

TALLINNA POLÜTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 228

СБОРНИК СТАТЕЙ

ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ
XII

ТАЛЛИН 1965

Ер.6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 228

1965

УДК 662.67

СБОРНИК СТАТЕЙ

ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ
XII

6.11.70

ТАЛЛИН 1965



Ep. 7170

УДК 551.7:662.67

Г. В. Озеров.

ЗАПАСЫ И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА ОБРАЗОВАНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Сланцевые месторождения распространены во всех частях света, образуя в большинстве случаев значительные региональные области. К сожалению, на сегодняшний день невозможно установить точные запасы горючих сланцев, так как во многих случаях степень изучения даже известных месторождений еще недостаточна. В таблице 1 приводятся сугубо ориентировочные запасы некоторых принципиально важных месторождений горючих сланцев. Как видно из таблицы, мировые запасы керогена (органического вещества) горючих сланцев исчисляются в 500 миллиардов тонн. Степень превращения керогена в смолу при термической обработке его колеблется в пределах 12—78%. Исходя из средних данных отдельных месторождений, общее количество мировых запасов потенциальной смолы, заключенной в горючих сланцах, около 250 млрд. тонн.

Известно, что мировые запасы нефти исчисляются в 50 млрд. тонн [25]. Таким образом, потенциальные запасы смолы в сланцах в 5 раз больше известных запасов нефти. Это обстоятельство показывает, что в виде горючих сланцев мы имеем важный мировой резерв потенциального жидкого топлива. При необходимости, а также при благоприятных экономических условиях эту смолу можно успешно использовать как заменитель нефти. Открываются также возможности комбинированного использования нефти и смолы. На первых этапах, при использовании смолы как жидкого энергетического топлива, высвобождаемая нефть назначена для более квалифицированного использования. В перспективе смолы, а также кероген, как своеобразное химическое сырье, будут находить успешное использование для производства химических продуктов, нужных народному хозяйству.

Основные месторождения и запасы горючих сланцев мира

Название страны	Геологический возраст сланцевого месторождения	Примерное кол-во керогена, в млн. т	Примерное кол-во смолы, в млн. т	Литературные источники
1	2	3	4	5
Европа				
1. СССР	—	50 000	18 000	
Прибалтийский бассейн	Ордовик	6 000	4 000	[21]
Восток Русской платформы	Юра	4 500	2 000	[21]
Кендерлыкское месторождение	Каменно-угольный	1 000	600	[21]
Барзасское месторождение	Девон	900	300	[21]
Северо-восток Сибирской платформы	Кембрий-Силур	37 000	11 000	[21]
2. Болгария	Палеоген	18	6	[5]
3. Великобритания				
Англия	Юра	400	200	[14, 17]
Шотландия	Каменно-угольный	90	38	[2, 3, 14]
4. ФРГ	Юра	12 000	5 000	[6, 7, 8]
5. Испания	Каменно-угольный	23	12	[2, 3, 9, 10]
6. Италия	Палеоген	12 000	5 000	[1, 4, 13]
7. Польша	Палеоген	4	2	[11, 12]
8. Франция	Перм	13	5	[14, 15]
	Юра	3	1	[14, 16]
9. Швеция	Кембрий-Силур	2 000	410	[1, 4]
10. Югославия	Палеоген	400	200	[1, 4, 18]
Азия				
1. Израиль	"	8	4	[2, 3]
2. Китай	"	3 500	1 700	[19]
3. Тайланд и Бирма	"	6 000	2 500	[1, 4]
Африка				
1. Конго	"	38 000	15 000	[1, 4]
2. Мадагаскар	"	75	30	[1, 4]
3. Южно-АС	Триас	20	5	[1, 4]
Америка				
1. Бразилия	Палеоген	75 000	16 300	[2, 3]
2. Канада	Каменно-угольный	15 000	5 000	[1, 4]

1	2	3	4	5
3. США	Девон Палеоген	6 000 250 000	3 000 180 000	[2, 3] [2, 3]
Австралия и Океания				
1. Австралийский Союз	Каменно- угольный Палеоген	16 150	11 38	[2, 14, 20] [2, 14, 20]
2. Новая Зеландия	Палеоген	92	34	[1, 2, 3]
Итого		471 000	253 000	

Примечание: Кроме этих месторождений горючего сланца известны месторождения: в Австрии, Аргентине, Индии, Ирландии, Йемене, Ливане, Никарагуе, Панаме, Перу, Саудовской Аравии, Сирии, Турции, Уругвае, Чехословакии, Чили и Швейцарии.

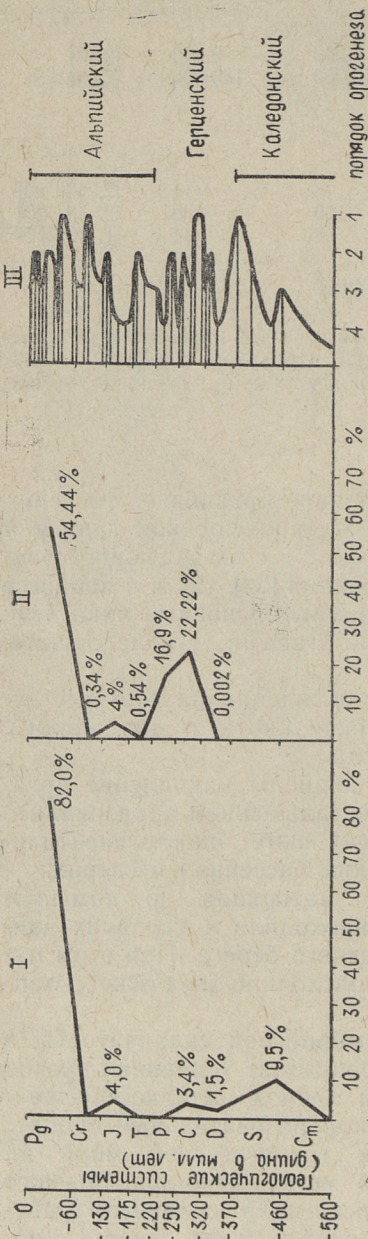
Из таблицы 1 видно, что накопление органического вещества происходило, начиная с зарождения морской флоры и фауны, и прогрессировало в соответствии с их эволюцией (см. фиг. 1). Как в процессе углеобразования [22], так и в процессе сланцеобразования наблюдаются ритмы. Основные пики этих ритмов совпадают с орогеническими этапами — каледонским, герцинским и альпийским.

При нанесении сланцевых месторождений на соответствующие структурно-палеогеографические карты и при анализе их можно сделать следующие выводы.

1) В отдельные геологические периоды накопление органического материала, из которого в дальнейшем образовались горючие сланцы, проходило в неглубоких эпиконтинентальных морях, континентальных морских бассейнах и озерах.

2) Накопление органического материала до каменноугольного периода включительно проходило в условиях эпиконтинентального моря, вблизи древнего берега. При этом накопление органических веществ происходило на стыке складкообразовательных периодов.

Так, после формирования докембрийской складчатости, в условиях аридного климата [23], происходит усиленная эрозия ее. После этого начинается новый период складкообразования — каледонский период. Складкообразовательный процесс связан с активным вулканизмом и трансгрессией моря на денудированную сушу. В условиях кембрийско-ордовикского мелкого и беспокойного моря с берега идет усиленный транспорт обломочного материала в морской бассейн. Вместе с обломочным материалом поступают обильные питательные ве-



Фиг. 1. Распределение мировых запасов сланца и угля по системам:

I — распределение мировых запасов горючего сланца по системам; II — распределение мировых запасов угля по системам (по П. Н. Степанову); III — геотектоническое разделение истории земли (по Штилле).

щества для флоры, которая в этот период переживает свой расцвет; вслед за расцветом флоры, с некоторым отставанием, начинается и расцвет фауны [24].

В условиях каменноугольного периода наблюдается аналогичная картина. Здесь каледонский складкообразовательный период сменяется герценским. В морской бассейн, в отличие от кембрийско-силурийского периода, поступает кроме обломочного материала и растительность береговой флоры.

