

EP 6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 73 1956

СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

III ВЫПУСК

Ep. 18



ЭСТОНСКОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТАЛЛИН 1956

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ДАННЫЕ О ДИКТИОНЕМО- ВОМ СЛАНЦЕ

І. Введение

Залегание и распространение диктио- немового сланца

В коренных породах Эстонской ССР встречается, кроме горючего сланца, еще другая битуминозная горная порода, известная под названием диктионемового сланца. По геологическому возрасту этот сланец относится к отложениям, граничащим с кембрием и ордовицием. Пласт сланца приурочен к верхней границе оболочного песчаника. Под пластом сланца залегают песчано-глинистые отложения кембрия, а непосредственно выше располагаются глауконитовые пески и известковые отложения ордовичия-готландия. По своему составу диктионемовый сланец является глинистым сланцем и тем самым резко отличается от горючего сланца-кукерсита. Свое название диктионемовый сланец получил из-за большого содержания в нем окаменелостей граптолита (*Dictyonema*).

Выход пласта на поверхность и обнажения диктионемового сланца приурочены к обрыву известнякового массива (глинту) на протяжении всего северного побережья Эстонии. Крайние северные следы сланца обнаружены на западном побережье острова Осмуссаар и мыса Хийу-Ристна в виде прибитой к берегу волнами гальки сланца. Сам пласт залегает там ниже уровня моря и образует морское дно. На дневную поверхность пласт выходит на западе у полуострова Пальдиски и отсюда к востоку прослеживается без перерыва по глинту вдоль берега моря или в его близости до Силламяэ. Ясные обнажения сланца наблюдаются также в долинах рек, пересекающих известняковый массив. Наибольшей мощности пласт сланца

¹ Научный руководитель А. Я. Аарна.

достигает на полуострове Пальдиски, к востоку мощность пласта заметно падает, составляя у города Нарвы всего только 2—3 сантиметра. В Ленинградской области мощность пласта диктионемового сланца снова возрастает и достигает максимальной в обнажениях вдоль берега реки Копорки близ города Павловска. Простираясь к востоку, мощность пласта снова уменьшается [1].

Относительно простираения пласта на юг точных данных нет, однако отмечалось, что при бурении скважин в Ярванди был пересечен пласт диктионемового сланца.

Краткий обзор исследований диктионемового сланца

Первые данные о диктионемовом сланце приводятся в работах геологов В. Хупеля, Я. Фишера и Я. Георга [1], изучавших в конце 18-го столетия геологическое строение Эстонии. Горючие свойства диктионемового сланца стали известны по пожарам, возникшим в отложениях диктионемового сланца в 1807 г. близ маяка Суурупи и в 1837 г. в Кейла-Иоа [1]. Данные о петрографии и минеральном составе по пластам приводятся в работе геолога Фр. Шмидта [2], опубликованной в 1853 г. Первые данные о химическом составе диктионемового сланца приводит А. Купфер [3] в 1870 г. Диктионемовый сланец изучался и в дальнейшем рядом геологов в начале настоящего столетия, как отмечают А. Таммеканн [1] и Х. Винклер [4]. Подробный геологический обзор о диктионемовом сланце А. Таммеканна опубликован в 1922 г. Более детальное химическое исследование диктионемового сланца проводилось в 1928 г. Н. Ряго [5], а затем по термическому разложению диктионемового сланца провели исследование О. Киррет, Н. Герасимов и А. Тикк [6]. В последних двух работах можно отметить преимущественно два направления: во-первых, термическое разложение диктионемового сланца для получения смолы, — сюда в основном относится работа Н. Ряго [5] и отчасти работа О. Киррета с сотрудниками, во-вторых, термическое разложение диктионемового сланца с целью получения газа — рассматривается в последней работе.

Н. Ряго проводила перегонку сланца в алюминиевой реторте до 575° С, получив 89,5% полукоккса, 7,7% смолы

и 2,7% газа. Из полученных продуктов полукоксования исследовалась смола.

Цель работы О. Киррета с сотрудниками заключалась в исследовании зависимости выхода твердых, жидких и газообразных продуктов от температуры термического разложения диктионемового сланца и состава получаемых газов. Конечная температура опытов 520—610° С. В среднем были получены следующие выходы продуктов полукоксования: смолы 3,66%, воды разложения 2,07%, газа 3,41% и полукокса 90,80%. Пробы газа отбирались в температурном интервале 300—600°, через каждые 50° С.

П. Линдвере [7] высказал мнение о возможностях использования диктионемового сланца в качестве технологического сырья.

Надо отметить, что в работах Н. Ряго и О. Киррета с сотрудниками имеются расхождения в выходах смолы и газа, в то время как выходы полукокса в обеих работах почти одинаковы. Следует также отметить, что вышеуказанные работы не приводят материалов об основных закономерностях термического разложения диктионемового сланца.

Настоящее исследование по термическому разложению диктионемового сланца проведено с целью более подробного изучения химического характера диктионемового сланца и процесса его термического разложения в зависимости от различных факторов. Наша дальнейшая задача заключается в более подробном анализе продуктов термического разложения диктионемового сланца для выяснения возможных путей более рационального использования этого сырья.

В настоящей статье освещается первый раздел работы по исследованию химических свойств и термического разложения диктионемового сланца.

Сравнение диктионемового сланца с другими горючими сланцами

По внешнему виду диктионемовый сланец значительно отличается от кукерсита. Окраска диктионемового сланца темнокоричневая, структура однородная и равномерная, твердость несколько большая, чем у кукерсита, удельный вес 1,5—2,0. Воспламеняется он не так легко, как кукерситный сланец, но, будучи зажжен, горит с треском, раз-

брасывая осколки. Более близкое сходство с другими горючими сланцами следует искать в относящихся к тому же геологическому периоду скандинавских отложений. Известно, что по палеогеографическим данным сланцы Эстонии и Скандинавского полуострова относятся к граптолитовой провинции. Сходный с диктионемовым битуминозный пласт встречается на Скандинавском полуострове [1] (в Эстерготланде, Эланде, Вястерготланде, Сякне и Норвегии). В таблице 1 приведены для сравнения некоторые свойства шведского горючего сланца и эстонского диктионемового сланца.

Таблица 1
Свойства диктионемового сланца и шведского горючего сланца

Показатели	Диктионемовый сланец	Шведский горючий сланец [8]
Удельный вес	2,20	2,10
Содержание органической массы, в %	15,32—16,72	28,0
Сера общая, в %	2,7—2,8	6,0
Азот общий, в %	0,3—0,6	0,4—0,5
Выход смолы на сланец, в %	3,7—4,8	5,0—7,6
Выход смолы на органическую массу, в %	20,7	27,0
Отношение С : Н	8,6—10,9	9,3

Значительно большее сходство имеется в минеральной части, что характеризуют данные таблицы 2.

Таблица 2
Состав золы диктионемового сланца и шведского горючего сланца, в %

Компоненты золы	Диктионемовый сланец Маарду	Диктионемовый сланец Поповки [8]	Шведский горючий сланец
SiO ₂	65,92	63,05	59,6
Al ₂ O ₃	15,05	15,97	19,1
Fe ₂ O ₃	7,57	6,66	12,3
CaO	0,70	2,08	1,4
MgO	0,68	2,0	1,4
K ₂ O	8,35	8,18	5,5
Na ₂ O	0,26		0,7
P ₂ O ₅	0,08	0,22	—

У нас в СССР также встречаются горючие сланцы с небольшим содержанием органической массы, которые по выходу продуктов разложения походят на диктионемовый сланец. Данные приводятся в таблице 3.

Таблица 3

Выход продуктов термического разложения различных горючих сланцев (10)

Сланец	Состав органич. массы, в %		Выход продуктов полукоксования, в %			
	С	Н	Полукоккс	Смола	Вода	Газ м ³ /т
Ундорский	63,45	7,3	83,59	7,0	3,9	28,2
Буинский (Чувашская АССР)	62,30	7,8	82,14	8,7	4,1	35,6
Диктионемовый	64,14	7,63	88,8	4,9	3,5	31,4

2. Химические свойства диктионемового сланца

Для исследования химических свойств были взяты пробы диктионемового сланца в Маарду и с правого берега залива Лахепере близ Пальдиски. Места отбора проб были выбраны такие, где сланец не мог быть подвержен влиянию факторов, обуславливающих его выветривание. Обе пробы диктионемового сланца были взяты из верхней части пласта, примерно с глубины двух метров, в различное время года — проба из Маарду в декабре, проба близ Пальдиски в июле месяце. Общий вес взятых проб составлял 50 кг. Для исследований пробы были сокращены и измельчены до прохождения через сито 900 отв/см². Результаты технического анализа приведены в таблице 4.

Сера определялась по методу Эшка согласно ГОСТу 6380-52, а также отдельно определялись сульфатная и колчеданная сера по методу, разработанному Б. Торпаном [11].

Перегонка в алюминиевой реторте проводилась согласно ГОСТу 3168-53.

Углерод и водород диктионемового сланца определяли по Денштедту, азот по Кьельдалю. При вычислении количества конституционной воды пользовались методом, при-

Результаты технического анализа диктионемового сланца

Показатели	Проба из Маарду	Проба из Пальдиски
Влага, в %	2,85	1,65
Зола, в %	80,19	82,86
Сера общая, в %	2,81	2,77
„ сульфатная, в %	0,48	—
„ колчеданная, в %	2,06	—
Летучие вещества, в %	10,81	10,32
Теплотворная способность, высшая, в кал/г	1295	—
Перегонка в алюминиевой реторте:		
смола, в %	4,9	4,52
вода, в %	3,5	3,39
полукокс, в %	88,8	88,84
газ и потери, в %	2,8	3,25

веденным в работе Н. Ряго [5]. Конституционная вода вычисляется по данным общего количества окиси алюминия и по содержанию его в растворимых и нерастворимых силикатах.

Элементарный состав диктионемового сланца (проба из Маарду) следующий:

C	—	11,70%,
H	—	1,10%,
S	—	0,27%,
N	—	0,34%,
O+Cl	—	3,34% (по разнице).

Элементарный состав органической массы диктионемового сланца:

C	—	69,85%,
H	—	6,57%,
S	—	1,61%,
N	—	2,03%,
O+Cl	—	19,94%.

При анализе минеральной части диктионемового сланца исходили из озоленных проб. SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , P_2O_5 и SO_3 определяли классическими методами анализа силикатов (12), сумму окислов щелочных метал-

лов определяли по методу Смита и Na_2O весовым методом в виде натрийцинкуранилацетата (12). Результаты анализов приведены в таблице 5.

Таблица 5

Состав минеральной части диктионемового сланца, в %

Компоненты	Проба из Маарду	Проба из Пальдиски
SiO_2	65,92	64,83
Al_2O_3	15,05	16,13
Fe_2O_3	7,57	7,62
CaO	0,70	0,73
MgO	0,68	0,72
K_2O	8,35	8,13
Na_2O	0,26	0,21
P_2O_5	0,08	0,07
SO_3	1,39	1,56

Для дальнейшей характеристики органической массы диктионемового сланца применяли методику определения кислородсодержащих функциональных групп, обычно используемую при керогене горючего сланца (15).

Для определения функциональных групп органической массы использовали обогащенный диктионемовый сланец, полученный путем центрифугирования в растворе хлористого цинка (уд. вес 1,5). Анализ обогащенной и исходной проб приводится в таблице 6.

Таблица 6

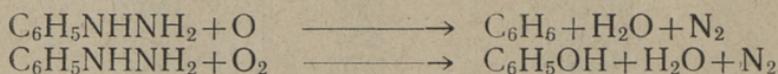
Состав обогащенной и необогащенной проб диктионемового сланца

Проба	Влага, в %	Зола, в %	Элементарный состав, в %				
			C	H	S	N	O+Cl
Обогащенная	0,81	69,24	21,42	1,98	0,49	0,62	6,04
Исходная	2,85	80,19	11,70	1,10	0,27	0,34	3,34

Карбоксильная группа определялась разработанным К. Сысковым и Т. Кухаренко [13] методом ионного обмена с уксуснокислым барием. Этот метод использован для

определения карбоксильной группы в гуминовых кислотах Т. Кухаренко [14] и в керогене горючего сланца А. Аарна [15] и С. Семеновым [16]. Среднее значение проведенных определений было 0,0146 экв/100 г органической массы. Расхождения в отдельных определениях не превышали $\pm 2\%$.

Для определения карбонильной группы применяли метод с фенилгидразином по Штрахе [17], который использован в случае кукурсита Ю. Хюссе [18] и С. Семеновым [16]. Реакция основывается на образовании гидразона под действием фенилгидразина. Непрореагировавшая часть фенилгидразина разлагается раствором Фелинга.



В обоих случаях одной молекуле фенилгидразина соответствует одна молекула азота. За среднее значение карбонильной группы можно считать 0,414 экв/100 г на органическую массу, причем расхождение в отдельных определениях не превышало $\pm 0,5\%$.

Гидроксильная группа определялась методом ацетилирования уксусным ангидридом в растворе пиридина, избыток кислоты оттитровывался потенциметрически. Этот метод нашел применение при исследовании керогена сланца-кукурсита [15, 16].

Определения давали невысокое содержание гидроксильной группы. При этом наблюдались некоторые колебания в результатах.

При составлении кислородного баланса в основу брали содержание гидроксильной группы 0,120 экв/100 г на органическую массу, причем расхождение в отдельных определениях не превышало $\pm 3\%$.

Для определения числа омыления 1 г диктионемового сланца обрабатывали 20 мл 0,5 н. спиртового раствора едкой щелочи на кипящей водяной бане под обратным холодильником в течение установленного для опыта времени. По окончании кипячения избыток щелочи оттитровывался 0,1 н. HCl потенциметрически. В аналогичных условиях проводился контрольный опыт без добавления сланца. Для определения расхода щелочи на реакцию с минеральным веществом в аналогичных условиях были проведены также контрольные опыты с пробами, более

богатыми минеральной частью. Результаты опытов омыления диктионемового сланца приведены в таблице 7.

Таблица 7

Число омыления органической массы диктионемового сланца

№ опыта	Продолжительность опыта, в часах	Число омыления экв/100 г на орг.
1	4	0,304
2	5	0,311
3	6	0,399
4	8	0,342

В качестве среднего числа омыления диктионемового сланца было получено 0,342 экв/100 г орган. массы, с поправкой на минеральную часть.

Если предположить, что реагирующей группой при омылении является сложноэфирная группа, то содержание гидроксильной группы в омыленной пробе должно увеличиться эквивалентно количеству использованной для омыления щелочи. Гидроксильную группу омыленного продукта можно определить на основании следующей формулы (15):

$$\text{ОН}_{\text{(после омыления)}} = \text{ОН}_{\text{(исходной пробы)}} + \text{расход щелочи при омылении.}$$

Омыленные пробы фильтровали и после их высушивания определяли содержание гидроксильной группы по вышеописанному методу. Результаты опытов приведены в таблице 8.

Таблица 8

Определение гидроксильной группы для омыленной пробы

№ опыта	Расход щелочи при омылении экв/100 г	Содержание ОН-группы в омыленной пробе экв/100 г	Вычисленное содержание ОН-группы в омыл. пробе экв/100 г
1	0,304	0,440	0,424
2	0,311	0,431	0,431
3	0,339	0,445	0,459

По данным таблицы 8 можно заключить, что омыляемой группой по всей вероятности является сложноэфирная группа, так как данные определения и расчета совпадают в пределах точности эксперимента.

По вышеприведенным данным, полученным при определении функциональных групп, можно составить баланс распределения кислорода в сланце. Распределение кислорода в органической массе диктионемового сланца в виде функциональных групп приведено в таблице 9.

Таблица 9

Распределение кислорода по функциональным группам органической массы диктионемового сланца

Функциональная группа	Содержание функц. группы экв/100 г орг. массы	Содержание кислорода, в %	От общего количества кислорода, в %
Карбоксильная —COOH	0,0146	0,47	2,36
Карбонильная —CO	0,414	6,56	33,05
Гидроксильная —OH	0,120	1,92	9,63
Сложноэфирная R—COO—R'	0,342	10,93	54,96
Всего		19,88	100,00

Для определения содержания битумов диктионемовый сланец экстрагировали органическими растворителями в аппарате Сокслета. В таблице 10 приводятся данные этих опытов.

3. Термическое разложение диктионемового сланца

Другой задачей данного исследования явилось изучение термического разложения диктионемового сланца при различных температурах. Опыты проводились в течение длительного времени, что обеспечивало практически протекание процесса разложения органической массы сланца до конца.

Опыты по изотермическому разложению сланца проводились в двух различных аппаратах. Для более низко-

Экстракция диктионемового сланца органическими растворителями

Растворитель	Продолжи- тельн. эк- стракции в часах	Растворимость, в %	
		на сланец	на орг. массу
Бензол	32	0,54	3,22
Этиловый спирт	"	0,82	4,89
Серный эфир	"	0,63	4,11
Ацетон	"	0,63	4,11
Ксилол	"	0,54	3,41
Хлороформ	"	0,22	1,32
Петролейный эфир	"	не раство- ряется	—
Пиридин	"	"	—
Четыреххлористый углерод	"	не раство- ряется	—

температурных опытов (при 350—450°C) пользовались массивной ретортой из стальных блоков (рис. 1) объемом в 400 см³. Установка была снабжена электрическим обогревом. Регулирование температуры проводилось при помощи автоматического электронного терморегулятора ЭРМ-47, работающего с двумя термopарами. Одна термопара помещалась в верхней, другая — в нижней части стального блока. Температура в течение опыта замерялась термометрами, помещенными в блок и в сланец. Опыты при более высоких температурах (500—600°C) проводились в стальной цилиндрической реторте (рис. 2), вмещающей до 400 г перегоняемого сланца. Реторта помещалась в металлической бане с электрическим обогревом. Выделяющиеся пары и газы проходили через водяной холодильник, где конденсировались пары смолы и вода. Смола и вода собирались в градуированном с точностью до 0,1 см³ приемнике и их количество определялось объемным и весовым методом. Газ собирался в газометре. По окончании опыта остаток от перегонки из реторты удалялся и взвешивался.

Для продуктов полукоксования диктионемового сланца определялись следующие показатели:

1. При анализе остатка от перегонки: а) содержание

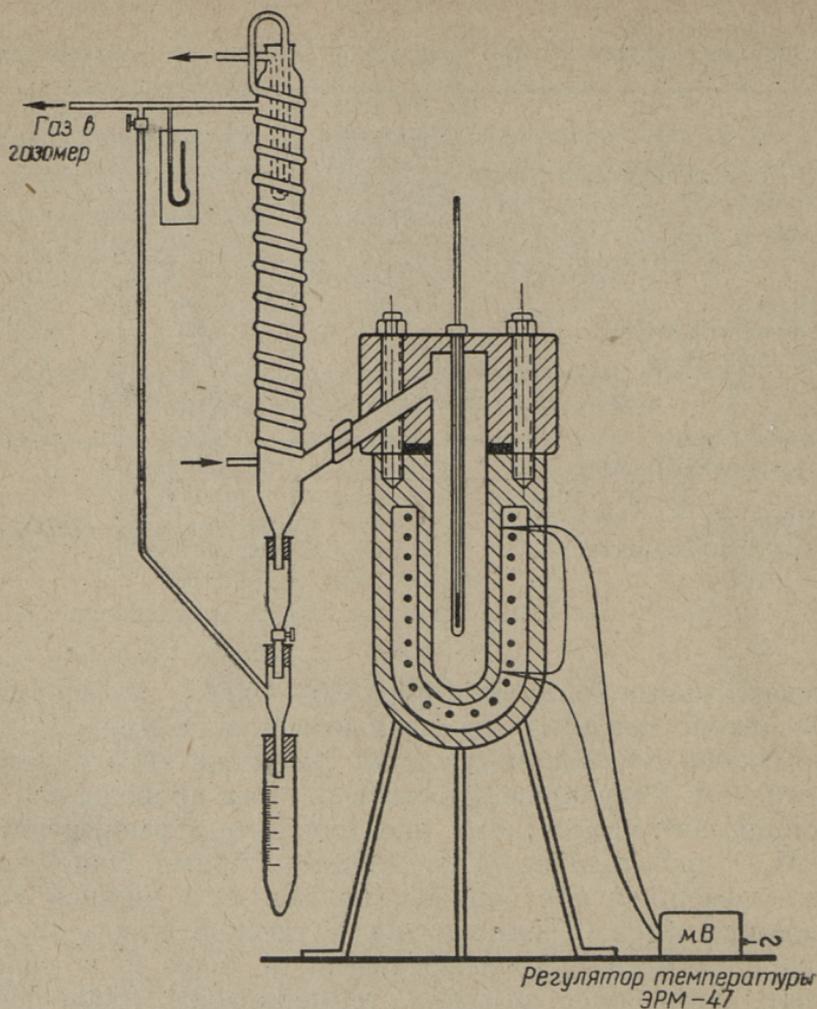


Рис. 1. Аппаратура термического разложения диатомеового сланца.

органического вещества по содержанию золы, б) растворимость твердого остатка в кипящем бензоле.

2. При анализе смол: а) удельный вес при 20°C , б) показатель преломления смолы при 20°C рефрактометром Аббе.

3. Полученный газ анализировался в аппарате ВТИ. Сероводород определяли иодометрически.

Для выделения суммарных продуктов и составления баланса продуктов разложения была проведена серия

опытов в интервале температур 350—600°C. Для опытов были выбраны следующие температуры: 350°C, 400°C, 420°C, 450°C, 470°C, 500°C, 550°C и 600°C. Все опыты длились до тех пор, пока в пределах практически используе-

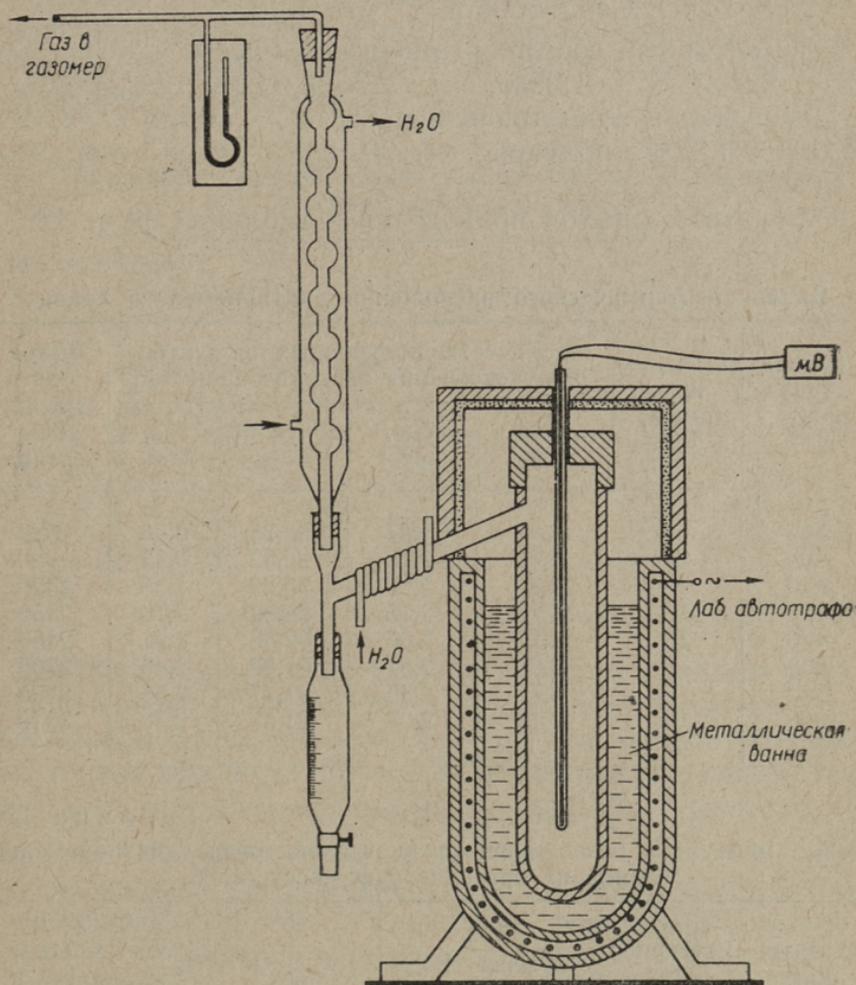


Рис. 2. Аппаратура термического разложения диктионемового сланца

мой точности измерения выделение летучих продуктов прекращалось.

Для составления баланса во всех опытах определяли количество выделившихся газа, воды, смолы и остатка перегонки.

В опытах по термическому разложению диктионемового сланца был использован сланец, взятый из Маарду.

Физико-химические показатели пробы были следующие:

Влага — 2,5%,
 Органич. масса — 15,14%,
 Сера общая — 4,2%.

Элементарный состав органической массы: С — 63,75%,
 Н — 7,78%, S — 1,25%, N — 2,38%, O+Cl — 24,84%.

Перегонка в алюминиевой реторте — смола — 3,31%,
 вода — 3,22%, полукокс — 90,12%, газ + потери — 3,45%.

Результаты опытов приводятся в таблицах 11 и 12.

Таблица 11

Баланс изотермического разложения диктионемового сланца

Температура опыта, в °С	Продолжит. опыта, в часах	Количество полученных продуктов полукоксования на сухое вещество				Выход газа в мл на 100 г сланца
		смола, в %	вода, в %	полукокс, в %	газ, в %	
350	62	—	1,44	98,23	0,34	323
400	23	0,87	1,79	96,52	0,82	930
420	20	1,43	2,00	95,29	1,28	1420
450	18	1,95	2,15	93,80	2,10	2250
470	18	2,77	2,46	92,56	2,21	2450
500	8	2,98	2,67	91,89	2,46	2700
550	6	3,16	2,86	91,47	2,51	3290
600	6	3,16	2,91	91,37	2,56	3310

Таблица 12

Выход продуктов разложения органической массы диктионемового сланца на органическую массу, в %

Температура опыта, °С	Продолжительность опыта, в часах	Смола	Вода	Газ	Остаток	Растворимость остатка в бензоле, в %
350	82	—	9,6	2,0	88,4	4,1
400	33	5,8	11,9	5,4	76,9	9,8
420	20	9,5	13,2	8,5	68,8	12,7
450	18	12,9	14,2	13,9	59,0	16,4
470	18	18,3	16,3	14,6	50,8	19,0
500	8	19,7	17,6	16,3	46,4	21,4
550	6	20,7	19,0	19,4	40,9	8,7
600	6	20,7	19,2	19,8	40,3	4,2

Из данных таблицы 12 видно, что разложение диктионемового сланца с выделением смолы начинается в пределах 350—400°C. Первые капли смолы были замечены при 370°, интенсивное выделение смолы происходит до 470°C, когда выделяется 75% от всего количества смолы, при более высокой температуре количество смолы увеличивается сравнительно мало. Из данных таблицы 12 видно, что при высоких температурах разложения образуется более тяжелая смола.

Таблица 13

Физические свойства смолы изотермического разложения диктионемового сланца

Температура опыта, в °С	Удельный вес при 20°C	Показатель преломления при 20°C
400	0,8921	1,4562
420	0,9122	1,4712
450	0,9335	1,4936
470	0,9543	1,5028
500	0,9667	1,5094
550	0,9682	1,5102
600	0,9686	1,5114

По сравнению с кукурситным горючим сланцем разложение органической массы диктионемового сланца начинается при более высокой температуре, однако удельный вес смолы при этом $d_4^{20} = 0,8921$ значительно ниже удельного веса смолы кукурситного сланца $d_4^{20} = 0,9094$ [19] при одинаковой температуре перегонки.

Анализ остатков полукоксования показал, что полукокс, полученный при 600°C, содержал еще 7,8% горючей массы. Растворимость в бензоле остатка полукоксования диктионемового сланца изменяется по сравнению с кукурситом иначе. Растворимость, как показывает таблица 12, до 500°C непрерывно повышается, затем начинается резкое ее падение. Уменьшение растворимости при более высокой температуре объясняется образованием кокса.

Динамику разложения диктионемового сланца характеризуют пробы газа в зависимости от степени разложения органической массы. Полученные соответствующие данные приведены в таблице 14.

Состав и количество газа при различной степени процесса разложения диктионемового сланца

Температура опыта, °С	H ₂ S %	CO ₂ %	C _n H _m %	CO %	H ₂ %	C _n H _{2m+2} %	N ₂ , % по разности	Выход газа при разложении, в %
350	20,7	16,3	4,2	6,5	25,5	26,8	—	19,0
400	22,3	5,2	8,3	6,2	28,6	29,4	—	24,6
450	18,4	4,8	8,2	3,1	31,2	34,3	—	44,4
500	19,2	6,2	2,2	0,6	32,6	42,2	1,0	69,8
550	8,0	10,1	0,8	1,7	32,5	43,5	3,4	84,3
600	3,6	10,8	0,8	4,4	32,6	42,9	4,9	100,0

Сравнительно большое выделение CO₂ наблюдается в начале процесса термического разложения. В ходе дальнейшего разложения содержание CO₂ быстро уменьшается, достигая минимума при 500°C. Количество водорода и насыщенных углеводородов возрастает непрерывно до окончания перегонки. Сильное выделение H₂S начинается сразу же в начале перегонки и продолжается до 500°C, далее наблюдается заметное понижение содержания H₂S. Такое заметное выделение H₂S при низкой температуре показывает, что в органической массе диктионемового сланца сера не образует прочных связей. Дальнейшее выделение H₂S, повидимому, протекает за счет разложения колчедана. Выделение CO в начале процесса разложения также значительное, с повышением температуры уменьшается, достигая минимума при 500°C. С повышением же температуры выше этого предела выделение CO показывает опять тенденцию к повышению.

При термическом разложении решающим фактором, помимо температуры, является также продолжительность реакции. Согласно этому разложение органической массы диктионемового сланца должно происходить с различной глубиной при одинаковой температуре, но различной продолжительности реакции.

Для подобных опытов выбрали температуру 400°C и 420°C, когда реакция протекает еще с небольшой скоростью и позволяет наблюдать за изменениями, происходящими в выделяющихся продуктах.

Результаты опытов приведены в таблице 15.

Таблица 15

Результаты изотермического разложения диктионемового сланца в зависимости от продолжительности опыта

Показатели	Температура и продолжительность опыта, в час.		400°C				420°C	
	3	6	10	20	3	10		
Выход продуктов полукоксования на органическую массу, в %:								
смола	2,3	4,7	5,8	5,8	6,8	9,4		
вода	5,4	9,2	11,9	11,9	10,4	13,3		
газ	2,2	4,8	5,4	5,4	6,4	8,5		
растворимый в бензоле остаток полукоксования	4,3	6,3	9,8	9,9	10,7	12,5		
нерастворимый в бензоле остаток полукоксования	85,8	75,0	67,1	67,0	65,7	56,3		
Удельный вес смолы при 20°C	0,8813	0,8898	0,8919	0,8921	0,9089	0,9123		
Показатель преломления смолы при 20°C	1,4502	1,4551	1,4560	1,4559	1,4698	1,4708		

Из данных таблицы 15 следует, что при температуре 400°C по истечении трех часов выделилось 39% от всего количества смолы, по истечении шести часов — 81% и десяти часов — 100%; при температуре же 420°C за три часа выход смолы составляет 72,5%. При более высоких температурах процесс полукоксования протекает сравнительно быстро. Дальнейшее удлинение времени перегонки не оказывает значительного влияния на выход продуктов полукоксования.

Проведенные опыты показали также, что при термическом разложении диктионемового сланца в первую очередь образуется легкая часть смолы.

При исследовании термического разложения диктионемового сланца возникает вопрос: какое влияние оказывает высокое содержание минеральной части на выход и качество полученных продуктов перегонки? При исследовании вопроса влияния минеральной части кукурсита на

его термическое разложение многими исследователями высказаны различные мнения и получены расходящиеся результаты (10, 20, 21, 22). Этому вопросу посвящена также одна статья настоящего сборника (см. стр. 41).

При исследовании влияния минеральной части диктионемового сланца пришлось отказаться от возможности варьирования содержания собственной минеральной примеси в сланце, так как обогащение диктионемового сланца даёт крайне небольшой выход обогащенного концентрата. Поэтому полукоксование диктионемового сланца проводили вместе с кукурситом. В этом случае известняк кукурсита мог оказать влияние на диктионемовый сланец, а глинистая примесь диктионемового сланца, в свою очередь, на кукурсит. Опыты по полукоксованию с различными соотношениями кукурсита и диктионемового сланца производились в алюминиевой реторте. В таблице 16 даны свойства исходных веществ, использованных при опытах, и в таблице 17 результаты опытов.

Таблица 16

Свойства кукурсита и диктионемового сланца, использованных для совместных опытов

Свойства	Кукурсит	Диктионемовый сланец
Влага, в %	2,54	1,65
Зола, в %	43,95	82,8
СО ₂ , в %	18,09	—
Перегонка в алюминиевой реторте:		
вода + смола, в %	29,9	7,6
полукоккс, в %	61,8	89,0
газ + потери, в %	8,3	3,4
Удельный вес смолы при 20°C	0,9383	0,9667

Результаты опытов показывают, что выход смолы не изменяется при совместном полукоксовании диктионемового и кукурситного сланца, взаимного влияния на выходы продуктов полукоксования не наблюдается. Отсюда можно сделать заключение, что минеральная часть диктионемового сланца неактивна и не оказывает заметного влияния на качество и выход продуктов термического разложения.

Результаты полукоксования смесей диктионемового сланца с кукурситом

С м е с и	Фактические и вычисленные выходы продуктов полукоксования, в %						Удельн. вес смолы при 20°С
	Жидкие		Полукокк		Газ + потери		
	фак-тич.	вычис-ленн.	фак-тич.	вычис-ленн.	фак-тич.	вычис-ленн.	
1. 10% горюч. сланца + 90 диктион. сланца	8,98	9,13	86,10	86,28	4,92	4,59	0,9602
2. 25% " + 75% "	12,40	13,18	82,34	82,20	5,26	4,62	0,9586
3. 50% " + 50% "	18,41	18,75	74,92	75,40	6,67	5,85	0,9532
4. 75% " + 25% "	24,20	24,33	68,93	68,60	6,87	7,07	0,9489
5. 90% " + 10% "	28,00	27,67	64,43	64,52	7,57	7,81	0,9431

ВЫВОДЫ

1. Исследованы химические свойства диктионемового сланца двух месторождений (Пальдиски и Маарду). Проведен технический анализ, определены химический состав органической и минеральной массы и функциональные кислородсодержащие группы керогена диктионемового сланца.
2. Установлено существенное отличие химического состава и структуры диктионемового сланца по сравнению с кукурситом, что позволяет заключить, что образование диктионемового сланца происходило в других условиях, чем образование кукурсита.
3. Исследовано термическое разложение диктионемового сланца месторождения Маарду и установлены основные закономерности термического распада органической массы этого сланца. Показано, что по сравнению с кукурситным сланцем термическое разложение органической массы начинается при более высокой температуре.
4. Установлено, что минеральная масса диктионемового сланца не оказывает заметного влияния на выход продуктов термического разложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Tammekann, Eesti diktüoneemakihi uurimine tema tekkimise, vanaduse ja levimise kohta. EV Tartu Ülikooli toimetused, seeria A, V, Tartu, 1924.
2. Fr. Schmidt, Untersuchungen über die silurische Formation von Estland, Nord-Livland und Oesel. Archiv. f. Naturkunde Liv.-Est. u. Kurlands, Dorpat, I Serie, II Bd., 1—247.
3. A. Kupffer, Über die chemische Constitution der baltisch-silurischen Schichten. Archiv f. Naturk. Liv.-Est. u. Kurl. Dorpat, I Serie, V Bd., 69—194.
4. H. Winkler, Eestimaa geoloogia. Tallinn, 1922.
5. N. Rägo, Beiträge zur Kenntnis des estländischen Dictyonemaischiefers. EV Tartu Ülikooli toimetused, seeria A, XIII, Tartu, 1928.
6. O. Kirret, N. Gerassimov, A. Tikk, Diktüoneema kiltkivi termilisest lagundamisest. Eesti teaduslikud insener-tehnilised ühingud, Teaduslik-tehniline kogumik Nr. 10, 47—58, 1948. a.
7. P. Lindvere, Tehnika ajakiri Nr. 7/8, 190, (1939).
8. R. A. Catell, B. Guthrie, L. W. Schvamm, Retorting Colorado Oil Shale. Oil Shale and Cannel Coal Ind. conf. 2, 349, 1951.
9. Л. М. Курбатов, Химия твердого топлива, 7, 94—98, (1936).
10. Я. И. Хисин, Термическое разложение горючих сланцев, Гостехиздат, 1948.
11. Б. Торпан, О химическом составе горючих сланцев Эстонской ССР. Диссертация ТПИ, 1951.
12. И. М. Кольтгоф и Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, 764—797, 1946.
13. К. И. Сысков, Т. А. Кухаренко. Зав. лаборат. 13, 25, (1947).
14. Т. А. Кухаренко, Труды ИГИ АН СССР, т. II, 193, 1950.
15. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, О структуре керогена прибалтийского горючего сланца, Труды ТПИ, сер. А, № 63, 7—18, 1955.
16. С. С. Семенов, Ю. И. Корнилова, Б. Е. Гуревич, И. С. Орлова, Труды ВНИИПС, вып. 3, 11—15, 1955.
17. К. Бауер, Анализ органических соединений, 203—205, 1953.
18. J. Hüsse, Tehnika ajakiri 8, 15, (1931).
19. А. Я. Аарна, Изотермическое разложение прибалтийского горючего сланца. Труды ТПИ, серия А, № 57, 36, 1954.
20. K. Luts, Der estländische Brennschiefer Kukersit, seine Chemie, Technologie und Analyse, Tallinn, 1933.
21. Т. Л. Стадников, Ископаемые угли, горючие сланцы, асфальтовые породы и нефти, ОНТИ, 1935.
22. А. Я. Аарна, О влиянии минеральной массы при термическом разложении кукерситного горючего сланца. Труды ТПИ, № 48, 1953.

О БИТУМИНИЗАЦИИ КЕРОГЕНА СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

(продолжение)

Термическое разложение кукерситного сланца идет через промежуточную ступень битуминизации. Выход и элементарный состав термобитума в зависимости от условий битуминизации дан в предыдущей работе [1]. Исследование структуры и функциональных групп термобитумов затруднено вследствие того, что термобитумы имеют относительно большой молекулярный вес и ограниченно растворяются в обычных органических растворителях. Поэтому обычные методы определения функциональных групп не всегда применимы.

Для более детального исследования свойств, приготовили большее количество термобитума при температуре и времени битуминизации соответственно 360°C и 5 часов, так как в этих условиях в используемой реторте (Ø 50 мм, высота 400 мм) выход термобитума оказался наибольшим. Выход продуктов битуминизации оказался следующим:

смола	—	17,5%
вода разложения	—	5,0%
газ	—	4,8%
термобитум	—	65,8%
		<hr/>
итого		93,1%

Нерастворимая в бензоле часть керогена 6,9% вычислена по разности. Состав газа приведен в табл. 9. Смола имеет характер легкого масла:

удельный вес при 20°	—	0,8648
соединения кислотного характера	—	15,5%
элементарный состав:		
С	—	82,52%
Н	—	12,04%
S	—	1,31%
O+N+Cl	—	4,13%

начало кипения, °С	—	48
выкипает до 100°, в %	—	13
„ „ 200° „	—	40
„ „ 300° „	—	71
конец кипения, °С	—	365/94

Термобитум представляет собой твердое пекоподобное вещество:

Температура каплепадения по Кремер-Сарнову, в °С	—	74
Молекулярный вес	—	765
Элементарный состав, в %:		
С	—	84,5
Н	—	9,13
S	—	0,54
O+N+Cl	—	5,8

О действии спиртового раствора щелочи на термобитумы

Под воздействием алкогольного раствора гидроокиси калия из бензольного раствора термобитумов выпадает объемистый осадок, который может быть отделен от раствора фильтрованием или центрифугированием. В осадок переходит меньшая часть термобитума, большая часть его остается в бензольном растворе.

После промывки бензольного раствора водой, отгонки бензола и сушки остатка в вакууме получают вещество, внешне сходное с исходным термобитумом, и называемое «нейтральной частью» термобитума.

После промывки осадка горячей водой до исчезновения щелочной реакции в промывной воде, сушки в вакууме, экстракции бензолом и повторной сушки, остается серовато-коричневое рыхлое вещество, по внешнему виду существенно отличающееся от исходного термобитума. Вещество это содержит калий и поэтому эта часть термобитума названа «нерастворимой в воде солью калия».

Промывные воды осадка имеют слабую коричневую окраску. После экстракции этих вод бензолом и подкисления серной кислотой, экстракцией эфиром из промывных вод извлекают небольшое количество вязкого вещества коричневого цвета и с характерным запахом карбоновых кислот.

Результаты анализов, полученных при обработке спиртовым раствором едкого калия составных частей различных термобитумов, приведены в таблицах 1, 2 и 3.

Таблица 1

Результаты анализов нейтральной части термобитумов, полученной после их обработки спиртовым раствором едкого калия

Условия битуминизации		Выход от термобитума, в %	Элементарный состав, в %				Молекулярный вес
темп-ра, в °С	время, в час.		С	Н	S	O+N	
300	387	75,2	85,3	9,75	0,5	4,45	645
340	12	72,3	84,1	10,30	0,47	5,1	610
360	4	76,1	83,4	9,70	0,48	6,4	480
380	4	80,0	86,0	8,94	0,33	4,7	595

Таблица 2

Результаты анализов солей калия, выделенных из термобитумов спиртовым раствором щелочи

Условия битуминизации		Выход от термобитума, в %	Элементарный состав, в %			Содержание калия, в %
темп-ра, в °С	время, в час.		С	Н	O+S+N	
300	387	23,9	84,7	8,0	7,3	2,2
340	12	24,2	82,8	8,87	8,3	2,4
360	4	21,5	82,8	9,0	8,2	2,1
380	4	17,0	85,3	6,5	8,2	2,0

Результаты анализов кислой части термобитумов, выделенной из термобитумов спиртовым раствором едкого калия

Условия битуминизации		Выход от термобитума, в %	Элементарный состав, в %			Молекулярный вес	Кислотное число
т-ра, в °С	время, в час.		С	Н	O+S+N		
300	387	0,5	71,0	8,60	20,4	358	146
340	12	1,5	62,9	7,52	29,6	296	172
360	4	1,2	65,2	7,64	27,2	356	169
380	4	1,5	78,5	9,11	12,4	437	139

Элементарный состав нейтральной части термобитума близок к исходному термобитуму, только содержание кислорода несколько меньше. Молекулярный вес же существенно меньше, чем у исходного термобитума.

Так называемые калийные соли нерастворимы в растворителях. Даже после кипячения в растворе соляной кислоты они лишь частично растворяются в бензоле и несколько больше в пиридине. Вследствие нерастворимости этой части термобитума определить молекулярный вес не удалось. Можно полагать, что молекулярный вес той части битума, которая дает соли, больше, чем средний молекулярный вес.

Кислая часть термобитума отделяется в виде растворимых в воде солей калия и после подкисления водного раствора извлекается из воды эфиром. По составу кислая часть гетерогенна. Некоторая часть наиболее легких кислот при отгонке эфира улетучивается вместе с ним. При продолжительном стоянии в вязкой массе кислот заметно образование кристаллических сгустков. Характерно, что кислая часть исключительно богата серой. Элементарный состав кислот, выделенных из термобитума (360°С, 5 часов):

С — 67,0%, Н — 6,96%, S = 7,39% (сера в меркаптанах 2,70%), молекулярный вес 340 (в диоксане).

