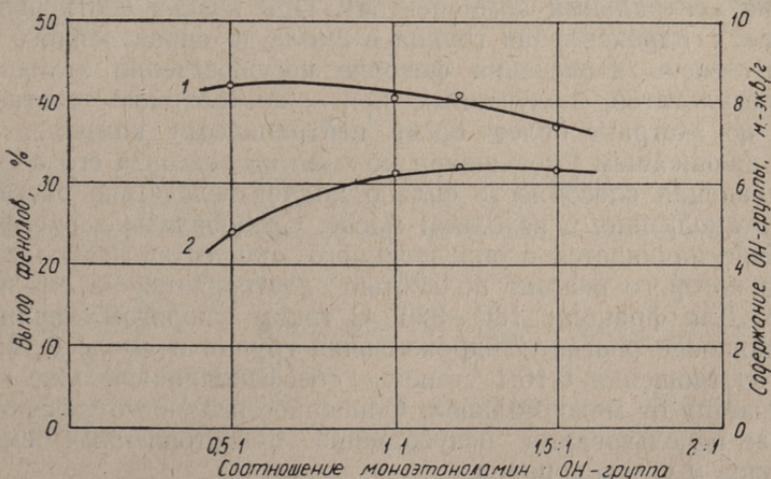
моно- и диэтанолamina 60:40 приблизительно соответствует составу продукта, получение которого возможно при специально выбранных условиях синтеза этаноламинов. По обесфеноливающей же способности такая смесь почти не отличается от чистого моноэтанолamina.

Результаты опытов обесфеноливания фракции 200—325° С растворами с различной концентрацией смеси моно- и диэтанолamina изображены на фиг. 4. Они показывают, что закономерности, установленные при обесфеноливании фракций 180—320° С и 250—350° С, сохраняются и в случае фракции 200—325° С, и при использовании в качестве обесфеноливающего реагента смеси моно- и диэтанолamina. Необходимо только отметить, что т. н. «критическая» концентрация реагента, ниже которой проявляются его избирательные свойства по отношению к дифенолам, действительно не остается постоянной в опытах с различными фракциями и реагентами, а незначительно изменяется в зависимости как от пределов кипения, т. е. химического состава обесфеноливаемой фракции, так и от состава и количества реагента.

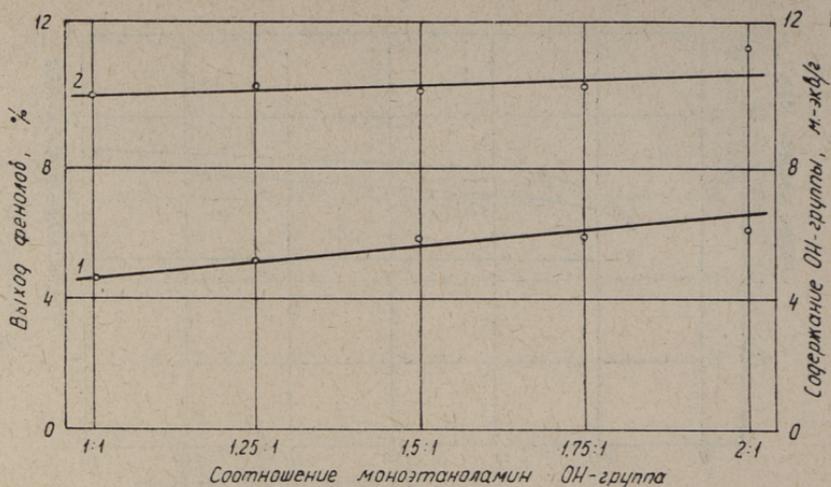
Для изучения влияния количества реагента на результаты обесфеноливания проводился ряд серий опытов с реагентами различной концентрации и разными фракциями смолы, в которых молярное соотношение этаноламин:гидроксильная группа в обесфеноливаемой фракции варьировалось от 0,2:1 до 3:1. Зависимость основных показателей обесфеноливания изображена на фиг. 5, 6 и 7.



Фиг. 5. Обесфеноливание фракции 180—320° С сланцевой смолы 70%-ным водным раствором моноэтаноламина: 1 — выход фенолов, %, 2 — степень обесфеноливания, %, 3 — содержание OH-группы в фенолах, м.-экв./г



Фиг. 6. Обесфеноливание фракции 250—350° С сланцевой смолы 70%-ным водным раствором моноэтаноламина: 1 — выход фенолов, %, 2 — содержание OH-группы в фенолах, м.-экв./г



Фиг. 7. Обесфеноливание фракции 250—350° С сланцевой смолы 24%-ным водным раствором моноэтаноламина: 1 — выход фенолов, %, 2 — содержание ОН-группы в фенолах, м-экв./г

При увеличении количества реагента выше теоретического (1:1) весовой выход получаемых фенолов повышается несущественно, а в некоторых случаях даже уменьшается; степень обесфеноливания немного повышается за счет увеличения содержания гидроксильной группы в фенолах (меньшего содержания нейтральных компонентов). При низких соотношениях реагент : гидроксильная группа в смоле до определенного предела степень извлечения фенолов несущественно отличается от результатов, полученных при эквимолярном соотношении, но экстракт более богат нейтральными компонентами. При дальнейшем уменьшении количества реагента его обесфеноливающая способность сильно падает вследствие растворения этаноламина в исходном масле. Следовательно, обесфеноливание начинается с определенного количества этаноламина, ниже которого реагент полностью растворяется в смоляной фазе. Для фракции 180—320° С таким «порогом» является соотношение реагент : гидроксильная группа в смоле 0,12:1, а при соотношении 0,16:1 степень обесфеноливания уже мало отличается от максимальной. Описанное явление отмечено и в случае использования искусственно приготовленных смесей фенолов и углеводов.

## Выводы

1. Изучена возможность обесфеноливания различных фракций сланцевой смолы водными растворами моноэтаноламина и смеси моно- и диэтаноламина.

2. Выяснено влияние концентрации реагента на выход и свойства фенолов. Для выделения суммарных фенолов из сланцевой смолы оптимальной концентрацией реагента следует считать 70—55%. При помощи низкопроцентных растворов (17—24%) возможно избирательное извлечение двухатомных фенолов с выходом 4,5—6% (на исходную фракцию) и содержанием гидроксильной группы 10—11 м.-экв./г.

3. Увеличение количества реагента выше эквивалентного несущественно повышает степень обесфеноливания и содержание гидроксильной группы в фенолах за счет уменьшения растворимости нейтральных составляющих смолы в экстракте. Поскольку использование больших количеств реагента в промышленном масштабе требует дополнительных затрат, оптимальным следует считать соотношение 1,2:1—1,5:1.

4. Водные растворы смеси моно- и диэтаноламинов имеют почти равную с растворами моноэтаноламина обесфеноливающую способность, но выгодно отличаются доступностью, большей плотностью и меньшей растворимостью в обесфеноленном масле. Поэтому, по технико-экономическим соображениям, использование их в качестве обесфеноливающего реагента, несомненно, имеет преимущество перед растворами моноэтаноламина.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп. Труды ТПИ, серия А, № 63, 90, 1955.
2. Х. Т. Раудсепп. Труды ТПИ, серия А, № 73, 133, 1956.
3. Х. Т. Раудсепп. Сборник АН ЭССР «Горючие сланцы», вып. 2, 107, 1956.
4. А. Аарна, Л. Мэлдер. Изв. АН ЭССР, сер. техн. и физ.-мат. наук, т. XI, № 4, 243, 1962.
5. Б. В. Тронов, Г. А. Рыжикова. Изв. Сибирск отд. АН СССР, № 10, 77, 1960.
6. Англ. пат. 344614 (1931).
7. Yi-chung Chang, R. C. Johannsen. J. Inst. Fuel, 32, № 219, 174, 1959.

## **A Study of the Separation of Phenols from Shale Oil by Means of Ethanolamine Water Solutions**

(Part I)

### Summary

The separation of phenols from different fractions of shale oil by means of water solutions of monoethanolamine and a mixture of mono- and diethanolamine has been studied.

The effect of the concentration and the amount of the reagent and the chemical properties of the oil fraction on the yield and properties of phenols have been ascertained.

It was found, that in the region of the concentrations 17—24% (depending on properties of the oil fraction) the extraction ability of ethanolamine water solutions changed sharply. The reagent solutions with concentrations above the "critical" one separate total phenols from oil. By means of the reagent solutions with the concentration below the "critical" one the selective separation of diphenols is possible.

The water solutions of monoethanolamine and the mixture of mono- and diethanolamine have nearly equal ability for the separation of phenols from shale oil, but the mixture is of higher density, poorer solubility in oil and lower cost. These properties will give it some preference in comparison to monoethanolamine.

*Х. Я. Тамвелиус, Л. И. Мэлдер, А. О. Лээтмаа*

## **ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ОДНОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ ИЗ СЛАНЦЕВОЙ ПОДСМОЛЬНОЙ ВОДЫ**

### Сообщение I

В суммарных водорастворимых фенолах, получаемых экстракцией сланцевых фенольных вод бутилацетатом или смесью бутилацетата и диизопропилового эфира, содержится 8—15% одноатомных фенолов. Последние обладают намного меньшей реакционной способностью, чем дифенолы. Вследствие этого при получении синтетических продуктов (клеевых смол и дубителей) монофенолы, как правило, полностью не конденсируются, ухудшая тем самым технические свойства клеев и дубителей. Кроме этого, несконденсировавшиеся летучие фенолы являются нежелательными (часто даже недопустимыми) с санитарно-гигиенической точки зрения.

Наряду с монофенолами в суммарных водорастворимых фенолах содержится некоторое количество канцерогенных веществ (бензпиренов).

Поэтому очистка сланцевых водорастворимых фенолов от монофенолов и канцерогенных веществ является одним из важнейших условий дальнейшего использования их.

По мнению авторов, дистилляция двухатомных фенолов в промышленном масштабе, являющаяся наиболее радикальным способом улучшения качества дифенольного сырья, в ближайшем будущем технически неосуществима. Поэтому для гомогенизации состава и улучшения свойств водорастворимых фенолов должны быть использованы технически более простые методы, дающие, хотя и меньший, но удовлетворительный эффект.

Выделение основной части монофенолов из товарных водорастворимых фенолов возможно путем отгонки из них фракций до 220 (240) °С. Данный метод, однако, имеет два недостатка: 1) при продолжительном нагревании двухатомные фенолы под-

вергаются изменениям, ухудшающим их качество; 2) канцерогенные вещества остаются неизвлеченными.

Другой возможностью уменьшения загрязнения водорастворимых фенолов канцерогенными веществами и монофенолами является избирательная экстракция их непосредственно из воды растворителем, извлекающим монофенолы (одновременно и бензпирены), но плохо извлекающим дифенолы. При выделении одноатомных фенолов избирательной экстракцией отпадает проблема загрязнения регенерированного бутилацетата монофенолами. Следовательно, избирательная экстракция монофенолов должна способствовать и более полному извлечению дифенолов из воды.

Метод экстракции монофенолов из более концентрированного водного раствора смеси моно- и дифенолов с целью их разделения известен ранее [1, 2], но никаких количественных данных об избирательном извлечении монофенолов непосредственно из сланцевых подсмольных вод до настоящего времени не опубликовано. Поэтому в настоящей работе сделана попытка оценить практические возможности осуществления процесса избирательной экстракции.

Наибольшей избирательностью по отношению к одноядерным монофенолам (по сравнению с дифенолами типа резорцина) обладают углеводородные растворители. Поскольку экстрагирующие свойства парафино-нафтенных углеводородов невелики, наибольший интерес, несомненно, представляют углеводороды ароматического и непредельного характера.

Таблица 1

**Средние значения коэффициентов распределения основных представителей одноатомных фенолов сланцевой подсмольной воды в системе вода—органический растворитель**

Растворитель	Фенол	Коэффициент распределения		
		$t = 20^{\circ} \text{C}$	$t = 40^{\circ} \text{C}$	$t = 60^{\circ} \text{C}$
Бензол	фенол	2,36	2,56	2,83
	о-крезол	16,1	17,8	19,6
	м-крезол	8,47	8,44	8,98
	п-крезол	5,45	6,73	8,44
Бензол 90%—диизо-пропиловый эфир 10%	фенол		6,56	
Бензол 80%—диизо-пропиловый эфир 20%	фенол		8,75	
Бензол 50%—диизо-пропиловый эфир 50%	фенол		13,3	

Для теоретической оценки межфазового распределения фенолов сланцевой подсмольной воды в системе подсмольная вода—избирательный растворитель определялись коэффициенты распределения некоторых характерных составляющих сланцевых водорастворимых фенолов в системе вода—растворитель. Так как коэффициенты распределения незначительно зависят от концентрации фенола (с повышением концентрации увеличиваются), в таблице 1 приводятся средние (из четырех опытов) значения коэффициентов распределения, определенные опытным путем, в интервале концентраций фенолов в водной фазе, равном 0,2—2 кг/м<sup>3</sup>.