3) Начиная с каменноугольного геологического периода происходит завоевание растительностью все больших территорий суши. Начиная с юрского периода образуются постоянные речные стоки в морские бассейны. В дальнейшем уже к началу третичного периода растительность завоевывает почти всю сушу [24]. Образуются уже постоянные речные стоки. В этих условиях накопление органического материала, из которого образовались горючие сланцы, происходит уже в спокойных морских бассейнах типа лагунных или континентальных и в озерах. Накопление органического материала, в на-

чальный период (юрский период), приурочено к недалекому району активной вулканической деятельности.

Позднее (третичный период) район накопления отделяется от района вулканической деятельности и месторождение приурочено уже к бассейнам современного стока.

Со стоком из вулканических районов и районов, покрытых растительностью, поступает обломочный материал, микроэлементы и органический детрит. Это все обеспечивает расцвет флоры и фауны в водных бассейнах.

Одновременно, в связи с изменением органического материала, который отлагается в этих бассейнах, изменяется и химический состав керогена.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. M. Thorne, K. E. Stanfield, G. U. Dinneen and W. I. R. Murphy. Oil — Shale technology. Proceedings of the second symposium on the development of petroleum resources of Asia and the Far East. Mineral resources development series No 18 (Volume 1). United Nations, New York, 1963, pp. 186—197.
2. Boyd Guthrie, H. M. Thome. Shale — Oil. Encyclopedia of chemical technology. The interscience Encyclopedia, Inc., New York, vol. 12, 1954, pp. 207—221.
3. Oil — Shale by the Staff, Division of Petroleum. Bulletin 585 Bureau of Mines. Mineral Facts and problems, 1960 edition, pp. 573—580.
4. Ölschiefegewinnung und -verarbeitung in Schweden. Erdöl und Kohle 13, 4, 1960, S. 285—288.
5. Г. Ваклиев, Д. Русчев. Проблем т за използването на бутуминозните шисти и неготовите перспективи. Химия и индустрия. Година XXXII, книжка 6, 1960, стр. 163—167.
6. H. A. Beyer, R. Mewes. Über die Entwicklung der Schwelung von Ölschiefer in Deutschland. Erdöl und Kohle 6, 1953, Heft № 4, S. 204—207.
7. J. Altpeter. Schieferöl, Mineralöle und verwandte Produkte. Herausgegeben von Carl Zerbe. Springer-Verlag, Berlin, 1952, S. 1160—1168.
8. J. Grudzien. Problem lupkow bitumicznych w swiecie. Koks — Smola — Gaz, № 6, 1958, str. 213—222.
9. Р. Санчес, Дж. Р. Журадо. Гидрогенизационная очистка сланцевых масел в Испании. IV Международный нефтяной конгресс. Технология переработки нефти и сланцев. Гостоптехиздат, 1956, стр. 469—480.
10. O. Reitz, H. Kohrt. Hydrierung von spanischem Schieferöl im Werk Puertollano der Empresa Nacional Calvo Sotelo. Erdöl und Kohle 11, 1958, Heft 1, S. 18—22.
11. I. Badak. Charakterystyka pozawęglowych lupkow bitumicznych w Polce. Koks — Smola — Gaz, № 6, 1958, str. 234—243.
12. J. Grudzien. Problem lupkow bitumicznych w Polce. Koks — Smola — Gaz, № 6, 1958, str. 244—254.
13. G. Biagio. Bituminous rocks of Sicily. Oil Shale and Cannel Coal. Vol. 2 The Institute of Petroleum, London, 1951, pp. 178—179.
14. H. N. Smith, I. W. Smith and W. C. Kommes. Petrographic examination and chemical analyses for several foreign oil shales. United States Department of the Interior. Report of Investigations 5504. Washington, 1959.

15. L. Arthaud. Evolution de l'exploitation minière de la société des schistes d'Autun. Oil Shale and Cannel Coal. Vol. 2. The Institute of Petroleum, London, 1951, pp. 28—37.
16. P. Marecaux. Extraction en carrière des schistes bitumineux pauvres: valorisation des schistes résiduaire. Oil Shale and Cannel Coal. Vol. 2. The Institute of Petroleum, London, 1951, pp. 281—292.
17. D. Mac Daugall, C. M. Cawley. Recovery and treatment of oil from shale from the Kimmeridge area, Dorset, England. Oil shale and Cannel Coal. Vol. 2. The Institute of Petroleum, London, 1951, pp. 440—447.
18. D. Matič, I. Lazarevič, I. Mijatović. O ispitivanju aleksinačkih uljnih škriljaca u poluindustrijskom postrojenju u Pančevu. Tehnika XIV. 1959. № 10, str. 1617—1625.
19. С. Л. Эпштейн. Полукоксование горючих сланцев в Китайской Народной Республике. Бюллетень научно-технической информации. Горючие сланцы № 1, Таллин, 1961, стр. 74—87.
20. The development of the oil shale industry at Glen Davis, New South Wales, Australia. Oil Shale and Cannel Coal. Vol. 2. The Institute of Petroleum, London, 1951, pp. 186—211.
21. Запасы углей и горючих сланцев СССР. Под редакцией Н. В. Шабакова и Н. В. Тыжнова. Госгеолтехиздат, Москва, 1958.
22. П. Н. Степанов. Некоторые закономерности стратиграфического и палеогеографического распределения геологических запасов ископаемых углей на земном шаре. Международный геологический конгресс. Труды XVII сессии, 1937 г., т. I, Москва, 1939.
23. А. И. Егоров. Пояса углеобразования и нефтегазоносные зоны земного шара. Изд. Ростовского университета, 1960.
24. Л. Ш. Давиташвили. Дарвинизм и проблема накопления горючих ископаемых. Вестник Государственного музея Грузии, XII-A. Изд. АН Грузинской ССР, Тбилиси, 1943.
25. Review of recent progress of the oil industry. Proceedings of the second symposium on the development of petroleum resources of Asia and the Far East. Mineral resources development series, № 18 (Volume I). United Nations, New York, 1963, p. 34. table 1.

УДК 524.941:8:662.67

А. Я. Аарна, К. Э. Уров

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ КЕРОГЕНА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ МЕТОДОМ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ СЕРОЙ

(Сообщение 1)

Возможности метода дегидрогенизации серой в познании структуры твердых горючих ископаемых

Важнейшей, но в то же время и наиболее трудной проблемой при исследовании химической структуры органического вещества твердых горючих ископаемых является определение строения их углеродного скелета. Если в случае каменных углей основным вопросом является выяснение строения их ароматической части, для чего имеется ряд довольно хорошо разработанных методов, то при изучении структуры керогенов, вследствие обогащенности их водородом и гетеро-атомами, узловой проблемой является установление строения алифатической и полностью или частично насыщенной циклической частей, включая и гетероциклы. Изучение структуры керогенов усложняется тем, что на определение содержания насыщенных циклических элементов до недавнего времени обращалось мало внимания и для этого нет в достаточной мере проверенных методов.

В настоящей работе сделана попытка определения содержания в керогенах ряда сланцев СССР гидроароматических структурных единиц методом дегидрогенизации элементарной серой.

Есть все основания предполагать наличие в керогенах гидроароматических структур, которые обнаружены во всех основных видах ископаемых топлив. Нафтеновые углеводороды являются одной из основных составных частей нефтей, причем в нефтях, образовавшихся при температуре до 150°C, содержатся преимущественно гексаметиленовые, т. е. гидроароматические углеводороды [1]. Несомненно также присутст-

вие сложных полициклических гидроароматических компонентов в бурых углях [2, 3]. Данные о наличии гидроароматических элементов в каменных углях получены методами восстановления и галоидирования [4], дегидрогенизации серой [6, 7, 8, 9], селеном [10] и *n*-бензохиноном [11, 12], методом селективного растворения [13] и при помощи физических методов [14, 15, 16].