Полукоксование термобитумов

Поскольку термобитумы образуются в виде промежуточного продукта при полукоксовании сланца, то интересно знать, как протекает термическое разложение самого термобитума. В течение периода битуминизации из керогена выделяется преимущественно фракция легкого масла. По схеме термического разложения керогена, предложенной А. Аарна [10], более тяжелые фракции сланцевого масла образуются в результате термического разложения термобитума. Пирогенная вода выделяется почти полностью уже в период битуминизации. Выход же газа при битуминизации низок, поэтому можно полагать, что при перегонке термобитума выделится еще значительное количество газа.

Первые опыты по термическому разложению термобитума проводились в алюминиевой реторте. Вследствие интенсивного пенообразования удовлетворительных результатов не было получено, поэтому пришлось применить реторту больших размеров (\varnothing 50 мм, высота 240 мм). Реторта обогревалась на металлической бане, и температуру замеряли как в бане, так и в реторте. Газ перегонки собирали в эвакуированный резиновый баллон, масляную фракцию в охлаждаемый ледяной водой градуированный приемник. При перегонке придерживались того же температурного режима, какой предусмотрен для опытов с алюминиевой ретортой (ГОСТ 3168—53).

Полукоксованию подвергли термобитумы, полученные при различных условиях [1], и, для сравнения, также исходный обогащенный сланец, из которого получали термобитумы. Выходы продуктов перегонки и их свойства приведены в таблицах 4, 5 и 6.

Результаты опытов показывают, что при перегонке термобитумов выход кокса получается большим, выход же летучих, особенно смолы, меньшим, чем при полукоксовании самого керогена. Выход полукокса зависит от характерного для термобитумов показателя степени конденсации. При более глубоком протекании процесса термоллиза керогена при битуминизации значение степени конденсации полученного термобитума будет более высоким, а отсюда и выше выход полукокса при полукоксовании термобитума. Еще более явно выражена зависимость удельного веса получаемой смолы от степени конденсации

Полукоксование термобитумов

Условия би- туминизации		Выход термобит. на керо- ген, в %	Степень конден- сации термо- битума	Выход продуктов перегонки, в %				
т-ра, в °С	время, в час.			полу- кокс	смола	вода раз- лож.	газ	поте- ри
300	387	69,8	36	37,2	48,1	2,0	11,7	1,0
340	12	59,8	29	22,9	60,8	1,4	9,9	5,0
360	4	63,8	29	26,0	58,8	1,6	8,9	4,7
380	4	29,1	40	29,9	56,3	1,2	8,3	4,3
Обогащен. сланец		—	—	17,9	63,9	5,6	10,1	2,5
Полукоксо- вание сланца в алюми- ниев- ой реторте		—	—	14—15	65—66	5—6	14—16	

Таблица 5

Свойства смолы полукоксования термобитумов

Условия би- туминизации		Уд. вес при 20°С	Содержа- ние раст- воримых в щелочи веществ, в %	Элементарный состав, в %				С/Н
т-ра, в °С	время, в час.			С	Н	S	O+N+Cl	
300	387	0,9235	18	84,7	10,58	0,4	4,3	8,01
340	12	0,9155	32	84,0	10,82	0,5	4,7	7,86
360	4	0,9154	24	83,7	11,03	0,5	4,8	7,60
380	4	0,9458	38	83,5	10,4	0,5	5,6	8,03
Обогащен. сланец		0,9403	39	81,5	10,8	0,8	6,9	7,55

Состав газов полукоксования термобитумов

Условия битуминизации		Состав газа, в %							Уд. вес газа
т-ра, в °С	время, в час.	CO ₂ +H ₂ S	C _n H _m	O ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂	
300	387	5,5	14,4	1,0	3,9	11,1	58,3	5,8	1,25
340	12	6,7	14,1	1,0	6,5	10,0	52,4	9,3	1,32
360	4	8,7	14,1	0,8	6,4	8,5	52,3	9,2	1,29
380	4	5,8	11,5	0,8	4,9	11,1	55,7	10,2	1,11
Обогащен. сланец		14,9	15,2	1,7	9,8	8,6	39,2	10,6	1,34

термобитума. При полукоксовании термобитумов низкой и высокой степени конденсации получается смола соответственно более легкая или более тяжелая по сравнению со смолой, получаемой при перегонке сланца. Для смол, получаемых перегонкой термобитумов, характерно сравнительно низкое содержание серы и кислорода. Газ полукоксования термобитумов содержит меньше CO₂ и CO, но больше водорода и насыщенных углеводородов, чем газ полукоксования керогена, по характеру он приближается к газам крекинга. Процесс полукоксования термобитума можно рассматривать как продолжение прерванного на стадии битуминизации процесса термолитического разложения керогена. Но сравнение суммарных продуктов этих двух процессов с продуктами полукоксования керогена не представляется возможным, так как в балансе отсутствует нерастворимая в бензоле часть керогена, образовавшаяся при битуминизации. Для составления более точного баланса были проведены дополнительные опыты. Нерастворимый в бензоле остаток битуминизации керогена (360°, время 5 часов) и исходный сланец подвергли полукоксованию. Результаты опытов приведены в таблицах 7, 8, 9 и 10.

Сравнение выхода продуктов полукоксования керогена с выходом продуктов при его битуминизации и полукоксовании термобитумов

	Выход продуктов на органич. часть, в %					Выход продуктов на исходный кероген, в %				
	Полу-кокк	Смола	Вода разлож.	Газ	Потери	Полу-кокк	Смола	Вода разлож.	Газ	Потери
Полукоксование термобитума	34,2	55,0	1,7	8,3	0,8	22,6	36,2	1,1	5,4	0,5
Полукоксование не-растворимого в бензоле остатка	43,3	46,0	3,8	6,9	—	3,0	3,2	0,2	0,5	—
Битуминизация керогена (360°C, 5 часов)	—	—	—	—	—	—	17,5	5,0	4,8	—
Всего	—	—	—	—	—	25,6	56,9	6,3	10,7	0,5
Полукоксование обогащен. сланца	—	—	—	—	—	17,9	66,0	5,5	10,3	0,3

Свойства смол полукоксования сланца и продуктов его битуминизации

	Уд. вес при 20°C	Содержание растворимых в щелочи веществ, в %	Элементарный состав, в %				C/H
			C	H	S	O+N+Cl	
Термобитум (360°C, 5 часов)	0,9282	34	83,3	10,70	0,41	5,6	7,8
Нерастворимый в бензоле остаток (360°C, 5 часов)	0,9274	39	83,3	10,43	0,35	5,9	8,0
Обогащенный сланец	0,9437	42	82,1	10,63	0,75	6,5	7,72
Смола туннельной печи	0,9667	—	82,31	10,23	0,68	6,78	8,04

Таблица 9

Состав газов полукоксования сланца и продуктов его битуминизации

	CO ₂ + H ₂ S в %	C _n H _m в %	O ₂ в %	CO в %	H ₂ в %	C _n H _{2n+2} в %	N ₂ в %
Термобитум (360°C, 5 час.)	5,6	16,0	0,2	7,9	9,9	52,4	8,0
Нерастворимый в бензоле остаток (360°C, 5 час.)	15,9	12,0	0,5	5,8	27,8	34,6	3,4
Обогащенный сланец	19,6	16,8	0,6	10,8	8,9	37,6	5,7
Битуминизация керогена при 360°C, 5 час.	40,6	11,8	0,8	13,4	4,1	24,6	4,7

Выходы отдельных компонентов газа полукоксования сланца и продуктов его битуминизации в миллимолях на 100 г керогена

	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$	C_nH_m	CO	H_2	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$
Битуминизация керогена при 360°C, 5 часов	54,4	15,7	18,0	5,5	33,0
Полукоксование термобитума (360°C, 5 часов)	11,2	32,1	15,9	19,9	105,3
Полукоксование нерастворимого в бензоле остатка (360°C, 5 час.)	5,0	3,6	1,8	8,7	10,8
Всего	70,6	51,4	35,7	34,1	149,1
Полукоксование обогащенного сланца	66,5	57,0	36,9	30,2	127,4

При такой постановке опытов процесс термического разложения керогена в обоих случаях доводится до конца, конечная температура одинакова. Отличие состоит лишь в том, что при прямом полукоксовании сланца процесс протекает быстрее и заканчивается через два часа, при битуминизации же и полукоксовании продуктов битуминизации процесс имеет ступенчатый характер и протекает медленнее (в данном случае 7 часов). Я. И. Хисин отмечает [2], что при замедленном полукоксовании сланца выход смолы будет меньше, чем в условиях алюминиевой реторты, но при полукоксовании кукерситного сланца выход смолы лишь в незначительной степени зависит от скорости процесса. По данным Я. И. Хисина при полукоксовании кукерситного сланца в алюминиевой реторте в зависимости от скорости получают следующие выходы смолы:

скорость нагрева в °C/мин	выход смолы в %
2,5	96
5,0	100
10,0	102
20,0	100
40,0	97

Из приведенных в таблице 7 данных видно, что в случае битуминизации сланца и полукоксования продуктов битуминизации выход смолы уменьшается (на 9%), а выход кокса, газа и воды разложения увеличивается по сравнению с непосредственным полукоксованием сланца. Уменьшение выхода смолы произошло главным образом вследствие образования полукокса. Удельный вес суммарной смолы (вычисленный) около 0,92, содержание кислорода 5,2%, содержание серы 0,68%. Таким образом, удельный вес и содержание кислорода в суммарной смоле ниже, а содержание серы такое же, как в смоле полукоксования сланца. Данные таблицы 10 показывают, что в суммарном газе полукоксования содержится больше CO_2 , H_2 и предельных углеводородов, чем в газе полукоксования сланца. Таким образом, из проведенных опытов следует, что при полукоксовании как термобитума, так и нерастворимого в бензоле остатка, выход смолы будет меньшим, чем при полукоксовании керогена. Выход суммарной смолы (полученной при битуминизации и перегонке продуктов битуминизации) будет также меньшим. Но свойства смол заметно различаются. При ступенчатом полукоксовании удельный вес смолы, а также содержание кислорода более низкие, чем при полукоксовании керогена. Вероятно образующийся в начале при прямом полукоксовании термобитум воздействует на кероген как растворитель и способствует реакциям перераспределения водорода, в результате чего образуется больше смолы. Термобитум за относительно продолжительный период битуминизации обогащается углеродом в результате процессов дегидрирования и отщепления простейших молекулярных группировок. Его полукоксование также сопровождается процессами перераспределения водорода, но вследствие этого большая часть термобитума настолько обедняется водородом, что переходит в нерастворимый продукт — полукокс.

Разложение термобитумов иодистоводородной кислотой

Под воздействием концентрированной иодистоводородной кислоты термобитумы восстанавливаются до углеводородов с молекулярным весом 400—500. Если бы иодистоводородная кислота расщепляла лишь кислородные связи, то на основании этой реакции можно было бы вы-

числить количество имевшихся в термобитуме кислородных мостиков. В литературе можно найти утверждения, что в некоторых случаях иодистоводородная кислота разрушающе действует также и на связи углерод-углерод. Так, по данным Н. А. Розанова [3] уже в мягких условиях иодистоводородная кислота разрывает углерод-углеродные связи метил-тетраметилена. Исследования Р. Хуанг и Ф. Морзинга [4] показали, что в условиях определения метоксильной группы по Цейзелю 2,3-диметил-2,3 ди (парагидроксифенил)бутан дает 3,10 — 4,32% метоксильной группы. Для исследования воздействия иодистоводородной кислоты на углерод-углеродную связь нами проводились опыты с известными веществами. Исследуемое вещество нагревали с иодистоводородной кислотой при температуре 170—175°C в запаянных стеклянных ампулах, помещенных в медленно вращающиеся металлические автоклавы. Иодистоводородную кислоту ($d = 2,1$) брали в избытке, учитывая содержание кислорода в исходном веществе. Результаты опытов приведены в таблице 11.

Таблица 11

Характеристика продуктов расщепления действием иодистоводородной кислоты

Наименование материала	Отношение Н/к материалу	Выход масла в %	Анализ масел, полученных при расщеплении						
			Элемент. состав в %				Молек. вес	d_4^{20}	n_D^{20}
			С	Н	S	J			
Церезин	6:1		—	—	—	—	470	—	—
Полистирол	20:1	—	92,2	7,96	—	—	—	—	—
Бакелит	21:1	10,5	85,4	10,19	0,06	4,3	250	1,014	1,5698
	41:1	29,2	87,1	12,13	—	0,7	295	0,936	1,5203
<i>n</i> -гидроксифенил	80:1	40,0	—	реагирует			—	—	—

Примененный церезин является продуктом синтез-процесса на $Co - ThO_2$ катализаторе. Температура плавления по Уббелхое 81,8°C, молекулярный вес 485. После

нагревания с иодистоводородной кислотой в стеклянной ампуле церезин стал более светлым и температура плавления повысилась до $82,8^{\circ}\text{C}$, молекулярный вес понизился незначительно, что можно объяснить восстановлением находящихся в церезине в незначительном количестве смолоподобных соединений.

Полистирол (С — 92,2%, Н — 7,87%) сплавился в ампуле в монолитный комок. После реакции элементарный состав полистирола не изменился, и реакция в случае полистирола не имеет места.

Бакелит синтезирован из чистых фенола и формальдегида в присутствии щелочного катализатора и превращен в резит нагреванием в термостате. Элементарный состав: С — 69,9%, Н — 6,4%. После реакции загруженный в автоклав в виде порошка бакелит оказался сплавленным в темную массу. После выделения из продукта реакции растворимых в петролейном эфире компонентов, остаток частично еще растворялся в бензоле. Данные анализов показывают, что растворимая в петролейном эфире часть имеет ароматический характер. При относительном увеличении в реакционной смеси количества иодистоводородной кислоты увеличивается количество растворимой в петролейном эфире части, одновременно уменьшается количество ароматических циклов в полученном масле.

По исследованиям А. А. Ваншейдта [5] фенол-формальдегидные смолы типа резола и резита содержат в структуре фенольные ядра, соединенные метиленовыми мостиками ($-\text{CH}_2-$). Но по мнению некоторых исследователей в резольной структуре могут быть и кислородные мостики ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ или $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}\equiv$) [5, 6].

Из проведенных опытов с углеводородами выяснилось, что иодистоводородная кислота не действует на углерод-углеродные связи. В опыте с фенол-формальдегидной смолой, содержащей ОН-группы в ядре, вопрос остался открытым. Поэтому последующие опыты были проведены с *n*-гидроксидифенилом.

Условия реакции в случае *n*-гидроксидифенила были выбраны аналогичными с предыдущими опытами, но методику выделения продуктов реакции изменили, поскольку ожидалось образование низкомолекулярных продуктов реакции. После нагревания в автоклавах ампулы, предварительно охлажденные в охлаждающей смеси (снег-соль), были вскрыты и продукты реакции с помощью

возможно малого количества воды переведены в колбу с нормальным шлифом. После восстановления свободного иода порошкообразной медью и частичной нейтрализации иодистоводородной кислоты щелочью из этой же колбы отогнали 20 мл жидкости (пока перестали перегоняться масляные капли.) От дистиллата отделили масляный слой, который сушили хлористым кальцием. Из 2 г *n*-гидроксидифенила получили 0,8 г подвижной жидкости. На микроколонке вещество было разогнано на фракции. Характеристика фракций приведена в таблице 12.

Таблица 12

Характеристика фракций, полученных при расщеплении *n*-гидроксидифенила иодистоводородной кислотой

Фракция	Темп-ра кипения в °С	Выход фракции в г	Молек. вес	d_4^{20}	n_D^{20}	$n - \frac{d}{2}$
I фракция	75—81	0,25	80,4	0,796	1,4446	1,046
II фракция	81—100	0,2	82,6	0,845	1,4787	1,0562
III фракция	215—222	0,1	131	0,851	1,4688	1,0433
Остаток	выше 222	0,25	158	0,860	1,4868	1,0568

Таблица 13

Некоторые константы дициклогексила и фенилциклогексана

	Темп-ра кипения в °С	Уд. вес	n_D	$n - \frac{d}{2}$
Дициклогексил (8)	236—238	при 19°С 0,873	1,477	1,0405
Фенилциклогексан (9)	239	при 16°С 0,955	1,589	1,091

По пределам кипения и молекулярному весу фракций можно заключить что продукт реакции состоит из моно- и бициклических соединений. Первая и вторая фракции, по всей вероятности, содержат циклогексан и бензол. Качественная проба на присутствие гексана с помощью карбамидного комплекса [7] дала отрицательный результат. Третья фракция, а также дестилляционный остаток могут содержать как дициклогексил, так и фенилциклогексан (см. табл. 13).

Полученные результаты показывают, что взаимодействие иодистоводородной кислоты с *n*-гидроксидифенилом сопровождается частичным разрывом углерод-углеродных связей с образованием моноциклических соединений.

Поскольку термобитумы содержат гидроксильную группу в пределах 2%, то при действии иодистоводородной кислоты на термобитум, наряду с разрывом кислородных связей, может иметь место также разрыв углерод-углеродных связей. Если при действии иодистоводородной кислоты на термобитумы разрыв углерод-углеродных связей имеет место в заметных количествах, то с изменением количества иодистоводородной кислоты должны существенно измениться и свойства получаемых продуктов реакции. Для проверки сказанного провели опыты с термобитумом при трех различных количествах иодистоводородной кислоты. Результаты опытов приведены в таблице 14.

Таблица 14

Свойства масел, полученных из термобитума (360°, 5 часов) под воздействием иодистоводородной кислоты

Отношение Н ₂ к термобитуму	Выход масла, в %	Данные анализов							
		Элементарный состав, в %					Молек. вес	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
		С	Н	S	J	O+N			
18 : 1	70,5	85,5	12,32	0,12	1,4	0,6	428	0,9268	1,5135
23 : 1	82,0	86,2	12,93	0,24	0,8	—	435	0,9252	1,509
33 : 1	83,4	86,93	13,0	—	0,2	—	487	0,9301	—

Видим, что с увеличением избытка иодистоводородной кислоты растет выход получаемого в результате реакции масла, а также его молекулярный вес. Таким образом, увеличение количества иодистоводородной кислоты не приводит к дополнительному разрыву связей. Увеличение молекулярного веса, вероятно, обусловлено тем, что в первую очередь реагируют с иодистоводородной кислотой компоненты термобитума с меньшим молекулярным весом. С увеличением количества иодистоводородной кислоты воздействию подвергаются также компоненты термобитума с большим молекулярным весом.

Таблица 15

Свойства масел, полученных из компонентов термобитумов, подвергнутых воздействию иодистоводородной кислоты

Показатели	Битуминизация при 300°C, 387 часов		Битуминизация при 360°C, 5 часов		
	нейтральная часть	калийная соль	нейтральная часть	калийная соль	
Молекулярный вес исходного вещества	645	—	700	—	
Отношение НJ к веществу	18 : 1	32 : 1	24 : 1	32 : 1	
Выход масла, в %	70	73,7	80,3	69,5	
Элементарный состав, в %	C ₁	86,60	86,01	86,76	86,43
	H	12,73	12,63	12,98	12,64
	S	0,50	1,6	—	0,35
	J	—	—	0,4	0,7
Молекулярный вес	540	730	515	605	
Удельный вес при 20° С	0,9326	0,950	0,9262	0,934	

Данные таблицы 15 также показывают, что молекулярный вес продуктов взаимодействия термобитумов с иодистоводородной кислотой зависит от молекулярного веса исходного термобитума. В таблице 15 приведены результаты взаимодействия иодистоводородной кислоты с компонентами термобитума, полученными при действии спиртового раствора едкого калия. Образующая калиевую соль высокомолекулярная часть термобитума при взаимодействии с иодистоводородной кислотой дает масло с высоким молекулярным весом, а молекулярный вес нейтральной части термобитума изменяется при этом незначительно и остается заметно меньшим, чем у продукта полученного из калийной соли.

Из проведенных опытов можно заключить, что при использованном соотношении термобитума и реагента, иодистоводородная кислота действует избирательно и, вероятно, приводит к расщеплению лишь кислородных связей.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы химические свойства термобитумов и произведены опыты по полукоксованию термобитумов.
2. Под действием спиртового раствора гидроокиси калия термобитумы могут быть разделены на три компонента, существенно отличающихся друг от друга как по элементарному составу, молекулярному весу, так и по химическим свойствам.
3. При полукоксовании термобитумов выходы смолы получаются меньшими, а полукокса большими, чем при полукоксовании керогена. Свойства получаемых смол зависят от характера термобитума. Эти смолы содержат меньше кислорода и имеют более низкий удельный вес по сравнению со смолой полукоксования керогена.
4. Показано, что в случае некоторых соединений, содержащих гидроксильную группу в цикле, иодистоводородная кислота может привести к расщеплению углерод-углеродных связей.
5. При расщеплении иодистоводородной кислотой термобитумов увеличение количества кислоты приводит к некоторому повышению молекулярного веса получаемых масел. На основе проведенных опытов можно полагать, что иодистоводородная кислота при взаимодей-

ствии с термобитумами при температуре 170°C не приводит к заметному расщеплению углерод-углеродных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Каск, О битуминизации керогена сланца-кукерсита, Труды ТПИ № 63, 1955, стр. 51—64.
 2. Я. И. Хисин, Термическое разложение горючих сланцев, Гостоптехиздат, 1948, стр. 82.
 3. N. A. Rozanov, J. Russ. Phys.-Chem. Soc., 61, 2291 (1929) Chem. Abst. 24, 3763 (1930).
 4. R. L. Huang, F. Morsingh, An Anomaly in the Zeisel Methody Determination, Anal. Chem., 24, 1359 (1930).
 5. Э. И. Барг, Технология синтетических пластических масс, Гостоптехиздат, Ленинград, 1954, стр. 356—361.
 6. K. Hultzs ch, Kunststoffe 32, 69—76 (1942), С., II, 2426 (1942).
 7. Daniel, Swern, Urea and Thiourea Complexes in Separating Organic Compaunds, Ind. a. Eng. Chem. 2, 216, (1955).
 8. Beilsteins Handbuch d. Org. Chemie V, 1930, S. 55.
 9. Beilsteins Handbuch d. Org. Chemie, V, 1930, S. 242.
 10. А. Я. Аарна, Изотермическое разложение прибалтийского горючего сланца, Труды ТПИ № 57, 1954, стр. 32—44.
-

О ВЛИЯНИИ ПОЛУКОКСА, ГЛИН И СЛАНЦЕВОЙ ЗОЛЫ НА ПРОЦЕСС ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕ- НИЯ ЭСТОНСКОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

Вопрос влияния различных минеральных веществ на выход и качество продуктов полукоксования горючих сланцев являлся предметом неоднократных исследований разных авторов. Проведенные более ранними исследователями [1—5] опыты с прибалтийским сланцем, являющимся, как известно, многозольным топливом и содержащим в минеральной части в качестве основных компонентов известняк и глину, дали противоречивые результаты. В качестве добавок применялись чистый карбонат кальция, известняк, песок и др. вещества. При этом авторы объясняли различно уменьшение или увеличение выхода смолы, причем причины этого явления окончательно выявлены не были.

Для внесения в этот вопрос некоторой ясности одним из авторов настоящей статьи было проведено специальное исследование [6]. При применении в качестве добавки пустой породы сланца (известняка) колебаний в выходе смолы не наблюдалось и сохранялось одинаковое распределение органической массы между продуктами полукоксования, независимо от содержания минеральной массы в сланце. Смола по своим физико-химическим свойствам оставалась неизменной. Одновременно было показано, что сравнение можно проводить только при определении истинного содержания органической массы в сланце, в противном случае результаты будут искаженными. Наконец было показано, что естественная пустая порода кукерситного сланца не обладает заметными адсорбционными способностями и не способствует каталитическому крекингу паров смолы.

В Институте химии АН Эстонской ССР недавно было выполнено под руководством А. Кыльля аналогичное исследование. В качестве добавки применялась сланцевая зола в 2—3-кратном количестве по отношению к сланцу. Сланец

с добавкой подвергался полукоксованию при температуре 480°C. В результате выход смолы уменьшался, уменьшался также выход газа, выход же полукокса увеличивался, что объяснялось адсорбционными свойствами золы, содержащей свободную СаО, и поэтому поглощавшей в первую очередь кислые компоненты смолы и газа. В смоле содержание кислых веществ снижалось с 24,9% до 8% и ниже, соответственно чему наблюдалось и понижение удельного веса смолы.

Из вышесказанного вытекает, что минеральная часть, содержащаяся в исходном сланце, не оказывает влияния на процесс полукоксования, в то время как сланцевая зола может играть уже существенную роль и повлиять на выход и качество получаемых продуктов.

Во всех агрегатах по термической переработке горючих сланцев парогазовая смесь термического распада в той или иной степени имеет контакт с полукоксом. Поэтому важно знать, в какой степени полукокк может оказать каталитическое влияние при вторичном разложении сланцевой смолы.

А. Котин [7] проводил опыты по полукоксованию горючего сланца на лабораторной модели отсека туннельной печи с применением полукоксовой насадки. Он отмечает, что сланцевый полукокк обладает значительной каталитической активностью, поэтому А. Котин, а позже также В. Сенянский [8] даже предлагают применить сланцевый полукокк в качестве катализатора, повышающего выход легких фракций смолы и улучшающего их качество. Но такой вывод трудно сделать, так как А. Котин в опыте с применением полукокса получил больше смолы, чем без полукокса, что вряд ли свидетельствует о наличии значительного каталитического эффекта. Следует иметь в виду, что опыты А. Котина и В. Сенянского проводились при температурах 470—550°C, когда решающее значение имеют реакции термического крекинга, с другой стороны полукокк сам способствует реакциям именно термического характера, что подтверждается также Я. Хисиным [9]. Здесь укажем, что каталитическое действие активного углерода на разложение углеводородов отмечалось еще А. Лётним [10], а позже рядом других авторов. Так, А. Добрянский [11] отмечает ароматизацию бензиновых фракций в присутствии углерода пиролиза.

Е. Робинович, Т. Снегирева и П. Теснер [12] провели

исследование каталитической активности сажи и углерода, получаемого при термическом распаде углеводов, и показали, что они интенсивно катализируют разрыв связей С-С и С-Н, замыкание в кольца, но циклизация углеводов сопровождается интенсивным разложением последних. Активность углистого катализатора, по сравнению с типичным катализатором крекинга в интервале температур 520—480°C была в 9—22 раза меньшей.

Из практики каталитического крекинга известно, что покрытие поверхности катализатора коксом снижает его активность и вызывает необходимость регенерации катализатора. Вряд ли можно полагать, что полукокс обладает особыми каталитическими свойствами. Мы, конечно, не стремимся здесь отрицать восстановительное действие кокса при более высоких температурах. Это свойство хорошо известно в практике газификации и отмечено также при восстановлении кислородсодержащих органических соединений [13].

Таким образом выяснение влияния различных материалов на выход и качество продуктов полукоксования горючих сланцев имеет большое значение как при исследовании работы находящихся в промышленной эксплуатации агрегатов по переработке сланцев, так и при испытании новых. Например, при исследовании работы установки с твердым теплоносителем важно знать степень и специфичность действия сланцевой золы на процесс.

В настоящей работе приводятся результаты опытов, имеющих цель уточнить затронутые вопросы.

В первой части работы приводятся опыты с кембрийской глиной, сланцевой золой (продукт пылевидного сжигания сланца в ТЭЦ г. Кохтла-Ярве), известью, а также со сланцевым полукоксом.

Для проведения опытов применялась лабораторная установка, состоящая из реторты для перегонки сланца, пекоотделителя, реактора для насадки, холодильников для конденсата и аппаратуры для измерения и отбора средней пробы газа. Через слой помещенного в реакторе материала, нагретого до определенной температуры, однократно пропускалась парогазовая смесь, из которой предварительно в пекоотделителе отделялись наиболее высококипящие фракции смолы. Подробное описание аппаратуры и методики проведения опытов дано в работе одного из авторов [14].

В опытах применялся сланец со следующей характеристикой:

зола А ^c	— 40,75%,
минеральной СО ₂ ^c	— 15,60%,
орган. массы, условной	— 43,65%,
исправленной	— 45,60%.

Результаты опытов приведены в таблицах 1, 2 и 3.

Как видно из этих данных, все применяемые насадки оказывают в той или иной степени свое каталитическое действие, в результате чего, в первую очередь, уменьшается общий выход смолы, при некотором увеличении выхода бензиновой фракции, и увеличивается выход газа и количество отложений на насадке. Процесс усиливается с повышением температуры в реакторе, причем при температурах 450—500°C крекинг резко увеличивается. Это видно из того, что выход смолы резко падает (опыты 6, 9, 10), а выход газа сильно увеличивается за счет роста выхода в первую очередь водорода, предельных и непредельных углеводородов. Выход СО₂, Н₂S и СО увеличивается, но не в такой степени. Уменьшение выхода сероводорода в опытах 5 и 6 объясняется тем, что опыты проводились после регенерации насадки и сероводород мог реагировать с металлическими стенками реактора. В остальных опытах уменьшение содержания СО₂ и Н₂S в газе объясняется связыванием этих компонентов насадкой (известь, зола).

Сланцевый полукокк в этих условиях оказывается сравнительно мало активным. Ясно, что роль сланцевого полукокка как катализатора явно преувеличивалась упомянутыми выше авторами. Неактивированная глина является также значительно менее активной, чем та же глина, но активированная.

Если при более высоких температурах действие глины и сланцевой золы проявляется в реакциях дегидрогенизации очень сильно (выход водорода увеличивался в 3—7 раз), то при температурах 300—350°C эти реакции имеют уже небольшое значение. Увеличение отложений на насадке объясняется при этом не столько крекингом, сколько механическим захватом наиболее тяжелых частиц смолы (опыт 3) и поглощением насадкой кислых компонентов газа и смолы (опыты с известью и золой).

Крекинг парогазовых продуктов на насадке не сущест-

Общий выход продуктов при полукоксовании сланца с различной насадкой

Насадка и № опыта	Показатели										
	Алюминиевая реторта	Без насадок	Неактив. глина	Активированная глина			Сланц. полукокс	Сланцевая зола			Известь
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1. Весовое соотношение между насадкой и сланцем	—	—	0,95:1	0,81:1	0,90:1	0,90:1	0,85:1	0,66:1	0,57:1	0,71:1	0,41:1
2. Температура в реакторе °С	—	350	385	290	340	385	440	350	450	480	350
3. Выход продуктов в % на сухой сланец:											
полукокс	60,70	61,81	62,47	62,00	61,24	61,93	61,36	61,82	62,01	61,40	61,15
легкая смола	28,60	20,36	11,83	15,24	17,45	15,69	18,49	18,63	13,94	8,83	18,61
тяжел. смола		5,62	10,40	6,04	5,27	5,37	5,92	5,81	6,00	4,66	5,92
вода разлож.	2,45	3,27	4,17	3,52	3,80	4,47	3,32	3,81	4,32	4,87	3,02
газ		8,12	9,19	9,12	9,44	9,55	11,14	8,68	10,81	14,01	4,62
отложения на насадке	8,25	—	1,10	3,53	1,84	1,92	1,53	1,05	2,14	4,70	5,61
потери		0,82	0,84	0,53	0,96	1,09	1,30	0,20	0,78	1,53	1,07
Итого:	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
4. Колич.-во газа в л/кг сланца	—	61,5	72,1	64,1	72,0	78,1	83,0	65,5	91,6	150,5	51,3

Состав и свойства газов полукоксования сланца с различной насадкой

Показатели	Насадка и № опыта		1	2	Активированная глина			7	Сланцевая зола			11	
	Без катализа-тора	Неактив. глина			3	4	5		6	Сланц. полу-кокс	8		9
1. Состав газа, в об. %:													
CO ₂	18,05	18,75	18,63	16,68	15,90	11,37	20,55	18,32	10,87	9,12			
H ₂ S	7,70	6,70	10,82	9,32	3,10	1,07	4,30	7,23	0,93	0,98			0,70
C _n H _m	11,15	} 13,55	11,05	10,65	} 15,20	} 16,15	11,4	9,70	12,85	9,65			10,70
C ₂ H ₄	3,70		3,10	2,60			3,30	2,65			4,20		
CO	7,35	6,45	7,25	7,35	8,25	6,75	6,80	7,40	5,60	4,85			9,05
H ₂	14,85	21,70	13,00	17,05	22,95	26,20	16,70	17,20	22,50	41,45			24,05
C _n H _{2n+2}	34,65	26,90	32,70	33,15	28,10	33,85	33,05	31,90	38,30	28,40			42,70
O ₂ +N ₂	3,55	5,95	3,35	3,20	6,40	4,65	2,60	4,95	2,65	2,65			8,60
Итого:	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00			100,00
п — в метанов, угле-водородах	1,6	1,7	1,7	1,7	1,7	1,8	1,5	1,7	1,6	1,7			1,6
2. Удельный вес газа в г/л при 0°C и 760 мм рт. ст.	1,300	1,257	1,405	1,296	1,208	1,073	1,324	1,305	1,163	0,919			0,887
3. Весовой выход от опыта I, в %:													
C _n H _m +C ₂ H ₄	100	117	122	115	118	157	173	106	190	216			45
H ₂	100	173	95	136	205	305	153	126	203	678			131
C _n H _{2n+2}	100	96	103	118	113	189	121	128	171	212			103

Выход фракций смолы на сланец в опытах с различной насадкой и свойства отдельных фракций

Насадка и № опыта	Без насадки		Неактив. глина		Активированная глина				Сланц. полу-кокс		Сланцевая зола			Известь	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11				
Показатели															
1. Выход на суммарную смолу:															
фракции до 200°C	5,28	5,45	5,93	6,32	6,34	6,33	5,87	6,07	5,85	4,13	6,34				
фракции 200—350°C	9,68	7,95	9,13	9,35	8,68	7,17	8,74	9,32	6,25	3,59	8,88				
остатка выше 350°	11,02	8,83	6,22	7,05	6,02	4,57	9,80	9,05	7,84	5,77	9,31				
Итого:	25,98	22,23	21,28	22,72	21,04	18,07	24,41	24,44	19,94	13,49	24,53				
2. Легкая смола:															
удельный вес при 20°C	0,9002	0,8622	0,8638	0,8875	0,8869	—	0,9331	0,883	0,9230	0,940	0,8763				
кислые соед. в об. %	18,1	10,1	11,9	14,3	10,3	—	20,0	9,7	18,2	16,5	10,5				
3. Фракция до 200°, очищенная щелочью:															
удельный вес при 20°C	0,7737	0,7811	0,7635	0,7711	0,7843	0,7922	0,7925	0,7667	0,7897	0,8151	0,7666				
содержание серы, в %	0,97	1,03	0,88	0,90	0,94	1,03	1,01	1,02	0,91	1,25	0,79				
бромное число	92,0	88,1	84,0	78,5	76,5	78,3	102,0	89,8	—	83,0	91,6				
4. Фракция 200—350°C:															
удельный вес при 20°C	0,9398	0,9474	0,9311	0,9469	0,9587	0,9994	0,9716	0,9233	0,9938	1,0025	0,9213				
кислые соед. в об. %	21,0	19,7	19,1	22,0	20,1	28,0	25,7	14,3	25,7	17,3	12,3				
содерж. серы в %	0,71	0,65	0,61	0,64	0,62	0,69	0,67	0,84	0,71	1,02	0,78				

венно увеличивает выход бензиновых фракций, как это видно из таблицы 3. Повышение температуры способствует только коксо- и газообразованию за счет дальнейшего разложения средних и тяжелых фракций смолы, а в некоторых случаях даже снижению выхода бензина (опыт 10).

Для более полного суждения о влиянии опробованных насадок на процесс приведены данные о некоторых свойствах полученных фракций. Для легкой смолы наиболее характерным является снижение содержания кислых соединений, в особенности в присутствии насадок щелочного характера. Для дизельных фракций при общем снижении их выхода содержание кислых соединений уменьшается незначительно. Это показывает, что из кислородных соединений смолы претерпевают разложение, в первую очередь, соединения более нейтрального характера, что подтверждается также повышением выхода в газах окиси углерода. При повышении температуры процесса содержание кислых компонентов даже увеличивается, что опять-таки указывает на реакции, специфичные термическим. Известно, что фенолы являются термически стойкими соединениями; в указанных условиях они разлагаются в меньшей степени, чем другие соединения смолы.

Обессеривающее действие примененных насадок оказывается незначительным, а при повышенных температурах содержание серы во фракциях даже увеличивается. В результате процессов бензиновая фракция не становится стабильной, так как бромное число практически не уменьшается; при хранении бензин быстро темнеет. Все вышесказанное говорит о том, что качество фракций не улучшается.

Применение сланцевой золы и извести в некоторых опытах привело к снижению содержания кислых соединений в смоле, что объясняется в первую очередь химическим взаимодействием между насадкой и кислыми компонентами смолы. В связи с этим сланцевая зола может представить известный интерес. Возможно, что ее можно будет применить в предварительном процессе, до крекинга парогазовых продуктов полукоксования на более эффективных катализаторах.

Вторая серия опытов была поставлена, в основном, для уточнения вопроса о роли полукокса на процесс полукоксования сланца. Для получения сравнимых результатов

были выбраны в качестве насадок, кроме сланцевого полукокса, пустая порода механического обогащения горючего сланца, мрамор, а также синтетический алюмосиликатный катализатор.

Кроме того, настоящие опыты имели цель проверить результаты, полученные раньше [6], но в других условиях эксперимента.

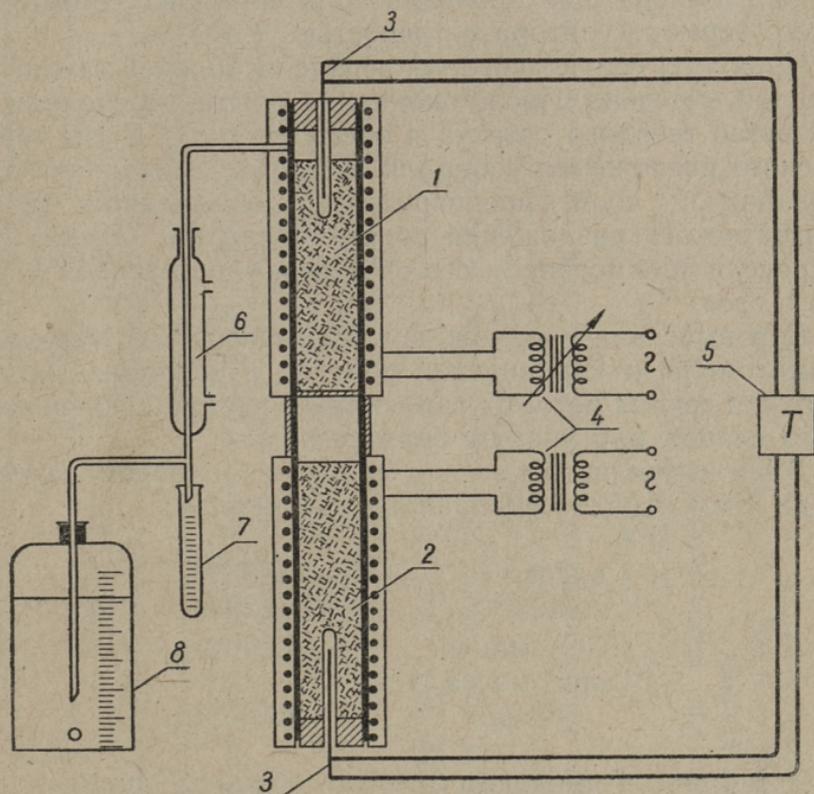


Рис. 1. Аппаратура полукоксования: 1 — верхняя секция реторты; 2 — нижняя секция реторты; 3 — термопара; 4 — автотрансформатор; 5 — терморегулятор; 6 — холодильник; 7 — приемник; 8 — газомер.

Аппаратура для проведения опытов показана на рис. 1. Сначала в верхнюю секцию реторты загружали 100,0 г горючего сланца и нагревали до определенной конечной температуры опыта. Для предотвращения конденсации паров смолы в нижней части аппаратуры одновременно нагревали и нижнюю секцию.

После охлаждения аппаратуры в нижнюю секцию загружали также 100,0 г сланца. Снова включали электрическую печь верхней секции, заполненной полукоксом, и нагревали ее до температуры опыта. Затем включали электропечь нижней секции и также нагревали до температуры опыта. Заданную температуру выдерживали до прекращения выделения продуктов разложения. Регулирование температуры проводилось с помощью автоматического терморегулятора с точностью $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

Продукты полукоксования верхней и нижней секций собирали отдельно. После окончания опыта определяли количество твердого остатка в обеих секциях. Газы термического разложения собирали в газометре над раствором поваренной соли, предварительно насыщенном газами термического разложения горючего сланца. Выход газа определяли измерением его объема и определением удельного веса.

Для выяснения возможного взаимодействия между парами смолы и карбонатной породой в некоторых опытах верхняя секция реторты заполнялась пустой породой горючего сланца или чистым мрамором.

Для опытов использовали сланец с размером зерен от 1 до 3 мм. Анализ сланца был следующий:

влага	—	0,83%,
зола А ^c	—	43,29%,
СО ₂ ^c минер.	—	12,90%,
орг. масса ус- ловная	—	43,81%.

В таблице 4 приводятся общие балансы опытов.

В таблице 5 приводятся результаты анализов твердого остатка, газов и смол термического разложения.

Опыт 1 может служить в качестве контрольного опыта для выяснения каталитического эффекта в других опытах. Анализ результатов опытов 1, 2 и 4, проведенных при 500°C , показывает, что выход смолы из нижней секции реторты остается постоянным в пределах точности эксперимента. Таким образом насадки из мрамора и полукокса по сравнению с опытом без насадки никакого каталитического эффекта не дают. Выход смолы из верхней секции реторты выше, чем выход из нижней секции. Нам кажется, что говорить о каталитическом влиянии полукокса,

Общие балансы опытов по термическому разложению горячего сланца

№ опытов	1		2		3 ¹⁾		4		5		6		7 ²⁾	
	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н
Заполнение секции	сланец	мрамор	сланец	пустая порода	сланец	сланец	сланец	сланец	сланец	сланец	сланец	сланец	сланец	сланец
Взято в г.	—	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Температура °С	500	500	500	500	450	450	500	500	450	450	400	400	500	500
Получено в г:														
смолы	—	28,58	—	28,45	7,00	28,39	30,05	28,65	29,00	31,40	24,50	26,20	—	12,60
воды	—	2,10	—	2,20	0,60	2,40	2,15	2,10	2,00	2,00	2,00	2,00	—	4,50
газа	—	9,22	—	8,10	1,74	8,05	7,43	11,50	5,40	7,90	4,24	5,03	—	13,40
твердый остаток	0,45	59,55	100,55	60,25	90,25	60,65	60,00	57,25	61,30	58,45	68,50	65,90	107,05	67,75
Всего:	0,45	99,45	100,55	99,00	99,59	99,49	99,63	99,50	99,35	99,75	99,24	99,13	107,05	92,25
Потери	0,10		0,45		0,41	0,51	0,37	0,50	0,65	0,25	0,76	0,87	0,65	

1) Верхняя секция реторты была заполнена пустой породой от обогащения сланца со следующими показателями:

$$\begin{aligned} \text{As} &= 56,80\%, \\ \text{CO}_2 &= 32,45\%, \end{aligned}$$

Орг. масса (исправл.) = 11,40%.

Полукоксование в алюминиевой реторте:

$$\begin{aligned} \text{смола} &= 8,0\%, & \text{вода} &= 0,5\%, \\ \text{полукокс} &= 88,9\%, & \text{газ и потери} &= 2,6\%. \end{aligned}$$

2) Верхняя секция реторты была заполнена алюмосиликатным катализатором средней активности.

мрамора или пустой породы на основании проведенных опытов нет оснований. Очевидно, при прохождении паров смолы через верхнюю секцию реторты имеет место только термический крекинг. Этот вывод подтверждается также результатами анализа газов и смол полукоксования (см. табл. 5).