Представленные в таблице 1 данные показывают, что с повышением температуры экстрагирующая способность неполярного растворителя по отношению к монофенолам улучшается. Следовательно, для достижения большего эффекта

Таблица 2

**Коэффициенты распределения основных представителей двухатомных фенолов сланцевой подсмольной воды в системе вода—органический растворитель**

Растворитель	Фенол	Температура, °С	Коэффициент распределения
Бензол	А*	20	0,155
		40	0,21
		60	0,30
Бензол 50%—диизо-пропиловый эфир 50%	А	40	3,07
Бензол	5-метилрезорцин	60	0,11
	2,5-диметилрезорцин		0,51
	5-этилрезорцин		0,38
	4,5-диметилрезорцин		0,11
	2,4,5-триметилрезорцин		0,45
Бензол 50%—диизо-пропиловый эфир 50%	5-метилрезорцин	40	1,45
	2,5-диметилрезорцин		5,60
	5-этилрезорцин		5,17
	4,5-диметилрезорцин		1,45
	2,4,5-триметилрезорцин		4,63

\* Суммарные кристаллические дифенолы сланцевой подсмольной воды со следующим составом: 5-метилрезорцин — 38,1%; 2,5-диметилрезорцин — 22,7%; 5-этилрезорцин — 6,6%; 4,5-диметилрезорцин — 9,1%; 2,4,5-триметилрезорцин — 8,5%; неидентифицированные дифенолы — 15,0%.

очистки воды от монофенолов, избирательную экстракцию целесообразно осуществлять при повышенных температурах. По всей вероятности, повышение температуры способствует и растворению канцерогенных веществ в углеводородном растворителе.

Конечный эффект избирательной очистки, однако, зависит не только от экстрагирующей способности растворителя. Пригодность растворителя для разделения веществ  $i$  и  $j$  может быть оценена на основании его избирательности ( $\ln\beta$ ) по отношению к компоненту  $i$ , выражающейся логарифмом соотношения коэффициентов распределения:

$$\ln \beta = \ln \frac{K_i}{K_j} .$$

В таблице 2 приводятся коэффициенты межфазового распределения основных составляющих дифенолов сланцевой подсмольной воды. На основании их можно убедиться, что отдельные дифенолы сланцевой подсмольной воды обладают различной экстрагируемостью. Поэтому избирательность растворителя по отношению к монофенолам зависит от состава дифенолов и должна рассчитываться не по суммарным дифенолам, а по наиболее характерным составляющим их, т. е. дифенолы не могут рассматриваться как гомогенная смесь.

Данные об избирательности некоторых растворителей по 5-метилрезорцину (5-МР) и 2,5-диметилрезорцину (2,5-ДМР), представленные в таблице 3, показывают, что избирательность по отношению к любому монофенолу увеличивается при переходе от полярных растворителей к неполярным. Все растворители обладают наиболее низкой избирательностью по отношению к фенолу. Следовательно, эффект избирательной экстракции во многом определяется степенью извлечения фенола.

Таблица 3

**Избирательность растворителей по отношению к одноатомным фенолам при 40° С**

Фенол	Бутилацетат		Диизопропиловый эфир		Бензол	
	по 5-МР	по 2,5-ДМР	по 5-МР	по 2,5-ДМР	по 5-МР	по 2,5-ДМР
Фенол	0,8	-0,7	2,0	0,8	3,5	1,9
о-Крезол			3,3	2,2	5,4	3,8
м-Крезол			3,0	1,7	4,6	3,0
п-Крезол	1,6	0	2,9	1,7	4,4	2,8

В случае избирательной экстракции из подсмольной воды в результате физико-химического взаимодействия монофенолов с дифенолами, кетонами, аммиачными солями и другими соединениями, содержащимися наряду с фенолами в подсмольной воде, экстрагирующие свойства и избирательность растворителя могут значительно отличаться от значений, определенных для трехкомпонентных систем. Поэтому межфазовое распределение монофенолов должно быть проверено в реальных условиях.

Вследствие поликомпонентности смеси коэффициенты распределения в различных ступенях экстракции имеют различное значение. Поэтому результаты многоступенчатой противоточной экстракции не могут быть рассчитаны на основании данных экстракции по перекрестной схеме. Несмотря на это, перекрестная экстракция дает возможность приблизительно найти область оптимальных условий противоточного процесса. Поэтому в настоящей работе в первую очередь изучалось распределение фенолов при перекрестной экстракции.

В опытах экстракции использовалась проба сланцевой подсмольной воды, отобранная из емкости поступающей воды установки дефеноляции СПК «Кохтла-Ярве» им. В. И. Ленина, со следующими свойствами:

Суммарные фенолы, $кг/м^3$	9,49
Летучие (одноатомные) фенолы, $кг/м^3$	0,94
Нелетучие (двухатомные) фенолы, $кг/м^3$ :	
по анализу	9,21
по разности	8,55
Летучие кетоны (ацетон), $кг/м^3$	0,23
Летучие кислоты (уксусная кислота), $кг/м^3$	0,57
Летучие основания ( $NH_3$ ), $кг/м^3$	0,50
pH	5,3

Балансы распределения фенолов между фазами составлялись следующим образом. Все экстракты, полученные при экстракции фенольной воды определенным количеством растворителя по перекрестной схеме, обрабатывались раствором щелочи и промывались водой (промывная вода добавлялась к феноляту). Полученные щелочные растворы анализировались на содержание одноатомных (летучих) и суммарных фенолов. Общее количество выделенных фенолов проверялось по анализу воды после третьей экстракции. В случае несущественных расхождений в балансе концентрация одноатомных фенолов в воде после первых двух ступеней рассчитывалась по анализам экстрактов и воды после 3-й ступени. Поэтому общая сумма одноатомных фенолов в некоторых опытах может незначительно отличаться от результатов анализа исходной воды.

Баланс двухатомных (нелетучих) фенолов составлялся по разности.

В качестве избирательных растворителей использовался бензол («ч»), сланцевый бензин, получаемый на установке дистилляции СПК «Кохтла-Ярве» им. В. И. Ленина, и бензол с присадкой диизопропилового эфира (фракция 66—70° С, выделенная из технического продукта).

Сланцевый бензин, использованный в опытах, имел следующие свойства:

Плотность при 20° С	0,782
Показатель преломления	1,392
Содержание фенолов, %	1,2
Фракционный состав:	
начало кипения, °С	94
10% перегоняется при температуре	112
50% перегоняется при температуре	135
90% перегоняется при температуре	157
конец кипения, °С	177 (98%)

До использования бензин обесфеноливался раствором NaOH и промывался водой.

Результаты экстракции (табл. 4—6) показывают, что с повышением числа обработок значительно уменьшается кажущийся коэффициент межфазового распределения как одноатомных, так и двухатомных фенолов, но увеличивается доля дифенолов в экстрагированном продукте. Существенное уменьшение коэффициента межфазового распределения монофенолов с повышением числа обработок, по-видимому, объясняется поликомпонентностью смеси. В случае же дифенолов такое предположение явно кажется недействительным, так как вряд ли можно предполагать, что дифенолы содержат какие-то вещества, почти полностью извлеченные в первой ступени.

Более подробный анализ полученных результатов показывает, что концентрация дифенолов в полученных экстрактах близка к концентрации насыщенного в данных условиях раствора. Следовательно, их содержание в экстракте определяется не истинной статикой распределения, а растворимостью в смеси растворителя и монофенолов. В этом случае избирательность растворителя в реальных условиях может быть выше, чем рассчитана по коэффициентам распределения. При незначительных концентрациях фенолов в растворителе растворимость дифенолов ( $y$ ,  $кг/см^3$ ) должна выражаться линейной функцией от концентрации монофенолов ( $x$ ,  $кг/м^3$ ) в виде

$$y = a + bx,$$

где числовые параметры « $a$ » и « $b$ » означают, соответственно, растворимость дифенолов в чистом растворителе (без монофе-

## Избирательная экстракция одноатомных фенолов из подсмольной воды бензолом при 40°С

Показатели	5% бензола			10% бензола			15% бензола		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Фенолы в экстракте, кг/м <sup>3</sup> воды, в том числе: одноатомные	0,345	0,260	0,191	0,567	0,274	0,172	0,714	0,305	0,197
Выделено одноатомных фенолов, %: от исходных от поступающих в данную ступень	0,235	0,160	0,092	0,359	0,164	0,092	0,434	0,176	0,097
Содержание одноатомных фенолов в экстрагированных фенолах, %	25,0	17,0	9,8	38,2	17,4	9,8	46,2	18,7	10,3
	25,0	22,7	16,9	38,2	28,3	22,0	46,2	34,8	29,4
Одноатомные фенолы в воде: кг/м <sup>3</sup> % от фенолов	68,1	61,6	48,1	63,3	60,0	53,5	60,7	57,7	49,2
	0,705	0,545	0,453	0,581	0,417	0,325	0,506	0,330	0,233
Кажущийся коэффициент распределения: одноатомных фенолов двухатомных фенолов	7,7	6,1	5,2	6,5	4,8	3,8	5,8	3,9	2,8
	6,64	5,85	4,06	6,15	3,92	2,83	5,71	3,54	2,77
Избирательность растворителя	0,26	0,24	0,24	0,25	0,13	0,10	0,23	0,11	0,08
	3,2	3,2	2,8	3,2	3,4	3,3	3,2	3,5	3,5

Избирательная экстракция одноатомных фенолов из подсмольной воды сланцевым бензином при 40°С

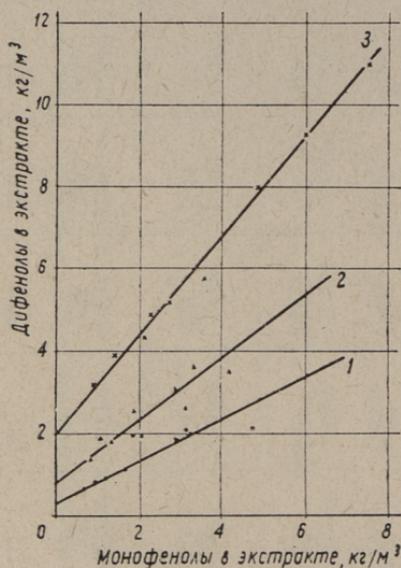
Показатели	5% бензина			10% бензина			15% бензина		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Номер ступени	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Фенолы в экстракте, кг/м <sup>3</sup> воды, в том числе: одноатомные	0,386 0,209	0,296 0,154	0,226 0,092	0,710 0,330	0,400 0,202	0,292 0,102	0,900 0,417	0,480 0,194	0,321 0,119
Выделено одноатомных фенолов, %: от исходных от поступающих в данную ступень	26,0 26,0	19,1 25,9	11,4 20,8	41,0 41,0	25,1 42,6	12,7 37,5	46,1 46,1	21,4 39,8	13,1 40,6
Содержание одноатомных фенолов в экстрагированных фенолах, %	54,2	52,0	40,8	46,5	50,5	55,0	46,3	40,5	37,1
Одноатомные фенолы в воде: кг/м <sup>3</sup> % от фенолов	0,596 6,6	0,442 5,0	0,350 4,1	0,475 5,4	0,273 3,3	0,171 2,1	0,488 5,7	0,294 3,6	0,175 2,2
Кажущийся коэффициент распределения: одноатомных фенолов двухатомных фенолов	7,0 0,42	7,0 0,35	5,3 0,33	6,95 0,47	7,4 0,25	6,0 0,24	5,7 0,40	4,4 0,245	4,5 0,18
Избирательность растворителя	2,8	3,0	2,8	2,7	3,4	3,2	2,7	2,9	3,2

Избирательная экстракция одноатомных фенолов из подсмольной воды смесью бензола и диизопропилового эфира при 40° С

Растворитель содержит 10% диизопропилового эфира

Показатели	5% растворителя			7,5% растворителя			10% растворителя		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Номер ступени									
Фенолы в экстракте, кг/м <sup>3</sup> воды, в том числе: одноатомные	0,940	0,467	0,359	1,165	0,596	0,402	1,312	0,636	0,414
Выделено одноатомных фенолов, %: от исходных от поступающих в данную ступень	41,4	18,9	12,6	49,9	22,2	11,8	54,3	23,8	10,2
Содержание одноатомных фенолов в экстрагированных фенолах, %	41,4	32,3	31,8	49,9	44,2	42,0	54,3	52,0	46,7
Одноатомные фенолы в воде: кг/м <sup>3</sup> % от фенолов	0,534 6,2	0,362 4,5	0,247 3,2	0,457 5,5	0,255 3,3	0,148 2,0	0,411 5,0	0,197 2,6	0,105 1,5
Кажущийся коэффициент распределения: одноатомных фенолов двухатомных фенолов	14,1 1,41	9,5 0,77	9,3 0,66	13,2 1,21	0,71 10,5	9,6 0,55	11,9 1,06	10,8 0,58	8,8 0,48
Избирательность растворителя	2,3	2,5	2,6	2,4	2,7	2,9	2,4	2,9	2,9

нолов) и увеличение растворимости дифенолов в смеси растворитель—монофенолы (на каждый кг монофенолов).