Имеются указания о гидроароматической природе части органического вещества некоторых керогенов. Так, большое значение насыщенным али- и гетероциклических группировок, преимущественно гидроароматического характера, в керогене колорадского сланца (США) было установлено методом окисления перманганатом калия [17, 18] и азотной кислотой [19], а также методом термического растворения [20]. О наличии в керогене сланцев Югославии гидроароматических элементов свидетельствуют опыты по окислению этого керогена раствором перманганата калия в ацетоне [21]. Весьма возможно также присутствие гетероциклической гидроароматики в керогене диктионемого сланца Эстонской ССР, если исходить из меланоидиновой природы органического вещества этого сланца [22, 23] и данных о преимущественно гидрофурановом характере меланоидинов [24].

Помимо чисто научного интереса, определение роли гидроароматических структурных элементов в твердом топливе имеет также прикладное значение. Так, в литературе имеются данные, что выход смолы при полукоксовании твердого топлива [25, 7] и количество дыма при его горении [26] пропорциональны содержанию алициклической части, а спекающие свойства углей обусловлены присутствием веществ гидрогетероциклического характера [9], способных к реакциям взаимного гидрирования-дегидрирования.

В свете вышесказанного, наличие гидроароматических структурных элементов в керогене большинства горючих сланцев вероятно, а их определение представляет и научный, и практический интерес.

1. Метод Вестерберга. Обзор литературы

Метод дегидрогенизации явился мощным оружием в исследовании строения таких сложных полициклических природных соединений, как стерины, гормоны, желчные кислоты и др. Для дегидрирования гидроароматических соединений нашли применение двуокись селена [27, 28], тетраацетат свинца [29], галогены [30], трифенилметилперхлорат [31, 32], дисульфиды [33], хиноны и их галоидные производные [34—36], серная кислота [37], пятихлористый фосфор [38] и др. Дегидриру-

уже действует также кислород воздуха [39]. Однако широкое распространение получили лишь методы дегидрогенизации при помощи серы и селена и каталитический. При этом обычно наиболее селективно реакция протекает в случае применения серы [40—42].

Отдельные факты перехода гидроароматических соединений в ароматические под действием серы были отмечены уже Кюри [43] и Кельбе [38], но лишь с появлением работы Вестерберга по дегидрогенизации абиетиновой кислоты в ретен [44] метод получил общее распространение.

Метод Вестерберга заключается в обработке вещества элементарной серой при температуре 200—260°C. При этом гидроароматическое вещество переходит в ароматическое, которое затем идентифицируется, а водород выделяется в виде сероводорода. В последнее время метод Вестерберга был в модифицированном виде успешно применен для исследования структуры каменных углей [5—9]. Реакция каменного угля с серой проводилась при 300—400°C. В отличие от классического варианта метода, где основное внимание уделяется идентифицированию продукта дегидрирования, в данном случае главной определяемой величиной является количество сероводорода, выделяющееся при действии на уголь избытка серы и характеризующее содержание в топливе гидроароматических элементов. Исходя из предположения, что дегидрируемые циклы имеют мало заместителей, содержание в угле гидроароматического водорода и углерода находится по формулам [7, 8]:

$$H_{ha} = 2H_{H_2S},$$

$$C_{ha} = 12H_{H_2S},$$

где H_{ha} — количество гидроароматического водорода в навеске угля, г;

H_{H_2S} — количество водорода, выделившееся в виде сероводорода, г;

C_{ha} — количество гидроароматического углерода в навеске, г.

При дегидрогенизации серой изолированные пяти- и семи-членные углеродные циклы обычно не дегидрируются [40], однако в литературе имеются данные о том, что в случае конденсированных с бензольным ядром пятичленных циклов дегидрогенизация последних в более жестких условиях возможна [37]. Дегидрогенизация шестичленных углеродных циклов облегчается при наличии в них двойных связей. Так, если частично ненасыщенные циклы легко дегидрируются серой уже при 190—200°C [38, 44—49], то полностью насыщенные циклы

до 200°C вообще не реагируют [48], а часто для нормальной дегидрогенизации требуется значительно более высокая температура [40].

Результаты опытов по дегидрогенизации гидрированных производных пиридина и тиафена [50, 51] показывают, что сера может дегидрировать и гетероциклические гидроароматические соединения. Принимая во внимание примеры успешной каталитической дегидрогенизации гидрированных производных ряда фурана [52], тиафена [53], пиррола [54], пиридина [51] и хинолина [55, 56], а также то, что при действии серы легко ароматизируются соединения, которые часто трудно поддаются каталитической дегидрогенизации (соединения с ангулярными метильными группами), можно полагать, что серой могут быть дегидрированы все гетероциклические гидроароматические соединения.

Для реакции дегидрирования парафиновых углеводородов серой изменение стандартной свободной энергии становится отрицательным только при температурах выше 300°C, и поэтому при более низкой температуре дегидрогенизация невозможна [48, 57]. Однако при наличии в цепи определенных заместителей реакция иногда протекает и при более низкой температуре [58].

При наличии в алифатической боковой цепи двойных связей вероятность изменения цепи в процессе дегидрогенизации увеличивается. Чаще всего при этом наблюдается образование серусодержащих соединений. В начальной стадии реакции, иногда уже при 90—160°C, сера присоединяется по месту двойной связи без выделения сероводорода [59—61]. С присоединением серы к двойным связям реагируют также терпены [62]. При достаточной продолжительности реакции образуются тиафеновые циклы [58, 63]. Образование новых углеродных циклов из длинных боковых цепей отмечается при реакции с серой редко и только при особенно благоприятном для циклизации расположении двойных связей [64, 65].

При наличии в гидроароматическом соединении ангулярных метильных групп они выделяются в виде метилмеркаптана [66]. Имеется также сообщение [33] о выделении значительной части таких метильных групп в виде метана. Отсутствие этих веществ в летучих продуктах указывает, как правило, на отсутствие соответствующих групп в исходном соединении.

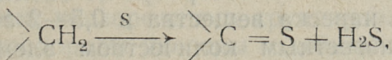
Из функциональных групп при дегидрогенизации серой отщепляются гидроксильные и карбоксильные группы, связанные с входящим в цикл третичным атомом углерода [44, 46, 47]. Остальные связанные с циклом спиртовые гидроксильные группы обычно переходят при дегидрогенизации в фенольные, а при дегидрогенизации в жестких условиях могут отщепляться

в виде воды [67, 68]. Фенольные гидроксильные группы могут образоваться также из входящих в цикл кето-групп [69, 70].

Реакция ароматических углеводородов с серой изучалась главным образом с целью производства сернистых красителей [71, 72]. При дегидрогенизации некоторых соединений по методу Вестерберга также было замечено образование серу- и селенсодержащих веществ [70, 73], но обычно эти вещества не исследовались и образования их старались избежать применением расчетного количества реагента.

Необходимость введения поправки на протекание этих реакций возникла лишь с применением метода дегидрогенизации серой к исследованию структуры каменных углей. Было высказано мнение, что поскольку некоторые ароматические углеводороды реагируют с серой с выделением сероводорода, то данные о содержании в каменном угле гидроароматических элементов, рассчитанные по количеству выделившегося при дегидрогенизации сероводорода, являются завышенными [74, 75]. Мазумдар и сотрудники [8] показали, что в случае ароматических соединений имеет место не типичная дегидрогенизация, а синтез сернистых соединений. Кроме того, далеко не все ароматические соединения реагируют с серой. Так, если антрацен с серой реагирует, то антрахинон и ализарин в реакцию не вступают. Не реагируют с серой и такие заведомо ароматические вещества, как антрациты, полукоксы и коксы [8]. Поскольку эти реакции полностью все-таки не исключаются, то была введена поправка на выделение сероводорода за счет реакции ароматических циклов с серой, исходя из предположения, что сера реагирует с веществом угля с образованием главным образом сульфидных связей с выделением одной молекулы «лишнего» сероводорода на каждый атом связанной серы. Рассчитанное таким образом содержание в каменных углях гидроароматического углерода и водорода показало хорошее совпадение со значениями, полученными другими методами.

По мнению Медведева [9] при дегидрогенизации каменного угля серой последняя присоединяется к органическому веществу угля в основном за счет вытеснения водорода алициклических метиленовых групп по схеме



В этом случае, как и в случае образования при дегидрогенизации угля некоторого количества дисульфидных и тиольных групп [75], расчет по методике Мазумдара [8] приведет к заниженным данным о содержании гидроароматических структурных элементов.