Применение синтетического алюмосиликатного катализатора в контрольном опыте 7 приводит к сильному каталитическому эффекту насадки, проявляющемуся в увеличении выхода газа и коксовых отложений на катализаторе, а также в существенном росте выхода бензиновой фракции в смоле.

Интересно отметить, что в опытах 5 и 6 при температурах 450 и 400°C наблюдается завышенный выход смолы из нижней секции реторты. Этот результат полностью согласуется с нашими предыдущими данными по термическому разложению эстонского горючего сланца [15]. При проведении термического разложения сланца при более низких температурах, часть высококипящей смолы из системы не отгоняется и остается в полукоксовом остатке.

При проведении термического разложения сланца в нижней секции реторты выходящие из нее газы и пары смолы снижают парциальное давление паров смолы в верхней части и способствуют отгонке тяжелой части смолы из верхней секции реторты. Это предположение подтверждается и результатами определения выхода бензиновой фракции (таблица 5). Содержание бензиновой фракции в смоле из нижней секции оказывается более низким, чем из верхней секции за счет накопления в смоле нижней секции реторты высококипящих фракций смолы, вследствие отгонки их из полукоксового остатка в верхней секции реторты.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано каталитическое явление сланцевого полукокса, кембрийской глины и сланцевой золы на выход и качество продуктов полукоксования горючего сланца.
2. Показано, что при температурах до 500°C сланцевый полукокс не показывает каталитического эффекта и изменение свойств первичной смолы происходит за счет термического крекинга паров смолы.

3. Кембрийская глина и сланцевая зола существенного влияния на выход легких фракций не оказывают. При повышении температуры процесса главным образом начинают протекать реакции коксо- и газообразования. При этом резко усиливаются, особенно в присутствии сланцевой золы, реакции дегидрогенизации.
4. Показано, что природный углекислый кальций (мрамор) и пустая порода горючего сланца не оказывают влияния на выход и качество продуктов полукоксования.
5. Качество получаемых жидких продуктов при применении опробованных насадок не улучшается. Содержание серы в бензиновых фракциях не снижается, и они остаются нестабильными.
6. Некоторое снижение содержания кислых соединений при применении сланцевой золы и извести говорит о протекании реакций химического характера между насадкой и кислыми компонентами смолы.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Лутс, «Химия эстонских сланцев», 1937 г.
2. Стадников Г. Л., «Ископаемые угли, горючие сланцы, асфальтовые породы и нефти», ОНТИ, 1935 г.
3. Хисин Я. И., «Термическое разложение горючих сланцев», Гостоптехиздат, 1948 г.
4. Цыбасов В. П., Горючие сланцы, 59, (1933).
5. А. Пуксов, Горючие сланцы, 31, (1934).
6. Аарна А. Я., «О влиянии минеральной массы при термическом разложении кукерситного горючего сланца», Труды ТПИ, № 48, 1953 г.
7. Котин А. И., Автореферат кандидатской диссертации МИХМ, Москва, 1952 г.
8. Сенянский В. М. Автореферат кандидатской диссертации МИХМ, Москва, 1954 г.
9. Хисин Я. И. и Шильман Я. М., «Крекинг паро-газовых продуктов полукоксования», труды ВНИГИ, вып. IV, Москва, 1952 г.
10. Летний А. А., ЖРФХО, 10, 237 (1877).
11. Добрянский А. Ф., «Научные основы крекинга нефти», ОНТИ, 1935 г.
12. Робиневич Е. Я., Снегирева Т. Д. и Теснер П. А., «Исследование каталитической активности углерода в процессах преобразования углеводородов», стр. 70, труды ВНИИГАЗ, Гостоптехиздат, 1953 г.
13. Zelinsky, N. D., Gayerdovskaja, Ber. 53, 2428, (1925).
14. Петухов Е. Ф., «Исследование каталитического крекинга парогазовых продуктов полукоксования эстонских горючих сланцев», Автореферат диссертации ТПИ, Таллин, 1953 г.
15. Аарна А. Я., ЖПХ, 28, 1138 (1955).

О ВЛИЯНИИ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА В ПРОМЫШЛЕННЫХ АГРЕГАТАХ

Влияние содержания органической массы горючего сланца на выход и качество продуктов термического разложения его, в течение многих лет является дискуссионным вопросом. Лабораторные исследования А. Я. Аарна [1] показали, что при термическом разложении эстонского горючего сланца с различным содержанием органической массы не наблюдается никаких колебаний в выходе смолы на органическую массу.

В. В. Шелоумов [2] проводил исследование туннельных печей с различным содержанием в сланце органической массы. Результаты эксплуатации туннельных печей показывают, что при использовании более бедного сланца выход смолы на органическую массу сланца возрастает, и, следовательно, применение более бедного сланца обеспечивает лучшее использование органической массы.

Автор [3] исследовал горизонтальные вращающиеся реторты и пришел к выводу, что с увеличением содержания органической массы выход смолы на органическую массу сланца возрастает.

Из этих результатов видно, что в вопросе о влиянии содержания органической массы горючего сланца получены противоречивые данные. Однако вопрос о влиянии содержания органической массы горючего сланца при термическом разложении его представляет большой народнохозяйственный интерес и возникает особенно остро в связи с проблемой использования слоя «F».

Совершенно понятно, что наша основная задача заключается в обеспечении максимальной производительности промышленных агрегатов с одной стороны и, с другой стороны, в максимальном использовании природных ресурсов. Окончательное решение этой проблемы требует всестороннего анализа всех факторов. В настоящей статье

мы ограничимся только анализом некоторых технических особенностей эксплуатации промышленных агрегатов при использовании сланца с различным содержанием органической массы.

Мы исходим из точки зрения, что выход продуктов термического разложения горючего сланца не зависит от химического взаимодействия минеральной части сланца с органическим веществом. По нашему мнению это положение достаточно убедительно доказано и не требует дополнительного объяснения.

Следовательно, колебания в выходе продуктов термического разложения обуславливаются конструктивными особенностями промышленного агрегата и физическими условиями теплообмена и отвода продуктов термического разложения. На рис. 1 и 2 показаны некоторые данные выходов продуктов термического разложения сланца в зависимости от содержания органической массы в горючем сланце.

Каждая из промышленных установок для полукоксования и коксования горючего сланца является далеко еще несовершенной. Несмотря на достоинства, они имеют ряд серьезных недостатков и возможностей дальнейшего их усовершенствования.

Рассмотрим каждую из этих систем в отдельности с точки зрения использования органической массы сланца.

1. Шахтный генератор

Вопрос о влиянии содержания органической массы сланца на технические выходы смолы, газа и на работу газогенератора возник в связи с проблемой использования сланца совместно со слоем «F».

Со стороны СПК Кохтла-Ярве совместно с ВНИИПС и Теплотехстанции Главнефтегаза, а также при участии автора, были в мае-сентябре 1953 г. и феврале-апреле 1955 г. проведены соответствующие опыты.

Результаты опытов показывают, что степень использования органической массы сланца остается одинаковой (в полезные продукты переработки переходит около 70% химического тепла сланца). Выход газового бензина на органическую массу сланца остается постоянным (в газовый бензин переходит химического тепла сланца 4—6%), однако наблюдается перераспределение перехода органиче-

ской массы сланца в газ и смолу. С увеличением пропускной способности агрегата, относительно большее количество органической массы переходит в газ и меньше в смолу. Проведенные опыты показывают, что шахтный генератор на сланце с пониженным содержанием органической массы работает более устойчиво, что позволяет повысить производительность генератора по сланцу. Увеличение пропускной способности генератора при работе на сланце с пониженным содержанием органической массы объясняется также тем, что меньшее сопротивление слоя топлива позволяет увеличить расход дутья на процесс и что генератор меньше простаивает при шуровании топлива.

Увеличенная производительность шахтного генератора по сланцу позволяет почти компенсировать, а в некоторых случаях даже перекрыть понижение абсолютных выходов полезных продуктов разложения горючего сланца при работе на сланце с пониженным содержанием органической массы (см. таблицу 1).

Таблица 1

Зависимость производительности шахтного генератора и перехода химического тепла сланца в полезные продукты перегонки от содержания органической массы сланца

	Работа на техн. сланце	Работа на сланце со слоем „F ^а “	Работа на техн. сланце	Работа на сланце со слоем „F ^а “	Работа на техн. сланце	Работа на сланце со слоем „F ^а “
	1953 г.	1953 г.	1955 г.	1955 г.	1955 г.	1955 г.
1. Производительность генератора по сланцу от проектной производительности, в %	65,7	76,0	77,0	90,5	90,6	98,3
2. Переход хим. тепла сланца в полезные продукты переработки (в % от работы на техн. сланце)	100,0	105,0	100,0	97,5	100,0	96,0

2. Туннельная печь

На основе промышленных балансовых испытаний и наблюдений В. В. Шелоумова [2] показано, что выход смолы на органическую массу сланца в условиях туннельных печей в случае бедных сланцев получается более высоким, чем в лабораторных условиях (см. рис. 1).

Повышенный выход смолы при переработке бедных сланцев объясняется по его мнению следующим: богатые сланцы дают большое количество термобитума и поэтому отдельные куски будут больше спекаться друг с другом. Вследствие этого, при перегонке бедных сланцев сопротивление слоя уменьшается, а, следовательно, циркуляция становится более интенсивной, концентрация паров смолы в парогазовой смеси ниже, т. е. парциальное давление их меньше, все это и содействует повышению выхода смолы.

Эти промышленные наблюдения В. В. Шелоумова не согласуются с результатами, полученными на кафедре химической технологии топлива Таллинского политехнического института П. Нурме¹.

П. Нурме, работая на одном отсеке лабораторной установки туннельной печи, показал, что при изменении содержания органической массы сланца от 18,9 до 50% свойства смолы и выход ее не зависят от содержания органической массы в сланце.

Для выяснения этого противоречия необходимо поставить специальные балансовые испытания на промышленных печах, варьируя при этом в широких пределах содержание органической массы в сланце. Надо также отметить, что существенным фактором является определение содержания истинной органической массы, так как при высоком содержании минеральных компонентов здесь возможны значительные ошибки.

3. Горизонтально вращающаяся реторта

На основании промышленных балансовых испытаний и наблюдений автора [3] показано, что относительный выход смолы из горючих сланцев на органическую массу в

¹ П. Нурме — «О результатах исследования термического разложения сланца на лабораторной модели туннельной печи».

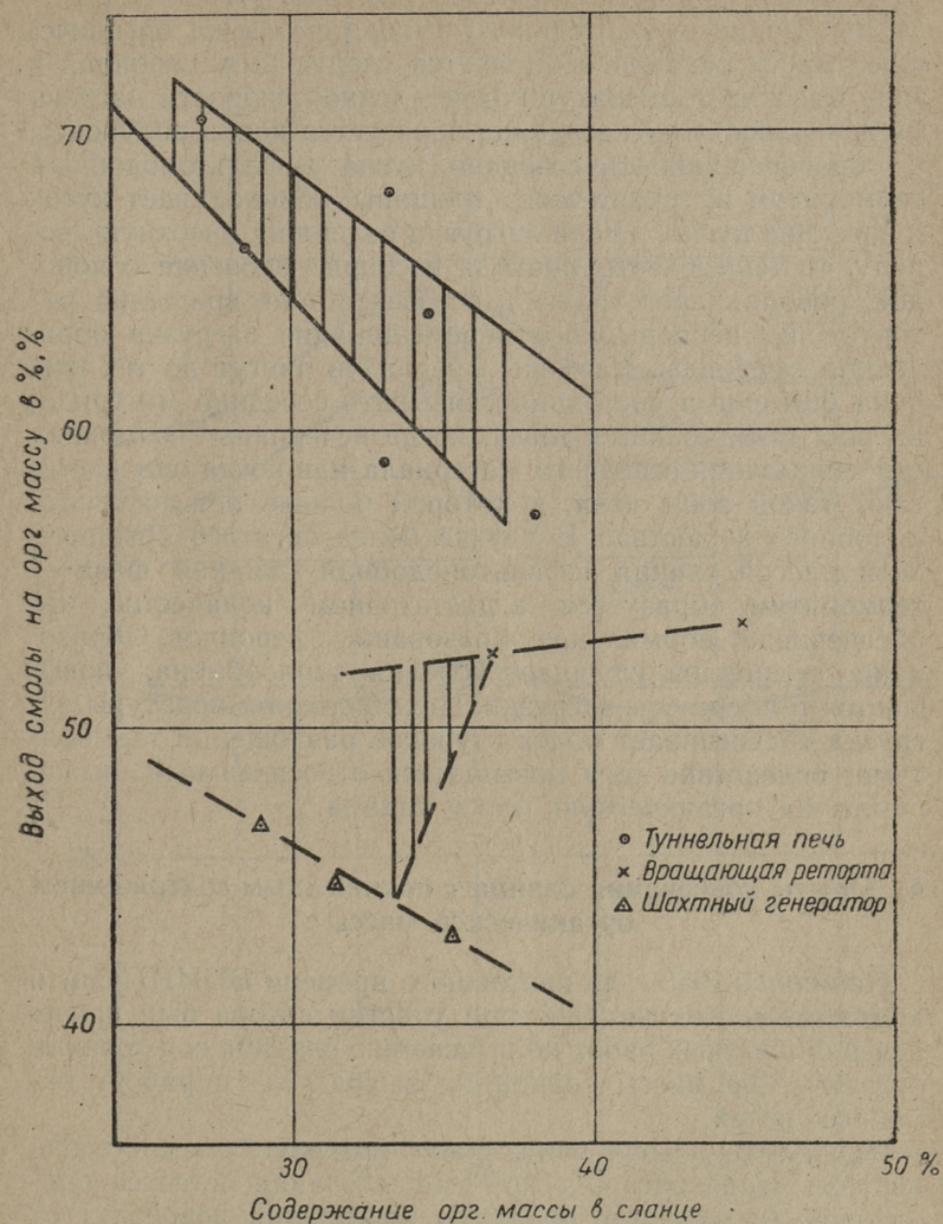


Рис. 1. Выход смолы в зависимости от содержания органической массы в сланце при полукоксовании.

условиях вращающихся реторт с повышением органической массы сланца повышается (см. рис. 1).

Повышение относительного выхода смолы на органическую массу сланцев объясняется следующим: попадая в зону высоких температур при медленной скорости нагрева на поверхности куска сланца образуется корка полукокса, а образовавшийся в середине куска асфальтоподобный термобитум вытекает через трещины, обволакивает кусок и соседние куски. Если загрузка содержит инертную породу, то термобитум, приходя в соприкосновение с породой, обволакивает также и ее. Вследствие вращения реторты и непрерывного перемешивания загрузки образуются сфероиды. Размеры сфероидов растут до тех пор, пока они еще в состоянии связывать соседний материал; их рост прекращается тогда, когда исчерпаны возможности связывания соседнего материала или когда они достигают такой зоны печи, в которой больше нет асфальтоподобного вещества. В случае более богатого органической массой сланца асфальтоподобная жидкая фаза — термобитум образуется в достаточном количестве, что обеспечивает нормальное образование сфероидов. Образование сфероидов улучшает условия теплообмена, повышается температура загрузки. Повышение температуры загрузки обеспечивает более глубокое разложение термобитума, вследствие чего повышается относительный выход смолы на органическую массу сланца.

4. Опыты коксования сланца с пониженным содержанием органической массы

Начиная с 1953 г. до настоящего времени ВНИИПСом и комбинатом Кохтла-Ярве при участии автора был проведен ряд опытных работ по выяснению влияния содержания органической массы сланца на выход газа и работу камерных печей.

Результаты опытов показывают (см. рис. 2), что степень использования органической массы сланца остается одинаковой (в полезные продукты коксования переходит от всего химического тепла сланца около 70%). Выход газового бензина также не зависит от содержания органической массы в сланце и составляет 6—7%.

Наблюдается перераспределение перехода органической массы сланца в газ и смолу. Так при понижении темпера-

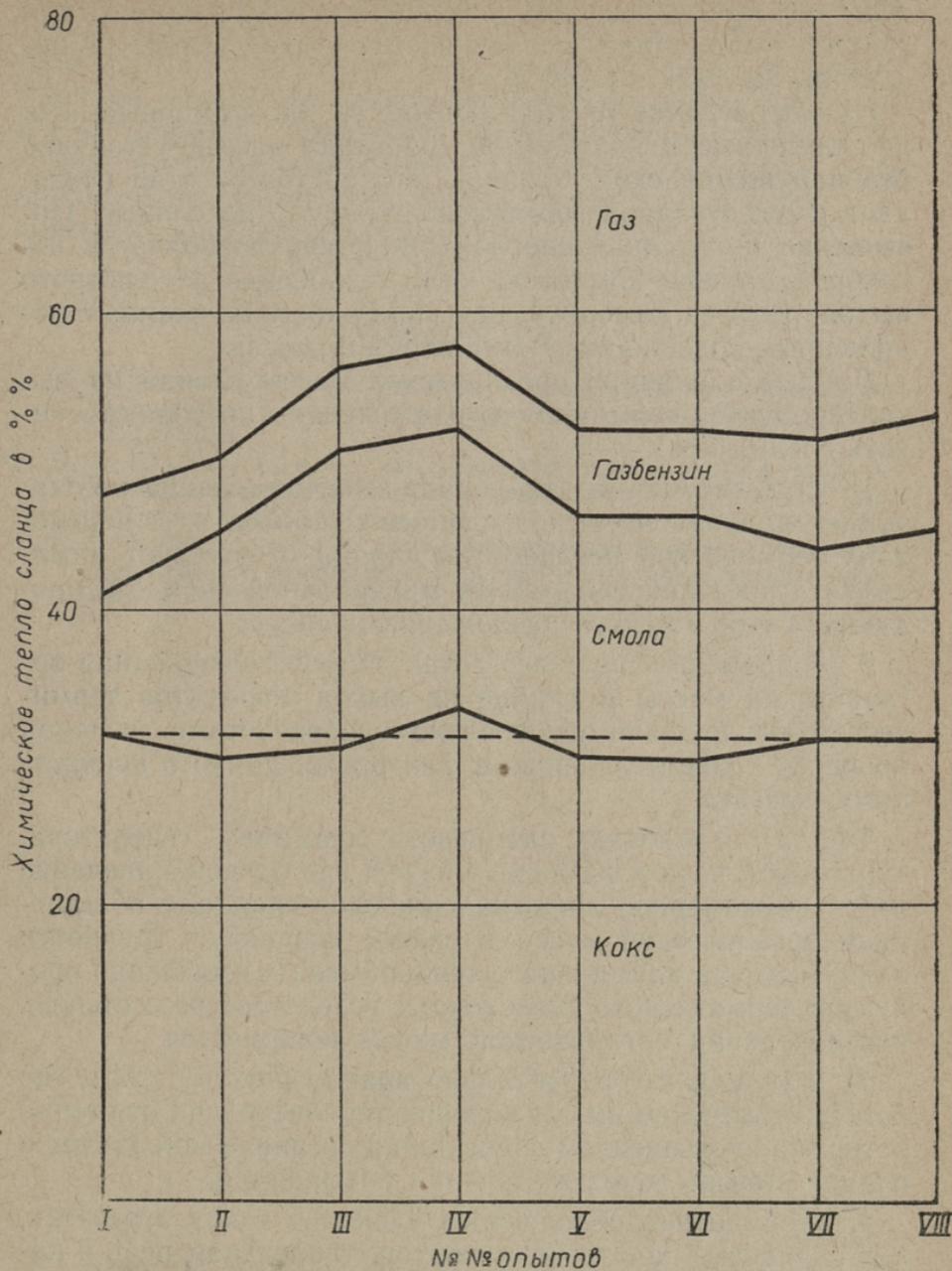


Рис. 2. Распределение химического тепла сланца в продуктах разложения при коксовании.

туры или при повышении производительности камеры при той же температуре увеличивается выход смолы и падает выход газа и наоборот.

При проведении опытов отмечается, что камерные печи на сланце вместе со слоем «F» работают вполне устойчиво без нарушений схода сланца. Это обстоятельство позволяет повысить производительность камер по сланцу. Повышение пропускной способности камер позволяет в некоторой степени компенсировать понижение абсолютного выхода газа на камерную печь при работе на сланце с пониженным содержанием органической массы.

Данные о влиянии органической массы сланца на выход продуктов термического разложения позволяют сказать следующее:

1. Естественная пустая порода горючего сланца не оказывает влияния на выход сланцевой смолы, т. е. в условиях термической переработки сланца отсутствует химическое взаимодействие между минеральной частью и продуктами термического разложения сланца.

2. В промышленных агрегатах влияние содержания органической массы в сланце на выход продуктов термического разложения обусловлено особенностями ведения процесса и конструктивными факторами данного конкретного агрегата.

Так: а) в условиях сланцевого шахтного генератора, туннельной печи и камерных печей, где большое значение имеет равномерное сопротивление слоя сланца, с повышением органической массы в сланце возникают трудности в организации нормального теплообмена и выделения продуктов термического разложения, вследствие чего степень использования органической массы понижается.

б) в условиях горизонтально вращающихся реторт, где большое значение имеют условия теплопередачи от стенки реторты, с повышением содержания органической массы в сланце степень ее использования повышается.

3. Применение обедненного сланца в таких агрегатах, как сланцевый шахтный генератор, туннельная печь и камерная печь с точки зрения технологии проведения термического разложения сланца оправдано. Суммарный эффект использования обедненного сланца с учетом расхода тепла на нагревание сланца и других факторов можно выяснить только после глубокого экономического анализа.

Уже на основании имеющихся до настоящего времени данных можно сделать заключение, что для каждого типа промышленных агрегатов определенное содержание органической массы сланца является оптимальным, где понижение выхода продуктов термического разложения сланца в случае применения обедненного сланца возможно частично компенсировать за счет увеличения пропускной способности агрегатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. А р н а, «О влиянии минеральной массы при термическом разложении кукерситного горючего сланца», Труды ТПИ, № 48, 1953 г.
2. В. В. Ш е л о у м о в, — «Исследование промышленной эксплуатации сланцеперегонных туннельных печей «Кивибли», Диссертация МИХМ, 1954 г.
3. Г. В. О з е р о в, — «Исследование технологического режима горизонтально вращающихся реторт для полукоксования горючего сланца», Диссертация ТПИ, 1955 г.

О СОСТАВЕ АРОМАТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ УГЛЕВОДОРОДОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Изучение химического состава сланцевой смолы является предпосылкой для его рационального использования. Нейтральная часть смол эстонских кукерситных горючих сланцев была исследована Л. Я. Рюндалем [1], А. Т. Кыллем и З. А. Дегтеревоу [2], А. Я. Аарна [3], О. Г. Эйзен [4], Л. М. Гуляевоу [5] и др.

В результате этих исследований выяснен групповой состав фракций смолы, выкипающих до 400°C. Однако вопрос более детального изучения индивидуального состава смолы и химического строения компонентов остался открытым. Многочисленные проблемы использования сланцевой смолы требуют ознакомления с индивидуальными соединениями, встречающимися в смоле. Такое исследование во многом способствовало бы разработке теоретических проблем, связанных с химией сланцев и сланцевой смолы.

Выделение и определение индивидуальных соединений упрощается с применением спектрального и хроматографического анализа. Эти методы с успехом позволяют определить в легких фракциях смолы индивидуальные соединения. В более тяжелых фракциях, где количество индивидуальных соединений резко возрастает, данная методика не даст надежных результатов, так как зачастую отсутствуют необходимые константы для индивидуальных соединений.

Впервые метод спектрального анализа для характеристики бензина прибалтийской сланцевой смолы был применен Я. Кранигом в 1932 г. [6]. Далее ароматические углеводороды были определены Е. И. Томиной, К. Б. Чернышевоу и Е. М. Дементьевоу [7].

В настоящей статье приводятся некоторые новые данные о многоядерных ароматических соединениях в тяжелых фракциях сланцевой смолы.

В качестве исходного вещества применялась средняя смола генераторов комбината Кохтла-Ярве, характеристика которой приводится ниже:

1. Удельный вес при 20° — 0,994

2. Пределы кипения:

начало кипения	150°
10% выкипает до	242°
50% „ „	355°

3. Элементарный состав:

C —	83,40%
H —	9,48%
S —	0,82%
O+N —	6,30%.

Смола обесфеноливалась 10-процентным водным раствором едкого натра и дестиллировалась на 20-градусные фракции в вакууме. Фракции разделили на групповые компоненты методом адсорбционного анализа на силикагеле марки ШСМ. При этом получили следующие группы: 1) парафиновые, нафтеновые и непредельные углеводороды, 2) ароматические углеводороды и 3) кислородсодержащие соединения.

Повторным хроматографическим разделением на силикагеле ШСМ ароматические углеводороды разделяли на углеводороды бензольного ряда и на углеводороды с конденсированными кольцами (таблица 1). Полученные ароматические углеводороды подвергались разгонке в вакуумной ректификационной колонне с, примерно, 12 теоретическими тарелками¹. Диаметр колонны 15 мм, насадка была изготовлена из колец из хромоникелевой проволоки, диаметром 0,3 мм. Нагревательный кожух имел 2 нагревательные секции. Дистилляцию проводили в атмосфере углекислого газа. Остаточное давление в аппаратуре было 3 и 10 мм рт. ст. Регулирование вакуума проводили при помощи автоматического регулятора. Флегмовое число было 1:50 до 1:60. Дистилляция проходила круглосуточно. Всего было отобрано 20 фракций (таблица 2).

¹ Ректификационная колонна была сконструирована В. Я. Михельсоном.

Адсорбционное хроматографическое разделение ароматических углеводов на силикагеле

Показатели	Ароматические углеводороды бензольного ряда	Ароматические углеводороды с конденсированными кольцами
Пределы кипения при 3 мм рт. ст., в °С	164—183	164—183
Удельный вес, d_4^{20}	1.0428	1.0522
Показатель преломления n_D^{20}	1.5403	1.6130
Анилиновая точка, в °С	—7°	ниже —18°
Элементарный состав, в %:		
С	87,40	87,80
Н	10,30	7,74
S	1,41	1,70
О	0,89	2,76

В ходе дистилляции из фракций 5, 10, 11, 12, 13 выпала кристаллическая часть. Кроме того, во фракциях 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 при хранении при комнатной температуре образовались кристаллы. Кристаллическую часть отделяли из масла фильтрованием и перекристаллизовывали в гексане или этиловом спирте. Очищенные кристаллические вещества идентифицировали с помощью кварцевого спектрографа ИСП-22 в ультрафиолете.

Из трехядерных ароматических соединений были найдены: флуорен, фенантрен, антрацен и 2-метил-антрацен. Ниже приводятся результаты анализов по идентификации этих веществ.

а) Флуорен.

Фракция 5 является смесью кристаллов в масле. После трехкратной перекристаллизации из этилового спирта были получены кристаллы с температурой плавления 114,5°С. Температура плавления флуорена по литературным данным 115° и 116°С [8] [9].

Молекулярный вес: найдено в бензоле 167 [10]. Вычислено 166.

Температура плавления пикрата 75,5°С, по литературным данным 77°С [11].

Таблица 2

Характеристика вакуумных фракций ароматических углеводородов с конденсированными кольцами

Номер фракции	Пределы кипения, в °С	Вакуум в мм рт. ст.	Кол-во фракции, в г	Показатель преломления	Удельный вес
1	120 —126	10,5	2,5	1,5675	0,9858
2	126 —131,5	10,5	2,6	1,5730	0,9928
3	131,5—139,0	10,5	3,4	1,5761	0,9968
4	139 —142	10,5	2,0	1,5813	1,0061
5	142 —153	10,5	5,8	1,5860*	1,0159*
6	153 —158	10,5	2,1	1,5907	1,0203
7	158 —163	10,5	2,8	1,5908	1,0255
8	163 —166,5	10,5	3,3	1,5950	1,0315
9	166,5—170	10,5	2,5	1,6012	1,0364
10	170 —174	10,5	3,8	1,6078*	1,0455*
11	174 —178	10,5	6,0	1,6109*	—
12	178 —182	10,5	7,7	1,6163*	—
13	182 —187	10,5	8,4	1,6200*	1,0587*
14	187 —188	10,5	2,6	1,6258*	—
15	188 —192	10,5	3,3	1,6272*	—
16	163,5—164	2,5	3,05	1,6229*	—
17	164 —169	2,5	1,8	1,6137*	—
18	169 —172	2,5	0,5	1,6105*	—
19	172 —181	2,5	7,7	1,6192*	1,0533*
20	181 —187	2,5	5,6	1,6298	1,0629

* Жидкость без кристаллической части.

Таблица 3

Положение абсорбционных максимумов спектра кристаллов фракции № 5 и флуорена [12] [18]

Вещество	Длина волны максимумов поглощения, мμ	Растворитель
Флуорен [12]	300 294 289 263	этиловый спирт
„ [18]	320 300 290 261	гексан
Фракция № 5	300 294 290 262	этиловый спирт

б) Фенантрен и антрацен.

Фракции № 11 и № 12 представляют кристаллическую массу с температурой плавления 143°C. Спектрографический анализ кристаллов показал, что фракции содержат смесь антрацена и фенантрена.

Таблица 4

Положение абсорбционных максимумов спектров антрацена и фенантрена [12];

Вещество	Длина волны максимумов поглощения, мμ	Растворитель
Антрацен	374, 369, 356, 339, 324, 253	этиловый спирт циклогексан
Фенантрен	375, 338, 330, 324, 316, 292, 252	
Исследуемые кристаллы	375, 369, 355, 346, 338, 330, 293	этиловый спирт

Для разделения антрацена и фенантрена применяли метод фракционирующей кристаллизации.

Анализ кристаллов антрацена:

Элементарный состав: найдено — С 94,3%, Н 5,72%.
C₁₄H₁₀ вычислено — С 94,4%, Н 5,62%.

Молекулярный вес: найден в бензоле 182,
вычислен 178.

Температура плавления 214—214,5°C; по литературным данным 216,1°C [13].

Анализ кристаллов фенантрена:

Элементарный состав: найдено — С 94,35%, Н 5,75%.
C₁₄H₁₀ вычислено — С 94,4%, Н 5,62%.

Молекулярный вес: найден в бензоле 184,
вычислен 178.

Температура плавления 97—100°C; по литературным данным 101°, 98,7—99,5°, 96,5—97,5°C [14].

Температура плавления пикрата 142°, по литературным данным 144°C, 132,8°C [14].

в) 2-метилантрацен.

Кристаллы из фракций 15, 16, 17, 18 объединили. После шестикратной перекристаллизации из этилового спирта

были получены кристаллы с температурой плавления 204,5°C. Кристаллы флуоресцировали очень сильно.

Таблица 5

Положение абсорбционных максимумов
2-метилантраценов [15]

Вещество	Длина волны максимумов поглощения, в мμ	Растворитель
Метил-антрацен Исследуемые кристаллы	378 360 340 328 254	этиловый спирт
	377 360 340 328 253	этиловый спирт

Анализ кристаллов:

Молекулярный вес: найден в бензоле — 193,
вычислено $C_{15}H_{12}$ — 192.

Температура плавления найдена 204,5°C; по литературным данным для 2-метил-антрацена 207°C и 199°C [16] [17].

1- и 9-метилантрацены имеют температуры плавления соответственно: 85—86°C и 79—81,5°C.

ВЫВОДЫ

Доказано наличие в сланцевой генераторной смоле флуорена, антрацена, фенантрена и 2-метилантрацена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Я. Рюндал. Труды Таллинского политехнического института № 52, 1954.
2. А. Т. Кыль, З. А. Дегтерева. Известия Акад. Наук ЭССР 3, 553 (1954).
3. А. Я. Аарна, К. А. Каск. Труды Таллинского политехнического института № 51, 1953.
4. О. Г. Эйзен. Труды Таллинского политехнического института № 63, 1955.
5. Л. И. Гуляева и Н. И. Пышкина. Труды ВНИИПС, вып. 4, 137, 1955.
6. J. Krapig. Keemia Teated I, Nr. 2, 65—68 (1932).
7. Е. И. Томина, К. Б. Чернышева, Е. М. Дементьева. Труды ВНИИПС, вып. 2, 145, 1954.
8. Словарь органических соединений, т. II, 66, 1949.
9. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Bd. 5, 626, 1922.

10. В. Я. Михкельсон. Ж. анал. хим., т. IX, № 1, (1954).
 11. Словарь органических соединений, т. II, 68, 1949.
 12. R. Friedel, M. Orchin. Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds. J. Wiley, New-York, 1953.
 13. Словарь органических соединений, т. I, 164, 1949.
 14. Словарь органических соединений, т. III, 364, 1949.
 15. Landolt—Börnstein, I Bd., 3. Teil, Molekeln II, 292 Springer, Berlin, 1951.
 16. O. Nicodemus, Chem. Abstracts, 24, 5765 (1930).
 17. O. Fischer. J. prakt. Chem., 79, 555 (1909).
 18. H. Dahn, P. Zoller, Helv. Chim. Acta, 35, 1358 (1952).
-

О СОСТАВЕ НЕЙТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ НИЗКИХ И СРЕДНИХ ФРАКЦИЙ СМОЛЫ КАМЕРНЫХ ПЕЧЕЙ

При выработке бытового газа из сланцев в камерных печах, наряду с целевым продуктом — газом, образуется значительное количество смолы, которая до последнего времени не нашла себе достаточно рационального применения. Наиболее легкие части ее вначале использовались как добавки к легкому моторному топливу, более тяжелая часть смолы первое время просто сжигалась как котельное топливо, позже частично стали перерабатывать ее с добавками генераторной смолы на шпалопропиточное масло.

Такой способ использования смолы является нецелесообразным. Недостаточная изученность свойств высокотемпературной сланцевой смолы не позволила найти и более квалифицированный способ ее переработки и применения.

Первые исследования по составу высокотемпературной сланцевой смолы были опубликованы В. К. Вальгисом [1] в 1920 г. В 1934 г. Брон, Зеленина, Сукачѐва [2] исследовали сланцевую смолу, полученную на Одесском газовом заводе. В том же 1934 г. А. П. Пуксовым [3] изучалась высокотемпературная сланцевая смола Таллинского газового завода. Все проведенные исследования отдельных образцов смолы, полученных на различных установках при разном режиме и различном составе сырья, ограничивались только общими характеристиками отдельных ее фракций. Химический состав смолы попрежнему оставался мало изученным. В 1954 г. вышла в свет работа Л. И. Гуляевой [4] по исследованию состава средних фракций смолы промышленных камерных печей.

В нашей работе изучались как легкие, так и средние фракции камерной смолы. Каждая из этих работ проводилась по несколько различным методикам, и полученные результаты, не противореча друг другу по основному предмету исследования, в некоторой мере также и дополняют друг друга по отдельным вопросам, связанным с переработкой и использованием некоторых фракций камерной смолы.

Экспериментальная часть

Пробы смолы камерных печей были отобраны на комбинате «Кохтла-Ярве» в январе 1951 г. в виде газового бензина, полученного при компримировании газа, легкого и тяжелого масла.

В дальнейшем в 1953—1954 гг., в связи с изменением технологического режима работы камерных печей, неоднократно еще отбирались пробы газового бензина, извлеченного абсорбцией, и пробы смолы. Как было установлено в дальнейшем, совершенствование технологии производства бытового газа в большей мере сказалось на выходе жидких продуктов, чем на химическом составе последних.

Общая характеристика исследуемого сырья приводится в табл. 1. Газовый бензин и масла дестиллировались на колонне, имеющей примерно 7 теоретических тарелок. Для полученных и нейтральных фракций газового бензина и масел определялся целый ряд физико-химических показателей, приведенных в табл. 2, 3, 4.

Фракция газового бензина, выкипающая до 60°C , характеризуется наибольшими показателями по бромному числу и содержанию серы, что объясняется присутствием циклопентадиена и сероуглерода в этой фракции. Сероуглерод определялся методом ксантогенатовой реакции [5], циклопентадиен — с помощью малеинового ангидрида [6]. Содержание сероуглерода на сырой газовой бензин и его фракцию, выкипающую до 60°C , соответственно составляет 0,1 и 3,65%, а количество диолефиновых соединений — 1,2 и 4,6%. Количество сернистых кислородных и непредельных соединений во фракциях газового бензина увеличивается в сторону вышекипящих фракций, не считая при этом фракции, выкипающей до 60°C . Ввиду незначительного содержания кислых и основных соединений нейтральная часть фракций газового бензина мало чем отличается от исходных его фракций.

При дестилляции фракций легкого и тяжелого масла две из них: нафталиновая и антраценовая, кипящие в пределах $200\text{—}230^{\circ}\text{C}$ и $300\text{—}335^{\circ}\text{C}$, были получены в твердом состоянии, поэтому физико-химические показатели для этих фракций определялись после выделения из них сырого нафталина и антрацена.

Физико-химические показатели исходного сырья

№ пп.	Показатели	Сырье		
		газовый бензин	легкое масло	тяжелое масло
1.	Удельный вес, d_{20}^{20}	0,836	1,0770	1,115
2.	Вязкость, E_{20}	—	10,35	22,5
3.	„ E_{50}	—	4,1	7,91
4.	Температура вспышки по Бренкену, °С	—	78,0	124,0
5.	Температура застывания, °С	—	—20	—19
6.	Зола, вес. %	—	0,05	0,09
7.	Средний молекулярный вес	101,0	202	222
8.	Основания, об. %	0,2	1,2	2,1
9.	Уход в щелочь, об. %	0,3	30,8	41,0
10.	Нафталин чистый, вес. %	следы	4,86	1,44
11.	Свободный углерод, вес. %	—	0,87	0,87
12.	Антрацен чистый, вес. %	—	0,35	0,42
13.	Механические примеси, вес. %	—	0,09	0,09
14.	Элементарный состав, вес. %			
	С	88,47	87,10	85,94
	Н	9,82	7,18	7,16
	S	1,05	0,95	0,86
	O+N	0,66	4,77	6,04
15.	Фракционный состав:			
	начало кипения, °С	60	120	217
	отгоняется 5%, „	80	190	245
	„ 10 „ „	83	213	260
	„ 20 „ „	86	230	281
	„ 30 „ „	89	252	301
	„ 40 „ „	92	280	315
	„ 50 „ „	96	320	333
	„ 60 „ „	102	345	—
	„ 80 „ „	124		
	„ 90 „ „	150		
	„ 95 „ „	190		
	конец разгонки, „	268		

Содержание чистого нафталина определялось по температуре кристаллизации сырого нафталина в приборе Жукова, а содержание чистого антрацена определялось по количеству полученного антрахинона. Общее содержание нафталина и антрацена на сырую смолу соответственно составило 2,6 и 0,5%. После предварительного удаления пиридиновых и хинолиновых оснований, содержащихся в сыром антрацене, определялось содержание азота по

Физико-химическая характеристика и выход исходных и нейтральных фракций газового бензина

Показатели	Пределы кипения фракций в °С									
	до 60		60—90		90—120		120—150		150—180	
	исход- ная	ней- тральн.	исход- ная	ней- тральн.	исход- ная	ней- тральн.	исход- ная	ней- тральн.	исход- ная	ней- тральн.
Выход фракций, вес. %	2,6	—	47,0	—	26,3	—	12,0	—	5,4	—
Удельный вес, d_{20}^{20}	0,6870	0,8437	0,8435	0,8437	0,8350	0,8348	0,8270	0,8270	0,8490	0,8495
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4025	1,4804	1,4800	1,4804	1,4754	1,4740	1,4774	1,4721	1,4851	1,4838
Бромное число	127	24	26,5	24	42,6	33	76,8	61	79,5	67
Содержание кислот соедин., об. %	—	—	0,3	—	0,25	—	0,3	—	0,6	—
Содержание оснований, об. %	—	—	0,0	—	0,0	—	0,09	—	0,1	—
Молекулярный вес	77,5	85	85	85	104	105	118	117	133	133
Элементарный состав, вес. %:										
C	85,01	89,86	89,95	89,86	88,37	88,16	87,20	87,09	87,30	87,15
H	12,09	8,88	8,87	8,88	10,05	10,07	10,95	10,90	10,85	10,84
S	2,80	0,71	0,70	0,71	1,21	1,27	1,42	1,45	1,14	1,33
O+N	0,10	0,55	0,48	0,55	0,37	0,50	0,43	0,36	0,71	0,68

Физико-химическая характеристика и выход исходных и нейтральных фракций легкого масла

Показатели	Пределы кипения фракций при 20 мм рт. ст. и атмосферном давлении в °С											
	до 150		50—93 (150—200)		93—115 (200—230)		115—148 (230—270)		148—174 (270—300)		174—204 (300—335)	
	исходная	ней-трапн.	исходная	ней-трапн.	исходная	ней-трапн.	исходная	ней-трапн.	исходная	ней-трапн.	исходная	ней-трапн.
Выход фракций, вес. %	3,35	—	3,8	—	10,3	—	8,8	—	6,6	—	7,7	—
Удельный вес, d_{40}^{20}	0,8555	0,8532	0,9020	0,8805	0,9646	0,9431	0,9792	0,9719	1,0201	0,9924	1,0552	1,0270
Показатель преломления	1,4816	1,4811	1,5072	1,4968	1,5391	1,5330	1,5639	1,5623	1,5733	1,5660	1,6020	1,5980
Бромное число	34	33	18	17	—	32	32	24	50	37	28	28
Содерж. кислот соединений, об. %	1,2	—	9,0	—	16,0	—	7,0	—	28,0	—	32,0	—
Содерж. оснований, об. %	0,9	—	1,2	—	1,5	—	0,6	—	1,8	—	1,9	—
Молекулярный вес	126	128	133	132	132	138	160	160	180	182	188	193
Элементарный состав, вес. %:												
С	87,82	87,76	85,84	86,82	86,35	87,04	87,44	88,55	85,57	87,68	85,39	87,10
H	9,68	9,68	9,95	10,25	8,85	9,18	8,57	8,63	8,25	8,70	7,79	7,97
S	1,69	1,74	1,15	1,27	1,21	1,44	1,20	1,33	0,73	0,92	0,84	1,0
O+N	0,81	0,82	3,06	1,66	3,59	2,34	2,79	1,49	5,45	2,70	5,98	3,93

Физико-химическая характеристика и выход исходных и нейтральных фракций тяжелого масла

№ пп.	Показатели	Пределы кипения фракций при 20 мм рт. ст. и атмосферном давлении в °С											
		до 93 (200)		93 - 115 (200—230)		115—148 (230—270)		148—174 (270—300)		174—204 (300—335)			
		исходная	ней-трапн.	исходная	ней-трапн.	исходная	ней-трапн.	исходная	ней-трапн.	исходная	ней-трапн.	исходная	ней-трапн.
1.	Выход фракций, вес. %	1,02	—	4,41	—	7,8	—	9,0	—	11,7	—	—	—
2.	Удельный вес, d_{20}^{20}	0,9452	0,9198	0,9792	0,9594	0,9891	0,9834	1,0398	1,0071	1,0711	1,0453	1,6025	1,6025
3.	Показатель преломления n_D^{20}	1,5270	1,5243	1,5508	1,5475	1,5658	1,5660	1,5808	1,5728	1,6030	1,6025	1,6025	1,6025
4.	Содержание кислот соед., об. %	17,0	—	24,0	—	12,0	—	26,0	—	36,0	—	—	—
5.	Содержание оснований, об. %	1,2	—	0,9	—	1,0	—	1,0	—	1,6	—	—	—
6.	Молекулярный вес	129	133	136	141	162	160	187	185	191	198	198	198
7.	Элементарный состав, вес. %:												
	углерод	85,63	87,16	85,70	87,56	86,92	87,60	87,08	86,86	84,57	86,38	86,38	86,38
	водород	8,80	8,99	8,40	8,71	8,42	8,56	7,90	8,36	7,56	7,70	7,70	7,70
	сера	0,92	1,09	1,10	1,39	1,06	1,12	0,60	0,70	0,83	0,95	0,95	0,95
	кислород + азот (по разности)	4,65	2,76	4,80	2,34	3,60	2,72	4,42	4,08	7,04	4,97	4,97	4,97

Кьельдалю. Количество карбазола, рассчитанное по азоту, не превышало 22% от сырого антрацена.