Фиг. 1. Концентрация дифенолов в экстракте в зависимости от концентрации монофенолов.

Растворители: 1 — бензол; 2 — сланцевый бензин; 3 — бензол + 10% диизопропилового эфира

Из фигуры 1 явствует, что линейная зависимость между концентрациями моно- и дифенолов в экстракте удовлетворительно сохраняется для всех использованных растворителей. Концентрация дифенолов в экстракте может быть рассчитана по следующим формулам:

В бензольном экстракте:

$$y = 0,3 + 0,5x.$$

В бензиновом экстракте:

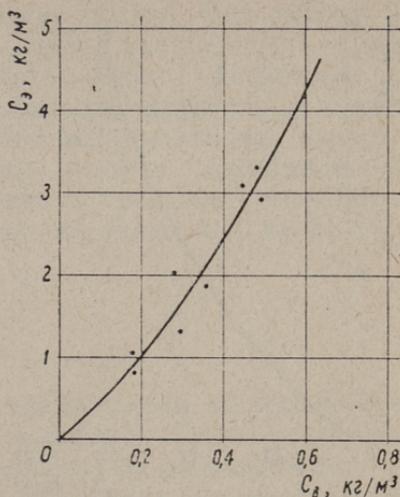
$$y = 0,8 + 0,75x.$$

В бензольном экстракте с присадкой 10% диизопропилового эфира:

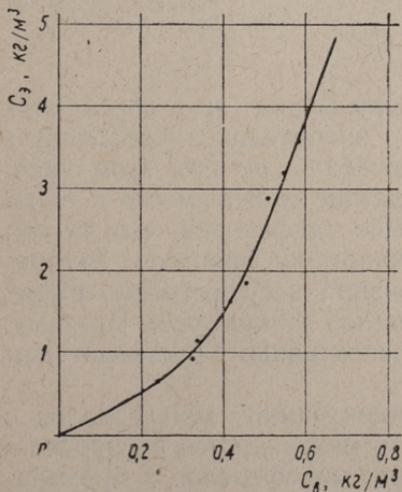
$$y = 2,0 + 1,20x.$$

По всей вероятности, растворимость дифенолов в экстракте должна зависеть от состава фенолов, и в случае экстракции из воды с другими свойствами числовые параметры «а» и «b» будут несколько отличаться от приведенных выше.

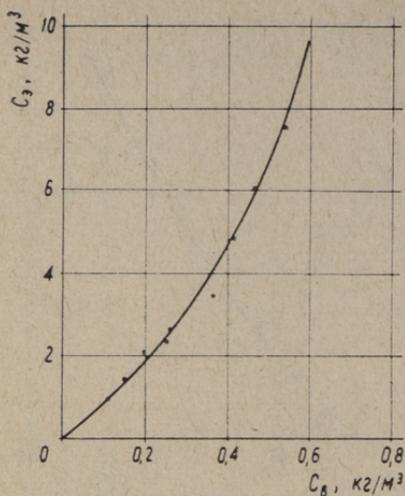
Фиг. 2. Кривая межфазового распределения монофенолов в системе подсмольная вода — бензол при 40° С



Сопоставление результатов различных серий опытов показывает, что коэффициент межфазового распределения монофенолов при перекрестной экстракции с любым количеством растворителя и при любом числе обработок удовлетворительно коррелируется с концентрацией монофенолов в воде, т. е. для данного растворителя и образца подсмольной воды может (при определенной температуре) быть составлена только одна кривая межфазового распределения, независящая от количества растворителя и числа обработок. В случае образца воды, использованного в настоящей работе, концентрации монофенолов в фазах растворителя ( $C_\epsilon$ , кг/м³) и подсмольной воды



Фиг. 3. Кривая межфазового распределения монофенолов в системе подсмольная вода — сланцевый бензин при 40° С



Фиг. 4. Кривая межфазового распределения монофенолов в системе подсмольная вода—бензол с присадкой 10% диизопропилового эфира при 40° С.

( $C_в$ , кг/м³) связаны следующими уравнениями (рассчитаны методом наименьших квадратов):

Подсмольная вода — бензол (фиг. 2):

$$C_в = 0,31 \cdot C_э^{0,52}.$$

Подсмольная вода — бензин (фиг. 3):

$$C_в = 0,19 \cdot C_э^{0,83}.$$

Подсмольная вода — бензол с присадкой 10% диизопропилового эфира (фиг. 4):

$$C_в = 0,117 \cdot C_э^{0,76}.$$

Представленные результаты показывают, что присадка к бензолу диизопропилового эфира значительно увеличивает экстрагирующие свойства растворителя, но при этом ухудшается его избирательность. Вследствие этого вместе с одноатомными фенолами теряется больше дифенолов, что, несомненно, отрицательно влияет на экономику процесса. Экстрагирующие свойства сланцевого бензина несущественно выше, чем бензола, но в то же время он менее избирателен. Поэтому, по мнению авторов, наиболее перспективным растворителем следует считать бензол.

Поскольку с уменьшением концентрации монофенолов в воде уменьшается и коэффициент их межфазового распределения, достижение степени извлечения монофенолов в промыш-

ленных условиях выше 70—80% очень трудно. Оно связано с необходимостью резко увеличивать расход растворителя, что, в свою очередь, вызывает увеличение потерь дифенолов с экстрактом и затраты на регенерацию растворителя, а также уменьшение пропускной способности экстракционных аппаратов по воде. Поэтому, по мнению авторов, избирательной экстракцией в промышленных условиях реально уменьшить содержание монофенолов в продукте не более, чем до 2—3%.

### Выводы

1. Определены коэффициенты межфазового распределения важнейших представителей моно- и дифенолов сланцевой подсмольной воды в системе вода—неполярный растворитель.

2. Исследована избирательная экстракция монофенолов из сланцевой подсмольной воды по перекрестной схеме и составлены балансы распределения фенолов по ступеням. Установлено, что кажущаяся избирательность растворителя зависит не от истинной статистики распределения, а от растворимости дифенолов в растворителе, содержащем монофенолы.

3. В реальных для промышленности условиях можно достигнуть уменьшения содержания монофенолов в дифенолах с 10% до 2—3%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп, К. Я. Сиймер. Труды Таллинского политех. ин-та, сер. А, № 210, 59 (1964).
2. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. Труды Таллинского политех. ин-та, сер. А, № 210, 109 (1964).

**A Study of the Selective Extraction of Monofunctional Phenols  
from the tar Water of Estonian Bituminous Shale**

(Part I)

Summary

The selective extraction of monofunctional phenols from the tar water of Estonian bituminous shale by cross current method using benzene, gasoline fraction of shale oil and mixture of benzene and diisopropyl ether has been studied. The distribution coefficients for some characteristic mono- and bifunctional phenols containing in the tar water between  $H_2O$  and organic solvent at 20, 40 and 60 °C have been determined. The equilibrium curves for monofunctional phenol fraction of tar water at 40 °C in water — solvent systems are presented. The relation between the concentration of bifunctional phenols in extracts has been expressed by a linear function of the concentration of monofunctional phenols.

From the data obtained it has been concluded that the content of monofunctional phenols in the phenols under industrial conditions can be reduced by extraction not more than to 2—3%.

*Х. Я. Тамвелиус, Л. И. Мэлдер*

## ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ОДНОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ ИЗ СЛАНЦЕВОЙ ПОДСМОЛЬНОЙ ВОДЫ

Сообщение 2

В первом сообщении [1] рассматривалась экстракция монофенолов из сланцевой подсмольной воды углеводородными растворителями по перекрестной схеме и приведены кривые межфазового распределения монофенолов в некоторых системах. Там же показано, что в реальных условиях фактическая избирательность растворителя по отношению к монофенолам несколько выше, чем рассчитанная по коэффициентам распределения. Это объясняется, в первую очередь, ограниченной растворимостью дифенолов в углеводородных растворителях, в результате чего концентрация дифенолов в углеводородном растворителе близка к концентрации насыщенного в данных условиях раствора. Поэтому содержание дифенолов в экстракте определяется не истинной статикой распределения, а растворимостью их в смеси растворителя и монофенолов.

Кривые межфазового распределения монофенолов, полученные на основании результатов перекрестной экстракции, несомненно, не совпадают с истинными кривыми распределения при противоточной схеме. Поэтому в данной работе составлены балансы распределения фенолов при экстракции в условиях, близких к условиям возможного промышленного процесса. Число теоретических ступеней (1—3) было выбрано с учетом эффективности работающих на СПК «Кохтла-Ярве» им. В. И. Ленина безнасадочных распылительных колонн (не более 2,0 на одну колонну).

Противоточная экстракция в лабораторных условиях имитировалась в виде т. н. ступенчато-непрерывного процесса, пред-

ложенного Альдерсом [2]. Подобный метод исследования дает возможность исключить все явления кинетики массообмена и получить данные межфазового распределения фенолов в условиях, близких к равновесным.

В опытах использовалась вода, отобранная из емкости поступающей воды установки дефеноляции СПК «Кохтла-Ярве» им. В. И. Ленина в январе 1968 г. Она характеризовалась сравнительно низким содержанием фенолов (суммарные —  $5,76 \text{ кг/м}^3$ , летучие —  $0,680 \text{ кг/м}^3$ , нелетучие —  $5,08 \text{ кг/м}^3$ ).

Балансы фенолов по ступеням составлялись по методике, описанной ранее [1]. Расчет распределения по ступеням проводился по анализу воды после последней ступени и количеству фенолов в экстракте в каждой ступени. Как правило, фактическое содержание фенолов в исходной воде и рассчитан-

Таблица 1

**Избирательная экстракция одноатомных фенолов из подсмольной воды по противоточной схеме бензолом при  $40^\circ \text{C}$ .**

**Количество растворителя 15% от воды**

Показатели	1 ступень	2 ступени		3 ступени		
	1	1	2	1	2	3
Фенолы в исходной воде (рассчитано по балансу), $\text{кг/м}^3$ , в том числе: одноатомные	5,69 0,714	5,80 0,659		5,92 0,642		
Фенолы в экстракте, $\text{кг/м}^3$ , воды, в том числе: одноатомные	0,807 0,387	0,901 0,405	0,414 0,153	1,049 0,421	0,602 0,215	0,334 0,108
Выделено одноатомных фенолов, % от исходных	54,2	37,9	61,5	32,1	48,8	65,6
Содержание одноатомных фенолов в экстрагированных фенолах, %	47,9	45,0	38,0	40,1	35,7	32,4
Фенолы в воде, $\text{кг/м}^3$ , в том числе: одноатомные	4,88 0,327	5,31 0,407	4,90 0,254	5,47 0,436	5,20 0,329	4,87 0,221
Кажущийся коэффициент распределения: одноатомных фенолов	7,89	6,62	4,02	6,40	4,35	3,25
двухатомных фенолов	0,62	0,67	0,37	0,83	0,53	0,32

ные в различных опытах на основании баланса по ступеням отличались несущественно.

Межфазовое распределение фенолов сланцевой подсмольной воды при противоточной экстракции бензолом и сланцевым бензином\*, взятым в количестве 15% от воды, при температуре 40° С приводятся в таблицах 1 и 2 в качестве примера.