Однако из приведенного выше обзора литературы вытекает, что с присоединением серы кроме ароматических реагируют также соединения алифатического ряда. Поэтому для уточнения возможностей метода дегидрогенизации серой были проведены опыты по определению соотношения количеств выделяющегося при дегидрогенизации сероводорода и связанной веществом серы для соединений различных классов. Результаты опытов изложены ниже.

2. Экспериментальная часть

а) Методика опытов

Установка для дегидрогенизации серой состояла из массивного термостатированного алюминиевого стакана с электрическим обогревом и системы улавливания летучих продуктов. Термостатирование стакана и находящегося в нем сплава Вуда осуществлялось с точностью $\pm 2^\circ$ при помощи автоматического регулятора типа ЭПВ-01, снабженного термопарой хромель-копель. Температура бани проверялась при помощи ртутного термометра. В металлическую баню помещались одновременно две ампулы, оттянутые шейки которых выступали из отверстий в разъемной крышке стакана и соединялись с двумя параллельными системами улавливания. Каждая из систем улавливания состояла из конденсатора возможных жидких продуктов реакции, трех промывных склянок с растворами солей кадмия для связывания сероводорода и газометра.

В опытах, где не ожидалось выделения меркаптанов, сероводород абсорбировали 5% раствором уксуснокислого кадмия, подкисленного 10% ледяной уксусной кислоты. Если выделение меркаптанов было вероятно, сероводород поглощался селективно кислым раствором сернокислого кадмия, не осаждающим меркаптанов [76]. При этом подавляющая часть меркаптанов остается в растворе. Для улавливания улетучивающейся части меркаптанов в третий абсорбер наливали раствор уксуснокислого кадмия, однако в большинстве случаев образования осадка в этом абсорбере не наблюдалось.

Перед опытом навеска вещества в 0,5—2 г тщательно перемешивалась с известным количеством элементарной серы («серный цвет»). Смесь отвешивали в стеклянную ампулу вместимостью около 30 мл, из которой затем удалялся воздух во избежание окисления вещества кислородом: откачивали воздух до конечного давления 0,3 кн/м² (2 мм рт. ст.), выдерживали при этом давлении 5 минут и наполняли ампулу азотом. Операцию дегазации повторяли трижды.

Количество выделившегося сероводорода определяли по количеству серы в осадке сульфида кадмия. В случае применения раствора ацетата кадмия раствор вместе с осадком подщелачивали, окисляли сульфид-ион элементарным бромом в сульфат-ион, осаждали последний из подкисленного раствора хлористым барием и определяли весовым способом в виде сульфата бария. Если для связывания сероводорода применяли раствор сульфата кадмия, то осадок сульфида отфильтровывали, промывали до отсутствия в промывной воде сульфат-иона, окисляли сульфид-ион до сульфат-иона и определяли последний в виде сульфата бария.

Содержимое ампулы измельчали в ступке и освобождали от химически не связанной серы кипячением в насыщенном растворе сульфида натрия. Предварительный опыт показал, что двукратного кипячения в течение 1 часа при замене раствора после первого часа свежим достаточно для извлечения всей свободной серы. Затем остаток отфильтровывали, промывали водой и 5% уксусной кислотой и высушивали в вакуум-эксикаторе при 70°C и давлении 0,7 кн/м² (5 мм рт. ст.). Если остаток дегидрогенизации растворялся заметно в растворе сернистого натрия, свободную серу удаляли возгонкой в вакууме при 200—220°C, чередующейся с ее восстановлением водородом бытового газа при той же температуре и атмосферном давлении. Согласно литературным данным [8] вещество остатка при этом не восстанавливается.

Перед отбором выделившегося газа для анализа систему абсорбции продували азотом. Состав разбавленного азотом газа определялся на анализаторе ВТИ-2.

Содержание серы в дегидрированном веществе определялось методом сжигания с пятиокисью ванадия [77].

б) Результаты опытов по дегидрогенизации индивидуальных соединений

Исследованию подвергались соединения гидроароматического, ароматического и алифатического классов и три вещества углеводной природы. Вместо алифатических углеводородов применялись карбоновые кислоты, так как в керогенах горючих сланцев парафиновые цепи, по-видимому, связаны с теми или другими кислородными группировками и, если парафиновые углеводороды инертны к действию серы до 300°C, то в случае содержащих функциональные группы алифатических соединений можно предполагать, что реакция будет протекать при более низкой температуре.

Все опыты по дегидрогенизации индивидуальных соединений проводились при 240°C и продолжительности нагревания 100 часов. Такие параметры процесса были выбраны на том

Дегидрогенизация гидроароматических и ароматических соединений
элементарной серой

№ опыта	Исследуемое соединение	3	4	5	6	7	8	Выделилось водорода в виде H ₂ S	
		Содержание водорода в ве- ществах, %	Навеска ве- щества (без- водного), г	Навеска серы, г	Весовое соот- ношение вещ.: S	Водорода в на- веске веществ, г	Выделилось H ₂ S, г	2	% на водо- род веще- ства
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	Абетиновая кислота	10,00	0,7430	2,2216	1 : 2,99	0,0743	0,5898	0,0349	47,0
2.	Холевая кислота	9,87	0,5997	1,9550	1 : 3,26	0,0592	0,4786	0,0283	47,8
3.	Холестерин	11,99	0,3028	0,9205	1 : 3,04	0,0363	0,4903	0,0290	79,9
4.	Фитостерин ¹	12,15	0,8386	2,8261	1 : 3,37	0,1019	1,1432	0,0676	66,4
5.	Антрацен	5,66	1,0539	3,3303	1 : 3,16	0,0597	0,8438	0,0499	83,6
6.	Фенантрен	5,66	1,3920	4,5101	1 : 3,24	0,0788	0,1758	0,0104	13,2
7.	Аценафтен	6,54	1,1600	3,5612	1 : 3,07	0,0759	0,6762	0,0400	52,7
8.	Пирен	4,98	0,8740	2,6220	1 : 3,00	0,0435	0,3751	0,0222	51,0
9.	Рубрен	5,30	1,012	3,2890	1 : 3,25	0,0536	0,0240	0,0014	2,6
10.	Дифенилгексаatriен	6,94	1,2288	4,0305	1 : 3,28	0,0853	0,4091	0,0242	28,4
11.	β-динафтол	4,93	1,2796	3,7236	1 : 2,91	0,0631	0,1156	0,0068	10,8
12.	Толуол ²	8,74	—	—	—	—	—	—	50,0

¹ Расчет ведется на β-ситостерин, основной компонент фитостерина [80].² Приводятся литературные данные [72].

Расчет содержания гидроароматического водорода с отнесением химически связанной серы к типу сульфидной (гидроароматические и ароматические соединения)

№ опыта	Исследуемое вещество	Освобожденный от несвязанной серы остаток				Соответствующее связанной сере количество водорода		Водорода ⁴ выделилось при ароматизации циклов, %	Теоретически должно выделиться водорода ⁴ при дегидрогенизации в ароматические	
		Выход, г	содержание серы, %	содержание серы, г	2	% на водород	циклов, %		только шестичленных циклов, %	реактируют также пятичленные циклы, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1.	Абиетиновая кислота	0,814	29,97	0,244	0,0153	20,6	26,4	26,7	26,7	
2.	Холевая кислота	0,977	22,32	0,218	0,0137	23,2	24,6	25,0	30,0	
3.	Холестерин	0,570	58,27	0,332	0,0209	57,5	22,4	17,4	21,7	
4.	Фитостерин ¹	1,377	44,09	0,607	0,0382	37,5	28,9	16,0	20,0	
5.	Антрацен	2,204	42,17	0,929	0,0584	97,8	-14,2	0	0	
6.	Фенантрен ³	1,700	20,86	0,355	0,0223	28,3	-15,1	0	0	
7.	Анецафтен ³	1,714	39,76	0,681	0,0428	56,4	-3,7	0	20,0	
8.	Пирен	1,632	46,07	0,752	0,0473	108,7	-57,7	0	0	
9.	Рубрен	1,496	28,09	0,420	0,0264	49,3	-46,7	0	0	
10.	Дифенилгексатриен ³	1,684	33,49	0,564	0,0355	41,6	-13,2	0	0	
11.	β-динафтол ³	1,421	13,18	0,187	0,0118	18,7	-7,9	0	0	
12.	Голуол ²	—	—	—	—	75,0	-25,0	0	0	

^{1,2} см. примечание к табл. 1.