Повышенное изменение свойств для легкого и тяжелого масла протекает совершенно аналогично как для одного, так и для другого. Содержание кислых соединений возрастает в сторону вышекипящих фракций, но это увеличение проходит через некоторый минимум, лежащий в пределах кипения фракции 230—270°C. Судя по бромному числу, непредельные соединения находятся во всех фракциях, но определенной закономерности в распределении непредельных соединений по фракциям масла не наблюдается. Сернистые соединения сосредоточены в большей мере в низкокипящих фракциях масла.

Удельный вес нейтральных фракций легкого и тяжелого масла заметно уменьшился по сравнению с исходными фракциями. Содержание серы в нейтральных фракциях увеличилось, это увеличение практически пропорционально сумме удаленных кислых и основных компонентов. Сумма кислородных и азотистых соединений после кислотной и щелочной промывки заметно уменьшилась, но содержание их попрежнему остается высоким и в нейтральных фракциях масла.

Для фракции газового бензина, кипящей в пределах 60—180°C, определялся групповой химический состав хроматографическим способом. В качестве адсорбента применялся силикагель марки ШСМ (ГОСТ-3956-47). Силикагель после измельчения отмучивался от пыли, промывался до нейтральной реакции и высушивался при температуре 150°C. В качестве десорбирующей жидкости применяли этиловый спирт. Отношение веса бензина к силикагелю было 1 : 7. Активность силикагеля [7] устанавливалась по разделению равных объемов n-гептана и бензола и равнялась 11. Анализу подвергались пробы газового бензина, полученные при компримировании газа и выделенные абсорбционным путем, но методика анализа этих проб была различной. При анализе газового бензина, полученного компримированием, ограничились однократным пропуском 50 мл анализируемой смеси через хроматографическую колонну.

Отбор проб из колонны производился порциями в пикнометры емкостью в 1 мл. Для полученных порций фильтра определялся удельный вес, показатель преломления,

бромное число, содержание серы и вычисляли интерцепт рефракции.

Газовый бензин, выделенный абсорбцией, предварительно обрабатывался 80% серной кислотой в два приема. После первой сернокислотной обработки и последующей отгонки от полимеров фракция вторично обрабатывалась небольшим количеством той же 80% серной кислотой и точно так же, как и в первый прием отделялись продукты сульфирования отгонкой. Затем промывали фракцию щелочью и водой до нейтральной реакции и сушили.

Результаты дистилляции и сернокислотной обработки показаны в таблице 5.

Таблица 5

Дистилляция газового бензина и сернокислотная обработка фракции, кипящей в границах 60—180°C

Наименование фракции	На газовый бензин, вес. %
Взято сырого газового бензина	100
Фракция, кипящая до 60°C	8,2
Фракция, кипящая в пределах 60—180°C	82,3
Фракция, кипящая выше 180°C	9,5
Сернокислотная обработка фракции, кипящей 60—180°C:	
1-я дача 22% по весу 80% H ₂ SO ₄	74,6
2-я дача 4,5% " "	72,3

Сернокислотной обработкой преследовалась цель возможно полнее удалить непредельные соединения, не затрагивая при этом ароматической части.

Подготовленная таким образом проба бензина подвергалась предварительному хроматографическому разделению, при этом отбирались 3 фракции.

Состав фракций, полученных при предварительном разделении, показан в табл. 6.

Количество непредельных соединений, удаленных серной кислотой, на газовый бензин составляет 10% (табл. 5). Это же количество, рассчитанное на фракцию, кипящую в пределах 60—180°C, будет составлять 12,1%.

Предварительное хроматографическое разделение фракции, кипящей в границах 60—180°С

№№ фракции	Содержание фракций	Количество в %
1.	Парафиновые, нафтеновые и непредельные углеводороды	13,8
2.	Ароматические углеводороды	74,9
3.	Кислородные и сернистые соединения	7,8
4.	Потеря по разности	3,5

Собранные первые две фракции подвергались повторному хроматографированию на отдельных колоннах, что позволило получить более четкое разделение.

Граница раздела предельных и непредельных углеводородов (1 фракция) довольно точно была установлена по формолитовой реакции. 2-я граница раздела, непредельные углеводороды — полимеры, также хорошо заметна как по окраске, так и по вязкости фильтрата. При разделении второй фракции была выделена чистая ароматическая часть. Граница раздела непредельных и ароматических соединений была установлена по показателю преломления и формолитовой реакции, конец отбора ароматики контролировался по показателю преломления и окраске фильтрата. Для предотвращения потерь фракции отбирались в охлаждаемые льдом пикнометры. Размытая хвостовая часть хроматограммы собиралась вместе со спиртом, который вытеснялся из колонны дистиллированной водой. Из собранной смеси отгоняли спирт до температуры 85°С, остаток разбавляли небольшим количеством воды, и содержащиеся полимеры экстрагировались эфиром, после чего последний отгоняли на водяной бане, а остаток взвешивался.

Повторное хроматографическое разделение первых двух фракций и суммарное количество компонентов, содержащихся в анализируемой смеси, показаны в таблицах 7, 8, 9.

Групповой состав различных проб газового бензина иллюстрируется данными таблицы 10.

Расхождение в содержании кислородных и сернистых соединений следует объяснить не столько различным составом анализируемых продуктов, сколько более четким разделением анализируемой смеси во втором опыте.

Таблица 7

Хроматографическое разделение фракции № 1

Наименование компонентов	Количество в %
Парафиновые и нафтеновые углеводороды	62,3
Непредельные углеводороды	21,2
Полимеры	6,1
Потери по разности	10,4
Сумма	100,0

Таблица 8

Хроматографическое разделение фракции № 2

Наименование компонентов	Количество в %
Непредельные углеводороды	4,3
Ароматические углеводороды	84,9
Полимеры	8,4
Потери по разности	2,4
Сумма	100,0

Таблица 9

Содержание отдельных компонентов в анализируемой смеси

Наименование компонентов	Содержание на фракцию, кипящую в пределах 60—180°C до ее сернокислотной об- работки, в вес. %
Парафиновые и нафтеновые углеводороды	7,57
Непредельные углеводороды	17,52
Ароматические углеводороды	55,8
Кислородные и сернистые соединения	6,90
Полимеры	6,28
Потери	5,93
Сумма	100,0

**Групповой состав фракций газового бензина, кипящей
в границах 60—180°С**

Групповые компоненты	Газовый бензин	
	полученный при компримировании	полученный путем абсорбции
Парафиновые и нафтеновые углеводороды, %	7,7	7,6
Непредельные углеводороды, %	15,3	17,5
Ароматические углеводороды, %	49,5	55,8
Кислородные и сернистые соединения, %	11,8	6,9
Полимеры, %	7,5	6,3
Потери, %	8,2	5,9

Сравнительно высокое содержание неароматической части в газовом бензине указывает на незавершенность пиролизических процессов, протекающих при коксовании сланца. Отсюда газовый бензин следует рассматривать, как менее ароматизированный аналог сырого бензола, получаемого в коксохимической промышленности.

Ароматическая часть, содержащаяся в газовом бензине, представляет практический интерес в смысле выделения индивидуальных ароматических углеводородов. Количество отдельных ароматических углеводородов, содержащихся в газовом бензине, выделенного при компримировании газа, определялось по стандартному способу, применяемому в коксохимической промышленности.

В данном случае при наличии в анализируемой смеси значительных количеств непредельных и насыщенных углеводородов сернокислотный способ очистки и последующая ректификация не могут считаться вполне приемлемыми. Исчерпывающее удаление непредельных соединений немислимо без потери некоторой части производных бензола, в то время как углеводороды предельного ряда полностью остаются в смеси.

Нами параллельно еще исследовалась ароматическая часть, выделенная при хроматографическом разделении второй пробы, т. е. газового бензина, полученного абсорбционным путем. Смесь ароматических углеводородов рек-

тифицировалась на колонне, имеющей примерно 20 теоретических тарелок. Полученные чистые продукты по своим показателям практически удовлетворяют всем требованиям ГОСТа. Результаты этих определений приводятся в табл. 11.

Данные табл. 11 показывают, что газовый бензин, полученный компримированием относительно богаче по содержанию толуола и ксилолов. Это следует объяснить потерями бензола вместе с легкокипящими фракциями газового бензина, которые не доулавливались при его извлечении из газа. Это подтверждается и заводскими определениями.

Таблица 11

Содержание отдельных ароматических углеводородов в газовом бензине, полученном компримированием и абсорбционным путем

Углеводороды	Газовый бензин, выделенный путем компримиров.		Газовый бензин, выделенный абсорб. путем	
	на газовый бензин	на фракцию 60—180°C	на газовый бензин	на фракцию 60—180°C
Бензол, вес. % . . .	27,1	29,8	29,6	36,0
Толуол, „ „ . . .	14,5	15,9	12,0	14,6
Ксилолы, „ „ . . .	4,0	4,4	2,1	2,5

Определение группового химического состава масел производили хроматографическим способом.

Подготовка силикагеля, набивка колонны и отбор фракций проводили так же, как и в первом случае, т. е. при однократном пропуске исследуемой смеси через колонну. Отношение веса анализируемого вещества к силикагелю было 1 : 8. При разделении легкого масла было взято 50 мл фракции, выкипающей в пределах 150—335°C с удельным весом 0,9498 г/см³.

Фракция тяжелого масла бралась в количестве 25 мл с пределами кипения 200—335°C и удельным весом 1,0060 г/см³.

Исследуемые масла перед хроматографированием предварительно обесфеноливались и из соответствующих фракций удалялись выкристаллизовывающиеся компо-

ненты. Десорбирующей жидкостью служил этиловый спирт, фильтрат собирали в пикнометры емкостью в 1 мл. Для полученных порций фильтрата определяли целый ряд физико-химических показателей: удельный вес, показатель преломления, интерцепт рефракции, удельную дисперсию, бромное число, количество серы.

Результаты определения группового состава для легкого и тяжелого масла показаны в таблицах 12 и 13.

Таблица 12

Групповой состав фракции легкого масла, кипящей в пределах 150—335°C

Групповой компонент	Содерж., вес. %
Парафины и нафтены	6,7
Олефины	7,4
Ароматика	63,3
Кислородные и сернистые соединения и полимеры	22,6

Таблица 13

Групповой состав фракции тяжелого масла, кипящей в пределах 200—335°C

Групповой компонент	Содерж., вес. %
Парафины и нафтены	3,2
Олефины	3,4
Ароматика	65,1
Кислородные и сернистые соединения и полимеры	28,3

Легкое масло составляет 33—35% от общего количества смолы камерных печей и остальные 65—67% приходятся на тяжелое масло. Если сделать расчет на фракцию смолы, выкипающую в границах 150—335°C, то содержание отдельных групповых компонентов выразится данными, приведенными в табл. 14.

**Групповой состав фракции камерной смолы, выкипающей
в пределах 150—335°С**

Групповой компонент	Содержание в вес. %	
	обесфенол. фракция	исходная фракция
Парафины и нафты	4,3	3,5
Олефины	4,7	3,9
Ароматика	64,5	53,1
Кислородные и сернистые соединения и полимеры	26,5	39,5

Следует обратить внимание на распределение серы по отдельным фракциям камерной смолы. В газовом бензине основная масса сернистых соединений сосредоточена в высококипящих фракциях, в маслах максимальное количество серы приходится на легкокипящие фракции. Это можно видеть как из данных элементарного анализа фракций, полученных при ректификации сырья (см. табл. 2, 3, 4), так и по хроматограмме.

ВЫВОДЫ

Проведенная работа по исследованию нейтральной части легких и средних фракций смолы камерных печей позволила установить следующее:

1. На основании физико-химических показателей смолу камерных печей нужно отнести к продуктам среднетемпературного коксования. Основными признаками для такого суждения служит высокое содержание кристаллических компонентов и сравнительно низкий удельный вес смолы.
2. Газовый бензин, улавливаемый из газа камерных печей, следует рассматривать, как менее ароматизированный аналог сырого бензола коксохимического производства, характеризующийся сравнительно высоким содержанием насыщенных и ненасыщенных углеводородов и кислородсодержащих соединений.
3. Определен групповой химический состав проб газового бензина, полученного путем компримирования камер-

- ного газа и извлеченного абсорбцией. Показано, что существенных различий в их составе не наблюдается.
4. В газовом бензине и в его фракции, выкипающей до 60°C, установлено присутствие сероуглерода и циклопентадиена.
 5. Установлено количественное содержание бензола, толуола и ксилолов в газовом бензине.
 6. Показано количественное содержание чистого нафталина и антрацена, содержащихся в соответствующих фракциях смолы камерных печей.
 7. Для фракции смолы, кипящей в границах 150—335°C, определен групповой химический состав. Показано содержание парафиновых и нафтеновых, непредельных и ароматических углеводородов. Определено суммарное содержание нейтральных кислородных и сернистых соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вальгис В. К., Светильный газ и газовая смола из сланцев. Опытное исследование, произведенное на газовом заводе Петроградского политехнического института, ВСНХ (1920).
2. Брон, Зеленина, Сукачёва, Исследование высокотемпературной гдовской сланцевой смолы, «Химия твердого топлива», ноябрь—декабрь (1934).
3. Пуксов А. П., Газификация сланца, «Горючие сланцы» № 1 (1934).
4. Гуляева Л. И., Автореферат диссертации, ВНИИПС (1954).
5. Глузман Л. Д., Никольский Л. А., Эдельман И. И., Контроль коксохимического производства, 229, 1937.
6. Дьячков и Ермолаева, «Каучук и резина» № 3, 24 (1937).
7. Михайлов Е. А., Казанский Б. А., «Исследования в области хроматографии». Рефераты докладов на совещании по хроматографии, 21—24 ноября 1950 г., 67, 1950.
8. Эйзен, О. Г., «Труды Таллинского политехнического института», № 57, 45, 1954.

РЕКТИФИКАЦИЯ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ГАЗА ПОЛУКОКСОВАНИЯ СЛАНЦА

Газ, получаемый при полукоксовании горючего сланца, содержит значительное количество углеводородов. Эти углеводороды при обычной температуре являются газами, но часть из них при охлаждении легко конденсируется. Содержание углеводородов и парциальное давление их в газе полукоксования зависит от системы, применяемой для перегонки сланца.

Целью настоящей работы было изучение качественного и количественного состава газа полукоксования сланцев в туннельной печи. Это поможет наметить перспективы использования углеводородов сланцевого газа в качестве технологического сырья.

В литературе имеются некоторые данные относительно состава газов полукоксования прибалтийских горючих сланцев, но в основном эти данные не охватывают всех составных частей газа [1, 2, 3].

Смеси углеводородных газов можно разделить следующими физическими методами: ректификацией или конденсацией при низкой температуре, адсорбцией и десорбцией. Наибольшее применение для разделения на отдельные компоненты смесей газовых углеводородов находила до сих пор низкотемпературная ректификация. Сорбционный метод нашел свое применение для анализа смесей благородных газов и метановых углеводородов, от метана до бутана [4]. Заслуживает также внимания способ разделения газовых смесей, основанный на явлении термодиффузии [5].

Газы полукоксования горючих сланцев содержат, кроме углеводородов, еще и другие газы, как-то: углекислый газ, сероводород, кислород, окись углерода, водород и азот. Компоненты газа кислого характера легко можно удалить с помощью щелочи. Тогда в газе, кроме углеводородов, останутся еще кислород, окись углерода, водород и азот. Углеводородную часть газов можно от них отделить пу-

тем конденсации. Подобная предварительная подготовка швельгаза для анализа необходима для того, чтобы можно было использовать низкотемпературную ректификацию.

Четкость разделения углеводородной смеси на отдельные компоненты зависит от эффективности ректификационной колонны, т. е. прежде всего, от числа теоретических тарелок. Экспериментальные данные и расчеты показывают, что колонна должна иметь тем больше теоретических тарелок, чем более близкими будут температуры кипения отдельных газов в смеси [6] (см. табл. 1).

Таблица 1

Необходимое число теоретических тарелок в колонне для разделения двухкомпонентных смесей, в зависимости от разницы температуры кипения этих компонентов

Разность между температурами кипения °С	Необходимое число теоретических тарелок
1,5	100
3,0	55
5,0	30
7,0	20

В газах полукоксования сланцев содержатся и такие углеводородные компоненты, температуры кипения которых слишком близки друг к другу. Однако это наблюдается только потому, что углеводородная часть этих газов содержит кроме насыщенных углеводородов также и ненасыщенные компоненты.

В этом случае целесообразно подвергнуть углеводородную смесь сперва разделению путем низкотемпературной ректификации, а затем из отдельных фракций отделить [7, 8, 9]. Температуры кипения углеводородных газов приведены в таблице 2 [10, 11, 12].

Низкотемпературная ректификация смеси углеводородных газов производится с помощью установок, главными частями которых являются ректификационная колонка, дефлегматор, конденсатор-холодильник, приемники для фракций и нагревающее устройство.

В качестве низкотемпературных колонн обычно используют колонны типа Дэвиса или Подбельняка. В первой колонке в качестве насадки применяют спиральную стек-

Температуры кипения углеводородных газов при давлении
760 мм рт. ст.

Углеводород	Химическая формула	Температура кипения в °С
Метан	CH_4	-161,4
Этилен	C_2H_4	-103,8
Этан	C_2H_6	-88,3
Пропилен	C_3H_6	-47,0
Пропан	C_3H_8	-44,5
Изобутан	i- C_4H_{10}	-11,7
1-бутилен	C_4H_8	-6,3
Изобутилен	"	-7,0
Транс-2-бутилен	"	+0,9
Бутан	n- C_4H_{10}	-0,5
Цис-2-бутилен	C_4H_8	+3,6
Изопентан	i- C_5H_{12}	+28,0
Амилен	C_5H_{10}	+30,0
p-1-амилен	"	+31,5
Изоамилен	"	+32,0
Пентан	C_5H_{12}	+36,2
Тетраметилметан	$(\text{CH}_3)_4\text{C}$	+9,0
Бутадиен	C_4H_6	-4,3

лянную трубку [13]. Дестиллируемые пары направляются через дефлегматор, охлаждаемый смесью из сухого льда и ацетона, и конденсируются в приемнике при температуре жидкого воздуха.

Колонка типа Подбельняка плотно заполнена специальной двойной спиралью. Эта насадка изготавливается из квадратной проволочной спирали, которая в свою очередь накручивается на стеклянную палочку [14, 15]. Дефлегматор охлаждается жидким воздухом.

В обеих колонках головка выше дефлегматора соединяется с атмосферой с помощью хлоркальциевых трубок. Чтобы иметь возможность наблюдать за изменениями давления, предлагается установку соединить с атмосферным воздухом через манометр [16]. Для измерения температуры перегонки применяют медно-константановый термоэлемент, если температура не ниже -260°C [16]. Колонка, как и вся установка, имеет хорошую термоизоляцию.

В настоящей работе смесь сжиженных углеводородных газов была подвергнута ректификации в колонке типа Подбельняка. Схема опытной ректификационной установки представлена на рис. 1. Эквивалентную высоту теоретической тарелки колонки можно считать равной 1,5 см, а эффективность разделения всей колонки примерно по 35 теоретическим тарелкам.

С помощью обычного газоанализатора в исследуемом газе определялись суммарно сероводород и углекислый газ, а затем предельные углеводороды, кислород, окись углерода, водород и непредельные углеводороды. Для подготовки к низкотемпературной ректификации газ пропускаться последовательно через три газоочистительные склянки с 28% водным раствором щелочи, собирался в газгольдере и снова анализировался на обычном газоанализаторе.

Газ из мокрого газгольдера перед пуском в дестилляционную установку высушивался. Для этого газ последовательно пропускаться через трубки, заполненные соответственно хлористым кальцием, окисью бария и далее через две трубки с обезвоженным перхлоратом магния. Высушенный газ сжижался в колбе ректификационной установки. Дестилляционная колба находилась в сосуде Дюара с жидким воздухом. Кроме того охлаждался и корпус колонны, для чего жидкий воздух испарялся в пространстве между колонной и металлической рубашкой.

Несконденсировавшаяся в дестилляционной колбе часть газов полукоксования сланца (водород, азот и т. п.) удалялась через колонну в мокрый газгольдер. Эта часть газа анализировалась для того, чтобы проследить за полнотой сжижения углеводородных газов. Объем сжиженных углеводородных газов получали, отнимая от редуцированного объема исходного швельгаза редуцированный объем несжиженного газа.

Дефлегматор ректификационной колонны охлаждался жидким воздухом, причем температура его держалась на уровне испарения воздуха. Дестилляционную колбу осторожно нагревали электронагревателем, регулируя интенсивность нагревания реостатом. После часовой работы колонны при полном орошении начинали отбирать дестиллат. Температуру дестиллата замеряли при помощи термомпары.

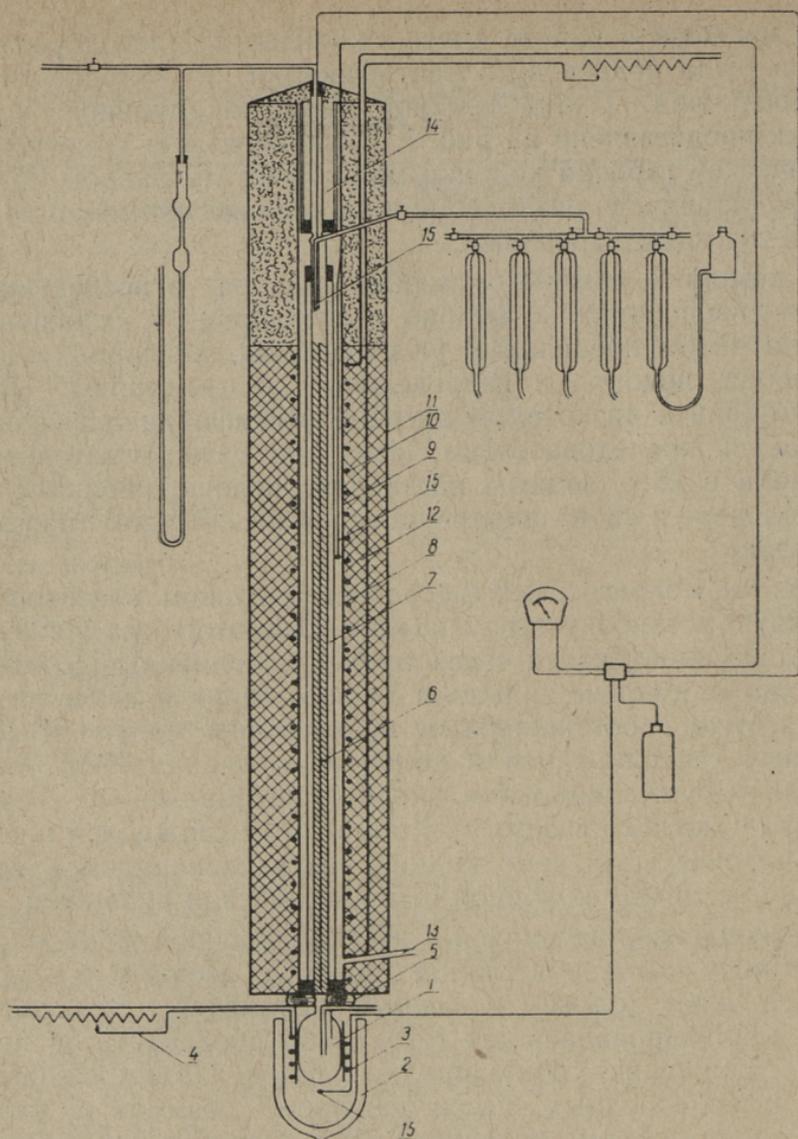


Рис. 1. Низкотемпературная ректификационная установка: 1 — дистилляционная колба объемом 150 мл.; 2 — сосуд Дюара; 3 — электрический нагреватель; 4 — реостат; 5 — изоляционный слой из асбеста; 6 — ректификационная колонна с насадкой типа Подбельняка. Диаметр колонки 11 мм, диаметр медной проволоки 0,2 мм и четырехугольная спираль из этой проволоки — 3×2 мм, высота насадки 650 мм; 7 — стеклянный кожух, Ø 35 мм; 8 — трубка из алюминия, Ø 70 мм; 9 — слой из асбестового картона; 10 — электронагреватель; 11 — жестяной кожух, Ø 170 мм; 12 — насадка из мелкой пробки; 13 — трубка для введения в кожух колонны жидкого воздуха; 14 — дефлегматор; 15 — термопары.

В начале ректификации, при температуре —180 до —170°, получали небольшое количество погонов, состоящих из следов в колонне несконденсировавшихся газов. Получаемые при ректификации фракции отбирались на основе температур кипения отдельных углеводородов. В некоторых опытах получали фракции, состоящие из углеводородов с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле. Для каждой фракции затем было определено содержание ненасыщенных углеводородов абсорбцией олеумом. Для наиболее полного получения бутан-бутиленовой фракции использовался чистый гексан, который перед снижением газа полукоксования вводился в дестилляционную колбу.

Отбор дистиллата во время основного фракционирования проводили со скоростью 15 мл газа в мин. при флегмовом числе 33. Обратный ток флегмы из колонны в колбу составлял 16—18 капель в минуту. При переходе от приема одной фракции к другой скорость приема дистиллата была несколько ниже, а именно 10 мл в мин., т. е. при флегмовом числе 50. Температурный режим в установке приведен в таблице 3.

Таблица 3

Температурный режим установки низкотемпературной ректификации

Название фракции	Пределы кипения фракции в °С	Температура стенки рект. колонки в °С	Температура нагрева дистил. колбы в °С
1. Метан	до —161	—140 до —120	—100
2. Этилен-этан	—104 до —88	—110 до —85	—40
3. Пропилен-пропан	—48 до —44	—60 до —40	+10
4. Бутан-бутилен	—11 до +3	—10 до +10	+70

В ректификационной установке во время дестилляции давление составляло 50 мм водяного столба.

Низкотемпературной ректификации были подвергнуты:

- 1) газ туннельной печи до газобензиновой установки и
- 2) газ после газобензиновой установки.

Пробы газа туннельной печи сланцехимического комбината «Кивиили» были взяты за время отдельных перио-

дов работы печи в течение одного года (1948 г.). Туннельная печь во время отбора проб работала при небольшом разрежении (примерно 7 мм водяного столба). Из туннельной печи газ выходил в конденсационную установку при температуре от 410 до 420°C. После конденсационной установки, где были взяты пробы, температура газа была, примерно, 15—18° С.

Было произведено 13 опытов по низкотемпературной ректификации газа, взятого после конденсационной системы. По полученным данным исследуемые газы можно разделить на две группы: газы более богатые углеводородами, т. е. содержание их по объему больше одной трети, и газы с содержанием углеводородов меньше одной четверти. Оказывается, что в связи с этим и относительное содержание отдельных углеводородов несколько колеблется.

Средние данные по составу газов приведены в таблице 4. В этой же таблице приведены данные относительно состава газов после газобензиновой установки.

Таблица 4

Состав газов полукоксования горючих сланцев, в об. %

Компоненты газов	Состав газов до газобензиновой установки			Средний состав газов после газобензиновой установки
	более богатых углеводородами	менее богатых углеводородами	средний состав газа	
H ₂ S+CO ₂	13,8	13,25	13,53	10,8
O ₂	0,1	0,40	0,25	0,1
CO	4,0	4,8	4,4	4,0
H ₂	0,8	0,9	0,85	1,6
CH ₄	9,85	8,95	9,40	6,94
C ₂ H ₄	1,67	1,20	1,44	1,17
C ₂ H ₆	6,60	4,91	5,78	4,51
C ₃ H ₈	3,14	1,79	2,20	2,12
C ₃ H ₆	2,61	2,19	2,67	1,69
C ₄ H ₈	3,89	2,49	3,19	1,55
C ₄ H ₁₀	3,64	2,40	3,02	1,42
C ₅ и выше	1,34	0,37	0,86	—
N ₂	48,3	56,3	52,3	64,1
Итого:	99,74	99,73	99,89	100,0

ВЫВОДЫ

1. На основе критического рассмотрения литературных источников разработана подходящая методика по низкотемпературной аналитической ректификации газа полукоксования горючих сланцев.
2. Приведен подробный состав газов при еще не окончательно выработанном режиме полукоксования эстонских сланцев в туннельных печах послевоенного времени, исключая изучение изомерного состава бутан-бутиленовой фракции.
3. Несмотря на еще ненормальные условия работы туннельных печей, приведенная ректификация дала количественные результаты в части возможности получения жидкого газа из газа названных печей в таких размерах, которые нашли подтверждение в результатах опытов последующих исследователей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жунко В. И., Горючие газы из прибалтийских сланцев, Гостоптехиздат, 1948 г.
2. Кожевников А. В., Горючие сланцы II. Изд. Научная литература, Тарту, 1947 г.
3. Кыль А. Т., Степанов И. И., Известия академии наук Эстонской ССР № 3 414—421, 1954 г.
4. Bratzler, K., Öl und Kohle. 43/44, 953—960, 1943.
5. Clusius K., Dichel, G. — Naturwissensch. 26, 546, 1938.
6. Hilberath F., Öl und Kohle. 39, 875, 1940.
7. Арантьев В. В., Добрянский А. Ф., Маркович М. Б. — Материалы по крекингу и химической переработке его продуктов. Выпуск I, Госхимтехиздат 52, 1933 г.
8. Добрянский А. Ф., Неф. хоз. 10, 1925.
9. Косп Н., Hilberath F., Brennstoff Chemie. 17, 197—203, 1940.
10. Смирнов А. С., Технология углеводородных газов, Гостоптехиздат, стр. 6—10, 1946 г.
11. Wackher R. C., Linu, C. B., Grosse, A. V. Ind. Eng. Chem. 37 № 5, 464—8, 1945.
12. Руденко Ю. Р., Введение в технологию органического синтеза жирного ряда, Госхимиздат, 1940 г.
13. Davis H. S. Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. 1, 61, 1926.
14. Podbielniak W. J. Refiner natur. Gasoline Manufacturer 8 № 3, 55, 1929, Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit 3, 77, 1931; 5, 119, 1933, на русск. яз. Потоловск, Аз. Н. X. № 6, 1932.
15. Mac Gillivray W. E. J. Chem. Soc. 941, 1932.
16. Aston J. G., Fink H. L. Chemical Reviews 39, 3, 357, 1946.

ОБ ОШИБКАХ ПРИ ЭЛЕМЕНТАРНОМ АНАЛИЗЕ КЕРОГЕНА СЛАНЦЕВ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ НАЛИЧИЕМ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ СИЛИКАТОВ

Неорганическая часть прибалтийских горючих сланцев состоит из карбонатной, силикатной и пиритной части. Обычно, до проведения элементарного анализа, карбонаты удаляются обработкой разбавленной кислотой (уксусной или соляной) и впоследствии удаляют пирит и силикаты обогащением в тяжелых растворах солей (обычно CaCl_2 или NaCl). При этом удается удалить не все силикаты. Остающаяся часть силикатов содержит глинистые вещества, содержащие связанную воду. Для прямого определения последней пока методики нет и ее игнорирование обуславливает некоторое искажение результатов элементарного анализа. Добрянский [1] указывает на искажение процента водорода вследствие неучитывания наличия связанной воды. Но в действительности неточными становятся не результаты для водорода, а для углерода, доказательством чего приводится нижеследующий расчет.

Ошибка при определении водорода в керогене

Если

K — навеска сланца (без гигроскопической воды),

a — зольность навески в %,

w — содержание связанной воды в %,

H — действительное содержание водорода в керогене сланца в %.

f — фактор для пересчета с воды на водород ($=0,1119$), то действительное количество керогена в навеске будет равно

$$\frac{[100 - (w + a)] \cdot K}{100}.$$

При сжигании этого количества керогена образующееся количество воды будет в таком случае:

$$\frac{[100 - (w + a)] \cdot K \cdot H}{100 \cdot 100 \cdot f}$$

Количество связанной воды в той же навеске

$$\frac{K \cdot w}{100}$$

Общее количество поглощаемой и взвешиваемой воды при элементарном анализе

$$W = \frac{[100 - (w + a)] \cdot K \cdot H}{10\,000 \cdot f} + \frac{K \cdot w}{100}$$

откуда вытекает кажущееся (неточное, искаженное вследствие наличия связанной воды силикатов) содержание водорода в керогене (в %)

$$H' = \frac{W \cdot f \cdot 100 \cdot 100}{K \cdot (100 - a)} = \frac{10\,000 \cdot Wf}{K \cdot (100 - a)}$$

Замещая W в этом уравнении вышенайденным значением, получаем

$$H' = \frac{100H - (w + a)H + 100wf}{100 - a}$$

Обозначим ошибку определения водорода в % ΔH таким образом

$$H' = H + \Delta H,$$

тогда

$$(100 - a)(H + \Delta H) = 100H - H(w + a) + 100wf,$$

откуда

$$\Delta H = \frac{100wf - Hw}{100 - a}$$

Так как $f = 0,1119$, то

$$\Delta H = \frac{w(11,19 - H)}{100 - a}$$

Содержание водорода в керогене прибалтийских сланцев колеблется только в сравнительно узких пределах. Учитывая, что H приблизительно равно 9,5, находим, что ошибка при определении водорода в керогене в 0,01%

будет соответствовать содержанию связанной воды силикатов в 0,6%, считая на всю навеску сланца. Так как пробы можно обогатить керогеном, например, до зольности 6%, то в таком случае количество связанной воды (обуславливающее ошибку $\Delta H = 0,01\%$) должно быть 10% от всей неорганической части навески. Такого количества связанной воды (не удаляющейся при нагревании до 105°) не содержат глины Эстонской ССР, которые довольно богаты невыветрившимися силикатами (полевым шпатом и т. д.). Для пяти проб глин северного побережья ЭССР автор нашел, что содержание связанной воды составляет от 4,1 до 4,3%. Таким образом оказывается, что в случае обогащенного сланца ошибка в содержании водорода в керогене, обусловленная наличием связанной воды меньше 0,01% и с нею можно не считаться. Даже в случае совершенно необогащенного сланца ошибка является очень незначительной, — в пределах нескольких сотых долей процента. Этот результат, конечно, объясняется тем, что содержание водорода в керогене незначительно отличается от содержания водорода в воде.

Поэтому ошибка, получающаяся при вычислении количества керогена в навеске сланца, вследствие неучитывания содержания связанной воды, в большой степени компенсируется той ошибкой, которая обусловлена поглощением силикатной воды одновременно с водой, образующейся при сжигании керогена. Ясно, что и наибольшие неточности при определении гигроскопической влаги почти не влияют на результаты определения водорода в керогене.

Ошибка при определении углерода в керогене

Если обозначить:

- C — содержание углерода в керогене (%);
- s — содержание углерода в навеске (%),
- a — содержание золы в навеске (%),
- w — содержание связанной воды в навеске (%),

то

$$C = \frac{s \cdot 100}{100 - a - w}$$

и

$$\frac{dC}{dw} = \frac{100 s}{(100 - a - w)^2},$$

так как w мало, то можно считать, что ошибка при определении углерода, обусловленная наличием связанной воды, равна

$$\Delta C = \frac{dC}{dw} \cdot \Delta w = \frac{100s \cdot \Delta w}{(100 - a)^2}.$$

Связанная вода, вследствие невозможности прямого определения вообще остается неучтенной и, таким образом:

$$w = \Delta w$$

$$\Delta C = \frac{100 s w}{(100 - a)^2}.$$

Содержание углерода в керогене сланцев ЭССР сравнительно постоянно и равно приблизительно 77%, поэтому

$$s = \frac{77 \cdot (100 - a)}{100}$$

и ΔC в случае прибалтийских сланцев

$$\Delta C = \frac{77 w}{100 - a}.$$

Учитывая, что в обогащенных пробах зольность обычно колеблется в пределах 5—10%, то ΔC , как видно из уравнения, не зависит в большой степени от золы, если золы сравнительно мало. Если $a = 7$, то

$$\Delta C = \frac{77 w}{93} = 0,83 w.$$

Вероятно, неорганическая часть обогащенного сланца содержит связанной силикатной воды не больше местных глин, то поэтому w при вышеуказанной зольности (7%) было бы 0,3% и ошибка при определении углерода составляла бы $0,83 \cdot 0,3 = 0,25\%$. Следовательно, процент содержания углерода, получаемый без учета силикатной воды, оказывается меньше действительного. В случае определения кислорода по разности соответственно количество кислорода получается на такую же величину больше.

ВЫВОДЫ

1. Неучитывание наличия связанной в силикатах воды не отражается на результатах определения водорода в керогене в случае обогащенного сланца и обуславливает при этом только очень небольшую ошибку (порядка сотых долей процента) в случае необогащенной пробы.
2. В результате неучитывания содержания связанной воды силикатов несколько снижается процент углерода при элементарном анализе керогена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Добрянский А. Ф., Горючие сланцы СССР.
-

ВОПРОСЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЕ

(Сообщение II)

В предыдущем сообщении было показано, что наличие в обесфеноленной сланцевой смоле фенольной гидроксильной группы не позволяет применить обычные методы определения альдегидов и общей карбонильной группы [1]. Целью настоящего сообщения является выяснение возможностей определения сложноэфирной группы в сланцевой смоле.

Количественным определением сложноэфирной группы в сланцевой смоле занимался ряд авторов [2—4]. Содержание в сланцевой смоле сложноэфирной группы они определяли омылением смолы спиртовыми растворами едкого натра или едкого калия.

Наряду с количественным определением сложноэфирной группы, В. А. Ланин и М. В. Пронина [5] исследовали продукты омыления. В продуктах омыления они нашли фенолы и карбоновые кислоты и пришли к выводу о наличии в сланцевой смоле сложных эфиров фенолов и карбоновых кислот.

Г. Н. Гарновская [6] исследовала действие водных растворов едкой щелочи на нейтральные кислородные соединения и получила также кислотные компоненты, кислоты и, вероятно, фенолы. Глубина реакции зависит от концентрации щелочи, температуры и продолжительности опыта, а также от соотношения щелочи к нейтральным кислородным соединениям.

Аналогичные результаты получили А. Я. Аарна и Е. Ф. Петухов [7] при окислении сланцевых фенолов в щелочной среде. При этом были получены нейтральные продукты конденсации и двухосновные карбоновые кислоты с молекулярным весом 400—800. Такие же результаты дает и окисление индивидуальных фенолов кислородом воздуха в щелочной среде.

Кажется, что присутствие кислорода воздуха при омылении сланцевой смолы имеет существенное значение. Сравнение полученных отдельными авторами результатов затруднительно из-за большого различия в условиях опытов. В таблице 1 приводятся некоторые данные по характеристике продуктов омыления.

Таблица 1

Характеристика некоторых кислотных продуктов омыления

Продукт омыления (ссылка на литературу)	Элементарный состав, в %			Молекулярный вес	Функциональные группы в молекуле		Эмпирическая формула
	С	Н	О		СООН	ОН	
Фенолы (5)	73,14	8,73	18,73	342			$C_{20,6}H_{29,8}O_{4,0}$
	80,88	9,68	9,44	266			$C_{17,9}H_{25,7}O_{1,6}$
	70,46	7,29	22,25	355			$C_{20,6}H_{25,5}O_{4,9}$
	68,23	8,47	23,30	240	0,6		$C_{13,7}H_{20,3}O_{3,5}$
кислоты (5)	70,38	8,27	21,35	261	0,3		$C_{15,3}H_{21,6}O_{3,5}$
	67,69	8,02	24,29	200	0,5		$C_{11,3}H_{16,0}O_{3,0}$
растворимые в NaOH продукты (6)	69,65	8,98	21,55	222	0,5		$C_{12,9}H_{19,9}O_{3,0}$
	55,90	5,0	38,40	191	0,9		$C_{8,9}H_{9,5}O_{4,6}$
	76,35	9,6	14,05	157	0,05		$C_{10,0}H_{15,1}O_{1,4}$
	70,65	9,3	20,05	166	0,1		$C_{9,8}H_{15,5}O_{2,1}$
кислоты (7)	70,22	7,69	21,86	375	2,5	0,8	$C_{22,0}H_{28,8}O_{5,1}$
	71,57	6,65	21,54	615	2,3	1,0	$C_{36,7}H_{40,9}O_{8,3}$
	71,27	6,46	22,04	710	2,1	1,4	$C_{42,2}H_{46,0}O_{9,8}$

Интересно отметить высокое содержание кислородных атомов в молекулах продуктов щелочной обработки сланцевой смолы (3—5), что приближается к продуктам окисления сланцевых фенолов.

Совершенно иные результаты дает окисление обесфеноленной сланцевой смолы водным раствором едкой щелочи без доступа кислорода воздуха. Результаты приводятся в таблице 2.

Эмпирическая формула полученной кислотной части $C_{14}H_{20}O$, что соответствует типу углеводородного ради-

Омыление сланцевой смолы (фр. 220—350°C) 40% раствором NaOH при 80°C в атмосфере водорода
Продолжительность опыта 2 часа

Показатели	Исходная фракция	Неомыляемая часть		Кислотная часть		
		I омыление	II омыление	I омыление	II омыление	
Элементарный состав в %						
C	84,83	84,84	84,86	79,87	82,30	
H	11,46	11,54	11,62	9,32	10,44	
S	0,90	0,87	0,79	0,72	0,73	
O	2,81	2,75	2,73	10,04	6,53	
Гидроксильная группа, в %	0,60	0,53	0,49	—	—	
Молек. вес	185	187	190	197	223	
Выход, в % на исходн. фракц.		96,0	95,0	3,2	3,8	
Эмпирическая формула	$C_{13,1}H_{21,2}O_{3,2}$	$C_{13,2}H_{21,6}O_{3,2}$	$C_{13,4}H_{22,1}O_{3,2}$	$C_{18,1}H_{18,4}O_{1,2}$	$C_{15,3}H_{29,3}O_{0,9}$	

кала $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}$. Такая формула соответствует нафтено-ароматическому углеводороду типа тетралина или смеси ароматических углеводородов типа бензола и нафталина. Наличие в молекуле только одного атома кислорода показывает, что такое соединение скорее всего может относиться к фенолу.

Отсюда можно сделать заключение, что выход и качество продуктов омыления сланцевой смолы в сильной степени зависит от условий эксперимента, в особенности от доступа кислорода.

Известно также, что количественный результат омыления сланцевой смолы зависит от избытка едкой щелочи, характера применяемого спирта, что определяет температуру опыта, и от длительности реакции. Для иллюстрации приводим результаты омыления обесфеноленной фракции $200\text{--}320^\circ\text{C}$ сланцевой смолы 0,5н раствором КОН в бутиловом спирте.

Таблица 3

Результаты омыления сланцевой смолы в зависимости от избытка щелочи

$\frac{\text{смола в г}}{\text{мл 0,5н КОН}}$	1:7,5	1:12,5	1:21	1:40
Число омыления, мг КОН/г	9,1	9,2	12,5	38,3

Из приведенных данных видно, что число омыления как правило увеличивается с ростом избытка щелочи. Это возможно обусловлено двумя причинами: 1) в сланцевой смоле имеются трудно омыляемые сложные эфиры и 2) щелочь реагирует с другими кислородсодержащими соединениями. В последнем случае надо ожидать, что имеется определенная связь между числом омыления и количеством других кислородсодержащих функциональных групп. Более подробный анализ этого вопроса на базе имеющихся до сих пор данных по функциональным группам в сланцевой смоле показывает, что числа омыления сланцевой смолы в низкокипящих фракциях стоят в прямой зависимости от количества карбонильной группы, а в высококипящих фракциях от гидроксильной группы [2, 4].