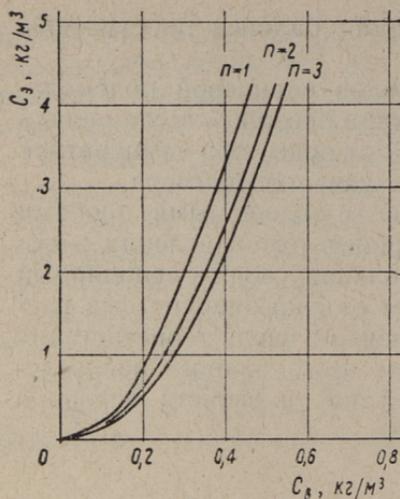
Опыты, проведенные авторами с различными пробами подсмольной воды, показали, что кривые распределения одноатомных фенолов в системе подсмольная вода—неполярный растворитель практически не зависят от соотношения фаз растворителя и воды, но несколько зависят от числа теоретических ступеней ( $n$ ) по противотоку. Кроме этого, кривые распределения существенно зависят от состава и свойств исходной воды и, несомненно, от температуры.

Таблица 2

**Избирательная экстракция одноатомных фенолов из подсмольной воды по противоточной схеме сланцевым бензином при 40° С**  
**Количество растворителя 15% от воды**

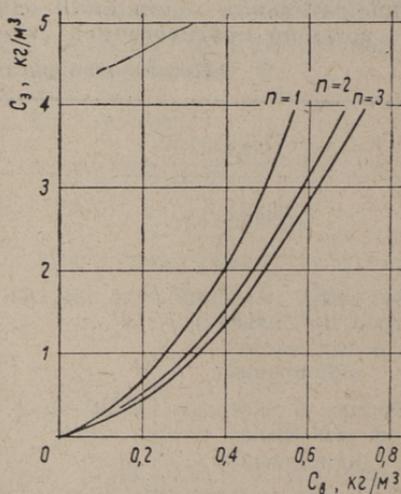
Показатели	1 ступень	2 ступени		3 ступени		
	1	1	2	1	2	3
Фенолы в исходной воде (рассчитано по балансу), $кг/м^3$ , в том числе: одноатомные	5,72 0,677	5,79 0,656		5,82 0,671		
Фенолы в экстракте, $кг/м^3$ воды, в том числе: одноатомные	0,763 0,321	0,867 0,333	0,508 0,167	0,957 0,367	0,657 0,239	0,420 0,131
Выделено одноатомных фенолов, % от исходных	47,4	25,3	50,8	19,1	35,2	54,7
Содержание одноатомных фенолов в экстрагированных фенолах, %	42,1	38,4	32,9	38,4	36,3	31,2
Фенолы в воде, $кг/м^3$ , в том числе: одноатомные	4,96 0,356	5,43 0,490	4,92 0,323	5,52 0,543	5,28 0,435	4,86 0,304
Кажущийся коэффициент распределения: одноатомных фенолов двухатомных фенолов	6,01 0,64	4,53 0,72	3,44 0,49	4,50 0,79	3,66 0,57	2,90 0,42

\* Свойства использованного сланцевого бензина приведены в [1].



Фиг. 1. Кривые межфазового распределения монофенолов в системе подсмольная вода—бензол при противоточной экстракции ( $t = 40^{\circ}\text{C}$ )

Фиг. 2. Кривые межфазового распределения монофенолов в системе подсмольная вода — сланцевый бензин при противоточной экстракции ( $t = 40^{\circ}\text{C}$ )



В случае образца воды, использованного в настоящей работе, концентрация монофенолов в фазах растворителя ( $C_3$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ) и подсмольной воды ( $C_в$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ) связана следующими уравнениями.

Подсмольная вода — бензол при  $40^{\circ}\text{C}$  (фиг. 1):

$$C_в = 0,219 C_3^{0,49} \quad (n = 1),$$

$$C_в = 0,251 C_3^{0,49} \quad (n = 2),$$

$$C_в = 0,263 C_3^{0,50} \quad (n = 3).$$

Подсмольная вода — сланцевый бензин при 40° С (фиг. 2):

$$C_{\text{в}} = 0,246 C_{\text{э}}^{0,55} \quad (n = 1),$$

$$C_{\text{в}} = 0,302 C_{\text{э}}^{0,60} \quad (n = 2),$$

$$C_{\text{в}} = 0,333 C_{\text{э}}^{0,59} \quad (n = 3).$$

Как и при перекрестной схеме экстракции, концентрация дифенолов в экстракте линейно зависит от концентрации монофенолов. Для дифенолов использованного образца воды характерна сравнительно хорошая растворимость в экстракте. Она выражается следующими уравнениями ( $x$  — концентрация монофенолов в экстракте,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ,  $y$  — концентрация дифенолов в экстракте,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ):

В бензольном экстракте:

$$y = 1,0 + 0,85x.$$

В бензиновом экстракте:

$$y = 1,0 + 1,03x.$$

Столь высокой растворимости дифенолов не найдено в случае других образцов воды. Поэтому, по мнению авторов, данные растворимости, полученные при перекрестной экстракции [1], следует считать более характерными для дифенолов сланцевой подсмольной воды.

Полученные в настоящей работе результаты межфазового распределения монофенолов показали, что основные закономерности, найденные для экстракции с перекрестным током растворителя, сохраняются и в случае противоточной схемы. При экстракции 15—20% бензола или сланцевого бензина при  $n = 2-3$ , что для промышленности вполне реально, можно достигнуть уменьшения содержания монофенолов в воде до 0,2—0,25  $\text{кг}/\text{м}^3$ , что при концентрации суммарных фенолов в исходной воде, равной 10—12  $\text{кг}/\text{м}^3$ , соответствует содержанию монофенолов в товарных водорастворимых фенолах (полученных экстракцией полярным растворителем) 2,5—3%. По мнению авторов, такие фенолы пригодны в качестве исходного сырья для синтеза дубителей и клеевых смол, не используемых в рабочих и жилищных помещениях.

Поскольку содержание фенолов в полученном экстракте невысоко, регенерация растворителя методом дистилляции в промышленных условиях явно невыгодна. По-видимому, регенерацию следует осуществлять путем обработки экстракта раствором щелочи и промывки водой. Полученные феноляты

могут добавляться к сланцевым смоляным фенолятам и перерабатываться вместе с ними.

### Выводы

1. Исследована избирательная экстракция монофенолов из сланцевой подсмольной воды по противоточной схеме бензолом и сланцевым бензином. Составлены балансы распределения фенолов по ступеням и кривые межфазового распределения монофенолов.

2. При экстракции 15—20% бензола или бензина при числе теоретических ступеней, равном 2—3, можно достигнуть уменьшения содержания монофенолов в воде до 0,2—0,25 кг/м<sup>3</sup> (в товарных водорастворимых фенолах 2,5—3%).

3. Растворимость дифенолов в экстракте существенно зависит от состава и свойств исходной подсмольной воды.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Я. Тамвеллиус, Л. И. Мэлдер, А. О. Лээтмаа. См, наст. сборник стр. 117.
2. Л. Альдерс. Жидкостная экстракция. Издательство, Москва 1962.

*H. Tamvelius, L. Mölder*

### A Study of the Selective Extraction of Monofunctional Phenols from the Tar water of Estonian Bituminous Shale

(Part II)

#### Summary

The selective extraction of monofunctional phenols from the tar water of Estonian bituminous shale by countercurrent method using benzene and gasoline fraction of shale oil has been examined. The equilibrium curves for monofunctional phenol fraction of tar water at 40 °C in water-solvent systems depending on the number of extraction stages are presented.

It is recommendable to use 15—20% benzene or gasoline fraction of shale oil from the tar water on the occasion of 2—3 theoretical stages of extraction. In that case the content of monofunctional phenols in the tar water will reduce to 0,2—0,25 kg/m<sup>3</sup>.

*К. Э. Уров, В. И. Литвиновская, Э. И. Стовер*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА С-МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ**

Установление количества метильных групп — неотъемлемая часть изучения структуры сложных органических соединений, в том числе и органической массы каустобиолитов.

Из методов определения связанных с углеродом метильных групп наибольшее распространение получил метод Куна-Рота, основывающийся на окислении вещества смесью хромовой и серной кислот; при этом органическое вещество минерализуется до углекислоты и воды, за исключением групп С-СН<sub>3</sub>, образующих уксусную кислоту, количество которой определяется [1, 2]. Возможности метода неоднократно уточнялись на чистых веществах, предложено несколько его модификаций [3—5]. Метод Куна-Рота применялся при анализе каменных [6, 7] и бурых [8] углей, а также рассеянного органического вещества осадочных пород [9].

Окисление органического вещества некоторых наиболее известных горючих сланцев СССР, выход и состав получающихся при этом продуктов подробно изучены; на основании данных о количестве и составе образующихся при окислении одноосновных карбоновых кислот [10—14] можно в первом приближении найти также содержание С-метильных групп в органической массе сланца. Однако в соответствии с иными целями указанных исследований, в них в качестве окислителя применяли не хромовую кислоту, а перманганат калия, азотную кислоту и другие вещества. Между тем известно, что азотная кислота разрушает также образующуюся при окислении уксусную кислоту [15], а перманганат калия часто не обеспечивает деструкции органического вещества до СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О и СН<sub>3</sub>СООН [6]. В обоих случаях выход летучих кислот ниже возможного. Поэтому окисление хромовой кислотой может дать несколько отличающиеся результаты по выходу одноос-

новых карбоновых кислот, вследствие чего этот метод и был применен при анализе органического вещества двух горючих сланцев с целью определения содержания в них групп C-CH<sub>3</sub>.

В опытах использовали концентраты кукурсита (шахта № 4 треста «Эстонсланец») и кашпирского сланца (шахта № 3, 1 слой), полученные центрифугированием размолотых и обработанных уксусной кислотой сланцев из водных растворов хлористого кальция. Характеристика применявшихся концентратов приведена в таблице 1.

Таблица 1

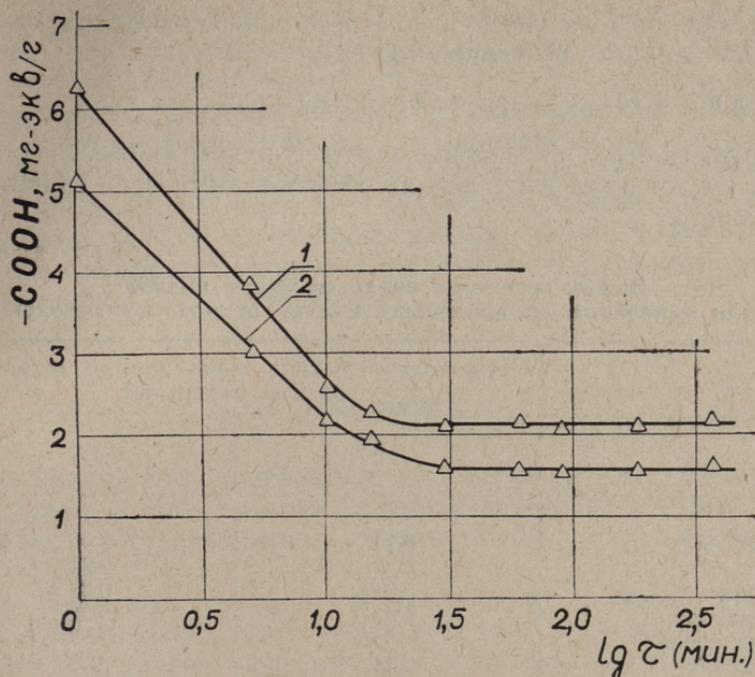
**Характеристика концентратов кукурсита и кашпирского сланца**

Сланец	Вла-га, %	На сухое вещ-во, %			Элементарный состав органического вещества, %			
		Зола	Мин. CO <sub>2</sub>	Орган. масса (испр.)	C	H	S	O+Cl+N (по разности)
Кукурсит	0,7	5,2	0,5	94,4	77,5	9,6	1,5	11,4
Кашпирский	2,0	12,1	0,2	86,4	66,0	7,7	11,5	14,8

Окисление хромовой кислотой проводили в модификации Бартеля и Ла-Форжа [4], увеличив навеску исследуемого вещества до 150 мг и количество реагента до 30 мл. Зависимость выхода летучих с водяным паром кислот от продолжительности окисления до их отгонки паром показана на фиг. 1 (продолжительность реакции отсчитывали с момента закипания смеси на глицериновой бане, нагретой до 150°С).