³ — освобождение остатка от химически не связанной серы проводилось сухим способом.

⁴ — только в виде сероводорода.

Дегидроенизация насыщенных алифатических карбоновых кислот
и веществ углеводного характера элементарной серой

№ опыта	Исследуемое соединение	3	4	5	6	7	8	Выделилось водорода в виде H ₂ S	
		Соержание водорода в ве- ществах, %	Навеска ве- щества (без водного), г	Навеска серы, г	Весовое соот- ношение веществ, г	Водорода в на- веске веществ, г	Выделилось H ₂ S, г	г	% на во- дород ве- щества
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
13.	Адибиновая кислота	6,90	1,6759	5,5640	1 : 3,32	0,1156	0,5771	0,0341	29,5
14.	Пимелиновая кислота	7,55	1,3239	4,1835	1 : 3,16	0,0999	1,2177	0,0720	72,1
15.	Пробковая кислота	8,10	1,8294	5,7260	1 : 3,13	0,1482	1,7641	0,1044	70,4
16.	Миристиновая кислота	12,36	1,5826	5,0960	1 : 3,22	0,1956	1,3984	0,0827	42,3
17.	Пальмитиновая кислота	12,58	1,8587	5,6504	1 : 3,04	0,2338	2,0094	0,1189	50,8
18.	Стеариновая кислота	12,75	1,3605	4,2039	1 : 3,09	0,1735	1,3504	0,0800	46,0
19.	Бегеновая кислота	13,61	1,2792	3,9655	1 : 3,10	0,1741	1,6414	0,0971	55,8
20.	D-глюкоза	6,71	1,6934	5,0971	1 : 3,01	0,1136	0,0688	0,0041	3,6
21.	Целлюлоза ¹	6,22	2,5242	7,5221	1 : 2,98	0,1570	0,9044	0,0535	34,1
22.	Агар ²	5,90	1,5467	4,7793	1 : 3,09	0,0913	0,0923	0,0055	6,0

¹ Обезоленная фильтровальная бумага.

² Препарат «Bacto Agar», США.

Таблица 4

Расчет содержания «гидроароматического» водорода с отнесением химически связанной серы к типу сульфидной (карбоновые кислоты и вещества углеводной природы)

№ опыта	Исследуемое вещество	Освобожденный от химически не связанной серы остаток			Соответствующее связанной сере количество водорода		Содержание «гидроароматического» водорода; % на водород вещества
		выход, г	содержание серы, %	содержание серы, %	г	% на водород вещества	
1	2	3	4	5	6	7	8
13.	Адипиновая кислота ³	1,660	31,31	0,520	0,0327	28,3	1,2
14.	Пимелиновая кислота ³	1,585	47,20	0,748	0,0470	47,1	25,0
15.	Пробковая кислота ³	2,219	46,50	1,032	0,0649	43,8	26,6
16.	Миристиновая кислота	1,840	32,10	0,591	0,0371	19,0	23,3
17.	Пальмитиновая кислота	2,258	39,48	0,892	0,0561	24,0	26,8
18.	Стеариновая кислота	1,756	40,28	0,707	0,0445	25,6	20,4
19.	Бегеновая кислота	1,761	47,11	0,830	0,0522	30,0	25,8
20.	D-глюкоза	0,938	6,66	0,063	0,0040	3,5	0,1
21.	Целлюлоза ¹	2,074	39,61	0,822	0,0516	32,9	1,2
22.	Агар ²	0,960	9,68	0,093	0,0058	6,4	—0,4

^{1, 2} — см. примечание к табл. 3.

³ — освобождение остатка от химически не связанной серы проводилось сухим способом.

основании, что метод дегидрогенизации изучался для применения его к анализу керогенов, а дегидрогенизация керогена сланца-кукерсита, взятого в качестве эталона, заканчивается именно в этих условиях [78].

Результаты опытов приведены в таблицах 1, 2, 3 и 4.

Соединения отдельных классов различались по скорости реагирования с серой. Так, если гидроароматические соединения начали интенсивно реагировать уже при 180—200°C, причем подавляющая часть сероводорода выделялась при

240°C за 3—4 часа, то остальные исследованные соединения, за исключением аценафтена, начали реагировать после определенного инкубационного периода (1—8 часов при 240°C), а выделение сероводорода протекало с более постоянной скоростью.

Не считая сероводорода, газообразных продуктов выделялось мало. Интерес представляет количество метана, образовавшееся при дегидрогенизации гидроароматических соединений (г-мол. метана на 1 г-мол. вещества):

абиетиновая кислота	— 0,04,
холевая кислота	— 0,45,
холестерин	— 0,71,
фитостерин	— 0,10.

За исключением веществ углеводного характера, при дегидрировании которых наблюдалось выделение воды, жидких продуктов при дегидрогенизации почти не образовалось.

3. Обсуждение результатов

Из данных таблиц 1 и 3 видно, что в примененных условиях дегидрогенизации с серой реагируют соединения всех изученных классов. Поэтому, если в органическом веществе твердого топлива есть элементы всех указанных типов, определенных выводов о химической структуре на основе количества выделившегося сероводорода сделать нельзя.

При введении поправки на связанную веществом серу из расчета 1 молекула «лишнего» сероводорода на один атом связанной серы (табл. 2 и 4) результаты опытов становятся более однозначно интерпретируемыми.

В случае таких чисто гидроароматических веществ, как абиетиновая и холевая кислоты, полученное содержание гидроароматического водорода хорошо согласуется с расчетным. В случае холестерина, по видимому, имеет место дегидрогенизация пятичленного цикла, а при дегидрогенизации фитостерина очевидно происходит также ароматизация его сложной, состоящей из 10 углеродных атомов боковой цепи, вследствие чего определенное опытным путем содержание гидроароматического водорода превышает расчетное.

Весьма характерно вычисленное по опытным данным содержание «гидроароматического» водорода в ароматических соединениях — оно отрицательно во всех случаях. Это объясняется, по всей вероятности, образованием, кроме сульфидных, значительного количества ди- и полисульфидных связей. Поэтому в случае дегидрогенизации смесей, содержащих ароматические соединения, и расчете с введением поправки на

связанную серу, содержание гидроароматического водорода не только не будет завышенным [74, 75], а, наоборот, заниженным. При дегидрогенизации твердого топлива, однако, нельзя быть уверенным, что такие реакции имеют место, так как наличие заместителей, особенно кислород-содержащих, по-видимому препятствует их протеканию [8].

Наибольшую трудность представляет введение поправки на реакцию алифатических соединений с серой. Как предполагалось, карбоксильные группы активизируют в чистом виде пассивную к сере алифатическую насыщенную цепь, причем при дегидрогенизации 20—27% водорода соединения выделяется в виде не компенсированного присоединением серы «гидроароматического» водорода. При этом, очевидно, сначала происходит дегидрогенизация насыщенных цепей в ненасыщенные с последующим образованием тиофеновых циклов [57, 58, 63]. К ароматизации в тиофеновые структуры способны только длинные цепи. Так, из приведенных в таблицах 2 и 4 данных видно, что в случае адипиновой кислоты циклизации почти не наблюдалось. Ароматизации, по-видимому, не подверглись также боковые цепи хлорной кислоты и холестерина. По литературным данным при дегидрогенизации в аналогичных условиях боковые цепи, состоящие из 4—8 углеродных атомов, изменений не претерпевали [64, 79]. Поэтому можно с достаточной степенью вероятности принять, что при реакции твердых топлив серой в тиофеновые циклы ароматизируются алифатические цепи с числом углеродных атомов более шести, причем примерно 25% водорода цепи выделяется в виде мнимого гидроароматического. Для введения этой поправки необходимо знать примерное содержание в органическом веществе топлива соответствующих алифатических цепей.