Следовательно протекание различных побочных реакций при омылении сланцевой смолы возможно. Поскольку эти реакции связаны с расходом щелочи, оценить содержание сложноэфирной группы в сланцевой смоле невозможно.

Экспериментальная часть

В настоящей работе проведена серия опытов по определению числа омыления для сланцевой смолы различными методами. Параллельно были проведены опыты по щелочной обработке различных индивидуальных соединений.

Таблица 4.

Характеристика применяемых веществ

№№ п/п	Наименование вещества	Формула	Содержание кислорода в %	Температура плавления в °С	Примечания
1	Обесфено- ленная фрак- ция сланце- вой смолы 160—220°С, 2 мм рт. ст.		3,7		
2	Циклогенсан- он	$C_6H_{10}O$	16,3		чистый
3	Ацетилаце- тон	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$	32,0		чистый, ТУ 3349—52
4	Мезитилок- сид	$(CH_3)_2C=CH \cdot CO \cdot CH_3$	16,3		чистый, ТУ 366—51
5	Бензолаце- тофенон	$C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CO \cdot C_6H_5$	7,7	61,0	изготовлен по (8)
6	Ацетофенон	$CH_3COC_6H_5$	13,3		чистый, ТУ 1863—48
7	Бензофенон	$C_6H_5COC_6H_5$	8,8		чистый для анализа
8	Тетраэтил- фенол	$xxxx(C_2H_5)_4C_6H \cdot OH$	7,8	39—40	изготовлен по (9)

Для определения числа омыления пользовались следующими реагентами:

- 0,5н КОН в 96% этиловом спирте (ГОСТ 6764—53);
- 2н NaOH в 90% метиловом спирте (10, 11);
- 1н КОН в диэтиленгликоле (12, 13, 14);
- 6,2н Na-н-бутилат (15).

Согласно литературным данным (10—15) омыление ряда алифатических сложных эфиров, фенил- и бензилбензоатов, *n*-бутил- и циклогексилфталатов и кумарина происходит в течение 3—30 минут. Максимальная продолжительность реакции в среднем составляет 2 часа. Известно также, что количественное определение сложноэфирной группы в присутствии альдегидов невозможно (16). Такое же явление наблюдается при наличии некоторых кетонов, особенно при длительном нагревании (10).

Нагревание проб проводили двумя способами:

1. Нагревание в стеклянных бутылках с притертыми пробками в термостате и, следовательно, без доступа воздуха и

2. кипячением под обратным холодильником.

Нагревание всех проб проводили в течение 2 часов. Температуры нагревания проб в термостате были следующие:

2*n* NaOH в 90% метиловом спирте — 65°C,

1*n* KOH в диэтиленгликоле — 140°C,

0,2*n* Na-*n*-бутилат — 115°C.

Избыток щелочи после окончания опыта титровали обратно 0,2—0,5*n* водным раствором соляной кислоты. Титрование проводили потенциометрически с применением сурмяного электрода.

В таблице 5 приводятся результаты определения чисел омыления обесфеноленной фракции сланцевой смолы в различных условиях эксперимента.

Из приведенных результатов опытов видно, что нахождение постоянного числа омыления для сланцевой смолы не представляется возможным. Число омыления сланцевой смолы зависит от характера реагента, избытка щелочи и способа нагревания.

Числа омыления зависят в больших пределах от избытка реагента и, как правило, возрастают с увеличением избытка щелочи. Интересно отметить, что определение числа омыления для сланцевой смолы спиртовыми растворами едкой щелочи в термостате, т. е. без доступа воздуха, не дало никакого числа омыления.

Применение 0,2*n* Na-*n*-бутилата давало числа омыления как при нагревании в термостате, так и кипячением под обратным холодильником. При этом расхождение в результатах небольшое.

Дальнейшие опыты были проведены с некоторыми индивидуальными соединениями. В качестве таких предста-

Определение чисел омыления для обесфеноленной фракции
сланцевой смолы

Реагент	Избыток щелочи экв О в смоле экв ОН'в реагенте	Числа омыления			
		Нагревание в термостате		Нагревание под обратным холо- дильником	
		мг КОН 1 г	Сложно- эфирный кислород в %	мг КОН 1 г	Сложно- эфирный кислород в %
3% КОН в 96% эти- ловом спирте	1 : 1,2	—	—	0,0	0,0
2н NaOH в 90% ме- тиловом спирте	1 : 3,8	0,0	0,0	8,2	12,8
1н КОН в диэтилен- гликоле	1 : 5	0,0	0,0	56,0	87,4
	1 : 2,5	0,0	0,0	19,6	30,7
	1 : 1	0,0	0,0	19,3	30,1
	1 : 0,5	0,0	0,0	9,5	14,7
	0,2н Na-н-бутилат	1 : 2,2	16,4	25,6	—
	1 : 1,2	10,4	16,2	12,7	19,8
	1 : 0,6	5,4	8,4	—	—
	1 : 0,3	3,3	5,1	4,8	7,5
	1 : 0,15	—	—	3,3	5,1

Примечание: Содержание сложноэфирного кислорода характери-
зует кажущееся содержание этого кислорода от общего
содержания кислорода в смоле.

вителей были выбраны индивидуальные кетоны и тетра-
этилфенол. Выбор этих индивидуальных соединений обу-
словлен фактом, что кетоны и нейтральные фенолы най-
дены в обесфеноленной сланцевой смоле. Результаты
опытов приводятся в таблицах 6 и 7.

Из приведенных результатов опытов можно сделать
заключение, что обычный метод определения количества
сложноэфирной группы при наличии кетонов или в ще-
лочи нерастворимых фенолов не может дать правильных
результатов.

Мы не ставили задачи выяснить химизм действия едкой
щелочи на индивидуальные кетоны или фенолы. Однако
и без этого известно, что кетоны, благодаря их склонно-
сти к энолизации, реагируют с едкими щелочами. Другим
важным фактором является окисление кислородом воз-

Определение чисел омыления для индивидуальных соединений
0,2н Na-н-бутилатом

Соединение	Избыток щелочи экв О в смоле	Числа умыления			
		Нагревание в термостате		Нагревание под обратным холо- дильником	
		мг КОН 1 г	"сложно- эфирный кисло- род" в %	мг КОН 1 г	"сложно- эфирный кисло- род" в %
Циклогексанон	1:1,7	55,1	19,3	98,2	34,4
	1:0,9	27,8	9,7	—	—
	1:0,6	30,0	10,5	—	—
	1:0,4	21,2	7,4	—	—
Ацетилацетон	1:0,9	488,8	87,1	560,2	99,9
Бензоацетофенон	1:2,0	61,3	45,5	77,1	57,3
Мезитилоксид	1:1,9	53,7	18,8	136,5	47,7
Ацетофенон	1:1,9	0,0	0,0	21,6	9,2
Бензофенон	1:1,6	0,0	0,0	18,6	12,1
Тетраэтилфенол	1:3,6	26,2	19,2	—	—
	1:2,0	18,8	13,8	38,7	28,4
	1:1,2	17,0	12,5	—	—
	1:0,9	10,6	7,8	—	—

Таблица 7

Определение чисел омыления для индивидуальных
соединений 1н КОН в диэтиленгликоле

Соединение	Избыток щелочи экв О в смоле	Числа омыления			
		Нагревание в термостате		Нагревание под обратным холо- дильником	
		мг КОН 1 г	"сложно- эфирный кисло- род" в %	мг КОН 1 г	"сложно- эфирный кисло- род" в %
Циклогексанон	1:4,5	76,0	26,6		
	1:2	74,1	25,9		
	1:1,5	50,0	17,5		
	1:1	52,8	18,5		
Тетраэтилфенол	1:4	10,8	8,0	74,8	55,0

духа. Как показывают приведенные в таблицах 5, 6 и 7 результаты, при всех случаях омыление под обратным холодильником дает результаты более высокие, чем обработка проб в бутылках с притертыми пробками. Очевидно нельзя сомневаться в этом, что в условиях доступа кислорода воздуха происходит заметное окисление веществ с образованием кислотных групп, на нейтрализацию которых расходуется щелочь.

Как видно из таблицы 5, омыление обесфеноленной сланцевой смолы спиртовыми растворами едких щелочей и без доступа воздуха не показывает наличия сложноэфирной группы. В этих же условиях не имели место и реакции с карбонилсодержащими соединениями. Отсюда можно заключить, что в обесфеноленной сланцевой смоле отсутствуют реакционноспособные и склонные к энолизации в этих условиях кетоны. Это предположение вероятно потому, что в процессе обесфеноливания смолы более реакционноспособные и легкоомыляемые вещества могли реагировать с едкой щелочью.

Исходя из полученных результатов, нам кажется весьма вероятным, что в обесфеноленной сланцевой смоле соединения со сложноэфирной группой играют весьма незначительную роль или отсутствуют вообще. Это предположение подтверждается результатами омыления обесфеноленной сланцевой смолы в атмосфере инертного газа (таблица 2).

ВЫВОДЫ

1. Исследовано действие омыляющихся реагентов на сланцевую смолу и на некоторые индивидуальные соединения.
2. Показано, что метод омыления неприменим для количественного определения сложноэфирной группы в сланцевой смоле.
3. Показано, что степень омыляемости сланцевой смолы и индивидуальных кетонов зависит от реагента, избытка щелочи и доступа кислорода воздуха.
4. На основании полученных результатов высказано предположение о весьма незначительной роли в обесфеноленной сланцевой смоле сложноэфирных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя, Вопросы определения кислородсодержащих функциональных групп в сланцевой смоле. Труды ТПИ, № 63, серия А, 1955 г., стр. 134.
2. С. С. Семенов, Б. Е. Гуревич, Изучение нейтральных кислородных соединений средних фракций сланцевой смолы, Труды ВНИИПС, Вып. II, 1954 г., стр. 57—58.
3. А. Т. Кылля, З. А. Дегтерева, О природе нейтральных кислородных соединений легкой фракции сланцевой смолы, Изв. АН ЭССР, 3, 553 (1954).
4. J. Hüsse, Zusammensetzung und Eigenschaften der höheren Fraktionen des estländischen Brennschiefer Roh-öls und seine Ausnützungsmöglichkeiten als Schmieröl, Tartu, 1930.
5. В. А. Ланин, М. В. Пронина, А. И. Мурзаева, О нейтральных кислородных соединениях средних фракций дегтей прибалтийских сланцев, Труды ИГИ АН СССР, 3, 95 (1954).
6. Г. Н. Гарновская, Действие едкой щелочи на кислородные соединения сланцевой смолы, Труды ВНИИПС, Вып. II, 1954 г., стр. 77.
7. А. Я. Аарна, Е. Ф. Петухов, Об окислении сланцевых фенолов в щелочной среде, Труды ТПИ, № 63, серия А, 1955 г., стр. 116.
8. Синтезы органических препаратов, Сб. 1, 1949 г., стр. 77.
9. P. Jannasch, A. Rathjen, Ber., 32, 2393 (1899).
10. W. M. Bryant, D. M. Smith, J. Am. Chem. Soc., 58, 1014 (1936).
11. D. M. Smith, J. Mitchell, Jr. A. M. Bilmayer, Anal. Chem., 24, 1847 (1952).
12. W. E. Shaefler, W. G. Balling, Anal. Chem., 23, 1126 (1951).
13. C. E. Redeman, H. J. Lucas, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 9, 521 (1937).
14. C. H. Van Etten, Anal. Chem., 23, 1697 (1951).
15. A. M. Pardec, E. E. Reid, Ind. Eng. Chem., 12, 129 (1920).
16. J. Mitchell, Jr., D. M. Smith, Anal., Chem., 22, 746 (1950).

РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СЛАНЦЕВОГО БЕНЗИНА

Если при смешении отдельных углеводородных компонентов не наблюдается изменения объема, то физические константы смесей углеводородов рассматриваются как аддитивные. При смешении различных типов углеводородов с одинаковыми пределами кипения имеет место увеличение объема до 0,8% [1]. Значение физической константы узкой фракции смеси углеводородов (f_c) может быть вычислено по формуле:

$$f_1x_1 + f_2x_2 + \dots = kf_c, \quad (1)$$

где f_1 и f_2 — физические константы компонентов смеси;
 k — коэффициент, учитывающий отклонение от аддитивности и зависящий от концентрации отдельных компонентов. Его численное значение, в случае углеводородных смесей, может колебаться в пределах 1,000—1,008;
 x_1 и x_2 — концентрации компонентов. Если f_1 и f_2 являются аддитивными физическими константами по весу (удельная дисперсия, удельная рефракция, весовое бромное число и др.), то концентрации следует выражать также в весовых долях. В случае физических констант аддитивных по объему (плотность, показатель преломления, интерцент, дисперсия, объемное бромное число и др.) концентрации выражаются в объемных долях.

Для расчета состава смеси, состоящей из n компонентов (x_1, x_2, \dots), должны быть известны значения $n - 1$ физических констант, как для смеси, так и для отдельных ее компонентов. Из этих значений при помощи формулы 1 можно составить $n - 1$ уравнений. Добавив к ним уравнение суммы объемных долей

$$x_1 + x_2 + \dots = 1,$$

получим легко решаемую систему уравнений.

Этим расчетным методом автор пользовался при вычислении содержания основных компонентов бензина кукерситного сланца. В случае углеводородных смесей с узкими границами кипения величина поправочного коэффициента k в формуле (1) зависит в основном от содержания ароматических углеводородов. С другой стороны известно, что при смешении более легких фракций с более тяжелыми наблюдается в зависимости от разности между плотностями смешиваемых фракций, уменьшение объема [2]. Так как сланцевый бензин имеет довольно широкие пределы кипения и содержит сравнительно немного ароматических углеводородов, то в приближенных расчетах в случае различных по знаку эффектов поправочный коэффициент можно в формуле (1) принять равным единице.

При хроматографировании сланцевого бензина в целом [3] выяснилось, что сланцевый бензин можно разделить на три основные группы:

- 1) группу предельных углеводородов, содержащую парафиновые и нафтеновые углеводороды,
- 2) группу непредельных углеводородов, содержащую алифатические моноолефиновые, цикло-моноолефиновые и диеновые углеводороды и
- 3) группу ароматических углеводородов вместе с сернистыми и кислородными соединениями.

Для этих трех основных групп компонентов сланцевого бензина можно по хроматограммам определить средние значения физических констант. Средние значения физических констант указанных основных компонентов сланцевых бензинов различных систем полукоксования приведены в таблице 1.

Из этих данных видно, что средние значения физических констант соответствующих основных компонентов очищенных и неочищенных бензинов различных систем полукоксования почти совпадают.

Это обстоятельство позволило автору разработать быстрый метод расчета химического группового состава бензина кукерситного сланца [4]. Метод расчета основывается на определении плотности d_4^{20} (или показателя преломления n_D^{20}), объемного бромного числа и применении формул 2, 3, 4, выведенных из вышеуказанной системы уравнений,

$$x_1 = \frac{A_2(B_3 - B) - A_3(B_2 - B) - A(B_3 - B_2)}{A_2(B_3 - B_1) - A_3(B_2 - B_1)}, \quad (2)$$

**Физические константы основных компонентов бензина
кукерситного сланца**

Исходный бензин	Предельные углеводороды		Непредельные углеводороды			Ароматические углеводороды, сернистые и кислородные соединения		
	d_4^{20}	n_D^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	Бромное число в г/100 мл	d_4^{20}	n_D^{20}	Бромное число в г/100 мл
Бензин вращающейся реторты, очищенный (до 205°C)	0,710	1,399	0,743	1,422	119	0,883	1,488	48
неочищенный (до 200°C)	0,708	1,398	0,742	1,422	121	0,884	1,490	50
Бензин туннельной печи очищенный (до 206°C)	0,711	1,400	0,743	1,422	120	0,883	1,488	48

$$x_2 = \frac{A(B_3 - B_1) - A_3(B - B_1)}{A_2(B_3 - B_1) - A_3(B_2 - B_1)}, \quad (3)$$

$$x_3 = \frac{A_2(B - B_1) - A(B_2 - B_1)}{A_2(B_3 - B_1) - A_3(B_2 - B_1)}. \quad (4)$$

x — содержание группового компонента сланцевого бензина в объемных долях. Индексы 1, 2, 3 относятся соответственно к предельным углеводородам, непредельным углеводородам и ароматическим углеводородам вместе с сернистыми и кислородными соединениями.

A — объемное бромное число исследуемого бензина при 20°C. Индексами обозначены объемные бромные числа тех же компонентов бензина.

B — плотность исследуемого бензина d_4^{20} (или показатель преломления n_D^{20}). Индексами обозначены константы тех же компонентов бензина.

Значение бромного числа сланцевого бензина зависит от метода его определения. При применении приведенных

Состав сланцевых бензинов, полученный расчетным и экспериментальным путем

Сланцевый бензин	Предельные углеводороды		Непредельные углеводороды		Ароматич. углеводороды + сернистые и кислородные соединения	
	по номограмме	по хроматограмме	по номограмме	по хроматограмме	по номограмме	по хроматограмме
Очищенный бензин вращающейся реторты $d_4^{20} = 0,746$, бромное число 71,6 г/100 мл	34,8	34,0	55,6	55,6	9,6	10,4
Очищенный бензин туннельной печи $d_4^{20} = 0,752$, бромное число 78,9 г/100 мл	26,2	26,4	61,6	61,2	12,2	12,0
Сланцевый бензин [6] $d_4^{20} = 0,774$, бромн. число 71,2 г/100 мл	23,0	20,5	49,0	50,9	27,4	28,6
Сланцевый бензин каталитического крекинга [6] (на алюмосиликатном катализаторе) $d_4^{20} = 0,770$, бромное число 60,2 г/100 мл	33,3	31,6	42,6	42,8	26,9	25,6

расчетных формул объемное бромное число следует определять прямым титрованием бензина водным раствором $KBr + KBrO_3$ в кислом органическом растворителе в присутствии $HgCl_2$, при температуре $0^\circ C$ [5] так, как это делалось при разработке данного метода.

Физические константы основных групповых компонентов сланцевого бензина следует брать из таблицы 1.

Для более удобного пользования данным расчетным методом на рис. 1 приводится номограмма. По номограмме, зная плотность d_4^{20} и объемное бромное число сланцевого бензина, можно непосредственно определить химический групповой состав сланцевого бензина.

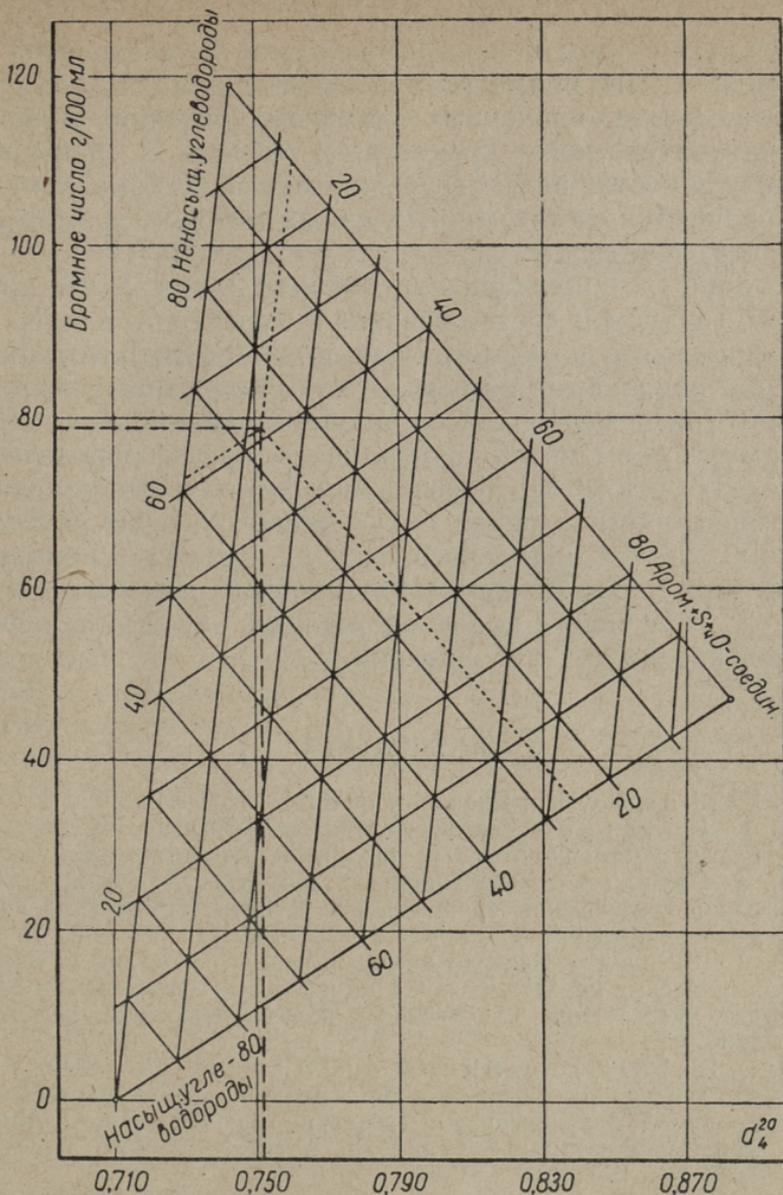


Рис. 1. Номограмма для определения группового состава бензина кукерситного сланца.

Ошибка при применении предложенного метода расчета группового состава бензина не превышает $\pm 3\%$ (абсол.), предполагая, что ошибка при определении плотности не будет превышать $\pm 0,3\%$ и при определении объемного бромного числа $\pm 1\%$.

Для того, чтобы показать насколько предложенный метод может быть применен для расчета химического группового состава очищенных сланцевых бензинов и бензинов каталитического крекинга, в таблице 2 приведены групповой состав бензинов, вычисленный по номограмме, и для сравнения состав, определенный методом хроматографического анализа.

Из данных, приведенных в таблице 2, видно, что химический групповой состав бензина кукурситного сланца может определять по номограмме, причем результаты определения отличаются от результатов, полученных методом хроматографического адсорбционного анализа на $\pm 2\%$. Преимуществом метода является быстрота определения. Определяя плотность бензина при помощи денсиметра, а объемное бромное число по указанному выше способу, можем анализ сланцевого бензина провести, примерно, за 15 минут. Это делает метод удобным для использования его в условиях производственных, а также научно-исследовательских лабораторий.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Fagkas, Physical Chemistry of the Hydrocarbons, vol II, 1953.
 2. Д. К. Коллеров, Физико-химические свойства жидких сланцевых и каменноугольных продуктов, Гостоптехиздат, 1951 г.
 3. Л. Я. Рюнда, Адсорбционный хроматографический анализ сланцевого бензина вращающейся реторты, Труды Таллинского политехнического института № 52, 1954 г.
 4. Л. Я. Рюнда, Исследование химического состава и физико-химических свойств бензина кукурситных сланцев, Автореферат диссертации Таллинского политехнического института, 1956 г.
 5. H. D. Dubois, D. A. Skoog, Anal. Chem. 20, 625 (1948).
 6. Е. Ф. Петухов, Исследование катал. крекинга паро-газовых продуктов полукоксования эстонских горючих сланцев, Автореферат диссертации Таллинского политехнического института 1953 г.
-

АППАРАТУРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
БРОМНЫХ ЧИСЕЛ

При исследовании жидких топлив часто приходится определять содержание непредельных соединений. В имеющихся методах обычно используют для этой цели присоединение электрофильных реагентов к двойным связям. Такими реагентами служат Br_2 , J_2 , JCl , JBr , $(\text{CNS})_2$, $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и др. Большое количество предложенных методов указывает на их ограниченность. Пока не удалось разработать метода для количественного определения двойных связей в сложных смесях в присутствии сернистых, кислородных и азотистых соединений. Вместе с тем в специальных случаях, например, при расшифровке хроматограмм, многие методы вполне приемлемы. Наиболее удобными среди них являются методы Дэбуа-Скууга [1] и Браае [2], при которых применяют Br_2 как титрующий реагент, а конечную точку титрования определяют амперометрически.

Схема прибора [1] для амперометрического титрования нами несколько усовершенствована. В практике вполне оправдала себя схема, показанная на рис. 1.

В этой схеме для повышения стабильности применен стабилизатор анодного напряжения, работающий на лампах СГ4С и СГ2С (можно применить и стабилизатор СГ-226 или STV 280/40). Стабильность работы прибора еще повышается применением сопротивления R_1 в цепи катода обеих усилительных ламп, которое обеспечивает слабую отрицательную обратную связь.

Для возможности применения платиновых индикаторных электродов различной величины в цепь сетки триода 6Ф5 введен потенциометр P_1 . Сопротивление этого потенциометра и внутреннее сопротивление индикаторных электродов (в эквивалентной точке) должны быть равными. Внутреннее сопротивление индикаторных электродов зависит от размера катода (E_1) [3]. Чем больше поверхность катода, тем выше чувствительность электродов (и всего прибора). Площадь анода почти не влияет на

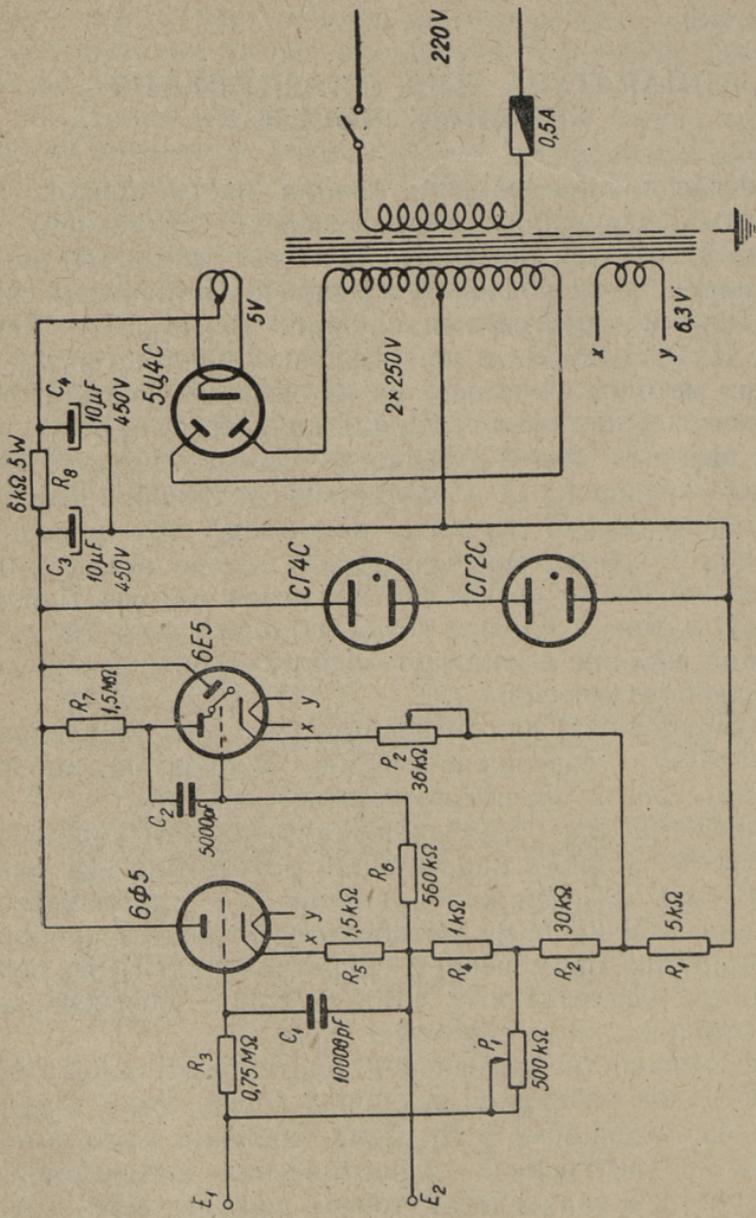


Рис. 1. Схема аппарата титрования бромного числа.

чувствительность, так как всегда имеется большой избыток бромного иона [4]. Если потенциометр $P_1 = 500 \text{ K}\Omega$, можно использовать электроды с поверхностью от 3 до 3000 мм^2 .

Очень важно, чтобы прибор не реагировал на случайные переменные токи, индуцированные от сети, для этой цели использован фильтр R_3C_1 и конденсатор C_2 . Последний включен так, что триодная часть лампы 6E5 почти не усиливает переменного тока. При таком включении C_1 и C_2 очень мало уменьшают скорость реагирования прибора на изменение концентрации брома.

В литературе встречается схема [5], в которой сделана своеобразная ошибка, а именно — индикаторным электродам дают напряжение смещения от внешней батареи. Это является излишним, так как нужное напряжение смещения автоматически образуется на сопротивлении R_4 .

*

Для титрования при помощи галлоидов часто применяют также кулонометрический метод [3, 6, 7], где нужный бром или хлор образуются электролизом, а расход реагента

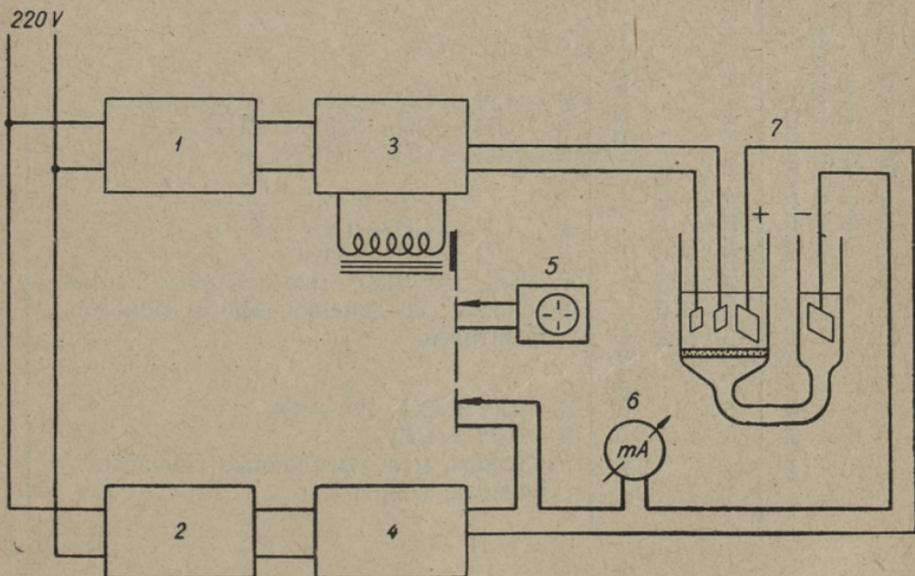


Рис. 2. Блок-схема аппарата амперометрического титрования: 1 и 2 — стабилизатор анодного напряжения; 3 — усилитель постоянного тока; 4 — стабилизатор постоянного тока; 5 — электрический секундомер; 6 — миллиамперметр; 7 — ячейка титрования.

определяют по количеству электрического тока. Мы проводили ряд опытов определения бромных чисел в присутствии кислородных соединений, учитывая, что этот метод позволяет произвести определение почти без избытка брома в реакционной смеси. Блок-схема использованной аппаратуры приведена на рис. 2.

Существенными частями схемы являются усилитель постоянного тока с крутизной $30^{mA/V}$ и стабилизатор постоянного тока. Необходимо, чтобы обе части были основательно разделены изоляцией (сопротивление изоляции $> 10M\Omega$).

Результаты опытов приведены в нижеприведенной схеме.

Результаты определения бромного и хлорного чисел некоторых типов органических соединений

		Соединения	
Определение бромного числа	реагирует количественно	реагирует количественно	$R-S-R$ $R-CH=CH-R$ $R-CH=CH-CH=CH-R$ (реагирует одна связь)
	реагирует неопределенно (мешает определению)	реагирует количественно	$R-CH=C \begin{matrix} \swarrow Ar \\ \searrow Ar \end{matrix}$ $R-CH=CH-CH_2-CH_2-CHCl-$ $R-CH=CH-CH_2-CHCl-$ $R-CH=CH-CHON-$
Определение хлорного числа	реагирует неопределенно	реагирует неопределенно	$R-CH=CH-CH_2-\overset{O}{\parallel}S-$ $R-CH=CH-CHCl-$ тиофен, фураны, многоядерные ароматические соединения, эфиры фенолов, мезитилен
	не реагирует	не реагирует	$R-CH=CH-\overset{O}{\parallel}C-OR$ $R-CH=CCl-$ парафины, малозамещенные гомологи бензола, спирты

Фенолы и алифатические сернистые соединения, как правило, мешают определению олефинов.

Неопределенность реагирования сернистых соединений и фенолов с галойдами делает невозможным количествен-

ное определение двойных связей в смесях с диенами с сопряженными и несопряженными двойными связями.

Аналогичные результаты были получены при определении различными методами бромных чисел сланцевой смолы [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. H. D. Du Bois, D. A. Skoog, *Anal. Chem.*, 20, 624 (1948).
 2. Ben Braae, *Anal. Chem.*, 21, 1461 (1949).
 3. J. W. Sease, C. Niemann, E. H. Swift, *Anal. Chem.*, 19, 197 (1947).
 4. C. N. Reilley, W. D. Cooke, N. H. Furman, *Anal. Chem.*, 23, 1226, (1951).
 5. Н. В. Миловидова, Б. М. Рапопорт. Труды ВНИГИ, вып. VI, 137 (1954).
 6. R. J. Myers, E. H. Swift, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1047 (1948).
 7. W. N. Carson, *Anal. Chem.*, 22, 1565 (1950).
 8. О. Г. Эйзен. Труды ТПИ, № 57, 45 (1954).
-

О ПРОИСХОЖДЕНИИ ФЕНОЛОВ В СМОЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

Происхождение фенолов в смолах термической переработки горючих ископаемых и, в частности, в смоле горючих сланцев является одной из наиболее актуальных и спорных проблем, разрешение которой несомненно представляет всесторонний научный и практический интерес. Разрешение вопроса происхождения фенолов поможет нам более точно и конкретно охарактеризовать сложный механизм пиролиза горючих ископаемых, особенно в тех случаях, когда фенолы составляют значительную часть смолы, с другой стороны, дает нам ключ для понимания химического строения органического вещества горючих ископаемых. Безразлично какой из механизмов образования фенолов за основу не принять, природа исходного вещества должна соответствовать этому механизму. Вопрос происхождения фенолов является, таким образом, очень важным и тесно связанным как с проблемами химического строения, так и переработки горючих ископаемых.

Происхождение фенолов в продуктах термической переработки твердых горючих ископаемых является объектом дискуссии многих исследователей. Обычно считают, что органическое вещество ископаемых содержит фенольные группировки, которые при расщеплении этого вещества освобождаются и переходят в смолу, как соединения более стабильные к термическим воздействиям. В зависимости от температурного режима термической переработки происходит в большей или меньшей степени отрыв боковых углеводородных цепей, поэтому высокотемпературная смола должна содержать больше фенола (оксибензола) и его простейших гомологов. Так, например, объясняют образование фенолов из лигнина при сухой перегонке древесины. Аналогично объясняется образование фенолов при термической переработке каменного угля или торфа. Ароматический характер гумусовых компонентов этих го-

рючих ископаемых дает возможность легко объяснить происхождение фенолов.

Очень часто, особенно в более ранних работах, такое же мнение высказывается и о происхождении фенолов при термической переработке сланцев. К. Лутс [1], не основываясь на каких-либо экспериментальных данных кроме факта содержания фенолов в сланцевой смоле, делает вывод, что кероген горючего сланца содержит до 25% кислотных, до 40% карбонильных соединений и до 20% фенолов. Гипотезу образования фенолов из содержащего фенольные группировки исходного вещества поддерживает и Г. Л. Стадников [2]. Но, учитывая сапропелевое происхождение сланцев, своеобразные свойства фенолов сланцевой смолы — слабую кислотность, зависимость количества фенолов, выделяемых из смолы растворами щелочи, от концентрации использованной при выделении раствора щелочи, возможность выделения фенолов экстракцией из фенолятов и т. д., автор делает вывод, что кислые соединения в сланцевой смоле, т. е. соединения, которые другие исследователи принимали за фенолы, являются не фенолами, а циклическими двухатомными спиртами и кетоспиртами. Никаких конкретных данных о структуре керогена сланца или о групповом составе фенолов Г. Л. Стадников не дает.

Широко обсуждается вопрос о происхождении фенолов Н. И. Зелениным и О. С. Куратовой [28]. Авторы приходят к выводу, что из альдегидов и кетонов могут образовываться фенолы и что можно исключить фенолы из начальных форм смолы.

Тезису образования фенолов из соединений с фенольной структурой до последнего времени противоречили данные о химическом строении керогена сланца. Исследования химического строения керогена кукерситного сланца до сих пор не показали содержания ароматических ядер в керогене. Наоборот, был доказан алифатический характер керогена. Окисление керогена перманганатом калия, проводившееся П. К. Когерманом [3], В. А. Ланиным и М. В. Прониной [4], А. С. Фоминой и Л. Я. Побуль [5] и другими исследователями, показало полное отсутствие ароматического характера керогена, так как продуктами окисления оказалось одно- и двухатомные алифатические карбоновые кислоты. Все другие исследования структуры

керогена кукерситного сланца также не обнаружили ароматических ядер в керогене.

Фенолы образуются при термическом разложении керогена горючего сланца. Термический распад керогена мы должны рассматривать не как процесс деполимеризации, протекающей по однотипной схеме, как, например, деполимеризация параальдегида, а как процесс деструкции, как процесс разрыва макромолекулы керогена на осколки с обрывом С—С связей в различных местах макромолекулы. Из образовавшихся осколков на основании целого ряда вторичных реакций образуется та жидкая смесь соединений, которая называется смолой. Следовательно, не связывая себя никаким механизмом образования продуктов пиролиза, мы могли бы предположить образование фенолов из осколков макромолекулы керогена, содержащей уже фенольные ядра, т. е. в результате первичных реакций, или из продуктов пиролиза, содержащих другие функциональные группы, т. е. после ряда вторичных реакций и превращений.

Известны факты образования фенолов из алифатических соединений. При термическом разложении целлюлозы [6] образуются фенолы. Поэтому возможно, что алифатический кероген или продукты, образующиеся при его термолизе, являются подходящим материалом для синтеза как фенолов, так и других ароматических соединений, встречающихся в смоле.

В литературе описывается ряд реакций образования фенолов как из алифатических карбонильных соединений, так и из карбонильных производных циклогексана. Б. Н. Долгов и И. Н. Самсонова [7] показали, что при пропускании спиртов и кетонов над катализатором $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ при температуре $400^\circ C$ образуются фенолы. Авторы доказывают, что фенолы образовались вследствие конденсации 1,3-дикетонов с кетонами. Подобная реакция протекает и при низкой температуре: в присутствии алкоголята натрия кетоны конденсируются с 1,3-дикетонами, образуя фенолы [8]. В. И. Ипатьев и А. Д. Петров [9] получили из 3, 5, 5-триметил — 2-циклогексенон — 1'а (изофорона) 3,5-диметил фенол. А. П. Терентьев и А. Н. Гусева [10], а также И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский и Н. В. Кузнецова [11] показали, что образование фенола из циклогексанона возможно при температуре $390—450^\circ C$ в присутствии окиси алюминия. Кар-

бонильные соединения, альдегиды и кетоны, присутствуют в смоле горючего сланца, так что вполне возможно образование фенолов в результате вторичных реакций конденсации из карбонильных соединений.

Однако констатирование возможности образования фенолов из карбонильных соединений сланцевой смолы в результате вторичных процессов конденсации не дает основания утверждать об их образовании этим путем. Учитывая большое содержание фенолов в сланцевой смоле, возможности протекания реакций конденсации и в других направлениях, например, образование ароматических углеводов, которое, впрочем, является наиболее вероятным направлением реакции конденсации альдегидов и кетонов, мы должны допустить чрезмерно большое, нереальное, содержание карбонильных соединений в первичных продуктах термического распада керогена.

Во-вторых, многие исследователи преувеличивают значение каталитического воздействия минеральной части горючего сланца при пиролизе керогена. Принципиально, конечно, нельзя отрицать возможность каталитического влияния минеральных компонентов сланца при термическом разложении керогена. Однако при практических условиях полукоксования каталитическое действие ее должно быть весьма незначительным. Силикатная часть минерального вещества кукерситного сланца, как показали исследования [12], состоит в главной массе из ортоклаза, который почти не оказывает заметного влияния на процесс термолиза керогена. Только меньшая часть минерального вещества, примерно 15%, состоит из глины. Однако глинистые компоненты сланца и кембрийские глины Прибалтики состоят из силикатов, структура которых отличается [13] от каталитически активных монтмориллонитов [14]. Слабые каталитические свойства силикатов сланца подтверждаются экспериментальными данными. Исследования И. Н. Каменской [15] показали малую активность кембрийской глины по сравнению с гумбрином при конденсации кетонов. К тому же неразвитая поверхность алюмосиликатов сланца, частично покрытая другими минеральными компонентами, несомненно сразу же покрывается коксовыми отложениями и таким образом, исключается из сферы реакции. Малую активность минерального вещества сланца доказывают опыты со сланцевым

полукоксом и глиной, проведенные А. Я. Аарна и Е. Ф. Петуховым [16].

Все эти данные дают основание предполагать, что главный источник фенолов, а возможно и единственный, мы должны искать в керогене сланца.

Как указывалось выше, исследования химического строения керогена показали его алифатический характер. Эти выводы сделаны на основании реакции окисления. В продуктах окисления керогена не были обнаружены бензолкарбоновые кислоты, а одно- и двухатомные кислоты с открытой цепью. Не было получено производных ароматического ряда и при щелочном гидролизе керогена. Н. А. Орлов и О. Н. Радченко [17] получили при обработке керогена кукурсита при температурах 150° и 200°C спиртовыми и водными растворами щелочи 5,5% карбоновых кислот $C_nH_{2n-2}O_2$ и $C_nH_{2n-4}O_2$, с 7 и 8 атомами углерода в молекуле.

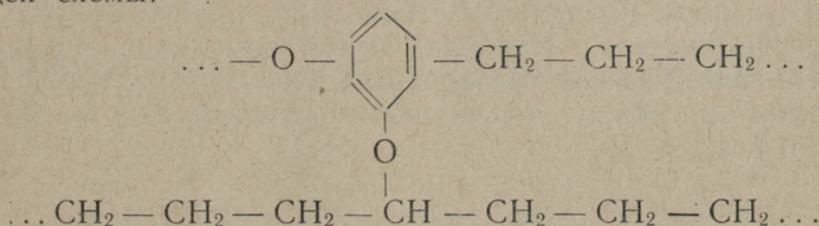
Проведенные нами [18] исследования структуры керогена сланца-кукурсита показали, что кероген содержит ароматические ядра. Мы исходили из положения, что значительная часть кислорода в керогене должна присутствовать в виде эфирных мостиков между углеродными цепями. Эти эфирные мостики должны разрываться под действием иодистоводородной кислоты. С другой стороны иодистоводородная кислота, как сильный восстановитель, должна восстанавливать ароматические ядра в нафтеновые, количество которых можно вычислить по балансу использованной иодистоводородной кислоты¹. Используя сверхконцентрированную иодистоводородную кислоту, нам удалось при температуре 175°C расщепить свыше 90% керогена кукурсита на низкомолекулярные, растворимые в этиловом эфире и в бензоле продукты, со средним молекулярным весом 800. Из баланса использования при реакции восстановления иодистоводородной кислоты вытекало, что кероген сланца-кукурсита должен содержать в среднем одно ароматическое ядро на 13—17 атомов углерода. Подытоживая результаты опытов, мы пришли к заключению, что кероген сланца состоит из элементарных частиц, соединенных между собою кислородными связями. Эле-

¹ Нашими прежними [19] исследованиями было доказано, что кероген сланца кукурсита не содержит в учитываемом количестве двойных связей.