С точки зрения обобщенных представлений о химизме окисления органических соединений при их анализе по Куну-Роту, полученные результаты являются неожиданными: выход летучих кислот, вместо того, чтобы возрастать по мере увеличения продолжительности окисления и достичь предельного значения при определенной продолжительности опыта, является наивысшим в случае отгонки кислот сразу после добавления окислительной смеси ( $\tau = 0$ ) и уменьшается с увеличением продолжительности окисления, стабилизируясь при окислении в течении 30 минут и более.

При анализе в модификации Бартеля и Ла-Форжа хромовая кислота не восстанавливается перед отгонкой летучих кислот, и поэтому окисление может продолжаться и в процессе их отгонки водяным паром. Действительно, если в продол-



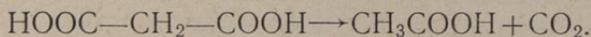
Фиг. 1. Зависимость выхода летучих с водяным паром кислот (мг-экв/г концентрата) от продолжительности окисления керогена ( $\tau$ , мин): 1 — концентрат кукерсита; 2 — концентрат кашпирского сланца

жительных опытах (1—6 часов) для отгонки всех летучих кислот необходимо было отбирать лишь 150—200 мл дистиллята, то в кратковременных опытах (0—15 минут) кислоты отгонялись медленно, и кислотность дистиллята достигала таковой пустого опыта при отгонке 600—900 мл дистиллята. Однако образование дополнительного количества летучих кислот в процессе их отгонки не объясняет полученной количественной зависимости выхода кислот от продолжительности окисления до отгонки.

Правдоподобно предположить, что среди промежуточных продуктов окисления органической массы горючих сланцев есть соединения, которые полностью минерализуются в условиях нагревания с окислительной смесью (в концентрированной кислоте), но разлагаются в условиях отгонки с водяным паром (в разбавленной кислоте) с образованием дополнительного количества летучих кислот.

Такими соединениями могут быть дикарбоновые кислоты, образующиеся в значительном количестве при окислении как кукерсита, так и кашпирского сланца. Известно, например, что

малоновая кислота легко разлагается в разбавленных минеральных кислотах по уравнению [16]:



Поэтому были проведены опыты с рядом чистых дикарбоновых кислот в тех же условиях. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

**Выход летучих с водяным паром кислот при окислении дикарбоновых кислот (в г-экв/г-молекулу)**

Дикарбоновая кислота	Продолжительность окисления до отгонки водяным паром, час	
	0	1,5
Щавелевая	0,14	0,00
Малоновая	0,49	0,02
Янтарная	0,01	0,01
Адипиновая	0,03	0,02
Пимелиновая	0,02	0,02
Пробковая	0,03	0,03
Азелаиновая	0,07	0,06
Себациновая	0,04	0,04

Из приведенных в таблице 2 данных явствует, что в условиях отгонки летучих кислот сразу после добавления окислительной смеси щавелевая (по-видимому, за счет декарбоксилирования в муравьиную кислоту [17]) и особенно малоновая кислоты действительно образуют значительное количество летучих с водяным паром кислот. При предварительном же окислении кислот в течение 1,5 часов летучие кислоты образуются в очень небольшом количестве; частично их образование следует отнести за счет примесей в использованных реактивах.

Таким образом, дикарбоновые кислоты не оказывают заметного влияния на результаты определения С-метильных групп при условии достаточно продолжительного окисления вещества до отгонки летучих кислот. При недостаточной продолжительности предварительного окисления выход летучих кислот получается завышенным в результате разложения малоновой и щавелевой кислот, промежуточных продуктов реакции.

Исходя на основе вышесказанного из результатов продолжительных опытов окисления концентратов сланцев и учитывая содержание органического вещества в концентратах, содержание в них до окисления летучих кислот или их солей

(например, ацетата или хлорида кальция, попавших в концентрат при обогащении), определявшееся путем обработки концентрата 10%-ной серной кислотой и последующей отгонки летучих кислот водяным паром, и составившее 0,12 мг-экв/г и 0,09 мг-экв/г соответственно для концентратов кукурсита и кашпирского сланца, содержание метильных групп, связанных с углеродом, в керогене кукурсита можно оценить в 2,1 мг-экв/г (3,3% по углероду и 6,6% по водороду), в органическом веществе кашпирского сланца — в 1,7 мг-экв/г (3,1% по углероду и 6,6% по водороду).

### Выводы

1. Определено содержание метильных групп, связанных с углеродом, в органическом веществе кукурсита и кашпирского сланца, составляющее соответственно 2,1 мг-экв/г и 1,7 мг-экв/г.

2. Показано, что при недостаточной продолжительности окисления органического вещества перед отгонкой летучих кислот в условиях определения С-метильных групп по Бартелю и Ла-Форжу могут быть получены завышенные результаты вследствие разложения малоновой и шавелевой кислот, образующихся в качестве промежуточных продуктов окисления.

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Kuhn, F. L. Orsa. Analyse organischer Verbindungen durch Oxydation mit Chromsäure. Zeitschrift für angewandte Chemie, 44 (1931), 847.
2. R. Kuhn, H. Roth. Mikro-Bestimmung von Acetyl-, Benzoyl- und C-Methylgruppen. Ber. deutsch. chem. Ges., 66 (1933), 1274.
3. L. G. Ginger. The Chemistry of the Lipids of Tubercle Bacilli. LXXI. The Determination of Terminal Methyl Groups in Branched Chain Fatty Acids. Journal of Biological Chemistry, 156 (1944), 452.
4. В. М. Беликов. Количественное определение метильных групп, связанных с углеродом. Успехи химии, 21 (1952), 496.
5. S. G. Brandenberger, L. W. Maas, I. Dvoretzky. Determination of Methyl Groups in Alkylbenzenes by Chromic Acid Oxidation. Analyt. Chem., 33 (1961), 453.
6. F. Kaiser, H. S. Rao, A. Lahiri. Carbon-bound Methyl Groups and the Mechanism of Coalification. Proceedings of the Symposium on the Nature of Coal, Jealgora, India, 1959, p. 245.
7. R. Bent, W. K. Joy, W. R. Ladner. An Estimate of the Methyl Groups in Coals and Coal Derivatives. Fuel, 43 (1964), 5.
8. J. D. Brooks, R. A. Durie, S. Sternhell. Chemistry of Brown Coal. III. Pyrolytic Reactions. Australian J. Appl. Sc., 9 (1958), 303.

9. П. Ф. Андреев, В. В. Биккенин. Содержание метильных групп как новая характеристика рассеянного органического вещества осадочных пород. *Новости нефтяной техники (Геология)*, № 6, 1956, стр. 21.
10. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, З. А. Дегтерева. Природа керогена прибалтийского горючего сланца-кукерсита и его химические сырьевые качества. Таллин, 1965, стр. 127 и 140.
11. В. А. Ланин, М. В. Пронина. Об органическом веществе горючих сланцев. *Изв. АН СССР, отд. техн. наук*, № 10/11, 1944, стр. 745.
12. В. А. Проскураков, Г. В. Брой-Каррэ. Окисление кендерльского сланца азотной кислотой. *Труды ВНИИТ*, вып. 12, 1963, стр. 5.
13. В. А. Проскураков, Н. А. Емельянова, Е. Н. Новожилова. Окисление кендерльского сланца кислородом воздуха в водной и водно-щелочной среде. *Тр. Ленинград. технол. ин-та им. Ленсовета*, вып. 63, 1964, стр. 45.
14. В. И. Яковлев. Окисление волжских сланцев кислородом воздуха. Автореферат диссертации, Ленинград, технол. институт им. Ленсовета, 1964.
15. C. R. Kinney. The Origin of Acetic Acid by the Oxydation of Coals. *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947), 284.
16. Краткая химическая энциклопедия. Том 2. Москва, 1963, стр. 1050.
17. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, B. 2. Verlag von Julius Springer, Berlin, 1920, S. 506—507.

*K. Urov, V. Litvinovskaja, E. Stoler*

### **Determination of the Carbon-Bound Methyl Groups in the Organic Matter of Bituminous Oil Shales**

#### Summary

The content of the carbon-bound methyl groups in the organic matter of Estonian oil shale and that of the Kashpiric deposit has been estimated by the application of the Kuhn-Roth's procedure in the Barthel and La Forge modification. The organic part of both shales contains close to 2 mg-ekv. of C—CH<sub>3</sub> groups per gram.

It has been also shown that, owing to destruction of malonic and oxalic acids, intermediates of oxidation of many organic substances, a supplementary amount of volatile acids may eliminate when using the chromic acid oxidation technique. That causes too high results in respect to the C-methyl groups value. Prolonged time of oxidation is therefore recommended.

УДК 542.61  
547.535.2*Л. И. Мэлдер, Х. Я. Тамвелиус***ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУХАТОМНЫХ  
ФЕНОЛОВ МЕЖДУ ФАЗАМИ ВОДЫ  
И ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ**

По данным ряда работ [1, 2, 3], при экстракции фенолов из подсмольной воды кажущийся коэффициент межфазного распределения значительно зависит от общей концентрации фенолов в водной фазе. При уменьшении концентрации фенолов в воде, как правило, уменьшается и экстракционная способность растворителя по отношению к фенолам. Это явление связывают обычно с «неидеальностью» системы. Но оно может быть также объяснено исходя из предположения, что коэффициенты распределения индивидуальных дифенолов, содержащихся в фенолах подсмольной воды, настолько различны, что в первых ступенях экстракции извлекаются преимущественно фенолы с более высоким коэффициентом распределения. Вследствие этого вода обогащается трудноизвлекаемыми фенолами, что формально и дает основание для вывода, что уменьшение коэффициента распределения в последующих ступенях экстракции вызвано только уменьшением общей концентрации фенолов в воде.

К сожалению, данных о коэффициентах распределения важнейших индивидуальных дифенолов, содержащихся в подсмольной воде, пока в литературе практически нет: определены только кривые межфазового распределения 2,4-диметилрезорцина, 2,5-диметилрезорцина и 4,5-диметилрезорцина при 20° С в системе бутилацетат — вода [2]. Отсутствуют также данные о температурном эффекте в процессе межфазового распределения алкилрезорцинов.

В настоящее время, исходя из предположения о синергетическом экстракционном эффекте смешанных растворителей, на всех сланцеперерабатывающих предприятиях при экстрак-

ции фенолов из подсмольных вод в качестве растворителя используется смесь дорогостоящего бутилацетата (60—80%) и дешевого диизопропилового эфира (20—40%). Найдено, что экстрагирующая способность этого растворителя по отношению к суммарным водорастворимым фенолам несущественно ниже таковой бутилацетата [4]. С другой стороны, синергетический экстракционный эффект смеси бутилацетата и диизопропилового эфира не может быть объяснен исходя из акцепторно-донорных представлений [5]. Поэтому данный вопрос требует специального изучения.

В настоящей работе сделана попытка изучить закономерности межфазового распределения основных представителей дифенолов сланцевой подсмольной воды при различных условиях (концентрация фенолов, температура экстракции, состав растворителя). Так как индивидуальные дифенолы в достаточных количествах не были доступны, для получения хотя бы приближенных данных о межфазовом распределении использовалась смесь кристаллических дифенолов, выделенных из дистиллята (с пределами кипения 270—290° С при атмосферном давлении) товарных водорастворимых фенолов\*. Смесь двухатомных фенолов имела следующий состав (определен по газохроматографическому методу Ю. Лилле и Х. Кундель [6]):

5-метилрезорцин	38,1%
2,5-диметилрезорцин	22,7%
5-этилрезорцин	6,6%
4,5-диметилрезорцин	9,1%
2,4,5-триметилрезорцин	8,5%
Неидентифицированные дифенолы	15,0%

Кроме этого изучалось распределение резорцина (ч. д. а.).

В опытах по установлению равновесного распределения дифенолов в системе вода — органический растворитель водный раствор исходных фенолов с определенной концентрацией в количестве 1000 мл экстрагировался в термостатированной ( $\pm 1^\circ \text{C}$ ) делительной воронке чистым растворителем (100 мл). Энергичное перемешивание вручную проводилось в течение 5 минут. После отстаивания фазы разделялись и анализировались. Для этого из экстракта отгонялась большая часть растворителя при атмосферном давлении, а полученные фенолы высушивались в вакууме на кипящей водяной бане до постоянного веса. Экстракты анализировались газохроматографическим методом по предложенному Ю. Лилле и Х. Кундель [6] способу (газохроматографическое разделение эфиров, полу-

\* Выделение кристаллических двухатомных фенолов было проведено в Институте сланцев канд. техн. наук А. Я. Рятсеа.