Как следует из таблицы 4, вещества углеводного характера реагируют с серой слабо, а выделяющийся сероводород компенсируется присоединением серы.

Выделение заметного количества метана (до 0,7 г-мол. на 1 г-мол. вещества) при дегидрогенизации соединений, содержащих ациклические метильные группы, подтверждает наблюдение Риттера и Шарпе [33] о том, что ациклические метильные группы далеко не всегда выделяются при дегидрогенизации серой только в виде метилмеркаптана. Поэтому для оценки содержания в твердом топливе указанных групп необходимо определять количество как меркаптана, так и метана.

Мазумдар и сотрудники [7, 8] предполагали, что гидроароматические системы каменного угля имеют мало заместителей, и поэтому для нахождения содержания гидроароматического водорода удваивали количество водорода, выделив-

шееся в виде сероводорода из гидроароматических систем. На наш взгляд правильнее ограничиться определением минимального содержания гидроароматического водорода, т. е. принять коэффициент пересчета равным 1,0, тем более, что характер реакции ароматических соединений с серой позволяет достаточно уверенно судить также лишь о его минимальном содержании. Коэффициент пересчета для плоских систем в общем случае колеблется в пределах от 1,0 до 2,0, причем последнее значение он имеет только в случае циклогексана. Для двухзамещенного циклогексана коэффициент равен 1,67, для четырехзамещенного декалина — 1,40, для полностью замещенных систем — 1,00. На результатах расчета содержания гидроароматического углерода способ расчета водорода не сказывается, так как от каждого атома углерода при дегидрогенизации удаляется один атом водорода независимо от того, была группа до реакции метиленовой или метиновой.

Из вышесказанного следует, что хотя сера и реагирует не только с гидроароматическими соединениями, полученные с ее помощью данные отражают действительное строение вещества, и поэтому «реакция взаимодействия органических веществ каменных углей с элементарной серой может быть использована в настоящее время для изучения химического строения этих веществ и, в частности, для определения в них количества легкоподвижных (нафтенowych) атомов водорода» [9]. Оправдано, по нашему мнению, и применение этого метода к изучению структуры керогена горючих сланцев.

Выводы

1. Метод дегидрогенизации элементарной серой позволяет приближенно определять содержание в органическом веществе твердого топлива циклических (в основном гидроароматического характера) водорода и углерода.

2. Для внесения поправки на побочную реакцию длинных (более 6 углеродных атомов) алифатических цепей с серой необходимо знать их примерное содержание в твердом топливе.

3. При внесении в расчет поправки на химически связанную серу реакция ароматических структурных элементов с серой не завышает получаемого для гидроароматического водорода значения.

4. Для определения содержания ангулярных метильных групп нужно определять количество не только выделяющегося при дегидрогенизации метилмеркаптана, но и метана.

5. При отсутствии достаточно точных сведений о степени замещенности и конденсированности гидроароматических структурных элементов правильнее ограничиваться определением минимального содержания гидроароматического водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Добрянский. Геохимия нефти. Гостехиздат. 1948.
2. E. Gundermann. Chemie und Technologie des Braunkohlenteers. Berlin, 1964.
3. F. Sorm, V. Jarolim, M. Streibl, V. Horak. Proceedings of the Symposium on the Nature of Coal. Jealgora, India, 1959, p. 164.
4. Д. Ф. Вайлер. Химическое строение угля по данным реакций восстановления. Химическое строение угля по данным реакций галогенирования. Сб. Химия твердого топлива. Москва, 1951.
5. В. И. Забавин, А. И. Хрисанфова. Изв. АН СССР, отд. техн. наук, 1946, № 11, стр. 1629.
6. B. K. Mazumdar, S. S. Choudhury, S. K. Chakrabartty, A. Lahiri. J. Sci. industr. Res. (India), 17B, 509 (1958).
7. B. K. Mazumdar, S. K. Chakrabartty, S. S. Chowdhury, A. Lahiri. Proceedings of the Symposium on the Nature of Coal. Jealgora, India, 1959, p. 219.
8. B. K. Mazumdar, S. K. Chakrabartty, N. G. De, S. Ganguly, A. Lahiri. Fuel, 41, 121, (1962).
9. К. П. Медведев. Сборник научных трудов Украинского н.-и. угле-химического института, вып. 14, стр. 16, 1963.
10. W. W. Wyss. B. C. U. R. A. Members' Inf. Circ. № 150, 1956; реф. по I. G. C. Dryden. Proceedings of the Residential Conference in the Use of Coal. London, 1958, p. A-14.
11. M. E. Peover. J. Chem. Soc., 1960, p. 5020.
12. B. K. Mazumdar, A. C. Bhattacharyya, S. Ganguly, A. Lahiri. Fuel, 41, 105 (1960).
13. E. Ruiter, H. Tschamler. Brenn.-Chem., 45, 15 (1964).
14. R. A. Friedel, J. A. Queiser. Anal. Chem., 28, 22 (1956).
15. W. R. Ladner, A. E. Stacey. Fuel, 40, 452 (1961).
16. M. Orchin, C. Golumbic, J. E. Anderson, H. H. Storch. U. S. A. Bureau of Mines, Bull. №505 (1951).
17. W. E. Robinson, J. J. Cummins, K. E. Stanfield. Ind. Eng. Chem., 48, 1134 (1956).
18. W. E. Robinson, D. L. Lawlor. Fuel, 40, 375 (1961).
19. U. S. A. Bureau of Mines, Inf. Circ. №7968, 1960, p. 64.
20. W. E. Robinson, J. J. Cummins. J. Chem. Eng. Data, 5, 74 (1960).
21. G. Stefanovič, D. Vitorovič. J. Chem. Eng. Data, 4, 162 (1959).
22. С. М. Манская. Природа, 1957, № 1, стр. 26.
23. Л. Наппа, А. Фомина. Изв. АН ЭССР, серия физ.-мат. и техн. наук, № 2, 1964, стр. 143.
24. W. W. Binkley. Internat. Sugar J., 59, 178 (1957).
25. B. K. Mazumdar, S. K. Chakrabartty, A. Lahiri, Fuel, 38, 112 (1959).

26. B. K. Mazumdar, S. S. Choudhury, A. Lahir. *Nature* (London), 183, 1613 (1957).
27. E. Borgwardt, E. Schwenk. *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1185 (1934).
28. G. Stein. *Angew. Ch.*, 54, 146 (1941).
29. R. Criegee. *Ann.*, 481, 263 (1930).
30. A. Baeyer. *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 32, 2429 (1899).
31. W. Bonthron, D. H. Reid. *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2773.
32. W. Bonthron, D. H. Reid. *Chem. and Ind.*, 1960, p. 1192.
33. J. J. Ritter, E. D. Sharpe. *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 2351 (1937).
34. R. T. Arnold, C. J. Collins. *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1407 (1939).
35. E. A. Braude, L. M. Jackman, R. P. Linstead. *J. Chem. Soc.*, 1954, pp. 3548, 3564.
36. E. A. Braude, A. G. Brook, R. P. Linstead. *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3569.
37. J. B. Cook, C. L. Hewett. *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 1098.
38. W. Kelbe. *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 11, 2174 (1878).
39. H. J. Lewis, G. R. Ramage, R. Robinson. *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1412.
40. P. A. Plattner. *Dehydrierungen mit Schwefel, Selen und Platinmetallen*, «Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie», Berlin, 1944.
41. W. Cocker, B. E. Cross, J. M. Cormick. *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 72.
42. M. Orchin, E. O. Woolfolk, L. Reggel. *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1126 (1949).
43. P. Curie. *Chem. News*, 30, 189 (1874); *реф. no* [65].
44. A. Vesterberg. *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 36, 4200 (1903).
45. L. Ruzicka, J. Meyer. *Helv. chim. Acta*, 4, 505 (1921).
46. L. Ruzicka, J. Meyer, M. Mingazzini. *Helv. chim. Acta*, 5, 345 (1922).
47. L. Ruzicka, F. Balas, F. Vilim. *Helv. chim. Acta*, 7, 458 (1924).
48. А. С. Броун, Б. В. Иоффе. *Научный бюллетень Ленинградского университета*, вып. 20, 1948, стр. 11.
49. J. Melville. *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 2462 (1933).
50. V. Baliah, A. Ekambaram. *J. Indian Chem. Soc.*, 32, 247 (1955); *РЖХ*, 22457 (1955).
51. K. Rabindran, B. D. Tilak. *Proc. Indian Acad. Sci.*, A37, 557 (1953); *РЖХ*, 5607 (1953).
52. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, Р. А. Караханов. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1962, № 1, стр. 138, *ДАН СССР*, т. 147, № 1 (1962).
53. Ю. К. Юрьев, А. Е. Борисов. *ЖОХ*, 7, 138 (1937).
54. M. Ehrenstein. *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 64B, 1137 (1931).
55. M. Ehrenstein, W. Bunge. *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 67B, 1715 (1934).
56. Ю. К. Юрьев, Г. И. Мироненко. *Московский гос. университет. Ученые записки*, 6, 277 (1936).
57. H. E. Rasmussen, R. C. Hansford, A. N. Sachanen. *Ind. Eng. Chem.*, 38, 376 (1946).
58. М. Г. Воронков, А. С. Броун, Г. Б. Карпенко, Б. Л. Гольштейн. *ЖОХ*, 19, 1356 (1949).
59. L. C. Bateman, R. W. Glazebrook, C. G. Moore, M. Porter, G. W. Ross, R. W. Saville. *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2838.
60. L. C. Bateman, C. G. Moore, M. Porter. *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2866.
61. L. C. Bateman, R. W. Glazebrook, C. G. Moore. *J. Applied Polymer Sci.*, 1, 257 (1959).
62. A. W. Weitkamp. *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 3430 (1959).