ментарные частицы содержат ароматические ядра, соединенные с помощью эфирных связей с соседними алифатическими цепями. Последующие исследования структуры керогена, проведенные А. Я. Аарна и Э. Т. Липпмаа [20], подтверждают сделанный вывод о присутствии ароматических колец в структуре керогена сланца.

Эти новые данные существенно расширяют наши знания о химическом строении керогена сланца-кукерсита и дают возможность обрисовать схематическую картину структуры керогена, или, точнее, схематическую картину структурного элемента керогена с ароматическим ядром. Нужно отметить, что ароматическое ядро в структуре керогена должно иметь кроме эфирной группировки еще боковые углеводородные цепи, возможно сложноэфирные связи. О положении этих группировок по отношению к эфирной группировке, об их количестве мы не имеем достоверных данных. По всей вероятности, они занимают различные положения по отношению к эфирной группе. Многие ароматические ядра должны содержать или две эфирные группировки, или эфирную и гидроксильную группы, так как в смоле полукоксования содержатся в значительном количестве двухатомные фенолы с оксигруппами в метаположении и оксикумароны [26, 27].

Оставляя открытым вопрос о взаимном положении замещающих групп в ароматическом ядре, мы можем представить структуру типичной, центральной части молекулы соединений, образующих кероген сланца в виде следующей схемы:



На основании имеющихся теперь данных о химическом строении керогена сланца мы можем составить, учитывая механизм термического разложения эфиров и углеродных соединений вообще, вполне достоверную схему образования фенолов из керогена.

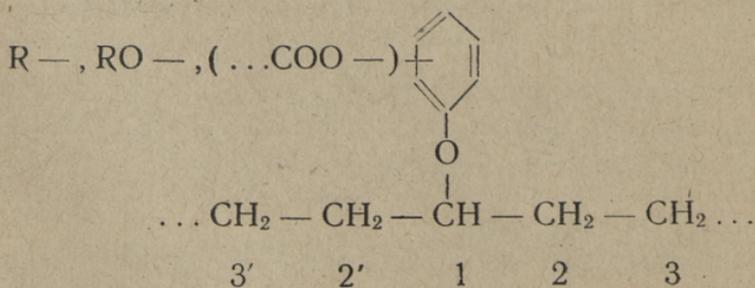
Следует отметить, что о механизме пиролиза эфиров имеется значительно меньше экспериментальных данных,

чем, например, о пиролизе углеводов, тем не менее имеющиеся данные показывают основные направления реакций. Так, алифатические эфиры расщепляются с образованием предельных углеводов и альдегидов (кетон) [21].

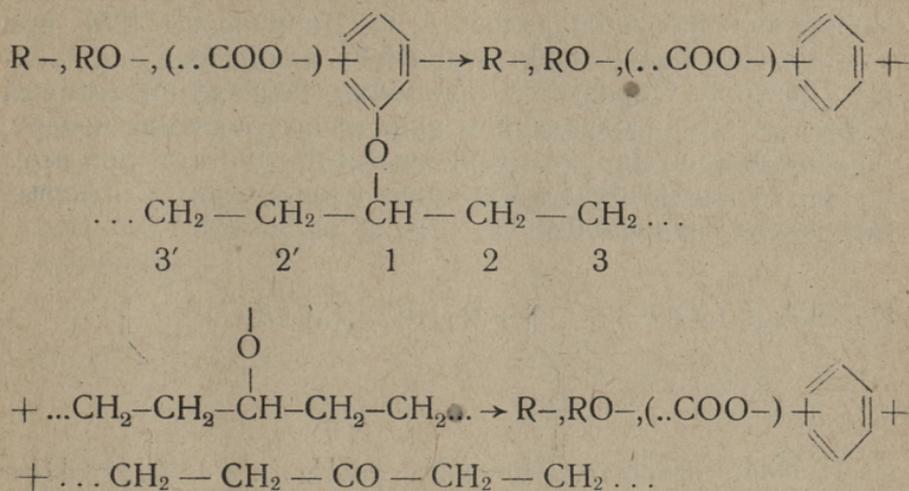
Иначе обстоит дело с ароматическими эфирами. Если один из радикалов, соединенных с атомом кислорода, имеет ароматический характер, то вместо карбонильных соединений образуются фенолы. Так, при термическом разложении анизола [22], фенола, 2-нафтилэтилового эфира и ряда других ароматическо-алифатических эфиров получают фенолы и олефины [23]. Эти данные показывают, что связь ароматического ядра с кислородом является всегда более стабильной, чем связь кислорода с углеродным атомом алифатического радикала.

Исходя, при составлении схемы термического разложения фенил-алкил-эфирной группировки в макромолекуле керогена, из теории образования свободных радикалов при пиролизе [24], мы должны рассмотреть возможные разрывы всех O—C и C—C связей вблизи эфирной функциональной группы и учесть при этом все возможные продукты пиролиза.

Ароматическое ядро при температурном режиме полукоксования меньше затрагивается. Как известно, бензол разлагается только при температуре красного каления; C—O связь между ароматическим ядром и кислородом является, как мы видели выше, также более стабильной, тем не менее мы должны рассматривать возможность подобного разрыва. Наиболее вероятными являются разрывы связей между кислородным атомом и 1-углеродным атомом и между углеродными атомами, 2- и 3-, 2' и 3' и т. д.

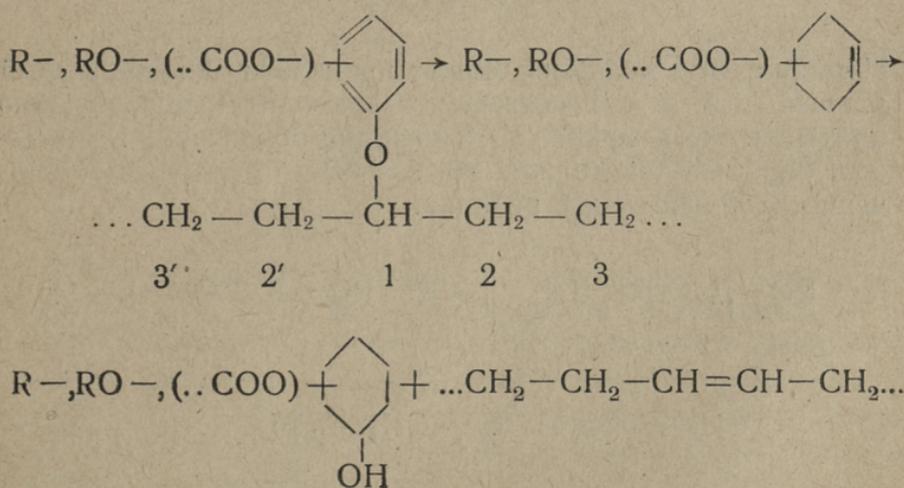


Обрыв связи между ароматическим ядром и кислородным атомом приводит к образованию двух свободных радикалов.

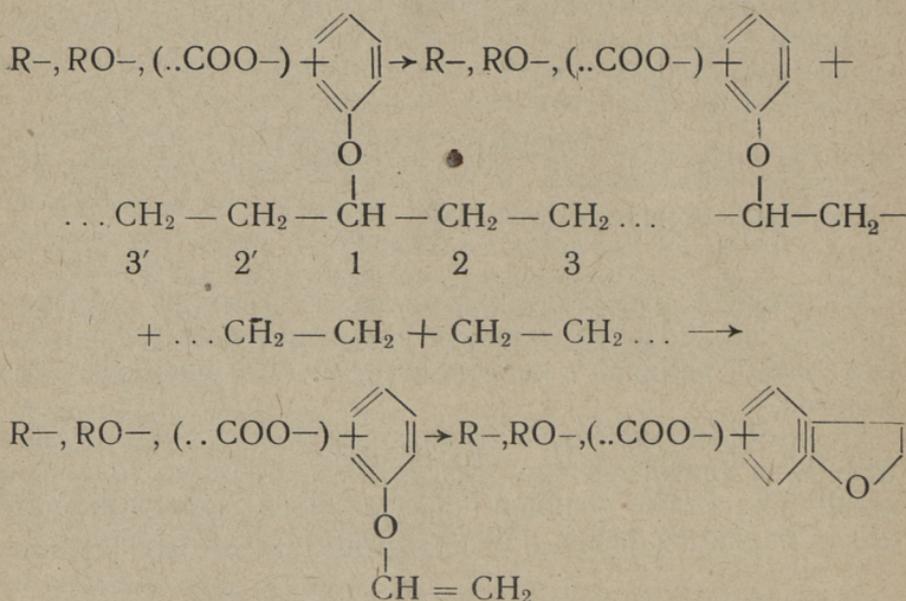


Свободный ароматический радикал отнимает водород от соседних молекул, образуя ароматическое соединение. Свободный радикал с кислородным атомом преобразуется в кетон.

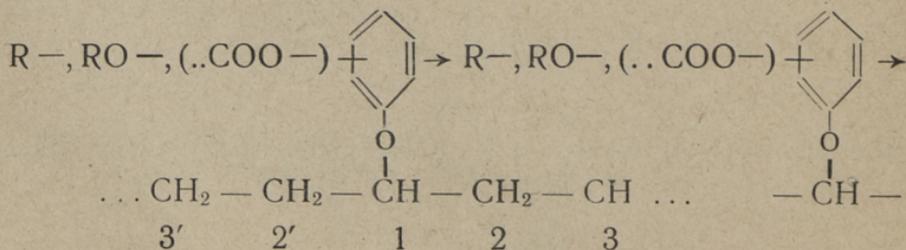
Если обрыв молекулы происходит между кислородным атомом и алифатическим углеродным атомом, то конечными продуктами реакции образующихся свободных радикалов являются фенол и ненасыщенный углеводород.

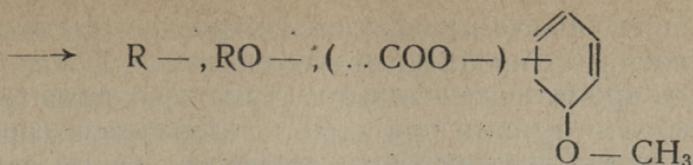


Обрыв цепи между 1- и 2- (или 1- и 2') углеродными атомами должен ослаблять связь между 2' и 3' (или 2- и 3-) углеродными атомами. Происходит разрыв цепи между 2' и 3' углеродными атомами. Аналогичное явление наблюдалось А. Ф. Добрянским [25] при термическом разложении вторичных алкильных замещенных бензола. Образуется арил-виниловый эфир, который может дать, присоединением винилового радикала к ядру, производные кумарана. Конечными продуктами при этом являются производные кумарана и насыщенные, ненасыщенные углеводороды.

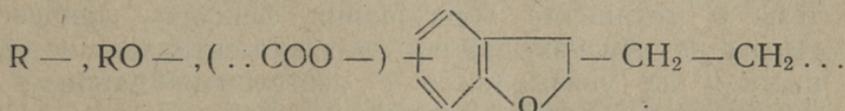
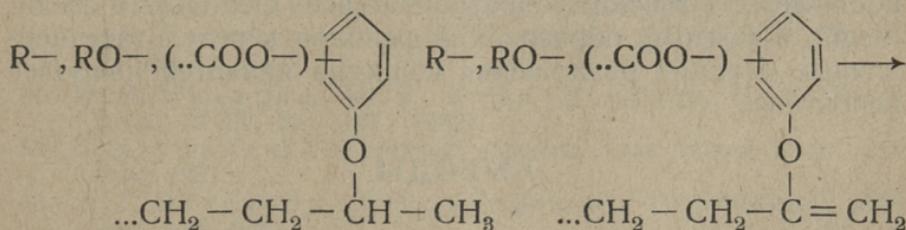
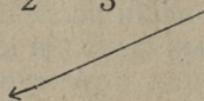
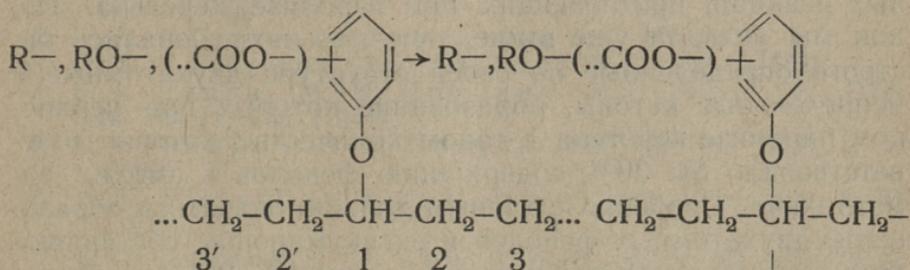


Наряду с этой реакцией может произойти одновременный разрыв 1,2- и 1,2' связей, что приводит к образованию арилметиловых эфиров. Эта реакция образования свободных бирадикалов должна иметь весьма подчиненное значение в общей сумме реакций.





Разрыв цепи между 2- и 3- (или 2'- и 3'-) углеродными атомами приводит к образованию свободного радикала, который дальше превращается в ненасыщенный эфир. Параллельно с этим может образоваться замещенный виниларилловый эфир, дальше превращающийся в кумараны.



Боковая цепь в кумаранах в положении 2 может обрваться, при этом могут получиться, в зависимости от места отрыва цепи, 2-алкильные производные кумаранов.

При разрыве боковой цепи между 3- и 4- (или 3'- и 4'-) углеродными атомами происходит образование арил-аллиловых эфиров, которые могут дать о-аллиловые фенолы и кумараны.

Мы привели схемы пиролиза молекулы керогена с одной эфирной группой. В действительности должны присутствовать ароматические ядра с двумя эфирными группами и с боковыми цепями при ядре. Следовательно, при пиролизе керогена должны образовываться, кроме одноатомных фенолов, двухатомные фенолы, алкильные эфиры двухатомных фенолов, оксикумараны, оксикумароны и в результате разрыва боковых алифатических цепей инданолы и нафтолы. Все вышеназванные соединения присутствуют в суммарных фенолах сланцевой смолы.

Мы не имеем экспериментальных данных о том, что фенолы не образуются также позже, в результате вторичных реакций, протекающих при пиролизе керогена. Но, как мы указали уже выше, при этом потребовались бы строго определенные по своей структуре двухатомные и непредельные кетоны, образование которых при первичном пиролизе керогена в таком количестве, которое соответствовало бы 30% содержанию фенолов в смоле, сомнительно. Особенно сложным должно оказаться образование двухатомных фенолов и оксикумаронов, составляющих, как показали наши исследования [26, 27], значительную часть суммарных фенолов сланцевой смолы. Доказанная фенольно-эфирная структура керогена дает возможность легко объяснить образование всех фенольных соединений, и поэтому образование фенолов в результате первичных реакций разложения керогена является наиболее вероятным.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что выдвинутые некоторыми авторами гипотезы о механизме образования фенолов сланцевой смолы не обосновываются экспериментальными данными и не увязываются с известными данными о химическом строении керогена сланца.
2. Дана, основываясь на экспериментальных данных исследования химического строения керогена горючего сланца, модель структуры керогена кукурситного горючего сланца.
3. Показано, основываясь на закономерностях термического разложения соединений углерода, что при термическом разложении керогена горючего сланца-кукурсита должны образовываться одно- и двухатомные

фенолы, оксикумароны и оксикумараны, эфиры двухатомных фенолов, а также инданолы и нафтолы, т. е. соединения, которые действительно обнаружены в сланцевой смоле.

4. Показано, что наиболее вероятным является образование фенолов сланцевой смолы в результате уже первичных реакций разложения керогена из его структурных группировок с фенольно-эфирным строением.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Лутс, Химия эстонских сланцев, ОНТИ, Гостоптехиздат, 1934 г., стр. 103.
2. Г. Л. Стадников, Хим. тв. топл. 5, 7 (1934).
3. П. К. Когерман, Изв. АН Эст. ССР, 1, 108 (1952).
4. Б. А. Ланин, М. В. Пронина, Изв. АН СССР, ОТН, № 10—11, 745 (1944).
5. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, Изв. АН Эст. ССР, II, 91 (1953).
6. Н. Е. Fierz-David, L. Hannig, Helv. chim. acta, 8, 907 (1925).
7. Б. Н. Долгов, И. Н. Самсонова, ЖОХ, 22, 633 (1952), 22, 637 (1952).
8. V. Prelog, J. Würgsch, K. Königsbacher, Helv. Chim. acta, 34, 258 (1951).
9. В. И. Ипатьев, А. Д. Петров, ЖРХО, 60, 496 (1928).
10. А. П. Терентьев, А. Н. Гусева, ДАН СССР, 52, 135 (1946).
11. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, Н. В. Кузнецова, ЖОХ, 22, 1147 (1952).
12. Б. К. Торпан, Автореферат диссерт., Талл. политех. инст., Таллин, 1951 г.
13. А. Г. Бегехтин, Курс минералогии, Госгеолгиздат, 1951, стр. 408, 422.
14. А. П. Баллод, К. В. Топчиева, Успехи хим., 20, вып. 2, 161 (1951).
15. И. Н. Каменская, Труды ВНИИПС, вып. II, Гостоптехиздат, 1954, стр. 269.
16. А. Аарна, Е. Ф. Петухов, см. настоящий сборник, стр. 41.
17. Н. А. Орлов, О. Н. Радченко, Хим. тв. топл., 5, 506 (1934).
18. Х. Т. Раудсепп, Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 130 (1954).
19. P. N. Kogerman, On the chemistry of the Estonian oil shale «Kukersite», Tartu, 1931, pp. 37.
20. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, Труды Таллинского политех. инст., серия А, № 63, I 1955 г.
21. Ч. Д. Херд, Пиролиз соединений углерода, 1938, стр. 185.
22. Н. Меуер, А. Хоффманн, Monatsch., 38, 343 (1917).
23. E. Vamberger, Ber. dtsch. chem. Ges., 19, 1818 (1896).
24. Ф. О. Раис, К. К. Раис, Свободные алифатические радикалы, ОНТИ, 1937 г.

25. А. Ф. Добрянский, Уч. зап. Ленинградского гос. унив., серия хим. наук, I, 105 (1935).
 26. Х. Т. Раудсепп, ст. в сборнике «Горючие сланцы, химия и технология», вып. 2, Таллин, 1956 г., стр. 107.
 27. Х. Т. Раудсепп, Труды Таллинского политехн. инст., серия А, № 63, 90 (1955).
 28. Н. И. Зеленин, О. С. Куратова, Труды ВНИИПС, вып. II, 1954 г., стр. 15.
-

ВЫДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ ИЗ СРЕДНЕГО МАСЛА СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ¹

Резкий подъем народного хозяйства нашей страны, намеченный директивами XX съезда КПСС требует выявления новых сырьевых баз. Особенно остро встает вопрос о фенольном сырье в химической промышленности. Рост производства фенол-формальдегидных пластмасс, лаковых смол, синтетических дубителей требует большого количества фенольного сырья, которое не покрывается только строительством новых заводов синтетического фенола. Потребность фенольного сырья в значительном количестве необходимо удовлетворять за счет использования фенолов, получаемых при термической переработке твердых топлив. Поэтому является своевременным выявление новых, пока неиспользованных ресурсов фенолов.

Известно, что сланцевая смола содержит в среднем до 25% фенолов. Принимая во внимание значительные количества (до 500 000 т) сланцевой смолы, получаемой в ближайшее время полукоксованием сланца, становится ясным значение вопроса об использовании фенолов сланцевой смолы, применение которых в настоящее время незначительное.

В настоящем сборнике [1] нами дается схема использования фенолов светлых фракций сланцевой смолы. Мы предполагаем, что освоение производства и использования фенолов должно проводиться по этапам. В первом этапе мы должны освоить использование фенолов светлых фракций (бензиновой, керосиновой фракции, фракции дизельного топлива), во втором — использование фенолов высших фракций смолы. Практика использования фенолов светлых фракций смолы поможет освоить использование фенолов высших фракций.

В настоящее время технологию производства и использование фенолов светлых фракций смолы можно считать

¹ В проведении экспериментальной части работы принимала участие студентка Ю. Иоонсаар.

в общих чертах разрешенной. О возможностях использования и о составе фенолов высших фракций пока имеется мало данных. В. А. Риккен [2] исследовал возможность использования фенолов среднего масла смолы туннельных печей как сырья для фенол-формальдегидных лаковых смол. Работы ВНИИПС [3, 4] освещают проблему выделения фенолов метанолом из фракции генераторной смолы 180°—350° и состав этих фенолов.

В настоящем сообщении мы останавливаемся на проблеме выделения фенолов из среднего масла сланцевой смолы туннельных печей.

Как известно, конденсация парогазовой смеси перегонки сланца в туннельных печах производится ступенчато с получением тяжелого, среднего, легкого масла, печного бензина и абсорбцией газового бензина. Среднее масло, выкипающее, в основном, выше 300°, используется в настоящее время как топочное масло. Выделение и использование фенолов среднего масла вполне обосновано. Это даст значительные количества сырья для химической промышленности, с другой стороны, после обесфеноливания повышается качество топочного мазута вследствие уменьшения вязкости.

Основным методом выделения фенолов из фракции смол является выделение раствором щелочи, хотя он и имеет свои недостатки. Как показано [5], процесс обесфеноливания смол следует рассматривать как равновесный, в результате которого фенолы распределяются между масляной и фенолятной фазами. Отношение концентрации фенолов в масляной и в фенолятной фазах определяется уравнением

$$k' = \frac{[\text{AgOH}]_{\text{масл. ф.}}}{[\text{AgOH} + \text{AgO}]_{\text{фенолятн. ф.}}} = \frac{\kappa}{1 + \frac{\kappa}{K}} \cong \frac{\kappa [\text{H}^+]}{K}$$

где: k' — действительное отношение концентрации фенолов в масляной и фенолятной фазах,

k — коэффициент распределения фенолов между масляной и фенолятной фазами,

K — константа диссоциации фенолов.

Приведенное уравнение показывает, что степень выделения фенолов зависит не только от рН раствора или от

константы диссоциации фенолов, но и от коэффициента распределения фенолов между масляной и водной фазами.

Последнее обстоятельство имеет очень важное значение при рассмотрении вопроса о выделении фенолов из среднего масла, так как фенолы среднего масла должны содержать значительные количества высших фенолов с константами распределения k в пределах 500—1000 и выше (для циклогексилфенола $k = 500$, для диизобутилфенола $k \sim 60000$).

Можно предполагать, что значительная часть фенолов будет оставаться в масле при обесфеноливании среднего масла водными растворами щелочи. Как показали исследования [6], степень выделения высших фенолов можно увеличить использованием концентрированных растворов щелочи. Концентрированные растворы фенолятов, образующиеся при использовании концентрированных растворов щелочи, способны сопряженно растворять высшие фенолы, в результате чего уменьшается коэффициент распределения k и увеличивается степень выделения фенолов.

При изучении вопроса выделения фенолов из среднего масла особое значение приобретает метод определения фенолов. Как показали наши исследования (5), определение фенолов в смолах раствором щелочи, как это обычно практикуется, приводит к заниженным данным. Ошибка в определении содержания фенолов в высших фракциях смолы может достигать до 30—40%, поэтому применявшиеся до сих пор объемные, весовые или рефрактометрические методы оказались непригодными. Для характеристики степени обесфеноливания мы использовали метод определения гидроксильных групп. Хотя содержание гидроксильных групп и не является вполне пропорциональным количеству фенолов, так как %-ное содержание гидроксильных групп в фенолах убывает с увеличением молекулярного веса индивидуальных соединений. К тому же сланцевые смолы содержат еще двухатомные фенолы. Тем не менее содержание гидроксильных групп объективно характеризует степень обесфеноливания.

Целью настоящей работы было выяснение основных параметров процесса выделения фенолов из среднего масла. Мы исследовали зависимость выделения фенолов от концентрации и от количества раствора щелочи, а также температурные условия обесфеноливания. Применялись 5%, 10%, 20%, 30% растворы едкого натра. Были

использованы 0,8-, 1,0- и 1,2-кратные количества щелочи к эквивалентному количеству гидроксильной группы в смоле.

Экспериментальная часть

Для исследования применялось среднее масло сланце-химического комбината Кивиыли. Технохимические показатели масла даны в таблице 1.

Таблица 1

Технохимические показатели среднего масла сланцевой смолы комбината Кивиыли

№	Показатели	Данные анализа
1	Удельный вес, d_4^{20}	0,986
2	Температура вспышки по Мартенс-Пенскому, в °С	110
3	Вязкость при 50°, в градусах Энглера	10,4
4	Фракционный состав:	
	начало кипения, в °С	185
	5 мл перегоняется до темп., в °С	246
	10 " " " " "	262
	20 " " " " "	286
	30 " " " " "	312
	40 " " " " "	330
	50 " " " " "	343
	60 " " " " "	356
5	Содержание гидроксильной группы по Чугаеву-Церевитинову,	
	а) в эквив. — ОН/100 г масла	0,264
	б) в %	4,49

Для обесфеноливания было взято 500 г среднего масла. Масло взбалтывали в 2 л делительной воронке с соответствующим количеством раствора щелочи в течение 20 минут и проводили отстаивание в термостате при заданной температуре в течение 2 часов. После этого нижний фенолятный слой отделяли. Обесфеноленное масло промывали 2 раза равным объемом воды, отстаивая каждый раз в течение 2 часов. Промывные воды не были добавлены к фенолятам, а вымываемые водой (в виде фенолята) фенолы причисляли к потерям. Полученное

обесфеноленное масло высушивали нагреванием до 170° и взвешивали. Полученный фенолят экстрагировали три раза полукратным объемом легкого бензина с пределами кипения $60-140^{\circ}\text{C}$, для выделения из фенолята нейтральных компонентов. Из экстракта отгоняли бензин на металлической бане, до температуры 170° в парах. Остаток от перегонки, т. н. «нейтральное масло» взвешивали. Очищенный фенолят подкисляли 15-процентной соляной кислотой. После 2-х часового отстаивания отделяли выделившиеся фенолы, промывали 2 раза равным объемом воды, высушивали нагреванием в вакууме при температуре 60°C , при остаточном давлении 50 мм. рт. ст. После этого количество фенолов определяли взвешиванием. Все полученные продукты — фенолы, выделенное экстракцией из фенолятов нейтральное масло и обесфеноленное среднее масло — исследовались на содержание — ОН группы по Чугаеву-Церевитинову.

Среднее масло имеет при обычной температуре значительную вязкость, поэтому особое внимание необходимо обратить на разделение фенолятного и масляного слоя, чтобы не загрязнить фенолят нейтральным маслом, а также, чтобы получить обесфеноленное масло с низким содержанием золы.

Фенолят и обесфеноленное среднее масло расслаиваются по внешним признакам уже при обычной температуре в течение 20—30 мин. Детальное исследование как масляного, так и фенолятного слоя показало, что разделение слоев протекало неполно. Неполное выделение фенолята в течение $1/2$ часа было замечено еще при температуре 40°C . Полное и достаточное быстрое расслаивание масла и фенолята протекало при температуре 60°C . Поэтому при всех последующих опытах процессы обесфеноливания, промывания, отстаивания проводились при температуре 65°C , что гарантировало скорое и четкое разделение слоев.

Количество щелочи, необходимой для обесфеноливания, вычислялось по содержанию гидроксильной группы в смоле. Брели 0,8-, 1,0- и 1,2-кратные эквивалентные количества щелочи по отношению к содержанию гидроксильной группы в смоле. В таблице 2 приведены выходы фенолов, нейтрального масла и обесфеноленного среднего масла в % на исходное масло.

Результаты опытов показывают, что с увеличением

концентрации щелочи от 5 до 30% количество выделенных фенолов возрастает примерно в два раза. Одновременно увеличивается количество нейтрального масла, попадающего в фенолят и резко уменьшается количество обесфеноленного масла.

Таблица 2

Выходы фенолов, нейтрального масла и обесфеноленного продукта при обесфенолировании среднего масла сланцевой смолы туннельных печей водными растворами щелочи

№ опыта	Концентрация раствора щелочи в %	Количество раствора щелочи в мл на 1 кг масла	Количество взятой щелочи от эквивалентного	Выход в %			
				Фенолов	Нейтрального масла	Обесфеноленного масла	Потери
1	5	1680	0,8	20,0	8,0	66,5	5,5
2	5	2100	1,0	22,4	7,0	65,0	5,6
3	5	2520	1,2	26,4	7,2	60,4	6,0
4	10	1260	1,2	27,8	10,4	58,2	3,6
5	10	1680	1,6	29,4	10,0	57,2	3,4
6	10	2100	2,0	29,6	11,4	56,8	2,2
7	20	630	1,2	33,8	14,0	48,8	3,4
8	20	840	1,6	35,4	15,0	46,6	3,0
9	20	560	1,6	39,0	22,0	35,0	4,0

В таблице 3 приведены данные по содержанию гидроксильной группы в выделенных фенолах, нейтральном масле и обесфеноленном среднем масле.

В таблице 4 приведено распределение гидроксильной группы между продуктами обесфеноливания.

Подытоживая вышеприведенные данные отметим, что при обесфенолировании среднего масла с увеличением концентрации щелочи резко увеличивается количество компонентов выделенных фенолятом. При увеличении количества раствора щелочи по отношению к его эквивалентному количеству, количество выделенных фенолов увеличивается примерно пропорционально количеству взятой щелочи (опыты 2 и 3, 4 и 5). Дальнейшее увеличение количества щелочи не приводит больше к дальнейшему выделению фенолов (опыт 6). При использовании раствора щелочи, количество которого меньше эквивалентного по

Таблица 3

Содержание гидроксильной группы в фенолах в нейтральном масле и в обесфеноленном среднем масле

№ опыта	Концентрация раствора NaOH в %	Количество взятой щелочи от эквивалентного	Содержание —ОН, в экв. —ОН 100 г		
			в фенолах	в нейтральном масле	в обесфеноленном среднем масле
1	5	0,8	0,790	0,248	0,118
2	5	1,0	0,762	0,260	0,113
3	5	1,2	0,710	0,222	0,105
4	10	1,2	0,675	0,160	0,101
5	10	1,6	0,640	0,163	0,093
6	10	2,0	0,635	0,160	0,090
7	20	1,2	0,584	0,116	0,080
8	20	1,6	0,546	0,112	0,078
9	30	1,6	0,506	0,106	0,073

Таблица 4

Распределение гидроксильной группы между продуктами обесфеноливания среднего масла сланцевой смолы, в %

№ опыта	Концентрация раствора NaOH в %	Количество взятой щелочи от эквивалентного	Содержание —ОН в % от исходного содержания в масле			
			в фенолах	в нейтральном масле	в обесфеноленном среднем масле	на потери и неувязки
1	5	0,8	59,9	7,5	29,7	2,9
2	5	1,0	64,4	6,9	27,8	0,9
3	5	1,2	70,9	6,1	24,0	-1,0
4	10	1,2	71,4	6,3	22,1	0,2
5	10	1,6	71,4	6,6	20,1	1,9
6	10	2,0	71,4	6,9	19,4	2,3
7	20	1,2	75,0	6,2	14,8	4,0
8	20	1,6	73,2	6,4	13,9	6,5
9	30	1,6	74,7	8,8	9,7	6,8

отношению к содержанию гидроксильной группы, (опыт 1), наблюдается повышенное выделение фенолов по отношению к количеству раствора щелочи. Таким обра-

зом полученные результаты находятся в полном соответствии с приведенными выше теоретическими рассуждениями. С увеличением концентрации щелочи увеличивается количество выделенных фенолов, одновременно увеличивается процент выделения —ОН. Это дает основание утверждать, что с увеличением концентрации раствора щелочи действительно увеличивается степень выделения фенолов. С увеличением количества выделенных фенолов уменьшается содержание —ОН группы в выделенных фенолах (табл. 2). Это следует объяснить тем, что при увеличении выхода фенолов увеличивается их средний молекулярный вес. Так, если принимать, что фенолы, выделенные в опыте 2, содержат одну гидроксильную группу в молекуле, то их молекулярный вес должен быть 130. Фенолы, полученные в опыте 8, должны иметь, при содержании одной гидроксильной группы в молекуле, средний молекулярный вес 183, что является вполне нормальным для фенолов с пределами кипения выше 250°C.

Из этого следует, что уменьшение содержания гидроксильной группы в фенолах, выделенных концентрированными растворами щелочи нельзя рассматривать, как это часто делают, как явление засоренности фенолов нейтральными компонентами смолы, а как явление, обусловленное молекулярным весом фенолов¹. С повышением пределов кипения (соответственно молекулярного веса) фенолов уменьшается процентное содержание гидроксильной группы.

С увеличением концентрации щелочи резко увеличивается количество выделенного фенолятом нейтрального масла, от 8%—22%, в пересчете на нейтральное масло. Повышенное выделение из смолы фенолятом нейтральных компонентов обусловлено увеличением сопряженной растворимости последних в феноляте при одновременном повышении концентрации фенолята. Количество фенольных компонентов, переходящих в нейтральное масло, при выделении последнего из фенолятов, существенно не изменяется (табл. 4).

При обесфенолировании среднего масла водными растворами щелочи происходит только частичное обесфеноливание. Содержание фенольных компонентов в обесфено-

¹ Мы не отрицаем, что выделенные как слабыми, так и концентрированными растворами щелочи фенолы могут содержать некоторое количество нейтрального масла.

ленном масле уменьшается параллельно с увеличением концентрации раствора, но полного обесфеноливания смолы при использовании 30% раствора щелочи не наблюдается.

Результаты проведенных опытов позволяют сделать ряд важных выводов относительно технологии выделения фенолов из среднего масла. Наиболее целесообразным является использование 10% раствора щелочи. При этом получают фенолы с выходом около 30% (в пересчете на среднее масло), засоренность фенолята нейтральным маслом достаточно низкая, а 10% раствор NaOH имеет достаточно высокий удельный вес, чтобы разделение фенолята от масла протекало полно.

Для выяснения некоторых деталей технологии выделения был проведен дополнительный опыт выделения фенолов 1,2-кратным по отношению к содержанию гидроксильной группы количеством 10% раствором щелочи. Обесфеноленное масло промывали 3 раза полукратным объемом воды. В промывных водах определяли содержание NaOH титрованием. Ниже приводим данные по обесфеноливанью:

Взято среднего масла	1,75 кг
„ 10% раствора NaOH	2,44 „
Получено обесфеноленного масла	1,02 „
„ фенолята	3,17 „
Удельный вес фенолята при 20°C	1,10 „
Получено обесфеноленного масла после промывания	0,99 „
Содержание NaOH в 1-ой промывной воде	0,57 г
„ „ 2-ой „ „	0,06 г
„ „ 3-ей „ „	0,004 г

Фенолят экстрагировали в делительной воронке 3 раза полукратным по объему количеством легкого бензина (пределы кипения 60—140°C, удельный вес при 20°C — 0,73). Из экстракта отгоняли бензин пока температура в парах не достигла 170°C. Отогнанный бензин и остаток в колбе взвешивали, последний принимали за нейтральное масло.

Взято фенолята	3,17 кг
„ бензина на 1-ую экстракцию	1,05 „
Получено фенолята	3,14 „
„ экстракта	1,06 „
Потери бензина при экстракции	0,02 „
Получено нейтрального масла	0,120 „
Получено регенерированного бензина	0,90 „

Потери бензина при регенерации	0,04 кг
Взято бензина на 2-ую экстракцию	1,05 „
Получено фенолята	3,09 „
„ экстракта	1,08 „
Потери бензина при экстракции	0,02 „
Получено нейтрального масла	0,04 „
„ регенерированного бензина	1,00 „
Потери бензина при регенерации	0,04 „
Взято бензина на 3-ю экстракцию	1,05 „
Получено фенолята	3,06 „
„ экстракта	1,06 „
Потери бензина при экстракции	0,02 „
Получено нейтрального масла	0,02 „
„ регенерированного бензина	1,01 „
Потери бензина при регенерации	0,03 „

Очищенный фенолят подкисляли 30% раствором серной кислоты. Выделенные фенолы промывали 2 раза полукратным объемом воды, после этого отгоняли в вакууме бензин и воду. Было получено 0,51 кг высушенных фенолов, что составляет 29,1% на исходное масло. Фенолы перегонялись в вакууме при остаточном давлении 15 мм рт. ст.:

Перегонялось до 145°C	4,3%,
„ от 145°—248°C	51,7%
Остаток в колбе	44,0%

Этот опыт показывает, во-первых, что часть потерь при выделении фенолов обусловлена тем, что промывные воды не были добавлены к фенолятам и не учитывались. При промывании масла после обесфеноливания в промывные воды переходит 1,70% (в пересчете на исходное масло) фенолов. Добавлением первой части промывных вод можно увеличивать количество полученных фенолов примерно на 1,5%. Первой промывкой удаляется основное количество фенолятов из масла. Можно заключить, что необходимое количество промывной воды не превышает 20—25% по отношению к исходному маслу.

При экстракции фенолята бензином основное количество, 67%, нейтрального масла выделяется при первой экстракции. Можно заключить, что при непрерывном процессе экстракции, на колоннах, можно значительно сократить расход бензина по отношению к феноляту. Полученные из среднего масла фенолы содержат мало, около 5%, выкипающих до 250°C соединений. При производстве фенолов из среднего масла целесообразно провести перегонку в вакууме при остаточном давлении 4—8 мм рт. ст.

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс выделения фенолов из среднего масла сланцевой смолы туннельных печей раствором щелочи с концентрацией в пределах 5—30%.
2. Показано, что с увеличением концентрации щелочи увеличивается количество выделенных фенолов.
3. Параллельно с увеличением выхода фенолов увеличивается и количество выделенных фенолятом нейтральных компонентов, но при этом загрязненность фенолятов «нейтральным маслом» по отношению к выделенным фенола мало изменяется.
4. В фенолах, выделенных из среднего масла содержится примерно 5% компонентов, выкипающих до 250°.
5. Приводятся основные данные для проектирования опытно-промышленных установок для производства фенолов из среднего масла сланцевой смолы туннельных печей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп, см. настоящий сборник стр. 144.
 2. В. А. Рикен, Автореферат диссертации ЛТИ, Ленинград, 1955.
 3. Г. Н. Гарновская, Труды ВНИИПС, вып. IV, 1955, стр. 199.
 4. Е. Е. Феофилов, Г. Н. Гарновская, Е. П. Паршина, Труды ВНИИПС, вып. IV, 1955, стр. 205.
 5. Х. Т. Раудсепп, ст. в сборнике «Горючие сланцы, химия и технология», вып. 2, Таллин, 1956 г., стр. 107.
-

О ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА И ВОЗМОЖНОСТЯХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЕНОЛОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Фенолы сланцевой смолы до сих пор не нашли еще квалифицированного применения. Попытки использования суммарных фенолов в качестве сырья при изготовлении термореактивных смол, для производства пластмасс, не имели успеха, хотя разрешением этой проблемы занимались многие исследователи. Полученные продукты оказались низкокачественными, к тому же для прессования изделий из пресспорошков на базе фенолов сланцевой смолы потребовалось значительно больше времени, по сравнению со стандартными пресспорошками из чистого фенола.

В период 1946—1951 гг. рядом исследователей были произведены многочисленные опыты получения лаковых смол из фенолов сланцевой смолы, но к разрешению проблемы эти опыты не привели. Проведенные всесторонние опыты показали низкое качество полученных лаков, нестабильность при атмосферных воздействиях и темную окраску.

Главной причиной этих неудач несомненно было неучитывание состава фенолов. Не имея никакого представления об истинном составе фенолов и рассматривая их как смесь высших гомологов фенола, исследователи при проведении эмпирических опытов не могли прийти к разрешению проблемы. Используя ширококипящие фракции фенолов, содержащие компоненты различных гомологических рядов, значительно отличающихся друг от друга по своим химическим свойствам, весьма трудно было найти подходящие для химической природы сырья условия производства.

Разрешение исследованиями последнего времени [1], в основных чертах, проблемы состава фенолов дает нам ключ для составления перспективного плана использования фенолов сланцевой смолы и, в соответствии с этим, технологии производства фенолов. Использование фенолов

тесно связано с производством фенолов из сланцевой смолы. Квалифицированное использование отдельных групп соединений, или отдельных химических индивидов, составляющих суммарные фенолы, требует в первую очередь их выделения. Разрабатываемые методы разделения и очистки должны соответствовать уровню техники настоящего дня. Производство отдельных продуктов из сланцевых фенолов должно быть обосновано экономическими расчетами. Поэтому вопросы использования фенолов мы должны рассматривать в тесной связи с их производством.

Исходя из результатов исследования состава фенолов бензино-керосиновой фракции и фракции дизельного топлива сланцевой смолы, постараемся дать перспективный план использования и технологии производства фенолов светлых фракций смолы. Мы считаем, что состав фенолов среднего и тяжелого масла сланцевой смолы, в основном, сходен с составом высших фракций исследованных фенолов и поэтому при разрешении вопроса использования фенолов бензинокеросиновой фракции и фракции дизельного топлива, разрешаются и вопросы использования всех фенолов сланцевой смолы. Сланцевые фенолы могут стать многотоннажным сырьем для химической промышленности и приобрести большое значение для народного хозяйства.

При составлении схемы технологии производства фенолов мы должны начать с выделения их из фракции сланцевой смолы. Выделение фенолов является одним этапом рафинации моторных топлив, получаемых из смолы. Но при этом мы должны учитывать и переработку выделенного фенолята на фенолы.

Основным методом выделения фенолов в настоящее время еще следует считать применение раствора щелочи. Хотя выделение фенолов методами экстракции с помощью метанола, ацетона или других растворителей может играть значительную роль в экономике выделения фенолов в будущем, в настоящее время мы имеем мало экспериментальных данных о возможностях использования этих методов. Опубликованные исследования пока еще не могут разрешить вопроса, так как при проведении их не учтены основные свойства высших фенолов. Возможно, что экономически наиболее эффективным методом выделения является комбинированный метод, выделение главной массы фенолов методом экстракции растворителями, а

оставшихся в масле фенолов раствором щелочи. Поэтому мы рассматриваем выделение фенолов с помощью раствора щелочи.

Первой операцией производства фенолов является выделение карбоновых кислот. Мы считаем, что карбоновые кислоты должны выделяться из фракции смолы отдельно от фенолов.

Раздельное выделение карбоновых кислот прямо из смолы упрощает технологию очистки фенолов и позволяет с лучшим выходом провести регенерацию щелочи. Выделение карбоновых кислот следует производить рассчитанным, по содержанию карбоновых кислот, количеством раствора едкого натра. Концентрацию раствора едкого натра выгоднее выбрать невысокой, не более 4—5%, чтобы уменьшить сопряженное растворение фенолов в растворе карбоновых кислот.

Для выделения карбоновых кислот можно использовать также растворы карбоната натрия, получаемые при разложении фенолятов углекислым газом.

После выделения карбоновых кислот производят выделение фенолов 30—35-процентным раствором щелочи. Выделение фенолов выгодно провести в два приема, выделяя сперва 0,7—0,8 кратным количеством щелочи от теоретического, основную часть фенолов. Вследствие сопряженной растворимости фенолов в феноляте, фенолов выделяется больше эквивалентного их количества, что позволяет сэкономить некоторое количество щелочи. Оставшуюся во фракции смолы часть фенолов выделяют избытком, по отношению к теоретическому количеству щелочи. Полученный при вторичном обесфенолировании фенолятный раствор, содержащий свободную щелочь, используют при первой операции обесфеноливания следующей порции фракции смолы.