ченных метилированием диметилсульфатом). Содержание отдельных компонентов в воде рассчитывалось по разности, а общее количество фенолов в воде проверялось бромированием (после отгонки следов растворителя).

Количество резорцина определялось в обеих фазах методом бромирования.

Применение в качестве исходных фенолов смесей не может не влиять на точность полученных результатов. Кроме того, нет количественных данных о побочных реакциях, протекающих при этерифицировании анализируемого продукта. Все же использованная методика является в настоящее время единственной приемлемой возможностью для получения приближительных данных, пригодных для технических расчетов.

В опытах изучалось распределение дифенолов между водой и органическим растворителем (бутилацетат, диизопропиловый эфир и бензол) при температурах от  $+20^{\circ}\text{C}$  до  $+60^{\circ}\text{C}$ , с применением различных количеств дифенолов. Некоторые результаты опытов представлены в таблице 1. Эти данные показывают, что в данном интервале температур коэффициенты

Таблица 1

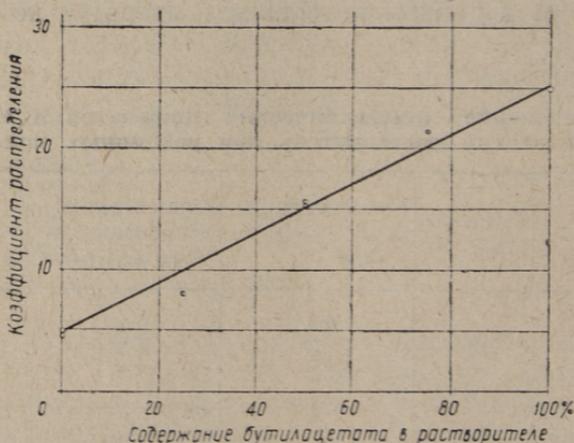
**Распределение кристаллических дифенолов в системе вода—органический растворитель при различных концентрациях**

Растворитель	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Концентрация фенолов в воде, $\text{кг}/\text{м}^3$	Концентрация фенолов в растворителе, $\text{кг}/\text{м}^3$	Кажущийся коэффициент распределения
Бутилацетат	20	1,24	37,8	30,6
		1,17	37,1	31,7
		0,52	15,7	30,3
	40	1,41	35,2	25,0
		0,57	14,2	25,0
		0,064	1,63	25,4
60	1,96	30,9	15,8	
	0,72	11,9	16,5	
	0,147	2,35	16,0	
Диизопропиловый эфир	20	3,04	21,5	7,07
		0,85	6,02	7,08
	40	3,43	16,2	4,72
		1,14	4,58	4,01
		0,127	0,59	4,65

распределения практически не зависят от общей концентрации фенолов в воде. Следовательно, концентрационный эффект в первом приближении может не учитываться. Зато температурная зависимость коэффициентов распределения оказалась очевидной: с повышением температуры коэффициент распределения уменьшается.

Анализ фенольных экстрактов при различных условиях экстракции показал, что изученные дифенолы действительно имеют существенно различающиеся коэффициенты распределения: всеми растворителями наиболее трудно экстрагируются 5-метилрезорцин и 4,5-диметилрезорцин, а легче других компонентов 2,5-диметилрезорцин. Диизопропиловый эфир является для использованной смеси дифенолов приблизительно в 4,5 раза худшим растворителем, чем бутилацетат.

Зависимость коэффициента распределения смеси дифенолов от состава растворителя (смеси бутилацетата и диизопропилового эфира) представлена на фиг. 1.



Фиг. 1. Зависимость коэффициента межфазового распределения дифенолов сланцевой подсмольной воды от состава растворителя в системе вода—смесь бутилацетата и диизопропилового эфира при 40° С

Из приведенного графика следует, что коэффициенты распределения дифенольной смеси линейно зависят от состава смешанного растворителя. Следовательно, такой растворитель не обладает повышенной экстрагирующей способностью в отношении к смеси дифенолов. На основании анализа полученных экстрактов никакой нелинейности в экстрагирующей способности смешанного растворителя не удалось установить и в отношении к любому индивидуальному дифенолу.

Следовательно, при применении смешанного растворителя достижение эффекта экстракции, равного эффекту чистого бутилацетата, возможно только за счет увеличения общего количества растворителя. Целесообразность использования смешанного растворителя в промышленных условиях следует решать с точки зрения экономических и технических соображений (потери растворителя, затраты на регенерацию, скорость отстаивания, нагрузка отдельных аппаратов и т. д.

Для получения общих уравнений зависимости коэффициента распределения дифенолов от условий процесса равновесные данные индивидуальных дифенолов (19 опытных точек для каждого вещества) подвергались математической обработке методом наименьших квадратов [7]. Обработка показала, что в наилучшем согласии с опытными данными находится квадратичное уравнение, в которое входят только линейные эффекты и эффект взаимодействия входных параметров (температуры и состава растворителя), но не входят члены, содержащие квадраты входных параметров. Коэффициенты распределения дифенолов выражаются следующими формулами ( $x_1$  — температура, °С,  $x_2$  — содержание бутилацетата в смеси с диизопропиловым эфиром, объемная доля):

Суммарная фракция кристаллических дифенолов:

$$K_{\text{сумм}} = -0,10x_1 + 27,67x_2 - 0,24x_1x_2 + 9,21 \quad (1)$$

Резорцин:

$$K_{\text{Р}} = -0,025x_1 + 5,78x_2 - 0,053x_1x_2 + 1,913 \quad (2)$$

5-метилрезорцин:

$$K_{5-\text{МР}} = -0,088x_1 + 18,02x_2 - 0,16x_1x_2 + 5,82 \quad (3)$$

2,5-диметилрезорцин:

$$K_{2,5-\text{ДМР}} = -0,27x_1 + 128,0x_2 - 1,73x_1x_2 + 18,17 \quad (4)$$

5-этилрезорцин:

$$K_{5-\text{ЭР}} = -0,26x_1 + 26,90x_2 + 0,015x_1x_2 + 19,61 \quad (5)$$

4,5-диметилрезорцин:

$$K_{4,5-\text{ДМР}} = -0,043x_1 + 17,69x_2 - 0,166x_1x_2 + 4,555 \quad (6)$$

2,4,5-триметилрезорцин:

$$K_{2,4,5\text{-ТМР}} = -0,01x_1 + 26,55x_2 - 0,012x_1x_2 + 10,67 \quad (7)$$

Неидентифицированные дифенолы:

$$K_{\text{неид}} = 30,70x_2 - 0,22x_1x_2 + 10,69 \quad (8)$$

Пригодность уравнений, полученных при использовании дифенольной смеси, для расчета равновесного распределения индивидуального вещества была проверена на чистом 5-метилрезорцине. Найденные при 40° С коэффициенты распределения 5-метилрезорцина в системах вода—бутилацетат и вода—диизопрпиловый эфир (соответственно 13,7 и 2,43) удовлетворительно согласуется со значениями, рассчитанными по формуле 3 (13,9 и 2,30).

По мнению авторов, несмотря на возможные неточности, связанные с анализом фенольных смесей, эмпирические формулы для коэффициентов распределения дифенолов применимы для технических расчетов в интервале температур от +20 до +60° С при использовании в качестве растворителя смеси бутилацетата и диизопрпилового эфира с любым соотношением компонентов ( $0 \leq x_2 \leq 1$ ).

Поскольку составляющие дифенолов сланцевой подсмольной воды значительно различаются по экстрагируемости, при расчетах экстракционного процесса поликомпонентной системы смешанными и несколькими растворителями важным показателем является избирательность растворителя по отношению к определенной составляющей смеси. Она выражается формулой

Таблица 2

**Избирательность растворителей по отношению к некоторым дифенолам при 40° С (избирательность по отношению к 5-метилрезорцину принята за 0)**

Дифенолы	Бутил-ацетат	Смесь бу-тилацетата и диизопр-пилового эфира 1:1	Диизопр-пиловый эфир	Смесь бен-зола и дииз-пропилового эфира 1:1
Резорцин	— 1,11	— 1,08	— 0,92	
5-Метилрезорцин	0	0	0	0
2,5-Диметилрезорцин	1,56	1,51	1,16	1,35
5-Этилрезорцин	0,97	1,00	1,39	1,27
4,5-Диметилрезорцин	0	0	0,2	0
2,4,5-Триметилрезор-цин	0,95	1,05	1,50	1,16

$$\ln \beta = \ln \frac{K_i}{K_j}, \quad (9)$$

где  $\ln \beta$  — избирательность растворителя,  
 $K_i$  и  $K_j$  — коэффициенты распределения разделяемых компонентов  $i$  и  $j$ .

В таблице 2 приведена избирательность растворителей, рассчитанная по формулам 2—7 по отношению к отдельным составляющим смеси (избирательность по отношению к 5-метилрезорцину принята за 0).

Из данных таблицы 2 следует, что при температуре экстракции, близкой к промышленной, избирательность растворителя по отношению к любому дифенолу сравнительно мало зависит от состава растворителя. Поэтому применение смеси бутилацетата и диизопропилового эфира в количестве, эквивалентном по суммарному экстракционному эффекту данному количеству чистого бутилацетата, не дает значительного изменения в степени извлечения отдельных дифенолов из сланцевой подсмольной воды, т. е. при равной глубине очистки воды в одной ступени количественный состав неизвлеченной части фенолов практически не зависит от состава примененного растворителя.

Изменения в избирательности растворителей незначительны и при изменении температуры экстракции.

### Выводы

1. Определены коэффициенты межфазового распределения важнейших составляющих дифенолов сланцевой подсмольной воды в системах вода—бутилацетат, вода—диизопропиловый эфир и вода—смеси бутилацетата и диизопропилового эфира.

Коэффициенты распределения дифенолов в указанных системах линейно зависят от состава растворителя.

Показано, что концентрационная зависимость коэффициентов распределения индивидуальных дифенолов незначительна.

2. Составлены расчетные формулы для коэффициентов распределения при различных температурах и составах растворителя.

3. Из исследованных дифенолов намного хуже остальных экстрагируются резорцин, 5-метилрезорцин и 4,5-диметилрезорцин. Избирательность растворителей (по 5-метилрезорцину) по отношению к любому алкилрезорцину сравнительно мало зависит от состава растворителя.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Иванов, Ю. А. Козак, Н. Ф. Шаронова. Труды ВНИИПС, вып. 7, 261 (1959).
2. Б. И. Иванов, В. В. Макейкина. Труды ВНИИТ, вып. 13, 171 (1964).
3. Б. И. Иванов. Труды ВНИИТ, вып. 13, 185 (1964).
4. Б. И. Иванов, Н. П. Дорохова, Е. В. Бороздина, Е. А. Косарева. Труды ВНИИТ, вып. 12, 266 (1963).
5. Ю. И. Турский, И. В. Филиппов. Очистка производственных сточных вод. Изд. «Химия», Москва, 1967.
6. Ю. Лилле, Х. Кундель. Бюлл. НТИ «Сланцевая и химическая промышленность» (Таллин), № 6, 17 (1965).
7. Н. В. Смирнов, И. В. Дунин-Барковский. Краткий курс математической статистики для технических приложений. Физматгиз, 1959.

*L. Mölder, H. Tamvelius*

### **A Study of the Distribution of Bifunctional Phenols between Water and Organic Solvent**

#### Summary

The distribution coefficients of some bifunctional phenols present in the tar water of Estonian bituminous shale (resorcinol, 5-methylresorcinol, 2,5- and 4,5 dimethylresorcinol, 5-ethylresorcinol, 2,4,5-trimethylresorcinol) in systems  $H_2O$  — butyl acetate,  $H_2O$  — diisopropyl ether and  $H_2O$  — mixture of butyl acetate and diisopropyl ether have been determined.

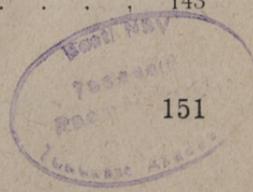
The values of distribution coefficients do not depend substantially on the concentration of phenols in the water.

The equations for calculation of the distribution coefficients at different temperature and composition of solvent are presented. As follows, the extractivity of resorcinol, 5-methylresorcinol and 4,5-dimethylresorcinol is considerably lower than that of other bifunctional phenols studied.

The composition of solvent does not essentially influence the selectivity of solvent.