63. А. С. Броун, М. Г. Воронков. Научный бюллетень Ленинградского гос. университета, № 20, 1948, стр. 6.
64. L. Ruzicka, A. G. v. Veen. *Ann.*, 468, 133 и 143 (1929).
65. W. A. Pryor. *Mechanism of Sulfur Reactions*, McGraw-Hill Book Comp., 1962.
66. Л. Физер, М. Физер. Химия природных соединений фенантренового ряда, М.-Л., 1953.
67. L. Ruzicka, M. W. Goldberg, K. Hoffmann. *Helv. chim. Acta*, 20, 325 (1937).
68. L. Ruzicka, H. Schellenberg, M. W. Goldberg. *Helv. chim. Acta*, 20, 791 (1937).
69. L. F. Fieser, E. B. Hersberg, M. S. Newman. *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1509 (1935).
70. L. Ruzicka. *Helv. chim. Acta*, 19, 419 (1936).
71. Патент США № 1 358 490 (1921); С. А. 15, 440 (1921).
72. B. G. Palmer, J. and S. J. Lloyd. *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 3388 (1930).
73. L. F. Fieser. *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 4977 (1933).
74. D. W. van Krevelen, M. L. Goedkoop, P. H. G. Palmen. *Fuel*, 38, 256 (1959).
75. M. S. Iyengar, S. N. Dutta, B. D. Banerjee, D. K. Banerjee, S. K. Rai. *Fuel*, 39, 189 (1960).
76. M. D. Grimes, J. E. Puckett, B. J. Newby, B. J. Heinrich. *Anal. Chem.*, 27, 152 (1955).
77. А. Я. Аарна. Труды ТПИ, серия А, № 97 (1957).
78. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. См. наст. сборник, стр. 27.
79. G. Haberland. *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 69, 1380 (1936).
80. В. Зандерманн. Природные смолы, скипидары, талловое масло. Москва, 1964.

УДК 542.941.8:662.67

А. Я. Аарна, К. Э. Уров

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ КЕРОГЕНА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ МЕТОДОМ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ СЕРОЙ

(Сообщение 2)

Дегидрогенизация керогена сланца-кукерсита

На возможность содержания в структуре керогена сланца-кукерсита гидроароматических структурных элементов указывал уже Когерман [1] на основе опытов по хлорированию керогена. Аарна и Липпмаа [2] показали методом статистического расчета, что вероятными пределами содержания в керогене кукерсита нафтеновых циклов являются 50—75% (по углероду). По мнению Семенова [3], 40—45% углерода керогена связано в виде нафтеновых, преимущественно многоядерных, структур. Исходя из результатов опытов по окислению керогена кукерсита, Фомина [4] считает, что 60—65% углерода органического вещества сланца входит в замкнутые полиметиленовые структуры. Титов, Касаточкин и сотрудники [5] относят полосы поглощения 8,7 и 9,3 μ в инфракрасном спектре керогена кукерсита за счет полиметиленовых циклов.

Таким образом, если наличие в керогене кукерсита циклических элементов не вызывает сомнения, то относительно характера циклов ясности нет.

Описываемые ниже опыты по дегидрогенизации керогена кукерсита элементарной серой проводились с целью получения дополнительных данных для характеристики частично или полностью насыщенной циклической части керогена.

Выделение сероводорода при нагревании размолотого кукерсита с серой впервые описал Когерман [6]. Когерман исследовал также действие селена на обогащенный сланец при температурах 350—395°C и продолжительности нагревания 21—37 часов [7]. Количество выделяющегося селенистого водорода не определялось, а основное внимание было уделено изучению экстракта, извлеченного из остаточного продукта этиловым

спиртом и ацетоном. Однако вследствие сложности состава экстракта определенных выводов о структуре керогена сделать не удалось.

Экспериментальная часть

1. Обогащение сланца и характеристика концентрата

В опытах использовался концентрат, выделенный из сланца, размолотого до прохождения через сито с размером стороны отверстия 0,060 мм, пятикратным центрифугированием из растворов хлористого кальция понижающейся плотности (1400, 1300, 1200, 1150 и 1120 кг/м³). Выход керогена составил при этом 87% на исходный.

Характеристика концентрата приведена в таблице 1.

Характеристика концентрата сланца

Таблица 1

Влага, %	Зола, А ^с , %	СО ₂ ^с минер. %	Элементарный состав			
			С ^с	Н ^с	С ^с	Н ^с
0,54	5,08	0,47	73,26	9,04	1,74	0,16
			С ^о	Н ^о	С ^о	Н ^о
			77,41	9,57	1,51	0,17
						О ^с + Cl ^с
						11,34

2. Определение зависимости количества выделившегося сероводорода от температуры и продолжительности опыта.

Аппаратура и методика опытов по дегидрогенизации серой описаны нами ранее [8]. При определении зависимости количества сероводорода от продолжительности реакции при одной и той же температуре исходили из одной навески реакционной смеси. По истечению predetermined времени система продувалась азотом, закрывались краны, соединяющие абсорберы с ампулами, содержащими реакционную смесь, и абсорберы с осадком сульфида кадмия заменялись абсорберами, содержащими свежий раствор ацетата кадмия. Ацетат кадмия применяли на том основании, что предварительным опытом было установлено отсутствие в летучих продуктах меркаптанов.

Кероген начинал реагировать с серой примерно при 180°C.

Полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость степени дегидрогенизации керогена от температуры и продолжительности опыта

№ опыта	Температура, °С	Выделилось водорода в виде сероводорода, % на исходный							
		Продолжительность опыта, час							
		1	7	25	50	100	200	320	440
1	200	—	11,4	24,9	38,9	48,2	54,7	56,5	58,0
2	220	21,3	34,9	48,0	58,1	69,4	83,7	83,9	—
3	240	37,4	49,4	62,0	78,6	84,3	84,3	—	—
4	260	46,0	80,2	83,7	84,0	—	—	—	—

Примечание: Соотношение кероген : сера во всех опытах составляло 1 : 3 (по весу).

Из представленных в таблице 2 данных видно, что при 200°С реакция заканчивается за 300—400 часов, причем в виде сероводорода выделяется 58% водорода керогена. При температурах 220°С, 240°С и 260°С в виде сероводорода выделяется примерно 84% водорода керогена и реакция заканчивается соответственно за 200, 100 и 25 часов. При температурах выше 260°С выделение сероводорода настолько интенсивно, что он не поглощается полностью даже в трех последовательно соединенных абсорберах, вследствие чего температуру приходилось поднимать постепенно в течение 2—3 часов.