Обесфеноливание производится в меланжерах с механическим перемешиванием при помощи турбинных мешалок или насосом с отбором питания для насоса с двух горизонтов, в меланжере, с фенолятного слоя и из масляного слоя. Выходящую из насоса жидкость направляют под поверхность жидкости в меланжере для уменьшения воздуха. Рациональным является установление контакторов на пути выходящей из насоса жидкости. Категорически следует остерегаться от перемешивания сжатым возду-

хом, как это практикуется на некоторых заводах сланцевой промышленности. Как известно, щелочный раствор фенолов, особенно двухатомных с гидроксильными группами в орто- и параположениях, жадно реагирует с кислородом воздуха. Происходит окисление фенолов и образование сильноокрашенных смолистых продуктов, которые, будучи труднее растворимыми в воде, переходят в фенолят только частично. Продукты окисления фенолов являются причиной повышенного количества пека в фенолах, кроме того затрудняют последующую очистку полученной обесфеноленной фракции. Для предотвращения окисления фенолята во время процесса обесфеноливания меланжеры по конструкции должны быть выбраны закрытыми.

Еще лучших результатов при обесфенолировании фракций смолы можно добиться использованием непрерывного процесса обесфеноливания. В этом случае процесс обесфеноливания следует проводить с помощью контакторов и сепараторов в от 3- до 5-ступенчатой системе или надежно работающим экстрактором.

При непрерывном процессе полностью исключается возможность окисления фенолята, с другой стороны можно сэкономить щелочь и автоматизировать процесс обесфеноливания.

Полученные феноляты не содержат карбоновых кислот, но содержат в растворенном виде значительные количества нейтральных соединений, которые наиболее эффективно удаляются экстракцией¹. Экстракцию следует проводить легкими погонями сланцевого бензина (газовый бензин), с пределами кипения не выше 80—120°C, по схеме непрерывного противотока в от 3- до 5-ступенчатой системе контакторов и сепараторов или при помощи экстракторов.

Очищенный экстракцией легким бензином фенолят разлагают углекислым газом в колоннах. Выходящая из колонн смесь фенолов и раствора соды поступает в отстойник, где происходит отделение фенолов. Выделенные фенолы промывают 30% раствором серной кислоты, для извлечения незначительных количеств находящихся в фенолах оснований.

¹ Метод выделения нейтральных соединений отдувкой фенолята паром можно использовать только, когда перерабатывается фенолят бензиновой фракции с концом кипения не выше 200—230°C.

Следующим этапом производства фенолов является перегонка в вакууме. Следует использовать периодически действующие колонны, что дает большую гибкость при получении фракции с соответствующими пределами кипения. Погоноразделительная способность колонны должна быть не менее 10—16 теоретических тарелок. Отгонку отдельных фракций следует производить при остаточном давлении 40 мм или 20 мм рт. ст., а последнюю фракцию отгонять при отключенной колонне прямо из куба, желательно при остаточном давлении 6—10 мм рт. ст. Простейшей схемой отбора фракций является отбор трех фракции: фракции легких, средних и тяжелых фенолов с пределами кипения:

до 230°С,	в пересчете на атмосферное давление			
230—260°С,	„	„	„	„
выше 260°С,	„	„	„	„

Учитывая возможности более квалифицированного использования фенолов, целесообразнее отбирать фракции со следующими пределами кипения, в пересчете на атмосферное давление:

- I фракция, фенольно-крезольная, до 205°С,
- II фракция, ксиленольная, 205—230°С,
- III фракция, алкил-фенольная, 230—255°С,
- IV фракция, нафтольная, 255—280°С,
- V фракция, алкил-нафтольная, 280—320°С.

При достаточно большом количестве продукции сланце-фенольного завода, некоторые из полученных фракций могут быть разделены вторичной перегонкой еще на более узкокипящие фракции. Так, фенол-крезольная фракция может быть переработана на фенольную и крезольную фракции, а нафтольная фракция на 1-нафтольную и 2-нафтольную фракции, которые уже дальше перерабатываются на более чистые продукты. Целесообразность такого отбора должны показать экономические расчеты.

Основной проблемой при производстве качественных товарных фракций фенолов является разделение высших фракций на одно- и двухатомные фенолы. Как показали наши исследования [1], фракции, кипящие выше 250°С, содержат уже значительные количества двухатомных фенолов. Двухатомные фенолы по своим свойствам суще-

ственно отличаются от одноатомных и имеют другие области применения. Разделение высших фракций на одно- и двухатомные фенолы является поэтому важнейшей предпосылкой при рациональном использовании фенолов. Для разделения фракций фенолов на одно- и двухатомные фенолы можно использовать методы экстракции селективными растворителями. Проведенные нами опыты показали, что в качестве селективных растворителей при разделении одно- и двухатомных фенолов можно использовать как различные кислородсодержащие растворители, воду, водно-спиртовые растворы и т. д. для выделения двухатомных фенолов, так и углеводородные растворители для выделения одноатомных фенолов.

Ниже мы приводим данные экстракции ширококипящей фракции фенолов, выделенной 10% раствором щелочи из бензино-керосиновой фракции смолы туннельных печей горячей водой при температуре 98—99°C (табл. 1).

Таблица 1

Экстракция фракции фенолов, выкипающей в пределах 110°C/20 мм рт. ст. — 240°C/4 мм рт. ст. горячей водой при температуре 98°—99°C *

№ пп.	Показатели	Исходные фенолы	Экстракт	Остаток от экстракции
1	Выход, в %	—	24	72
2	Одноатомные фенолы, в мол. %	50	23	60
3	Двухатомные фенолы, в мол. %	33	70	19
4	Гетероциклические фенолы и моноэфиры двухатомных фенолов, в мол. %	17	7	21

С другой стороны можно использовать различные углеводороды, фракции бензина, галойдные производные углеводородов и т. д. для выделения одноатомных фенолов из фракции фенолов. В таблице 2 мы приводим данные экстракции ширококипящей фракции суммарных фенолов, выделенной 10% раствором щелочи из бензино-керосиновой фракции сланцевой смолы туннельных печей. В качестве селективного растворителя была использована фракция петролейного эфира с пределами кипения

* В работе принимал участие Э. Уус.

Экстракция фракции фенолов, выкипающей в пределах 125°С/20 мм рт. ст. — 240°С/4 мм рт. ст. петролевым эфиром *

№ пп.	Показатели	Исходные фенолы	Экстракт	Остаток от экстракции
1	Выход, в %	—	70,5	28,8
2	Одноатомные фенолы, в мол. %	50	60	27
3	Двухатомные фенолы, в мол. %	33	20	67
4	Гетероциклические фенолы и моноэфиры двухатомных фенолов, в мол. %	27	20	6

40—80°С. Экстракция была произведена в периодически действующем экстракторе при температуре 25°—30°С.

Результаты экстракции показывают, что имеются реальные возможности получения фракций, обогащенных одно- или двухатомными фенолами. Результаты экстракции петролевым эфиром почти сходятся с результатами экстракции фенолов горячей водой, только тогда в остатке после экстракции остается богатая двухатомными фенолами часть, между тем как при экстракции фенолов горячей водой двухатомные фенолы переходят в экстракт.

Селективность выделения можно значительно улучшить при использовании более узкокипящих фракций и применением непрерывно действующих экстракторов. Экстракцией селективными растворителями нужно разделить нефтольную и алкилнафтольную фракции, чтобы получить качественные товарные продукты из высших фракций фенолов.

Приведенная схема переработки суммарных фенолов является одним из возможных вариантов. Возможны и другие варианты, детали которых будут рассмотрены в следующих сообщениях.

Использование фенолов сланцевой смолы тесно связано с техническим уровнем производства фенолов. Принимая за основу вышеприведенную схему производства фенолов, можно предвидеть полное использование суммарных фе-

* В работе принимал участие Э. Уус.

нолов для удовлетворения различных нужд народного хозяйства.

Выделенные карбоновые кислоты перерабатывают этерификацией с этиловым, изопропиловым или бутиловым спиртами в сложные эфиры. Полученные сложные эфиры карбоновых кислот сланцевой смолы, как показали проведенные нами опыты, являются хорошими растворителями и могут найти широкое применение в лаковой промышленности.

Выделенные из фенолятов нейтральные соединения могут быть добавлены обратно к соответствующим сырым фракциям смолы или к топочному маслу.

В таблице 3 приведены некоторые показатели нейтрального масла, выделенного из фенолятов, полученных при обесфенолировании 10% раствором щелочи бензино-керосиновой фракции и фракции дизельного топлива сланцевой смолы.

Таблица 3

Некоторые показатели нейтральных масел выделенных из фенолятов экстракцией

№ пп.	Показатели	Нейтральное масло из фенолятов	
		бензино-керосиновой фракции	фракции дизельного топлива
1	Удельный вес, d_4^{20}	0,9651	0,9792
2	Содержание — ОН, в %	3,03	5,90
3	Элементарный состав, в %		
	С	77,22	79,98
	Н	9,28	9,25
	S	3,29	0,84
	О (по разности)	10,21	9,93
4	Количество негидроксильного кислорода, в %	7,36	4,38

Данные таблицы 3 показывают, что нейтральные масла, выделенные экстракцией из фенолятов содержат значительные количества, 25—40%, кислородных соединений и поэтому могут являться после соответствующей рафинации, т. е. отделения неприятно пахнущих сернистых соеди-

нений, сырьем при получении смягчителей для резиновой промышленности и т. д. Исследования ВНИИПС показали, что нейтральные кислородные соединения сланцевой смолы являются хорошими смягчителями для резиновой промышленности.

Фенольно-крезольная и ксиленольная фракции составляют значительную часть суммарных фенолов фракции моторных топлив и могут быть использованы аналогично соответствующим фракциям фенолов каменноугольной смолы, т. е. в основном, как сырье для производства фенол-формальдегидных смол. При достаточной мощности завода из фенольно-крезольной фракции могут быть выделены фракции: фенольная, ортокрезольная, метакрезольная. Относительно использования более высококипящих фенолов у нас не имеется опыта и установившихся традиций. И действительно, высшие фенолы каменноугольной смолы, фенолы тяжелого масла и антраценового масла, пока еще почти не находят применения; к тому же можно с уверенностью сказать, что высшие фенолы каменноугольной смолы по своему групповому составу отличаются от сланцевых фенолов.

Как показали наши исследования [1], высшие фракции фенолов сланцевой смолы состоят в основном из четырех групп соединений:

- 1) алкильных производных фенола (сюда причисляем и алкильные производные инденола и инданола);
- 2) нафтолов и алкильных производных нафтолов;
- 3) двухатомных фенолов;
- 4) фенолов с кислородным атомом эфирной функции, гетероциклических фенолов.

Экономически более эффективным является раздельное использование этих групп соединений, учитывая при этом, что отдельные индивидуальные соединения, встречающиеся в большом количестве, выделяются в чистом виде. Это дает возможность использовать их для органического синтеза.

Вышеприведенная схема переработки фенолов учитывает этот принцип.

Алкилфенольная фракция состоит из полиалкилфенолов и инданолов, а количество двухатомных фенолов незначительное.

Выбрав подходящий конец кипения фракции, можно уменьшить или предотвратить попадание в нее 1-нафтола.

Алкилфенольная фракция может служить хорошим сырьем для производства так называемых 100-процентных маслорастворимых лаковых смол. Последние имеют в народном хозяйстве большое значение и применяются для изготовления высококачественных эмалей для окраски морских судов и т. п. 100%-ные маслорастворимые лаковые смолы в настоящее время получают из синтетических бутил-, амил- и гексил-фенолов. Алкилфенольная фракция суммарных фенолов сланцевой смолы может стать важным сырьем для производства маслорастворимых лаковых смол.

Следует отметить, что многие исследователи получили темноокрашенные лаковые смолы при синтезе их из высших фракций фенолов сланцевой смолы. Причиной темной окраски этих лаковых смол является образование темнотных продуктов окисления, ничтожные количества которых окрашивают смолу и делают ее непригодной для использования.

К автоокислению особенно склонны некоторые двухатомные фенолы, пирокатехин и алкильные производные пирокатехина, несколько в меньшей степени гидрохинон и его гомологи. Но и некоторые одноатомные фенолы легко окисляются в темноокрашенные продукты. Общеизвестно легкое «осмоление» 1-нафтола.

Во-вторых, склонность к автоокислению зависит также от примесей как неорганических, так и органических. Известно, что марганцевые, железные и медные соли сильно повышают склонность жирных масел к автоокислению. Общеизвестен и факт потемнения продуктов, полученных при перегонке при температурах выше 250°C. Поэтому первым требованием при производстве качественных сланце-фенольных продуктов является использование стойкой против коррозии аппаратуры и перегонки в вакууме. Но главной причиной потемнения фенолов сланцевой смолы является содержание легко-автоокисляемых фенолов. Вопрос стабилизации фенолов и продуктов получаемых из фенолов не разрешается добавлением присадок, катализаторов или перегонкой через алюминиевые стружки, как это рекомендовали некоторые исследователи. Стабильность к автоокислению достигается только выделением соединений склонных к автоокислению.

Для выяснения причин потемнения фенолов сланцевой смолы была проведена сравнительная оценка склонности

к потемнению отдельных фракций фенолов. Для этого в чистые, промытые кислотой, пробирки из йенского стекла отмерялось по 1 мл двухградусных фракций фенолов, полученных перегонкой в вакууме на колонке с погоноразделительной способностью 38—40 теоретических тарелок. Фенолы были выделены 10% раствором щелочи из бензино-керосиновой фракции сланцевой смолы туннельных печей. Пробирки были закрыты неплотной пробкой и оставлены стоять в темноте в лаборатории. Бесцветные (или весьма слабо окрашенные) пробы фенолов через некоторое время приобретали более или менее темную окраску, которая оценивалась сравнением с эталонами. Конечная оценка была проведена через 1 год стояния.

Оценку проводили в шестибальной системе. Наиболее сильное окрашивание отмечали отметкой — 6.

В таблице 4 приведены результаты опытов определения степени потемнения фракций фенолов.

Анализ данных таблицы 4 показывает, что склонность фенолов отдельных фракций к потемнению колеблется в широких пределах. Фенольно-крезольные и ксиленольные фракции, фракции 1—25, выкипающие в пределах 180—230°C остались бесцветными или окрашивались слегка в желтый цвет (степень потемнения 1—2). Потемнели мало фракции 25—37, с пределами кипения 230—258°C, за исключением фракции 33, содержащей по всей вероятности 4-метилпирокатехин. Сильно изменились и превратились в темную жидкость (или темную кристаллическую массу) фракции 39—45, с пределами кипения 260—270°C (степень потемнения 5—6), содержащие 1 нафтол и много двухатомных фенолов. Повышенную склонность к потемнению имели также фракции 52—55, с пределами кипения 285—293°C, содержащие по всей вероятности алкильные производные 1-нафтола.

Данные таблицы 4 показывают, что алкилфенольная фракция при правильном подборе пределов кипения фракции должна содержать мало 1-нафтола, не обладает большой склонностью к автоокислению и потемнению. Количество других легко темнеющих компонентов небольшое, они не составляют значительной части в названной технической фракции. Значит имеются реальные возможности удаления темнеющих компонентов или вымыванием водой, или другими растворителями. Поэтому вполне реально использование алкилфенольной фракции как

Степень потемнения отдельных фракций четкой перегонки фенолов бензино-керосиновой фракции (1 — весьма слабое окрашивание, 6 — сильное окрашивание)

№ фракции	Степень потемнения	№ фракции	Степень потемнения	№ фракции	Степень потемнения
1	—	22	2	43	6
2	2	23	1	44	6
3	1	24	1	45	5
4	1	25	1	46	2
5	1	26	2	47	3
6	1	27	1	48	2
7	1	28	1	49	2
8	1	29	1	50	3
9	1	30	1	51	4
10	1	31	2	52	5
11	1	32	3	53	5
12	1	33	4	54	5
13	1	34	3	55	5
14	1	35	2	56	2
15	1	36	2	57	3
16	1	37	2	58	3
17	1	38	4	59	3
18	1	39	5	60	3
19	1	40	6	61	3
20	1	41	6		
21	1	42	6		

сырья для высококачественных не темнеющих лаковых смол.

Нафтольная фракция наиболее гетерогенная по своему составу. Она состоит из двухатомных фенолов, главным образом, алкильных производных резорцина, 1- и 2-нафтолов, гетероциклических фенолов и из полиалкилфенолов. Как указывалось уже выше, выделение двухатомных фенолов является вполне реальным делом. Выделенные двухатомные фенолы являются ценным сырьем для химической промышленности. Они дают при конденсации с формальдегидом [2] или с сульфит-целлюлозным щелоком [3] дубители высокого качества, которые по своим дубящим свойствам вполне заменяют естественные дубители при производстве тяжелых сортов кожи. Производство синтетических дубителей из двухатомных фенолов освоено нашей химической промышленностью, поэтому двухатомные

фенолы сланцевой смолы могут немедленно найти применение. Кроме того, двухатомные фенолы являются сырьем для производства линейных высокомолекулярных соединений, и могут найти применение в лаковой промышленности, а также в производстве искусственного волокна.

Ограниченное применение двухатомных фенолов как сырья для химической промышленности обусловлено, главным образом, их дороговизной и малой доступностью. И только большие успехи промышленности органического синтеза последнего времени сделали доступным для техники некоторые двухатомные фенолы, как например, 4,4' — диоксидифенил-диметил-метан, который теперь используется при производстве высококачественных «эпоксидных» смол [4], применяемых в лаковой промышленности. Лаки из эпоксидных смол обладают исключительно хорошей адгезией к металлу, к дереву и весьма хорошей атмосферостойкостью. Эти лаки являются незаменимыми в военно-морском деле и в самолетостроении. Имеются данные об использовании их как сырья для производства высококачественного искусственного волокна. Арилфосфорнокислые полиэфирные смолы, получаемые этерификацией двухатомных фенолов, т. н. «фориловые» смолы, находят также применение в разных отраслях народного хозяйства [5]. Несомненно, двухатомные фенолы сланцевой смолы смогут сыграть значительную роль в производстве высококачественных линейно-высокомолекулярных смол. При наличии соответствующей мощности сланцефенольного завода может оказаться рентабельным и выделение 1- и 2-нафтолов из нафтольной фракции. Нафтолы в настоящее время находят большое применение в производстве синтетических красителей и производятся для этих целей синтетическим путем. Получение их из соответствующих фракций фенолов сланцевой смолы, путем простой перекристаллизации обойдется в 2—3 раза дешевле, чем получение синтетическими методами. Если экономически не обосновано выделение нафтолов, то остаток от выделения двухатомных фенолов, содержащий нафтолы, одноатомные фенолы и гетероциклические фенолы (фенолы с кислородным атомом эфирной функции), может найти другое многообразное применение в народном хозяйстве. Исследование антисептических свойств фенолов сланцевой смолы показало [6], что наи-

большую антисептическую активность имеют фракции, выкипающие в пределах 270—290°C, причем антисептическая способность этой части в несколько раз превышает антисептическую способность фенола и простых гомологов фенола. Эти повышенные антисептические свойства обусловлены, во-первых, хорошими антисептическими свойствами нафтолов (2-нафтола), а также повышенными антисептическими свойствами высших гомологов фенола [7]. Потребность в высококачественных антисептирующих веществах растет большими темпами. Различные промежуточные фракции и отходы, остающиеся после выделения чистых продуктов и не находящие применения в качестве сырья для химической промышленности, могут найти широкое применение в качестве антисептиков.

Алкилнафтольная фракция имеет аналогичный состав с нафтольной фракцией. Выделенные экстракцией из алкилнафтольной фракции двухатомные фенолы могут найти применение при производстве синтетических дубителей и линейных высокомолекулярных смол. Оставшаяся часть может найти также всестороннее применение.

Обладая высокими антисептическими свойствами, эта фракция может быть применена в качестве антисептика. Но основным направлением применения одноатомных фенолов алкилнафтольной фракции несомненно является использование их в качестве сырья для лаковых смол. Как известно, попытки применения высших фракций фенолов сланцевой смолы в производстве лаковых смол не дали удовлетворительных результатов. Такой исход исследований является нам понятным в свете наших теперешних данных о составе фенолов. Фракции фенолов, содержащие в значительном количестве (до 35%) полиалкилзамещенные двухатомные фенолы, не могли являться подходящим сырьем для лаковых смол. Двухатомные фенолы в сырье для лаковых смол являются главной причиной слабой атмосферостойкости и темной окраски лаков, так как значительная часть их должна остаться в смоле в виде легкоокисляемых низкомолекулярных продуктов конденсации. Иначе должно обстоять дело при использовании высших фракций фенолов, не содержащих двухатомных фенолов. Обладая достаточно высоким молекулярным весом (>160) одноатомные и гетероциклические фенолы нафтольной и алкилнафтольной фракции должны дать

маслорастворимые лаковые смолы вполне удовлетворительного качества.

Относительно использования высших фракций суммарных фенолов сланцевой смолы следует еще упомянуть возможность их использования как сырья для фенолформальдегидных смол при производстве пластмасс. Исследования получения пластмасс на базе фенолов сланцевой смолы, которые, как известно, не увенчались успехом, относятся к тому времени, когда мы не имели правильного представления о составе суммарных фенолов. Применение их в виде гетерогенной смеси весьма разнообразных по своим химическим свойствам соединений не могло дать качественного продукта. Зная состав суммарных фенолов, мы можем, используя более узкие фракции, выделить нежелательные компоненты и получить сырье, которое уже должно дать лучшие результаты. Следует еще отметить, что и номенклатура термореактивных смол в настоящее время стала уже более широкой и что имеются специальные смолы для нужд разнообразных отраслей народного хозяйства. Можно предполагать, что полученные из сланцевых фенолов смолы для пластмасс по своим свойствам соответствуют тем требованиям, которые предъявляют к определенному типу изделий. Так, например, можно предполагать, что термореактивные смолы из высших фенолов сланцевой смолы могут быть использованы при производстве строительных пористых деталей, скорлуповых форм для литья и т. д.

Одноатомные фенолы нафтольной и алкилнафтольной фракции содержат еще гетероциклические фенолы типа оксикумарона. О свойствах этих соединений, так и о специальных областях применения их, мы имеем пока очень мало данных. В настоящее время оксикумароны являются еще редкими препаратами в коллекциях органических соединений. Нахождение этих соединений в значительных количествах в фенолах сланцевой смолы должно стимулировать дальнейшее исследование химических свойств и способов применения производных кумарона. По всей вероятности скоро удастся найти специальную область применения этих соединений. В настоящее время мы должны предвидеть их совместное использование с другими одноатомными фенолами.

Фенолы сланцевой смолы могут стать ценным сырьем для химической промышленности. Но использование их

связано с хорошо организованным, научно обоснованным производством, которое дает нам не ширококипящие погоны, состоящие из многих групп соединений, но с определенной технической характеристикой высококачественные продукты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп, ст. в сборнике «Горючие сланцы, химия и технология», вып. 2, Таллин, 1956 г., стр. 107.
2. А. Н. Михайлов, Химия дубящих веществ и процессов дубления, Гизлегпром, 1953 г., стр. 629.
3. П. С. Коваленко, Легкая промышл., 12, № 2 33 (1952).
4. R. Wheeler, J. Oil. Col. Chem. Ass., 36, № 396, 305 (1953).
5. H. Zentfman, H. Wright, Brit. Plast., 25, № 282, 373 (1952).
6. Х. П. Парис, Сборн. трудов Научно-техн. конфер. сланцехим. секции ЭСНИТО, 1952 г., стр. 45.
7. R. R. Read, E. Miller, J. Am. Chem. Soc., 54, 1195 (1932).

СЕРООЧИСТКА ГАЗОВ ТУННЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ ПЕРЕГОНКИ ЭСТОНСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

1. Введение

В процессе полукоксования горючих сланцев наряду с жидкими продуктами термического распада органической массы сланца выделяется значительное количество газов. Так, например, выход газов из туннельных печей типа Кивиыли составляет, примерно, 30—40 м³ на тонну нормального технологического сланца. Состав газа после улавливания газового бензина следующий:

Таблица 1

Состав газа полукоксования сланца в туннельных печах

Компонент газа	Содержание в об. %
H ₂ S	8,9—13,2
CO ₂	17,6—18,0
C _n H _m	10,6—13,8
O ₂	0,1—0,4
CO	5,3—6,0
H ₂	6,1—7,2
C _n H _{2n+2}	32,6—41,4
N ₂	5,7—13,7

Э. Сийрде с сотрудниками [II] и А. Т. Кылль и И. И. Степанов [I] проводили более точное исследование газов различных промышленных агрегатов с определением индивидуального состава углеводородных компонентов. Результаты их анализов приводятся в таблице 2.

Анализ приведенных результатов показывает, что газы туннельных печей могут представлять большой интерес с точки зрения применения их в качестве сырья для хими-

Усредненный состав сланцевого газа туннельных печей

Компоненты	Обычный состав	За вычетом $N_2 + O_2$	За вычетом CO_2, H_2S, N_2 и O_2
$CO_2 + H_2S$	23,6	32,3	—
C_2H_4	3,5	4,8	7,1
C_2H_6	8,8	11,9	17,6
C_3H_6	4,6	6,3	9,3
C_3H_8	4,8	6,5	9,6
и — C_4H_8	0,2	0,2	0,3
н — C_4H_8	1,6	2,2	3,2
C_4H_{10}	1,3	1,8	2,7
CO	7,4	10,0	14,8
H_2	5,6	7,6	11,2
CH_4	9,6	13,0	19,2
N_2	25,2	—	—
O_2	1,2	—	—
C_5	2,6	3,4	5,0

ческой переработки. Подробный анализ возможностей применения сланцевого газа для химического синтеза приведен в работе Х. Т. Раудсеппа [2] и П. К. Когермана [3].

Любой метод использования сланцевого газа предполагает очистку газа от сероводорода. Даже в случае применения сланцевого газа в качестве энергетического топлива в промышленных агрегатах, наличие большого количества сероводорода в газе является причиной повышенной коррозии металла, а выделяющийся в процессе горения SO_2 ухудшает санитарно-гигиенические условия в промышленности.

Вопрос сероочистки газов имеет более чем столетнюю давность, однако большинство методов сероочистки неприменимо в данных условиях. Специфика сланцевого газа заключается в высоком содержании сероводорода, с одновременным высоким содержанием углекислого газа. Это обстоятельство исключает возможности применения содового и мышьяково-содового методов сероочистки. Наличие в газе туннельных печей значительного количества кислорода делает невозможным применение этаноламинов в качестве поглотителей сероводорода. Из практики применения этого метода известно, что даже в условиях камерных печей, где условия сероочистки значительно менее сложны, этаноламины оказались непригодными.

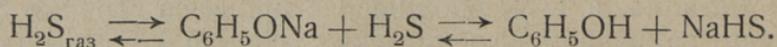
При решении задачи очистки газа туннельных печей мы остановились на фенолятном методе сероочистки. Фенолятный метод имеет следующие положительные стороны:

1. большая удельная абсорбционная способность поглотителя;
2. легкость регенерации поглотителя;
3. доступность поглотителя с учетом применения для его изготовления сланцевых фенолов.

Сланцевый фенолят был впервые применен для сероочистки И. П. Нихамовым [4]. Фенолятный раствор был получен при очистке сланцевой смолы и содержал 19,3% фенолов и 7,4% едкого натра. В условиях нормального производственного цикла очистки газов с начальным содержанием сероводорода 0,1—0,5%, степень очистки газа от сероводорода составляла от 87 до 93%. Уже в работе И. П. Нихамова выяснилась способность поглотительного раствора расслаиваться и возникла необходимость применения сложной аппаратуры перемешивания для обеспечения равномерности подачи раствора.

Мы исходили из точки зрения, что применение фенолята, а в том числе и сланцевого, возможно без дополнительной сложной аппаратуры. Для этого необходимо только соответствующим образом изменить физико-химические свойства раствора поглотителя.

Как известно, фенолятный метод сероочистки газов основан на следующем физико-химическом равновесии



Фенол является весьма слабой кислотой ($K = 1,3 \cdot 10^{-10}$), поэтому вытесняется сероводородом ($K_1 = 9 \cdot 10^{-8}$) из фенолята при низкой температуре. При регенерации поглотительного раствора при температуре 100°C равновесие, вследствие уменьшения растворимости H_2S в растворе, перемещается справа налево и сероводород выделяется из системы. Фенол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ сравнительно хорошо растворяется в воде. Растворимость фенола при 15°C — 8,2г/100г H_2O , при температуре 65,3°C фенол уже растворяется в воде во всех отношениях. Иначе обстоит дело с различными гомологами фенола. С увеличением молекулярного веса фенолов резко уменьшается их растворимость в воде. Растворимость м-крезола при 25°C — 2,4г/100г H_2O и при

88°C — 4,4г/100г Н₂О. Растворимости ксиленолов лежат ниже 0,3г/100г Н₂О, а высшие гомологи фенола имеют очень малую растворимость в воде. Из этого следует, что при переходе от С₆Н₅ОН при составлении поглотительного фенолятного раствора, к гомологам фенола, составляющим, как известно, основную часть фенолов сланцевой смолы, мы должны считаться с выделением фенолов из системы равновесия и нарушением процесса регенерации поглотительного раствора. Расслаивание поглотительного раствора, наблюдаемое И. П. Нихамовым, препятствовало внедрению сланцевого фенолятного раствора в промышленность. Поэтому же не нашли применения в промышленности предложенные в некоторых иностранных патентах [6, 7] феноляты о-крезолаи трикрезолов.

Уже в конце прошлого столетия К. Энглером и Э. Дикгоффом [8] было показано, что растворы мыла способны растворять крезолы, смоляные масла, бензол, скипидар. Такое явление в настоящее время называется сопряженной растворимостью. В 1916 г. К. Нейберг [9] назвал «гидротропией» способность концентрированных (25—50%) водных растворов солей органических кислот, например, бензоата натрия, растворять другие, нерастворимые в воде соединения. Н. Б. Кливенсом [10] было показано, что явления гидротропии и сопряженной растворимости по существу тождественны и что с увеличением числа углеродных атомов в молекуле уменьшается необходимая для появления эффекта гидротропии концентрация.

Для разрешения практической задачи очистки газов полукоксования сланца от серы сланцевыми фенолятами, нами был использован эффект сопряженной растворимости (гидротропии) для предотвращения расслаивания фенолята в процессе газоочистки. В сланцевой смоле содержатся карбоновые кислоты, состоящие, в основном, из кислот жирного ряда С₅—С₁₀. Растворы солей таких кислот должны иметь гидротропные свойства. Опыты показали, что растворы натриевых солей карбоновых кислот сланцевой смолы имеют достаточную способность сопряженно растворять малорастворимые в воде сланцевые фенолы и полностью предотвратить расслоение поглотительного раствора из фенолятов сланцевой смолы.

2. Лабораторное исследование возможностей применения сланцевых фенолов и карбоновых кислот для сероочистки

Для лабораторных исследований были взяты фенолы бензиновой фракции туннельной смолы со следующими показателями (таблица 3):

Таблица 3

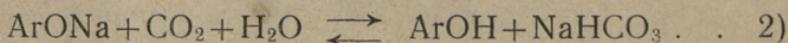
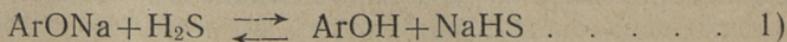
Характеристика фенолов бензиновой фракции туннельной смолы

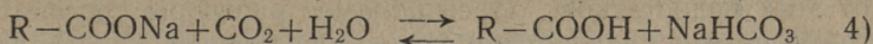
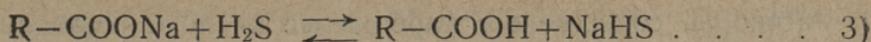
Показатели	Результаты анализа
Уд. вес при 20°C	1,024
Выход фр. 199—205°C, в %	3,7
„ „ 205—210 „ „	23,2
„ „ 210—220 „ „	49,7
„ „ 220—230 „ „	16,9
„ „ 230—240 „ „	4,0
„ „ 240—250 „ „	2,5
Средн. мол. вес	121

Карбоновые кислоты из бензиновой фракции туннельной смолы были выделены точно рассчитанным для нейтрализации карбоновых кислот количеством едкого натра. Полученные карбоновые кислоты очищали повторным растворением их в водном растворе соды и экстракцией нерастворимой части легким бензином. Из полученных карбоновых кислот отобрали фракцию с пределами кипения 260—300°C; кислотное число — 256 мг КОН/г; средний молекулярный вес 219.

Из вышеуказанных фенолов и карбоновых кислот были изготовлены 3 н. водные растворы путем их нейтрализации едким натром. Из растворов фенолята натрия и натриевых солей карбоновых кислот были составлены рабочие растворы с различным содержанием карбоновых кислот.

В реальных условиях очистки газов с одновременным содержанием сероводорода и углекислого газа протекают следующие реакции:





При регенерации рабочего раствора вышеприведенные реакции полностью справа налево не протекают, в результате в растворе остается определенное количество нерегенерируемых сероводорода и углекислого газа в форме их натриевых солей. Такой постоянный остаток в рабочем растворе уменьшает полезную поглотительную емкость раствора. Таким образом, рабочая поглотительная емкость раствора определяется не вышеприведенными теоретическими формулами, а разностью между теоретически максимальной емкостью и остатком регенерации. В таблице 4 приводятся результаты определения рабочей поглотительной емкости 3 н. раствора с различным соотношением фенолов и карбоновых кислот.

Таблица 4

Рабочая поглотительная емкость 3 н. щелочного раствора сланцевых фенолов и карбоновых кислот

№№ п/п.	Содержание карбоновых кислот в мол. %	Максимальная емкость поглощения H_2S в молях на л	Степень регенерации раствора в %	Остаточное со-держ. H_2S после регенерации в мол./л.	Рабочая поглотит. емкость раствора H_2S в мол./л.	pH свежего раствора
1	0	3,020	70,9	0,912	2,108	13,45
2	25	1,960	84,0	0,322	1,638	12,5
3	50	2,025	93,2	0,140	1,885	12,45
4	75	1,078	98,7	0,050	1,028	11,8
5	100	0,327	100,0	0,000	0,327	10,45

Из приведенных в таблице 4 результатов вытекает, что чистый фенолят обладает большей поглотительной способностью к сероводороду по сравнению с растворами с содержанием до 50 мол. % карбоновых кислот. Однако чистый фенолят расслаивается и даже после регенерации не образует однородного раствора. Кроме того, использование максимальной поглотительной емкости чистого фенолята оказывается невозможным из-за выкристаллизовывания бикарбоната натрия.

Растворы, содержащие карбоновые кислоты, свободны от этих недостатков. Насыщенные растворы остаются гомогенными и никакого образования твердых кристаллов не наблюдается.

В таблице 5 приводятся результаты определения рабочей поглотительной емкости фенолятного раствора с содержанием 50% различных карбоновых кислот.

Таблица 5

Рабочая поглотительная емкость 3 н. фенолятного раствора с содержанием 50 мол. % различных карбоновых кислот

№№ п/п.	Карбоновая кислота	Максим. поглотит. емкость H_2S моли/л	Остаточн. сод. H_2S после регенерации моли/л	Степень регенерации в %	Рабочая поглотит. емкость H_2S моли/л	pH свежего раствора
1	Уксусная к-та	1,837	0,284	84,6	1,553	12,8
2	Пронионовая к-та	1,792	0,038	97,9	1,754	13,05
3	Карб. к-ты сланц. смолы фр. 220—260°C	1,640	0,235	85,7	1,405	13,25
4	Карб. к-ты сланц. смолы фр. 260—300°C	2,025	0,140	93,2	1,885	13,45
5	Бензойная к-та	1,730	0,213	87,6	1,517	13,25

Приведенные результаты показывают, что прибавление более низкомолекулярных кислот позволяет также достичь хорошего эффекта. Надо отметить, что при использовании уксусной пропионовой и бензойной кислот в качестве добавок к феноляту, насыщенный сероводородом и углекислотой раствор образует два слоя. Однако после регенерации раствора образуется снова гомогенный раствор.

Из опытов по определению рабочей поглотительной емкости фенолятных растворов можно сделать заключение, что прибавление карбоновых кислот к фенолам оказывает положительное влияние. Полученные таким путем щелочные растворы оказываются стабильными в рабочих условиях и отличаются достаточно высокой поглотительной способностью.

Дальнейшее исследование щелочных растворов фенолов и карбоновых кислот проводилось методом определения парциального давления сероводорода над растворами. В практике лабораторного исследования процессов газочистки широко распространен метод абсорбции в скрубберах. Тем не менее опыты на лабораторных скрубберах еще не дают результатов, на основе которых можно сразу проектировать промышленные установки. Более обоснованным является измерение парциального давления сероводорода над поглотителем и составление кривой равновесия.

Парциальное давление сероводорода определялось динамическим методом. Через насыщенный сероводородом раствор поглотителя пропускали ток чистого водорода и определяли концентрацию сероводорода в газовой и жидкой фазах. Определение парциального давления сероводорода проводили при температуре 25°, 45° и 60°C. Определение парциального давления при более высоких температурах было бы связано с большими неточностями эксперимента. Поэтому парциальное давление сероводорода при температуре регенерации поглотительного раствора вычислялось по уравнению Клаузиуса-Клапейрона:

$$\log p_1 = \log p_2 + \frac{L}{4,573} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

где p_1 и p_2 — парциальные давления при температурах T_1 и T_2 в °К и

L — теплота диссоциации в кал/моль.

Из опытных данных вычисляли L и затем парциальное давление сероводорода при 105°C. Результаты опытов приводятся в виде графика на рис. 1.

Среднее содержание сероводорода в газах туннельной печи составляет 10% (объемн.), соответственно этому его парциальное давление равняется 80 мм рт. ст. Зная остаток сероводорода в регенерированном растворе, можно вычислить емкость поглотителя в рабочих условиях. Результаты приводятся в таблице 6.

Из данных таблицы 6 видно, что наивысшую практическую поглотительную емкость сероводорода имеет сланцевый фенолят с добавкой 25% (молярных) уксуснокислого натрия. Из всех испытанных растворов только сланцевый

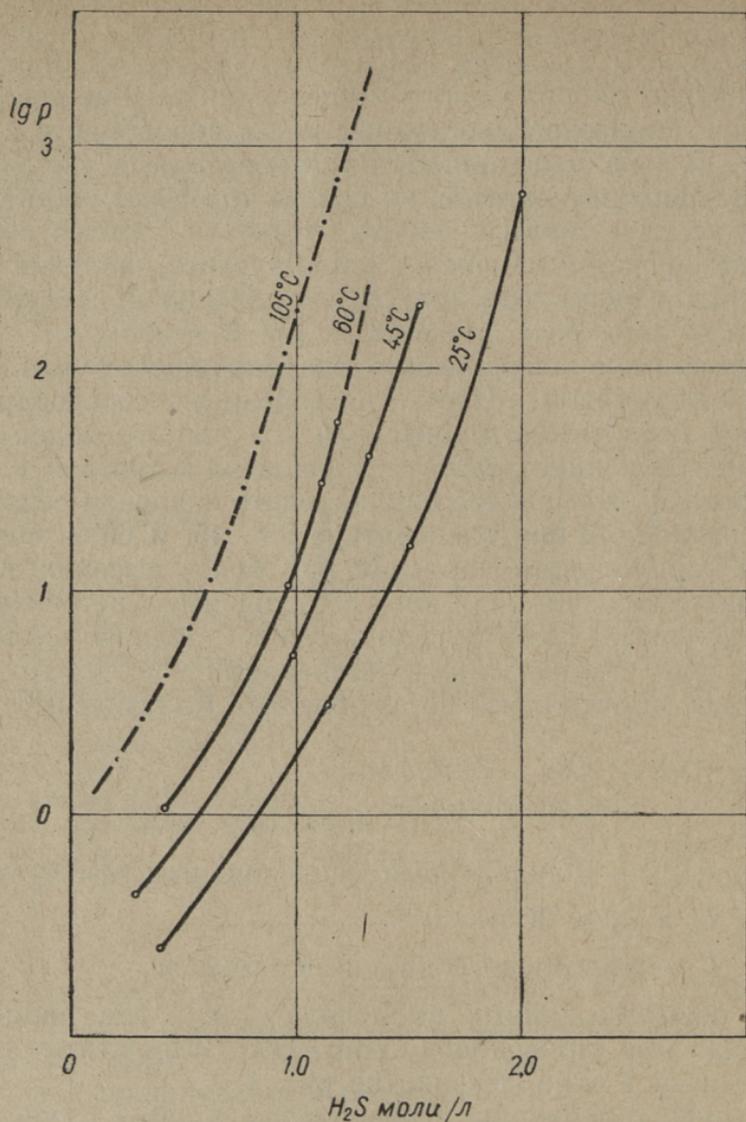


Рис. 1. Парциальное давление сероводорода над 3 н. фенольным раствором.

фенолят с добавкой 50% натриевых солей сланцевых карбоновых кислот не расслаивался после поглощения сероводорода.

Специфической чертой раствора из сланцевого фенолята и солей карбоновых кислот является большая зависимость

Таблица 6

Сравнительные данные по объему поглощения сероводорода

Поглотительный раствор	Содержание H_2S в растворе при парц. давл. 80 мм рт. ст.	Остаточное сод. H_2S после регенерации в мол./л	Практич. поглотительная емкость H_2S в мол./л
Сланцевый фенолят, 3 н. раствор	2,85	0,91	1,94
Сланцевый фенолят с добавкой 50% карбоновых кислот, 3 н. раствор	1,79	0,14	1,65
Сланцевый фенолят с добавкой 25% уксусной кислоты, 3 н. раствор	2,49	0,42	2,07
Фенолят (C_6H_5-ONa) 3 н. раствор	2,45	0,50	1,95
Фенолят: 2,5 н. C_6H_5OH , 4 н. $NaOH$	3,36	1,71	1,65

парциального давления сероводорода от температуры раствора. Сравнительные данные приводятся в таблицах 7 и 8.

Очень высокий температурный коэффициент парциального давления сероводорода в случае комбинированного раствора дает явные преимущества при регенерации этого раствора. Уже простое повышение температуры раствора вызывает интенсивное выделение сероводорода. Соответственно с этим падает расход тепла на регенерацию погло-

Таблица 7

Парциальные давления сероводорода над 3 н. раствором сланцевого фенолята

Содержание H_2S в растворе моли/л	P_{H_2S} при 25°C	P_{H_2S} при 105°C
0,934	1,15	2,75
1,362	1,25	2,98
1,580	1,38	3,30
2,045	2,02	4,82
2,582	9,00	21,5
2,940	644	1538

Парциальные давления сероводорода над 3 н. раствором сланцевого фенолята с добавкой 50 мол. % 3 н. раствора натриевых солей сланцевых карбоновых кислот

Содержание H_2S в растворе моли/л	P_{H_2S} при $25^\circ C$	P_{H_2S} при $105^\circ C$
0,200	0,16	1,56
0,400	0,26	4,10
0,600	0,46	12,4
0,800	0,82	40,3
1,000	1,62	169
1,250	4,21	1610
1,500	13,2	16830

тительного раствора. По нашим расчетам при регенерации растворов сланцевого фенолята и фенолята натрия (C_6H_5ONa) 96—98% сероводорода удаляется из раствора при продувке водяным паром. При использовании этого поглотителя 40% от общего количества поглощенного сероводорода удаляется при нагреве раствора до $105^\circ C$, остальное количество (60%) продувкой водяным паром.

Краткая сводка о проведенных нами лабораторных исследованиях показывает, что применение разработанного нами нового поглотительного раствора имеет ряд преимуществ перед другими методами сероочистки. Основные преимущества заключаются в доступности сырья, большой поглотительной способности и легкости регенерации данного раствора. Так как предложенный нами метод сероочистки принципиально отличается от обычного фенолят-ного способа, мы назвали в дальнейшем этот метод фенацидным методом сероочистки [5].

Испытание фенацидного способа сероочистки на полупромышленной установке¹

Полупромышленное испытание фенацидного способа проводилось на двухступенчатой абсорбционно-десорбционной установке. Технологическая схема установки по-

¹ При проведении полупромышленных испытаний принимали участие студенты ТПИ: Э. Уус, А. Алвела, И. Линдпере, Э. Няреп и А. Орг, К. Валлас, А. Милк, А. Эленурм, Л. Наппа, Л. Рууль, Л. Кивимаа, Ю. Иоонсаар и Р. Иоонсаар.