## СОДЕРЖАНИЕ

1. А. Я. Аарна, Ю. Ф. Вабаоя. Взаимодействие ацетанилидов и имидов с некоторыми фенолами . . . . .	3
2. А. Я. Аарна, Т. К. Капс. Корреляция и предсказание бинарных азеотропов . . . . .	15
3. П. Г. Кристьянсон, К. Р. Кийслер, А. Я. Аарна. Исследование реакции фенолов типа резорцина с формальдегидом	29
4. В. Я. Михкельсон. Разделение смесей органических жидкостей путем диффузии через полимерные пленки . . . . .	41
5. Э. К. Пийроя, М. Ф.-О. Адрат. Об определении силы адгезии краски на поверхности изделий из полиэтилена . . . . .	49
6. Э. К. Пийроя, Т. Ю. Лест. Исследование склеивания полиэтилена высокого давления . . . . .	55
7. Х. Т. Раудсепп, А. А. Суурталь. Исследование методов синтеза виниловых эфиров фенол-формальдегидных смол в водноэтаноловой среде в присутствии щелочи . . . . .	63
8. Х. Т. Раудсепп, И. Р. Эйнборн. Исследование каталитической окислительной деструкции углеводородов и кислородных соединений. (Сообщение 1). Исследование каталитического окисления пентана на катализаторе $O_2$ в газовой фазе . . . . .	73
9. Х. Т. Раудсепп, Х. М. Уйбопуу. Исследование каталитической деструкции углеводородов и кислородных соединений (Сообщение 2). Исследование каталитического окисления некоторых карбоновых кислот кислородом воздуха в газовой фазе на катализаторе двуокиси ванадия . . . . .	85
10. Х. А. Силланд, М. В. Тээару. О реакционной способности сланца-кукерита и керогена при действии газообразного хлористого водорода . . . . .	95
11. Х. А. Силланд, М. В. Тээару. Исследование применимости горючих сланцев и керогена в качестве наполнителя в поливинилхлоридных композициях . . . . .	99
12. А. О. Суурпере, Л. И. Мэлдер. Исследование обесфеноливания сланцевой смолы водными растворами этаноламина. (Сообщение 1) . . . . .	105
13. Х. Я. Тамвелиус, Л. И. Мэлдер, А. О. Лээтмаа. Избирательная экстракция одноатомных фенолов из сланцевой подсмольной воды. Сообщение I . . . . .	117
14. Х. Я. Тамвелиус, Л. И. Мэлдер. Избирательная экстракция одноатомных фенолов из сланцевой подсмольной воды. Сообщение II . . . . .	131
15. К. Э. Уров, В. И. Литвиновская, Э. И. Столер. Определение количества С-метильных групп в органическом веществе горючих сланцев . . . . .	137
16. Л. И. Мэлдер, Х. Я. Тамвелиус. Исследование распределения двухатомных фенолов между фазами воды и органического растворителя . . . . .	143



СБОРНИК СТАТЕЙ  
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
XX  
(ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ)

Таллинский политехнический институт

Редактор К. Уров

Технический редактор Я. Мыттус

Сдано в набор 2 X 1968. Подписано к печати 2 IV  
1969. Бумага 60×90 1/16. Печатных листов 9,5.  
Учетно-издательских листов 8,0. Тираж 500.  
МВ-02389. Заказ № 6028.

Типография «Коммунист», Таллин, ул. Пикк, 2.

Цена 80 коп.

**Сборник статей**  
**по химии и химической технологии XX**  
**(Технология органических веществ)**

УДК 541.12.017:541.571.9

**1. А. Я. Аарна, Ю. Ф. Вабаоя. — Взаимодействие ацетанилидов и иминов с некоторыми фенолами (стр. 3)**

Фенолы обладают сильными электронакцепторными свойствами и образуют молекулярные соединения при помощи водородной связи со многими органическими веществами, в том числе и с амидами, но условия возникновения и структуры их систематически не изучены. В настоящей работе исследовалось взаимодействие резорцина, орцина, 3,4-ксиленола и гидрохинона с ацетанилидом, 2-хлорацетанилидом, 2,2-дихлорацетанилидом, 2,2,2-трихлорацетанилидом, N-ацетил-2-аминонафталином, N-бензил-ацетанидом, N,N'-диацетил-1,6-диаминогексаном, фталинимидом, сукцинимидом и глутаримидом. В экспериментальной части работы приведены 25 диаграмм плавления (23 из них впервые) в 3 таблицах и на 7 фигурах, по которым идентифицировано 8 молекулярных соединений (7 впервые) в кристаллическом состоянии.

Фиг. 7, табл. 5, библиограф. 16.

УДК 541.12.017.3

**2. А. Я. Аарна, Т. К. Капс. — Корреляция и предсказание бинарных азеотропов (стр. 15)**

Методы корреляции азеотропных параметров, имеющиеся в литературе, классифицированы на три класса. Методом наименьших квадратов найдено, что при корреляции и предсказании параметров азеотропов одноатомных фенолов при положительных полиазеотропных сериях более точными являются методы Денъера-Фидлера-Лоури и Иошимото-Машико, а при отрицательных — методы Денъера-Фидлера-Лоури и Скольника. Зависимости между параметрами одного и того же азеотропа отражают с достаточной точностью эмпирические уравнения типа Антуана.

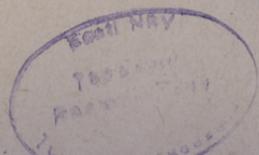
Фиг. 2, табл. 5, библиограф. 52.

УДК 678.632.523.21

**3. П. Г. Кристьянсон, К. Р. Кийслер, А. Я. Аарна. — Исследование реакций фенолов типа резорцина с формальдегидом (стр. 29)**

Исследована реакция резорцина, 5-метилрезорцина и смеси алкилрезорцинов с формальдегидом в растворе капролактама и воды. Определены константы скорости, энергия активации и температурные коэффициенты реакций присоединения формальдегида к фенолам типа резорцина. Показано, что молекулярный комплекс между фенолами и капролактамом сильно влияет на кинетику реакции фенолов типа резорцина с формальдегидом.

Фиг. 6, табл. 3, библиограф. 20.



**4. В. Я. Михкельсон. — Разделение смесей органических жидкостей путем диффузии через полимерные пленки (стр. 41)**

Исследовался характер диффузии органических жидкостей через пленку поливинилхлорида в вакуум и паров органических веществ через полиэтиленовую пленку.

В жидкофазном процессе скорость диффузии находится в прямой зависимости от набухаемости полимера жидкостью. Так, предельные углеводороды практически не диффундируют через поливинилхлорид, скорость диффузии толуола при 80° С составляет 344  $мл/м^2$  час при толщине пленки 0,8 мм. Поливинилхлоридные пленки в принципе пригодны для выделения примеси предельных углеводородов из ароматических, но практическое осуществление процесса затруднено из-за малой скорости и неустойчивости пленки.

Парофазный процесс диффузии через пленки полимеров мало перспективен для разделения органических жидкостей из-за малых скоростей.

Табл. 3, библ. 1.

УДК 667.636.46

**5. Э. К. Пийроя, М. Ф.-О. Адрат. — Об определении силы адгезии на поверхности изделий из полиэтилена (стр. 49)**

Приводятся результаты определения силы адгезии краски на поверхности изделий из полиэтилена. Найдено, что силы адгезии до 400  $г/см$  можно успешно и просто определить по следующей методике. Краску высушивают на поверхности образца по предусмотренному режиму, затем выдерживают в течение часа (можно и больше) при комнатной температуре и наклеивают на слой краски полиэтиленовую ленту с липким слоем. Липкую ленту плотно прижимают к слою краски и спустя 15—30 минут производят определение силы адгезии путем отслаивания краски с поверхности полиэтилена. Для этого применяли динамометр РМИ-5.

Показано, что результаты достаточно хорошо совпадают. Разница между максимальной и минимальной величиной составляла менее 10%, причем на ошибку в 5% приходилось около 75—80% результатов опытов.

Табл. 4, библ. 2.

УДК 678.072.029.4+668.395.7

**6. Э. К. Пийроя, Т. Ю. Лест. — Исследование склеивания полиэтилена высокого давления (стр. 55)**

Приводятся результаты исследования склеивания полиэтилена высокого давления. Найдено, что использованием клея, приготовленного из смеси высокомолекулярного (П-200) и низкомолекулярного полиизобутилена (П-20) можно склеивать образцы полиэтилена высокого давления, не обрабатывая поверхности до склеивания. Максимальная прочность на сдвиг клеевого соединения  $\sim 3$   $кг/см^2$ .

Приводятся кривые зависимости прочности на сдвиг клеевого соединения от удельного давления склеивания, от температуры термической обработки клеевого соединения и от длительности термической обработки.

Показано, что полиэтилен высокого давления можно склеивать без предварительного активирования поверхности при удельном давлении 0,2  $кг/см^2$ , температуре 100° и продолжительности выдержки 180 минут. При этом гарантирована прочность на сдвиг  $\sim 3$   $кг/см^2$ .

Лучший состав клея: 4,6% полиизобутилена П-200; 18,4% полиизобутилена П-20 и 77,0% толуола.

Табл. 4, фиг. 3.

**7. X. Т. Раудсепп, А. А. Суурталь. — Исследование методов синтеза эфиров фенол-формальдегидных смол. Сообщение II. Исследование методов синтеза виниловых эфиров фенол-формальдегидных смол в водно-этаноловой среде в присутствии щелочи (стр. 63)**

Исследован синтез виниловых эфиров фенол-формальдегидных новолачных смол прямым винилированием смол ацетиленом в водно-этаноловой среде в присутствии щелочи.

Опыты были проведены при разных температурах ( $170^{\circ}$ ,  $195^{\circ}$  и  $220^{\circ}$ ), при разных количествах щелочи (0,104, 0,208 и 0,416 экв. КОН на 1 экв. -ОН группы исходной смолы) и при разных продолжительностях реакции (1, 2, 3 и 4 часа).

Показано, что гидроксильные группы фенол-формальдегидной новолачной смолы винилируются в количестве более 80% от теоретического, причем продукт реакции является растворимым в растворителях и полимеризируемой смолой.

Таблиц 6, фигур 2, библиографических источников 4.

УДК 542.943

**8. X. Т. Раудсепп, И. Р. Эйнборн. — Исследование каталитической окислительной деструкции углеводородов и кислородных соединений. Сообщение I.**

**Исследование каталитического окисления пентана на катализаторе  $\text{VO}_2$  в газовой фазе (стр. 73)**

В настоящем сообщении приведены данные по газофазному окислению пентана на катализаторе двуокиси ванадия кислородом воздуха.

Окисление пентана проводилось в реакторе из жаростойкого стекла диаметром 18 мм, который был установлен в нагревательный алюминиевый блок. Объем катализатора 20 мл. Воздух подавался из газометра через реометр. Пентан дозировался из микробюретки.

В жидких продуктах окисления, которые конденсировались в присоске, количество кислот определяли титрованием, а состав методом газожидкостной хроматографии. Собиравшиеся в газометре газы анализировались газоанализатором ВТИ.

Первая серия опытов была проведена при соотношении пентана и кислорода 1:0,84, времени контакта 18—19 сек и температурах от  $205^{\circ}$  С до  $280^{\circ}$  С. Опыты показали, что при температурах ниже  $225^{\circ}$  С окисление пентана протекало медленно, а при температурах выше  $245^{\circ}$  С преобладали процессы полного окисления. Оптимальной температурой окисления можно считать  $225$ — $245^{\circ}$  С, при которой образовалось 0,1—0,11 эквивалентов кислот в пересчете на 1 моль исходного пентана или 66,5—80,0 весовых % на прореагированный пентан.

Увеличение времени контакта при температуре  $225^{\circ}$  С показало, что выход кислот достигал 0,13 экв. на моль исходного пентана.

При увеличении молярного соотношения пентана и кислорода до 1:1,84 выход кислот достигал 0,237 экв. на моль исходного пентана.

Результаты газожидкостного хроматографического анализа показали, что жидкие продукты окисления содержали 93—97% уксусной кислоты и 3—7% пропионовой кислоты. Муравьиная и масляная кислоты и альдегиды присутствовали только в следах.

Таблиц 3, фигур 3, библиографических источников 19.

**9. Х. Т. Раудсепп, Х. М. Уйбопуу. — Исследование каталитической окислительной деструкции углеводородов и кислородных соединений. Сообщение 2.**

**Исследование каталитического окисления некоторых карбоновых кислот кислородом воздуха в газовой фазе на катализаторе двуокиси ванадия (стр. 85)**

Описываются результаты каталитического окисления пропионовой и уксусной кислот в газовой фазе над катализатором двуокиси ванадия. Время контакта 19 сек и соотношение кислород воздуха : исследуемая кислота 1,3 : 1,0 моль/моль. В продукте окисления определили общее содержание кислот и отдельные компоненты идентифицировали методом газовой хроматографии.

Пропионовую кислоту окисляли в интервале температур 175—300° С. Результаты опытов показали, что при окислительной деструкции пропионовой кислоты образуются уксусная кислота, CO<sub>2</sub>, СО и Н<sub>2</sub>О. При температурах 225—250° С выход уксусной кислоты имеет максимум и составляет 36 молярных % от исходной кислоты. Другими продуктами деструкции являются муравьиная кислота и формальдегид, но количества их незначительны.

Опыты окисления уксусной кислоты были проведены в интервале температур 225—300° С. При 300° С достигается почти полная деструкция кислоты. Главными продуктами реакции являются СО<sub>2</sub> и СО, количества образовавшихся муравьиной и гликолевой кислот незначительны.

Таблиц 2, фигур 3, библиографических источников 9.

УДК 678.046.3:678.084

**10. Х. А. Силланд, М. В. Тээару. — Исследование применимости горючих сланцев и керогена в качестве наполнителя в поливинилхлоридных композициях (стр. 95)**

Излагаются результаты исследования влияния тонкоизмельченного прибалтийского горючего сланца и керогена на физико-механические свойства поливинилхлоридных композиций. Показано, что горючий сланец может быть применен в качестве дешевого наполнителя при производстве поливинилхлоридных композиций. Горючий сланец и кероген обладают также стабилизирующими свойствами относительно поливинилхлорида.

Табл. 4, библиографических источников 4.

УДК 662.67

**11. Х. А. Силланд, М. В. Тээару. — О реакционной способности сланца-кукерсита и керогена при действии газообразного хлористого водорода (стр. 99)**

Приводятся результаты исследования способности сланца-кукерсита и керогена связывать химически газообразный хлористый водород. Показано, что количество связанного хлористого водорода зависит от температуры и продолжительности гидрохлорирования.

Табл. 3, библиографических источников 5.

**12. А. О. Суурпере, Л. И. Мэлдер. — Исследование обесфеноливания сланцевой смолы водными растворами этаноламина. (Сообщение I) (стр. 105)**

Изучена возможность обесфеноливания различных фракций сланцевой смолы водными растворами моноэтаноламина и смеси моно- и диэтанол-амина.

Выяснена зависимость выхода и свойств получаемых фенолов от концентрации и количества реагента, а также от химического состава (пределов кипения) исходной фракции смолы.

Найдено, что оптимальной концентрацией для выделения суммарных фенолов из сланцевой смолы следует считать 55—70%. При уменьшении концентрации реагента ниже определенного предела (17—24% в зависимости от количества реагента и пределов кипения фракции), обесфеноливающие свойства его сильно меняются. Такой реагент может применяться в качестве избирательного растворителя для извлечения двухтомных фенолов с выходом 4,5—6% (на исходную фракцию смолы) и содержанием гидроксильной группы 10—11 м.экв./г.

Водные растворы смеси моно- и диэтаноламинов имеют почти равную с растворами моноэтаноламина обесфеноливающую способность, но по технико-экономическим соображениям их использование предпочтительно.

Табл. 1, фиг. 7, библиогр. 7.

УДК 66.061.51  
628.54

**13. Х. Я. Тамвелиус, Л. И. Мэлдер, А. О. Лээтмаа. — Избирательная экстракция одноатомных фенолов из сланцевой подсмольной воды (Сообщение I) (стр. 117)**

Обсуждаются возможные способы уменьшения содержания одноатомных фенолов в фенолах, извлекаемых из фенольных (подсмольных) вод сланцеперерабатывающих предприятий. Предлагается метод избирательной экстракции монофенолов непосредственно из подсмольной воды избирательными растворителями.

Определены коэффициенты распределения наиболее характерных составляющих моно- и дифенолов подсмольной воды между фазами воды и различных органических растворителей, обладающих избирательными свойствами по отношению к одноатомным фенолам. Рассчитана избирательность различных растворителей.

Приводятся результаты экстракции монофенолов из промышленной фенольной воды бензолом, сланцевым бензином и бензолом с добавкой диизопропилового эфира по перекрестной схеме, а также составленные на основании их кривые межфазового распределения монофенолов. Последние не зависят ни от соотношения фаз растворителя и воды, ни от кратности экстракции, но зависят от свойств исходной фенольной воды.

Найдено, что при соотношении фаз растворителя и воды, не превышающем 0,2:1, концентрация дифенолов в экстракте определяется не истинной статикой распределения их, а растворимостью дифенолов в экстракте, содержащем монофенолы. Последняя выражается линейной функцией от концентрации монофенолов.

Табл. 6, фиг. 4, библиогр. 2.

**14. Х. Я. Тамвелиус, Л. И. Мэлдер. — Избирательная экстракция одноатомных фенолов из сланцевой подсмольной воды (Сообщение 2) (стр. 131)**

Приводятся результаты избирательной экстракции монофенолов из фенольной (подсмольной) воды сланцеперерабатывающих предприятий бензолом и сланцевым бензином по противоточной схеме. Найдено, что кривые межфазового распределения монофенолов не зависят от соотношения исходных фаз растворителя и воды, но зависят от числа теоретических ступеней по противотoku. Приводятся кривые распределения монофенолов для систем вода—бензол и вода—сланцевый бензин в географическом и аналитическом виде.

Концентрация дифенолов в экстракте существенно зависит от свойств исходной воды, но в случае одного образца воды выражается линейной функцией от концентрации монофенолов.

Показано, что для достижения содержания монофенолов в воде 0,2—0,25 кг/м<sup>3</sup> необходимо брать 15—20% (от воды) растворителя, и процесс проводить в аппарате, обеспечивающем 2—3 теоретических ступеней контакта. Достижение более глубокой степени извлечения монофенолов связано с необходимостью резко увеличивать расход растворителя.

Для регенерации растворителя предлагается метод обработки экстракта раствором щелочи и водой.

Табл. 2, фиг. 2, библи. 2.

УДК 662.67:541.6

**15. К. Э. Уров, В. Литвиновская, Э. И. Столер. — Определение количества С-метильных групп в органическом веществе горючих сланцев (стр. 137)**

К анализу органического вещества горючих сланцев с целью определения содержания в них метильных групп, связанных с углеродом, применен метод окисления хромовой кислотой (метод Куна-Рота) в модификации Бартеля и Ла Форжа. Содержание С-метильных групп в органической массе кукуерита и кашпирского сланца оценено на основе полученных данных соответственно в 2,1 мг-экв/г (3,3% по углероду и 6,6% по водороду) и 1,7 мг-экв/г (3,1% по углероду и 6,6% по водороду).

Установлено также, что при недостаточной продолжительности окисления исследуемого вещества могут быть получены завышенные данные о содержании в нем С-метильных групп за счет разложения малоновой и шавелевой кислот, промежуточных продуктов окисления многих органических веществ, с образованием дополнительного количества летучих с водяным паром кислот.

Таблиц 2, фигур 1, библиографических источников 17.

УДК 542.61  
547.565.2**16. Л. И. Мэлдер, Х. Я. Тамвелиус. — Исследование распределения двухатомных фенолов между фазами воды и органического растворителя (стр. 143)**

Приводятся результаты определения равновесного распределения основных составляющих дифенолов фенольной (подсмольной) воды сланцеперерабатывающих предприятий в системе вода—смесь бутилацетата и диизопропилового эфира при различных температурах и составе раство-

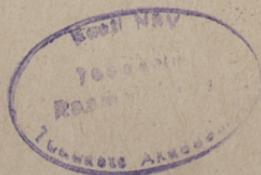
рителя. В опытах использовались чистый резорцин и смесь дифенолов следующего состава (%): 5-метилрезорцин — 38,1, 2,5-диметилрезорцин — 22,7, 5-этилрезорцин — 6,6, 4,5-диметилрезорцин — 9,1, 2,4,5-триметилрезорцин — 8,5, неидентифицированные дифенолы — 15,0. Равновесные фазы анализировались газохроматографическим методом.

Показано, что зависимость коэффициентов межфазового распределения от концентрации незначительна. Коэффициенты распределения дифенолов при данной температуре линейно зависят от состава растворителя.

Приводятся формулы для расчета коэффициентов распределения шести дифенолов в системе вода—смесь бутилацетата и диизопропилового эфира.

Показано, что избирательность растворителя (по 5-метилрезорцину) по отношению к любому изученному алкилрезорцину сравнительно мало зависит от состава растворителя.

Табл. 2, фиг. 1.



**14. Х. Я. Тамвелиус, Л. И. Мэлдер. — Избирательная экстракция одноатомных фенолов из сланцевой подсмольной воды (Сообщение 2) (стр. 131)**

Приводятся результаты избирательной экстракции монофенолов из фенольной (подсмольной) воды сланцеперерабатывающих предприятий бензолом и сланцевым бензином по противоточной схеме. Найдено, что кривые межфазового распределения монофенолов не зависят от соотношения исходных фаз растворителя и воды, но зависят от числа теоретических ступеней по противотоку. Приводятся кривые распределения монофенолов для систем вода—бензол и вода—сланцевый бензин в географическом и аналитическом виде.

Концентрация дифенолов в экстракте существенно зависит от свойств исходной воды, но в случае одного образца воды выражается линейной функцией от концентрации монофенолов.

Показано, что для достижения содержания монофенолов в воде 0,2—0,25 кг/м<sup>3</sup> необходимо брать 15—20% (от воды) растворителя, и процесс проводить в аппарате, обеспечивающем 2—3 теоретических ступеней контакта. Достижение более глубокой степени извлечения монофенолов связано с необходимостью резко увеличивать расход растворителя.

Для регенерации растворителя предлагается метод обработки экстракта раствором щелочи и водой.

Табл. 2, фиг. 2, библи. 2.

УДК 662.67:541.6

**15. К. Э. Уров, В. Литвиновская, Э. И. Столер. — Определение количества С-метильных групп в органическом веществе горючих сланцев (стр. 137)**

К анализу органического вещества горючих сланцев с целью определения содержания в них метильных групп, связанных с углеродом, применен метод окисления хромовой кислотой (метод Куна-Рота) в модификации Бартеля и Ла Форжа. Содержание С-метильных групп в органической массе кукурсита и кашпирского сланца оценено на основе полученных данных соответственно в 2,1 мг-экв/г (3,3% по углероду и 6,6% по водороду) и 1,7 мг-экв/г (3,1% по углероду и 6,6% по водороду).

Установлено также, что при недостаточной продолжительности окисления исследуемого вещества могут быть получены завышенные данные о содержании в нем С-метильных групп за счет разложения малоновой и щавелевой кислот, промежуточных продуктов окисления многих органических веществ, с образованием дополнительного количества летучих с водяным паром кислот.

Таблиц 2, фигур 1, библиографических источников 17.

УДК 542.61  
547.565.2**16. Л. И. Мэлдер, Х. Я. Тамвелиус. — Исследование распределения двухатомных фенолов между фазами воды и органического растворителя (стр. 143)**

Приводятся результаты определения равновесного распределения основных составляющих дифенолов фенольной (подсмольной) воды сланцеперерабатывающих предприятий в системе вода—смесь бутилацетата и диизопропилового эфира при различных температурах и составе раство-

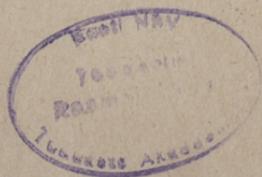
рителя. В опытах использовались чистый резорцин и смесь дифенолов следующего состава (%): 5-метилрезорцин — 38,1, 2,5-диметилрезорцин — 22,7, 5-этилрезорцин — 6,6, 4,5-диметилрезорцин — 9,1, 2,4,5-триметилрезорцин — 8,5, неидентифицированные дифенолы — 15,0. Равновесные фазы анализировались газохроматографическим методом.

Показано, что зависимость коэффициентов межфазового распределения от концентрации незначительна. Коэффициенты распределения дифенолов при данной температуре линейно зависят от состава растворителя.

Приводятся формулы для расчета коэффициентов распределения шести дифенолов в системе вода—смесь бутилацетата и диизопропилового эфира.

Показано, что избирательность растворителя (по 5-метилрезорцину) по отношению к любому изученному алкилрезорцину сравнительно мало зависит от состава растворителя.

Табл. 2, фиг. 1.







Hind 80 kop.