казана на рис. 2. Абсорбционные и десорбционные колонны имели диаметр 30 см. Каждая колонна имела 7 тарелок колпачкового типа. Необходимое для регенерации раствора тепло вводилось в аппаратуру при помощи электронагревательного устройства с общей мощностью 60 кв. Измерение расхода электроэнергии позволило определить расход теплоэнергии на регенерацию раствора.

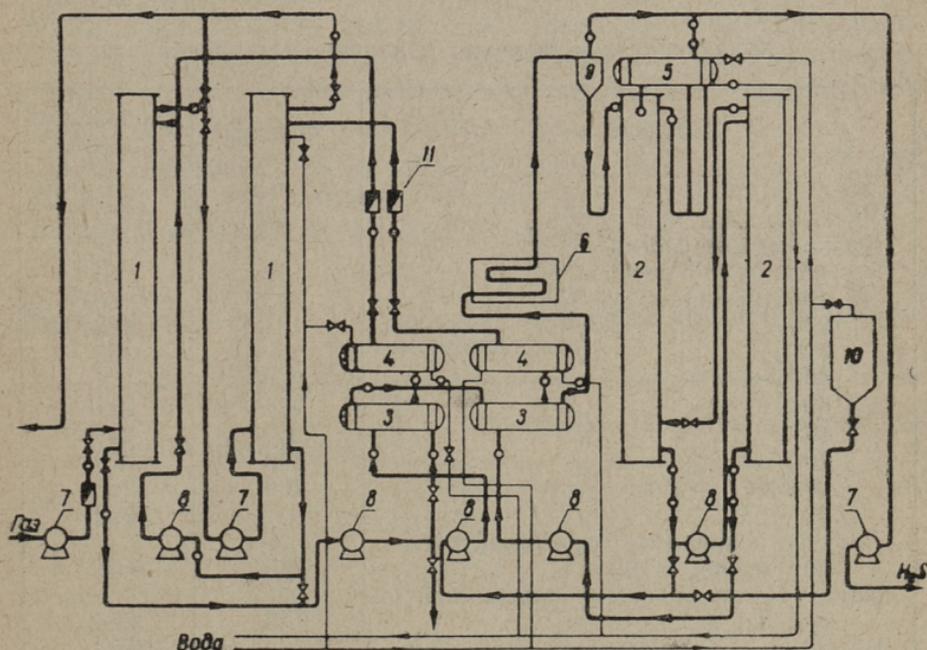


Рис. 2. Схема полупромышленной установки очистки газа: 1 — абсорбционная колонна; 2 — десорбционная колонна; 3 — теплообменник; 4 — холодильник; 5 — конденсатор; 6 — электронагреватель; 7 — газодувка; 8 — насос; 9 — газосепаратор; 10 — емкость раствора; 11 — ротаметр.

Расход поглотительного раствора по ступеням, а также расход охлаждающей воды измеряли калиброванными водомерами. Общее количество газа измеряли сухим газомером, а скорость газа при помощи диафрагмы и дифференциального манометра.

Для приготовления поглотительного раствора проводилось обесфеноливание 24,4 м³ сырого бензина сланцевой смолы туннельных печей. Вначале выделяли концентрат карбоновых кислот рассчитанным количеством едкого

натра, а затем фенолы с применением второй порции едкого натра. Всего получили 65 литров карбоновых кислот и 200 литров фенолов. Подкисление щелочных растворов карбоновых кислот и фенолов проводили разбавленной серной кислотой.

Характеристика полученных фенолов и карбоновых кислот приводится в таблице 9.

Таблица 9

Характеристика фенолов и карбоновых кислот

Показатели	Фенолы	Карбоновые кислоты
Удельный вес при 20°C	1,030	0,971
Фракционный состав:		
начало кипения, в °C	88	81
10% выкипает до, °C	93	88
20% " "	181	182
30% " "	207	193
40% " "	219	201
50% " "	234	211
60% " "	250	219
70% " "	276	229
80% " "	290	244
90% " "	—	262
Летучее с водяным паром нейтральное масло, в %	7,15	8,55
Нелетучее с водяным паром нейтральное масло, в %	1,65	3,68
Вязкость в сантипуазах при 20°C	27,8	10,0
Содержание воды, в %	5,06	5,52
Кислотное число, мг КОН/г	—	252
Молекулярный вес	180	223

Из фенолов и карбоновых кислот был приготовлен поглотительный раствор в следующих соотношениях:

Едкий натр (100%) — 8 кг
 Фенолы — 12,2 кг
 Карбоновые кислоты — 6,87 кг

После добавления воды получили раствор с концентрацией:

по кислотным компонентам — 2,5 н.
 по едкой щелочи — 4,0 н.

Применение свежего раствора не может дать правильного представления о применимости данного поглотителя на практике. Поэтому раствор предварительно насыщали на установке газами туннельных печей до получения из аппаратуры газов с первоначальным содержанием сероводорода и углекислого газа. Затем раствор регенерировали до достижения постоянного остатка в растворе сероводорода и углекислого газа. После такой повторной обработки был получен раствор, который по свойствам соответствовал нормальному отработанному рабочему раствору. С этим раствором были проведены дальнейшие опыты по очистке газов туннельных печей.

Полупромышленные опыты проводились в течение 40 дней. За этот период наблюдались значительные колебания в составе газов (таблица 10).

Т а б л и ц а 10

Пределы колебания в составе газа за период полупромышленных опытов сероочистки

Компонент газа	Содержание в об. %	
	Минимальное	Максимальное
CO ₂	11,3	19,4
H ₂ S	4,5	12,9
C _n H _m	6,0	13,7
O ₂	1,2	3,4
CO	1,7	5,6
C _n H _{2n+2}	15,9	39,9
H ₂	2,7	7,1
N ₂	19,7	41,1

Опыты с содержанием сероводорода ниже 7% не были приняты во внимание, так как эти условия не являются характерными и не представляют интереса для характеристики метода.

В таблице 11 приводятся результаты определения удельного расхода раствора.

Согласно приведенным нами результатам 1 л фенацидного раствора поглощает 7,03 л сероводорода при содержании его в газе 9,5%. Для достижения 95-процентного извлечения сероводорода удельный расход раствора составляет 12,8 л/м³ очищенного газа.

Удельный расход раствора на сероочистку

№ опыта	Количество газа в м ³ /час	Степень извлечения сероводорода в %	Сероводород в очищенном газе в %	Расход раствора л/час	Удельный расход раствора в л/м ³
8	11,5	97,3	0,27	180	15,6
11	13,0	94,5	0,57	160	12,3
10	15,5	92,5	0,69	180	11,6

Одновременно с поглощением сероводорода происходит и поглощение углекислого газа. В таблице 12 приводятся результаты поглощения углекислого газа.

Таблица 12

Поглощение углекислого газа фенацидным раствором

№ опыта	Среднее содержание CO ₂ в %		CO ₂ в растворе в %		Среднее поглощение CO ₂ в молях CO ₂ на л раствора
	Исходный газ	Очищенный газ	до абсорбции	после абсорбции	
5	13,3	12,9	4,05	5,16	0,285
6	14,8	15,3	3,49	4,23	0,187
11	17,4	14,6	2,06	2,14	0,026
13	11,8	6,0	2,36	2,88	0,133

Опыты показывают, что поглощение CO₂ падает по мере старения раствора (опыты 5 до 11). Проведенные опыты подтвердили, что углекислый газ регенерируется нормально и нет никаких причин опасаться, что эффективность поглотительного раствора падает за счет накопления в растворе бикарбонатов. Во всех опытах расслаивания раствора и выпадения кристаллов бикарбоната натрия не наблюдалось.

Несмотря на сравнительно высокое содержание в газе кислорода (см. табл. 10), в течение всего опытного периода ухудшения поглотительной способности раствора не замечалось.

Расход тепла на регенерацию фенацидного раствора

№ опыта	Количество газа в м ³ /час	Степень извлече- ния H ₂ S в %	Удельный расход раствора в л/м ³	Расход тепла, ккал/час	Расход тепла в ккал		Расход пара (12 атм) в кг/м ³ газа
					На 1 м ³ газа	На 1 л фе- нацидного раствора	
10	15,5	92,5	180	12900	832	71,7	1,48
11	13,0	94,5	160	11700	900	73,1	1,60
13	11,5	97,4	180	13100	1140	72,8	2,03

Составление теплового баланса опытной установки показывает, что около 70% от вводимого в систему тепла выделяется в конденсаторе и в холодильниках в виде тепловой воды. На крупной промышленной установке можно будет лучше использовать отходящее тепло и таким образом сократить расход тепла на регенерацию раствора. Приведенные в таблице 13 данные следует рассматривать как предельные расходы тепла. Расход тепла зависит от степени извлечения сероводорода. Согласно опытным данным оптимальный расход тепла получается при степени извлечения сероводорода от 95 до 97%. При увеличении степени извлечения сероводорода выше 97% расход тепла возрастает и работа установки становится неэкономичной.

Исходя из кривой равновесия (рис. 1) и практических данных по поглощению сероводорода фенацидным раствором, был определен коэффициент полезного действия тарелок абсорбционной колонны. В таблице 14 приводятся результаты определения коэффициента полезного действия тарелок.

Согласно приведенным данным к. п. д. тарелок абсорбционной колонны находится в пределах от 14 до 20%, что согласуется с результатами определения к. п. д. тарелок в случае аналогичных абсорбционных процессов.

Полупромышленное испытание фенацидного метода подтвердило правильность и реальность лабораторных исследований. Фенацидный раствор является высокоэффективным поглотителем и сохраняет абсорбционную способность при наличии в газах большого количества угле-

Коэффициенты полезного действия тарелок абсорбционной колонны

№ опыта	Количество газа м ³ /час	Серводород в газе г/кг		Серводород в растворе г/кг		Необходимое число тарелок	К. п. д. тарелки
		до абсорбции	после абсорбции	до абсорбции	после абсорбции		
5	11,5	72,1	3,96	147	22,6	1,00	0,143
6	16,0	93,1	16,6	18,5	28,4	0,95	0,136
7	20,0	88,2	21,8	17,4	33,5	1,37	0,196

кислого газа. Проведенные нами опыты не позволяют определить срок службы данного раствора. Для этого потребовалась бы длительная эксплуатация опытной установки. Однако замена старого отработанного раствора свежим фенолятом не представляет никаких трудностей, так как необходимое сырье имеется на этом же производстве. Отработанный раствор не является отбросом производства, а может поступить в фенольный цех для получения фенолов и карбоновых кислот.

Для изготовления раствора нами были выделены сланцевые карбоновые кислоты и фенолы, а затем снова растворены в водном растворе едкой щелочи. Такой способ приготовления поглотительного раствора связан с двухкратным расходом едкого натра. Проведение полупромышленных опытов показало, что содержание в растворе нейтрального масла не вызывает трудностей при серочистке. Следовательно представляется возможным получение раствора с необходимым соотношением фенолов и карбоновых кислот в одной операции обесфеноливания сырого сланцевого бензина. Для этого следует только выбрать необходимую концентрацию и количество раствора едкого натра при обесфеноливании бензина.

Нами был проведен опыт выделения поглотительного раствора в одной операции обесфеноливания бензина. Для этого брали точно рассчитанное количество 15% раствора едкого натра и проводили обесфеноливание бензина. Суммарное содержание кислых компонентов в растворе было 30,5% и содержание карбоновых кислот в кислой части составляло 36,9%.

Применение раствора селективного обесфеноливания сланцевого бензина для сероочистки

№ п/п	Количество раствора л/час		Исходный газ, %		После I абсорбера в %		После II абсорбера в %		Остаток регенерации в %		Степень извлечения H_2S в %
	I ступень	II ступень	H_2S	CO_2	H_2S	CO_2	H_2S	CO_2	H_2S	CO_2	
	а) количество газа 13 м ³ /час										
1	110	50	10,8	17,3	0,98	15,8	0,71	13,1	1,06	2,76	93,5
2	150	50	9,9	16,5	1,08	15,4	0,62	15,0	1,33	1,36	93,7
3	120	50	9,7	18,3	1,43	17,6	0,37	14,7	1,58	2,08	96,3
б) количество газа 15 м ³ /час											
4	155	30	10,8	17,1	1,97	18,8	0,88	16,37	1,16	2,77	92,4
в) количество газа 11,5 м ³ /час											
5	180	—	6,25	16,0	—	—	0,15	6,80	1,08	2,22	97,7
6	180	—	7,09	11,2	—	—	0,15	7,95	1,10	2,49	97,9

Согласно приведенным в таблице 15 результатам достижение высоких степеней (до 98%) извлечения сероводорода не представляет никаких трудностей. Этим подтверждается возможность получения хорошего поглотительного раствора для сероочистки в обычном технологическом цикле переработки сланцевой смолы. Последнее обстоятельство, конечно, облегчает снабжение сероочистной установки необходимым поглотительным раствором.

В очищенном газе остается около 0,2—0,3% сероводорода. Удаление этого остаточного сероводорода сухими методами сероочистки трудностей не представляет и может быть произведено в обычных аппаратах.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Кыль, И. И. Степанов, О составе газа промышленного полукоксования сланца-кукерсита, Изв. АН ЭССР, 3, 414 (1954).
 2. H. Raudsepp, Põlevkivi uttegaasid keemiatööstuse toorainena, Tehnika Ajakiri, nr. 9/10, 1940.
 3. P. Kogerma, Plaanimajandus, № 3, 173 (1946).
 4. И. П. Нихамов, Хим. тв. топлива, 7, 820 (1936).
 5. X. T. Радсепп, А. Я. Арна, Авт. свид. № 82130, 25.03.50.
 6. Standart Oil Co, Патент США № 2196281.
 7. I. G. Farbenindustrie, Германский пат. № 570448.
 8. C. Engler, E. Dickhoff, Arch. Pharm., 230, 561 (1892).
 9. K. Neuberger, Biochem. L. 76, 107 (1916), 229, 467 (1930).
 10. N. B. Cleverly, J. Phys. — Coll. Chem., 52, 130 (1948).
 11. Э. Сийрде и др., см. этот сборник стр. 86.
-

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ ИЗ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

1. Введение

Получение смазочных масел из сланцевой смолы привлекало внимание химиков уже в самом начале возникновения сланцевой промышленности. Однако первые опыты, поставленные по аналогии с практикой получения смазочных масел в нефтяной промышленности, не дали положительных результатов. Ю. Хюссе [1] на основании своих опытов пришел к выводу, что высококипящие фракции сланцевой смолы настолько склонны к смолообразованию, что их применение в качестве смазочных масел возможно лишь после предварительной глубокой очистки. Исследования более позднего периода показали, что никакая глубокая очистка высококипящих фракций сланцевой смолы не может дать качественных смазочных масел, так как в сланцевой смоле отсутствуют подходящие для смазочного масла углеводороды.

Более перспективным методом является полимеризация низкокипящих фракций сланцевой смолы в присутствии полимеризирующих катализаторов. Такой способ нашел промышленное применение в фушунской сланцевой промышленности, где из крекинг-бензина в присутствии безводного хлористого алюминия удалось получить качественные смазочные масла и моторные топлива в качестве побочных продуктов [2].

С. С. Семенов и Б. Е. Гуревич [3] полимеризовали легкие и средние фракции смолы прибалтийского сланца безводным хлористым алюминием и получили широкую гамму смазочных масел.

Э. Уус [4] под руководством А. Ф. Добрянского получил смазочные масла из сланцевой смолы при применении алюмосиликатного катализатора.

В настоящей статье опубликованы результаты исследований, проделанных в Таллинском политехническом инсти-

туте за период с 1949 по 1950 годы. Целью нашей работы являлось нахождение подходящих фракций сланцевой смолы для синтеза смазочных масел и выяснения свойств полученных смазочных масел.

2. Синтез смазочных масел

Для синтеза смазочных масел в качестве сырья были использованы легкие и средние фракции обесфеноленной сланцевой смолы, а также селективно очищенные фракции сланцевой смолы. Характеристика исходных фракций приводится в таблицах 1, 2 и 3.

Для сравнения проводили селективную экстракцию туннельной смолы этиловым спиртом и серной кислотой. Экстракцию этиловым спиртом проводили в непрерывно действующей экстракционной колонне при 18°C и соотношении этилового спирта (90%-ного) к фракции 1:1. Сернокислотную очистку дизельной фракции туннельной смолы проводили 85%-ной серной кислотой, обработку проводили шестикратно и каждый раз брали 10% (вес) серной кислоты. Второй ряд опытов проводили пятикратной обработкой дизельной фракции дымящей серной кислотой (5% SO_3), применив при каждой операции также 10% (вес) кислоты. Характерные показатели полученных рафинатов приведены в таблице 4.

Опыты по полимеризации проводили в 1,5 л круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром. Для избежания возможности доступа влаги в колбу обратный холодильник снабжался хлоркальциевой трубкой. Нагревание колбы проводили на водяной бане. Безводный хлористый алюминий добавляли пятью равными порциями через каждые 7,5 часов.

После окончания опыта реакционной смеси давали отстояться и затем отливали масляный слой от полимеров и твердого остатка. Масло нейтрализовали содой, очищали добавлением 3—5% активированной глины и отгоняли в вакууме при остаточном давлении 10 мм рт. ст. фракцию легкого масла, выкипающую до 150—170°C. Остаток от дистилляции фильтровали и определяли характерные для смазочного масла показатели.

В предварительных опытах было установлено, что для полимеризации очищенных фракций сланцевой смолы

Характеристика обесфеноленных фракций сланцевой смолы

Показатели	Смола туннельных печей		Дизельное топливо туннельной смолы 200—300°C	Дестилляционный остаток легкого масла туннельной смолы		Тяжелое масло туннельной смолы, фракц. 250—292°C 3 мм рт. ст.
	фракц. 100—150°C	фракц. 150—200°C		фракц. 250—310°C	фракц. 270—350°C	
Уд. вес при 20°C	0,774	0,811	0,871	0,895	0,955	1,040
Содержание серы, %	0,91	1,08	1,0	1,35	1,98	0,62
Н. к., °C	95	155	136	210	230	—
выкипает, % до 100°C	1	—	—	—	—	—
" " " 150°C	89	—	—	—	—	—
" " " 200°C	—	92	3	—	—	—
" " " 250°C	—	—	40	3	—	—
" " " 300°C	—	—	92	86	31	—
" " " 350°C	—	—	—	—	95	—

Характеристика фракций туннельной смолы окислительной стабилизации

Показатели	Дизельное топливо туннельной смолы			Остаток дестилляции легкого масла туннельной смолы		Тяжелое масло туннельной смолы	
	фракц. 200—260°C	фракц. 260—300°C	фракц. 200—300°C	фракц. 270—370°C	фракц. 280—390°C	фракц. 260—370°C	фракц. 330—430°C
Уд. вес при 20°C	0,864	0,874	0,866	0,910	0,961	0,932	0,985
Содержание серы, %	0,88	0,89	0,90	1,99	2,53	0,80	0,75
Н. к., °C	208	260	206	260	270	264	—
выкипает, % до 250°C	83	40	40	—	—	—	—
" " 300°C	—	92	92	21	13	21	—
" " 350°C	—	—	—	85	62	86	20

Таблица 3

Элементарный и химический групповой состав дизельной фракции

Показатели	Обесфенолен- ная фракция	Фракция окислительной очистки
Элементарный состав, в %:		
С	84,15	85,29
Н	12,55	12,75
S	0,95	1,00
О	2,35	0,96
Парафиновые углеводороды, в %	8,8	9,4
Нафтеновые углеводороды, в %	11,2	10,0
Непредельные	25,5	36,2
Ароматические	28,4	28,0
Кислородные и сернистые сое- динения, в %	26,4	16,4

Таблица 4

Очистка дизельной фракции этиловым спиртом и серной кислотой

Показатели	Исход- ное ди- зельное топливо	Очистка этиловым спиртом		Очистка 85 % серной кислотой	Очистка 5 % дымящей серной кислотой
		экстракт	рафинат		
Выход, %	—	19,9	72,3	69,3	53,4
Уд. вес при 20°C	0,871	0,868	0,928	0,891	0,893
Вязкость E ₂₀	1,32	1,46	1,24	1,89	2,81
Содержание серы, %	1,0	1,62	0,84	1,08	1,10

требуется 12—14% $AlCl_3$, для неочищенных фракций средней и тяжелой смолы до 16% $AlCl_3$. Одновременно было также установлено, что наиболее подходящей температурой реакции является 80°C, при которой длительность реакции составляет 50 часов. По нашим опытам наиболее характерным показателем для оценки глубины полимеризации является содержание хлора в масле. При неполной полимеризации содержание хлора доходит до 2%. Для

получения полноценного смазочного масла необходимо довести реакцию до полного исчезновения хлора в масле.

Опыты по полимеризации неочищенной сланцевой смолы показывают, что смазочные масла получают низкокачественными. Наблюдается быстрое потемнение полученных масел уже через несколько недель, масло имеет высокое коксовое число и при полимеризации получают завышенные потери смолы (до 44%).

Характеристика полученных смазочных масел приводится в таблице 5.

Результаты полимеризации очищенных фракций сланцевой смолы приводятся в таблицах 6 и 7. Фракции 100—150°C и 150—200°C содержат после обесфеноливания незначительное количество нейтральных кислородных соединений. Поэтому эти фракции не подвергались дополнительной предварительной очистке.

Зависимости выхода смазочного масла, содержания серы и кокса, индекса вязкости и бромного числа от средней температуры кипения исходной фракции сланцевой смолы показаны на рис. 1.

Из этих данных вытекает, что наиболее подходящей фракцией для получения смазочных масел является фракция сланцевой смолы с пределами кипения 200—325°C. В этих пределах кипения получают смазочные масла с максимальным индексом вязкости. При этом выход полимеризационного остатка не увеличивается резко. Резко увеличивается, однако, с температурой кипения исходной фракции смолы содержание кокса. Надо отметить, что коксуемость дана на недестиллатные смазочные масла. Возможно достигнуть значительного уменьшения кокса перегонкой смазочного масла в вакууме.

Определение элементарного состава дало следующие результаты:

а) Смазочное масло из сланцевого бензина

C — 86,63%	эмпирическая формула $C_{27}H_{48}$ или C_nH_{2n-6}
H — 12,79%	
S — 0,70%	

б) Смазочное масло из дизельной фракции (200—320°C)

C — 86,84%	эмпирическая формула $C_{26}H_{44}$ или C_nH_{2n-8}
H — 12,17%	
S — 0,43%	

Синтез смазочных масел из неочищенных фракций сланцевой смолы

Фракция	Условия полимеризации		Потери %	Выход смазоч- ного масла %	Уд. вес при 20°С	Анализ смазочного масла				Темпера- застыва- ния °С
	Темп-ра °С	Кол-во AlCl ₃ %				Вязкость E°		Индекс вязкости	Кокс %	
						при 50°С	при 100°С			
Дизельное топливо 200—300°С	80	14	36,6	34,2	0,922	6,36	1,74	67	1,34	—
	80	16	43,9	24,9	0,918	6,09	1,70	77	1,2	-21
250—310°С	80	16	63,7	19,8	0,922	6,31	1,71	75	1,4	-20
270—350°С ¹	80	16	74,9	19,2	0,951	7,08	1,68	24	0,44	-15
250—292°С при 3 мм Hg ¹	80	16	79,6	28,4	0,965	13,4	2,18	41	1,3	-13

¹ Дестиллатные смазочные масла.

Синтез смазочных масел из очищенных фракций сланцевой смолы

Фракция	Условия полимеризации		Потери %	Выход смазоч- ного масла %	Анализ смазочного масла					Мол. вес	
	Темп-ра °C	Кол-во AlCl ₃ %			Уд. вес при 20°C	Вязкость E°		Индекс вязкости	Кокс %		Дромное число
						при 50°C	при 100°C				
100—150°C	80	12	22,7	29,1	0,901	7,07	1,69	33	0,1	30	380
150—200°C	80	12	26,9	31,3	0,910	6,85	1,69	43	0,28	24	370
200—260°C	80	12	30,0	38,3	0,910	5,95	1,68	73	0,86	13	355
	100	12	27,4	38,6	0,904	6,81	1,74	73	0,8	—	—
260—300°C	80	14	36,8	32,7	0,907	6,60	1,78	91	1,1	13	360
	100	14	37,4	30,8	0,904	5,21	1,61	78	0,95	—	—
200—300°C	80	12	28,6	37,5	0,916	5,78	1,67	82	1,4	—	—
	100	12	29,8	37,9	0,916	7,20	1,85	81	1,7	—	—
200—300°C	80	14	37,6	32,0	0,910	6,0	1,70	83	1,2	—	—
	80	14	36,1	34,9	0,910	5,93	1,66	69	0,76	13	364
Автол 10	—	—	—	—	0,925	10,9	1,95	40	0,44	7	345—359

Синтез смазочных масел из очищенных фракций сланцевой смолы

Фракция	Условия полимеризации		Выход смазочного масла %	Анализ смазочного масла					
	Темп-ра °С	Кол-во $AlCl_3$ %		Уд. вес при 20°	Вязкость Е°		Индекс вязкости	Кокс %	Темп-ра застыва-ния °С
					при 50°С	при 100°С			
270—370°С	80	16	38,8	0,930	6,67	1,71	60	1,38	-12
280—390°С	80	16	26,2	0,949	6,08	1,65	54	1,6	-9
260—370°С	80	16	23,1	0,933	6,71	1,70	70	2,0	-7
330—430° ¹	80	16	20,1	0,957	5,15	1,53	27	0,3	-2
200—300° ²	80	14	34,1	0,911	7,07	1,77	75	0,94	<-20
200—300° ³	80	12	33,1	0,929	6,25	1,67	58	1,38	-
200—300° ⁴	80	12	24,5	0,915	5,93	1,67	70	1,21	-

¹ Дистиллатное смазочное масло.

² Фракция очищена этиловым спиртом.

³ Фракция очищена 85-процентной серной кислотой.

⁴ Фракция очищена дымящей серной кислотой (5% SO_3).

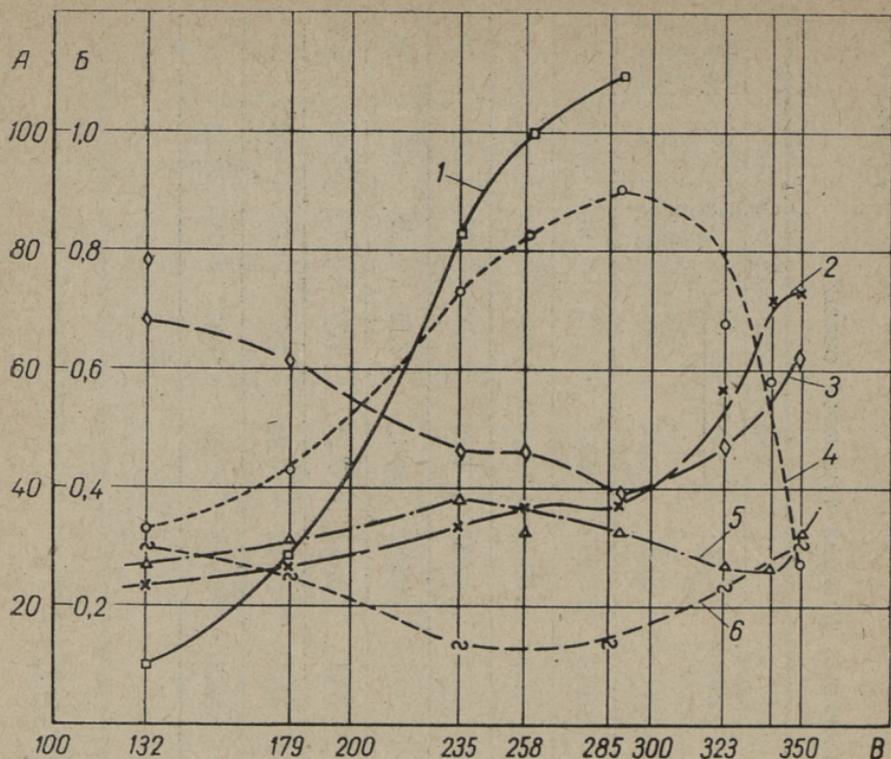


Рис. 1. Зависимость свойств смазочных масел от средней температуры кипения исходной фракции сланцевой смолы. А — индекс вязкости, выход в %, бромное число; Б — кокс в %, сера в %; В — средняя температура кипения исходной фракции сланцевой смолы.

1 — кокс; 2 — выход полимерного остатка; 3 — сера; 4 — индекс вязкости; 5 — выход смазочного масла; 6 — бромное число.

Сравнение эмпирических формул двух смазочных масел показывает, что цикличность смазочного масла, полученного из дизельной фракции, выше цикличности смазочного масла бензиновой фракции. Основная масса циклов по-видимому состоит из ароматических ядер. Этим очевидно объясняется высокий удельный вес (выше 0,9), а также значительное содержание кокса в полученных смазочных маслах. С другой стороны, содержание ароматических циклов в сланцевых смазочных маслах значительно снижает температуру застывания последних.

Заметная зависимость индекса вязкости от температуры кипения исходной фракции сланцевой смолы объясняется характером циклов и длиной боковых цепей. В бензино-

вой фракции имеются сравнительно короткие углеводородные цепи олефиновых углеводородов. В пределах кипения исходной фракции 200—320°C имеются олефины со средним числом углеродных атомов 18, способствующие тому, что в процессе полимеризации образуются углеводороды смешанного типа с длинными боковыми цепями, а следовательно и с высоким индексом вязкости. Из более высококипящих фракций, в углеводородной части которых преобладают ароматические углеводороды, возможностей получения качественных смазочных масел не имеется.

Для испытания сланцевого смазочного масла в эксплуатационных условиях был проведен синтез смазочного масла на укрупненной лабораторной установке (емкость реактора 100 л). Дизельную фракцию сланцевой смолы предварительной окислительной очистки обрабатывали в течение 54 часов при 80—82°C в присутствии 13% $AlCl_3$. Низкокипящую часть отгоняли в вакууме и полученный остаток применяли в качестве смазочного масла. Часть масла отгоняли в вакууме для получения дистиллатного смазочного масла. Характерные показатели полученных смазочных масел даны в таблице 8.

Таблица 8

Синтез смазочного масла на укрупненной лабораторной установке

Показатели	Смазочн. масло I	Смазочн. масло II	Дистиллат
Выход масла, %	27,5	18,0	14,4
Уд. вес при 20°C	0,918	0,926	0,917
Вязкость °Е при 50°C	10,01	21,7	8,66
Вязкость °Е при 100°C.	2,0	2,85	1,87
Индекс вязкости	70	68	60
Кокс, по Конрадсону, %	1,08	1,48	0,23
Темп-ра вспышки, °С	178	222	223
Темп-ра застывания, °С	—31	—28	—29

Смазочное масло I применяли в легковой автомашине «Москвич». Анализ отработанного масла проводили после 650 и 1000 км пробега машины. Результаты приводятся в таблице 9.

Таблица 9

Анализ обработанных масел

Показатели	Смазочное масло I		Автол	
	после 650 км пробега	после 1000 км пробега	свежий	отработанный
Уд. вес при 20°C	0,915	0,916	0,9020	0,8987
Вязкость °Е при 50°C	8,35	8,40	10,03	8,55
Вязкость °Е при 100°C	1,88	1,89	—	—
Индекс вязкости	77	77	—	—
Кокс, %	1,2	1,3	—	—
Темп-ра вспышки, °С	101	103	204	103
Кислотное число мг КОН/г	0,44	0,62	0,10	0,99

Анализ полученных результатов показывает, что отработанное смазочное масло не теряет своих первоначальных свойств. Сравнение сланцевого смазочного масла с отработанным автолом после 50 часовой работы двигателя (5) показывает, что синтетическое сланцевое смазочное масло по стабильности превышает автол.

В дальнейшем проводились полупромышленные опыты синтеза смазочного масла. В качестве исходной фракции применяли дизельную фракцию сланцевой смолы вращающейся реторты с пределами кипения 220—310°C, которую подвергали предварительной окислительной очистке.

В результате процесса полимеризации получили 69,5% полимеризата. Легкую часть отгоняли в вакууме и в зависимости от конечной температуры вакуумной дистилляции получили два сорта смазочных масел. Характеристика их приводится в таблице 10.

Таблица 10

Синтез смазочного масла в полупромышленных условиях

Показатели	Легкое масло	Смазоч- ное масло I	Смазоч- ное масло II
Выход, %	39,4	28,1	23,5
Уд. вес при 20°C	0,832	0,924	0,935
Вязкость °Е при 50°C	1,15	9,88	36,5
Вязкость °Е при 100°C	—	2,11	3,77
Индекс вязкости	—	95	70
Кокс, %	—	1,42	2,06
Темп-ра вспышки, °C	95	195	240
Темп-ра застывания, °C	—	-27	-15
Содержание серы, %	0,18	0,72	0,54

Как показывают результаты полупромышленных опытов, выход смазочных масел совпадает с данными лабораторных исследований. Качество полученных смазочных масел хорошее. Наблюдается только завышенное коксовое число по сравнению с лабораторными исследованиями. Как показывают исследования некоторых авторов [6], снижение содержания кокса вполне возможно при использовании более глубокой очистки масла активированными глинами (15—25% активированной глины и обработка масла при 80—350°C).

Смазочное масло I, полученное в полупромышленном опыте (таблица 9), подвергали дальнейшей очистке активированной глиной и серной кислотой. Результаты опытов приводятся в таблице 11.

Из этих данных видно, что при температурах выше 200°C наблюдается значительный крекинг масла, в результате чего падает температура вспышки. Несмотря на то, что наблюдается некоторое снижение коксуемости, необходимые показатели для качественных смазочных масел

Очистка смазочных масел активированной глиной и серной кислотой

Условия очистки			Анализ рафината				
Количество активир. глины, в %	Время контакта, в час	Темп-ра °С	Вязкость °Е		Индекс вязкости	Кокс, в %	Темп-ра вспышки по Бренкену
			при 50°С	при 100°С			
исходное масло			9,88	2,11	95	1,42	197
5	3	200	9,53	1,95	63	1,12	183
5	3	250	7,97	1,87	78	1,05	175
5	3	300	6,07	1,73	87	0,92	157
5	5	200	9,64	1,95	62	1,16	187
10	3	200	9,24	1,93	64	0,99	180
10% конц. H ₂ SO ₄			9,70	1,97	66	1,03	187

достигнуты не были. Серноокислотная очистка не дает никаких преимуществ по сравнению с активированной глиной.

Известно, что современные смазочные масла выпускаются с различными присадками для повышения индекса вязкости и для снижения температуры застывания. Современные присадки к смазочным маслам являются вязкими высокомолекулярными веществами, содержащими в молекуле различные гетероатомы [7]. Особенности состава сланцевой смолы позволяют получать аналогичные присадки в процессе полимеризации, например, типа параф-лоу [8] или других.

Нами проводились опыты по смешению синтетического смазочного масла с нефтяным смазочным маслом (автол 10). Результаты опытов приводятся в таблице 12.

Таблица 12

Прибавление синтетического сланцевого масла к маслу автол 10

Показатели	Автол 10	Синтетическое смазоч. масло	Автол 10 + 10 % синт. смазоч. масла	Автол 10 + 20 % синт. смазоч. масла
Вязкость °Е при 50°С . . .	10,69	9,88	10,71	10,61
Вязкость °Е при 100°С	1,95	2,11	1,97	1,96
Индекс вязкости	40	95	48	48
Кокс, %	0,44	1,42	0,47	0,48
Темп-ра застывания, °С	-19	-27	-25	-26

Смешение нефтяного и сланцевого смазочного масла возможно в любых соотношениях. Однако, как показывают результаты опытов, заметного улучшения индекса вязкости не наблюдается. Снижение температуры засты-

вания смеси открывает некоторые перспективы применения сланцевого смазочного масла в качестве депрессора.

В качестве побочных продуктов при получении смазочных масел образуются легкое масло и остаток полимеризации. Выход легкого масла в зависимости от пределов кипения исходной фракции и вязкости полученной фракции смазочного масла составляет 18—22%. При полимеризации дизельной фракции сланцевой смолы получается легкое масло со следующими показателями:

удельный вес при 20°C	—	0,8317
бромное число, г/100 г	—	5,8
начало кипения, в °C	—	202
до 250°C отгоняется, в %	—	27
„ 300°C „ „	—	93
конец кипения, в °C	—	312

элементарный состав, в %:

C	—	85,4
H	—	14,2
S	—	0,17
содерж. параф. + нафтенов. углеводов.	—	66%
„ олефиновых	„	3%
„ ароматических	„	31%

Полученное легкое масло — это бесцветная жидкость, не имеющая никакого запаха. По сравнению с исходной фракцией наблюдается обогащение легкого масла парафиновыми и нафтеновыми углеводородами. По своим свойствам легкое масло вполне пригодно для применения в качестве дизельного топлива.

Остаток полимеризации состоит из $AlCl_3$ и комплексных соединений $AlCl_3$ с кислородными и сернистыми соединениями сланцевой смолы. При обработке остатка водой выделяется практически все масло. Ввиду высокого содержания серы и кислорода в полученном масле, его применение возможно только в качестве топочного мазута.

Количество хлористого алюминия в остатке 30—40%. Такое большое количество хлористого алюминия нецелесообразно разлагать добавлением воды к полимеризационному остатку. Мы решили использовать содержащийся в полимеризационном остатке хлористый алюминий в качестве катализатора для каталитического крекинга.

Нагревание колбы с остатком полимеризации проводилось на металлической бане.

При 110—120°C начинается сильное выделение газов. При температуре реакционной смеси 140—150°C выделяются первые капли бензина. Температуру поднимали в течение 4 часов до 300°C, при этом перегонялся крекинг-дестиллат. Около 50% от находящегося в полимеризационном остатке масла переходит в крекинг-дестиллат. В таблице 13 приводятся характерные показатели полученных крекинг-дестиллатов.

Таблица 13

Характеристика продуктов крекинга полимеризационного остатка

Показатели	Бензиновая фракция	Дизельная фракция
Выход фракции от крекинг-дестиллата, %	40	60
Уд. вес при 20°C	0,756	0,833
Фракционный состав: н. к., °C	38	187
50% выкипает, °C	139	238
90% выкипает, °C	207	275
Содержание серы, %	1,02	0,36

Сырой крекинг-бензин имеет неприятный запах и содержит много серы. После обработки полученной бензиновой фракции серной кислотой (2% по весу), содержание серы падает до 0,21%. Потери при сернокислотной очистке составляют 3%.

Как показывают наши опыты, не все количество $AlCl_3$ расходуется на реакцию. Значительная часть $AlCl_3$ в начальной стадии полимеризации покрывается смолистым слоем и в дальнейшем не принимает участия в реакции.

Снижение расхода $AlCl_3$ возможно при проведении полимеризации в двух ступенях. В первой ступени прибавляется небольшое количество (3%) безводного хлористого алюминия. Слой комплексных соединений отделяется от общей массы масла и затем прибавляется остальное количество $AlCl_3$ по порциям.

ВЫВОДЫ

1. В настоящей работе систематически исследованы возможности получения смазочных масел из различных фракций сланцевой смолы методом полимеризации с безводным хлористым алюминием.
2. Показано, что наиболее качественные смазочные масла возможно получить из фракции сланцевой смолы 200—300°C. Снижение коксуетости полученных смазочных масел возможно лишь достигнуть вакуумной перегонкой.
3. Показано, что выкипающие выше 200°C фракции сланцевой смолы до полимеризации нуждаются в дополнительной очистке для удаления активных кислородных соединений.
4. Показано, что синтетические смазочные масла могут применяться в качестве депрессоров при прибавлении их к нефтяным смазочным маслам.
5. Показано, что легкое масло полимеризации сланцевой смолы пригодно для применения в качестве дизельного топлива.
6. Показано, что облагораживание полимеризационного остатка возможно путем его крекинга.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Hüsse, *Zusammensetzung und Eigenschaften der höheren Fraktionen des estländischen Brennschiefer-Kohöls und seine Ausnutzungsmöglichkeiten als Schmieröl*, Tartu 1930.
2. M. Amagasa, *ref. Ind. End. Chem.*, 45, 2030 (1953).
3. С. С. Семенов и Б. Е. Гуревич, «Полимеризация олефинов сланцевой смолы на масле в присутствии хлористого алюминия», Труды ВНИИПС, т. II, 1954 г., стр. 89.
4. Э. Г. Уус, Получение смазочных масел из сланцевой смолы, автореферат диссертации, ЛТИ, 1955 г.
5. К. К. Папок, Справочник по моторным маслам, Гостоптехиздат, 1949 г., стр. 223.

6. Н. И. Черножуков, Технология нефти III, Гостоптехиздат, 1948 г., стр. 173.
 7. Под редакцией К. К. Папок, Моторные топлива, масла и жидкости II, Гостоптехиздат, 1953 г., стр. 108—155.
 8. Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, ИЛ, 1949 г., стр. 843—848.
 9. Du Bois, Skoog, Anal. Chem., 20, 624 (1948).
-

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Сийрде А. К.</i> Некоторые новые данные о диктионемовом сланце	3
<i>Каск К. А.</i> О битуминизации керогена сланца-кукерсита	23
<i>Аарна А. Я., Петухов Е. Ф.</i> О влиянии полукокса, глин и сланцевой золы на процесс термического разложения эстонского горючего сланца	41
<i>Озеров Г. В.</i> О влиянии содержания органической массы при термическом разложении горючего сланца в промышленных агрегатах	55
<i>Эйзен О. Г.</i> О составе ароматической части углеводов сланцевой смолы	64
<i>Гарбузов А. С.</i> О составе нейтральной части низких и средних фракций смолы камерных печей	71
<i>Сийрде Э. К., Раннак Э. Д., Гарбузов А. С., Рауд Х. К.</i> Ректификация при низкой температуре газа полукоксования сланца	86
<i>Торпан Б. К.</i> Об ошибках при элементарном анализе керогена сланцев, обусловленных наличием связанной воды силикатов	94
<i>Аарна А. Я., Палуоя В. Т.</i> Вопросы определения кислородосодержащих функциональных групп в сланцевой смоле	99
<i>Рюндак Л. Я.</i> Расчетный метод определения химического состава сланцевого бензина	109
<i>Липпмаа Э. Т.</i> Аппаратура для определения бромных чисел	115
<i>Раудсепп Х. Т.</i> О происхождении фенолов в смоле термической переработки горючего сланца	120
<i>Раудсепп Х. Т.</i> Выделение фенолов из среднего масла сланцевой смолы	133
<i>Раудсепп Х. Т.</i> О технологии производства и возможностях использования фенолов сланцевой смолы	144
<i>Раудсепп Х. Т., Аарна А. Я.</i> Сероочистка газов туннельных печей перегонки эстонских горючих сланцев	160
<i>Аарна А. Я., Каск К. А.</i> О возможности получения смазочных масел из сланцевой смолы	179

ENSV Toaduse Akadeemia
 Keemiamatukogu

СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И
ТЕХНОЛОГИИ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

Эстонское Государственное Издательство
Таллин, Пярну маантеэ 10.

*

Редактор А. Аарна

Технический редактор И. Вахтре

Корректор В. Михайловский

Сдано в набор 9 VI 1956. Подписано к печати
11 X 1956. Бумага $54 \times 84, \frac{1}{2}$. Печатных листов 12,5.
По формату 60×92 печатных листов 10,25.
Учетно-издательских листов 9,15. Тираж 800.
МВ-06184. Заказ № 2182.

Типография «Тарту Коммунист», Тарту,
Юликооли 17/19.

Цена руб. 6.40