Сероводород выделяется также при нагревании керогена без серы, но приведенные ниже данные (таблица 5) свидетельствуют о том, что это количество незначительно (0,2—0,5% на водород керогена) и в расчет оно не принималось. Возможным побочным процессом, сопровождающимся, выделением сероводорода, является гидролиз серы [9], однако опыты по нагреванию пасты из серного цвета и воды и смеси шестиводного хлористого кальция с серой при 240°С в течение 100 часов показали, что в примененных условиях выделяется ничтожное количество сероводорода (около 0,001 г на 1 г серы).

Факт, что кероген реагирует с серой с выделением сероводорода уже при 180°С, свидетельствует в пользу наличия в керогене кукурсита гидроароматических структурных элементов, так как соединения других классов начинают даже при 240°С реагировать после некоторого инкубационного периода [8].

3. Начальная стадия дегидрогенизации керогена серой

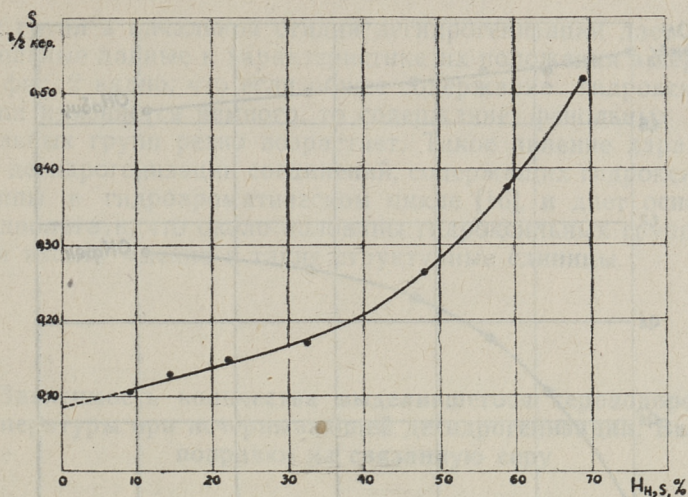
Для выяснения механизма дегидрогенизации керогена и правильного введения поправок на связанную серу представляет интерес изучение начальной стадии дегидрогенизации керогена. В таблице 3 и на фиг. 1 представлена зависимость количества связанной керогеном серы от степени дегидрогенизации керогена.

Таблица 3

Зависимость количества связанной керогеном серы от степени дегидрогенизации керогена

№ опыта	Условия опыта		Навеска концентрата сланца, г	Водорода в навеске, г	Выделилось водорода в виде сероводорода		Освобожденный от химически несвязанной серы остаток			Связанная сера на исходный кероген, г/г
	температура, °C	продолжительность, час			г	% исходный	выход, г	содержание серы, %	содержание серы, г	
14	200	5	2,7813	0,2514	0,0224	8,9	3,040	9,83	0,299	0,107
15	200	10	2,9894	0,2702	0,0387	14,3	3,312	11,68	0,387	0,129
16	200	20	2,7432	0,2480	0,0545	22,0	3,004	13,55	0,407	0,148
17	200	40	2,4219	0,2189	0,0712	32,5	2,621	15,75	0,413	0,170
18	200	100	2,5805	0,2333	0,1122	48,1	2,911	23,44	0,682	0,264
19	220	50	2,8940	0,2616	0,1539	58,8	4,085	26,59	1,086	0,375
20	220	100	2,9367	0,2655	0,1839	69,3	4,225	36,04	1,522	0,518

Из приведенных данных следует, что кероген присоединяет некоторое количество серы еще до начала дегидрогенизации (выделения сероводорода). Экстраполируя кривую фиг. 1 до нулевой степени дегидрогенизации и учитывая первоначально содержащееся в керогене количество серы, находим, что сера присоединяется в количестве примерно 0,07 г на 1 г керогена. Это обусловлено, по-видимому, реакцией содержащих двойные



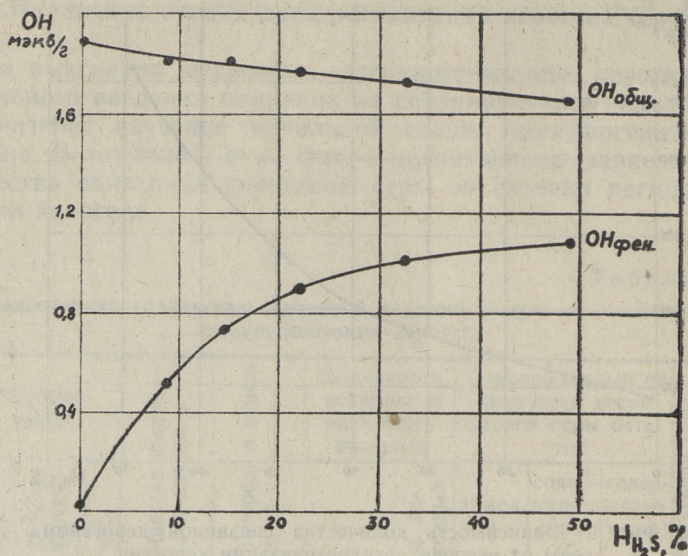
Фиг. 1. Зависимость количества связанной керогеном серы от степени дегидрогенизации керогена:

H_2S — водорода керогена выделилось в виде сероводорода, %

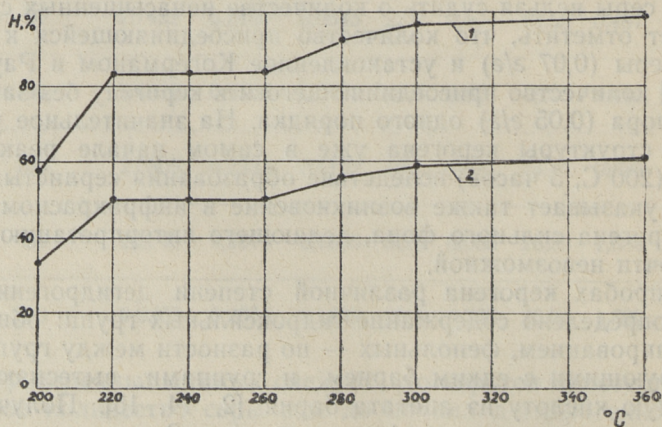
связи группировок с серой, реакцией, протекающей уже при довольно низкой температуре [10—12]. Это наблюдение согласуется с данными Губергрица [13] о наличии в керогене кукерсита двойных связей. Хотя по количеству присоединившейся серы нельзя судить о количестве ненасыщенных связей, следует отметить, что количество присоединяющейся к керогену серы (0,07 г/г) и установленное Когерманом и Раудсеппом [1] количество присоединяющегося к керогену без замещения хлора (0,05 г/г) одного порядка. На значительное уплотнение структуры керогена уже в самом начале реакции с серой (200°C, 5 часов) вследствие образования сернистых мостиков указывает также возникновение в инфракрасном спектре керогена сильного фона, делающего интерпретацию спектра почти невозможной.

В пробах керогена различной степени дегидрогенизации было определено содержание гидроксильных групп: общее — ацетилированием, фенольных — по разности между группами, реагирующими с едким барием, и группами, вытесняющими уксусную кислоту из ацетата бария [2, 14, 15]. Полученные данные представлены графически на фиг. 2.

Хотя определение функциональных групп в продукте, могущем содержать различные сернистые функции, не является точным (при высокой степени дегидрогенизации определение их обычными методами невозможно), поведение гидроксиль-



Фиг. 2. Изменение характера гидроксильных групп керогена в начальной стадии его дегидрогенизации серой:
 H_2S — водорода керогена выделилось в виде сероводорода, %



Фиг. 3. Зависимость степени дегидрогенизации керогена и найденного содержания в нем гидроароматического водорода от температуры опыта:

1 — водорода керогена выделилось в виде сероводорода, %; 2 — найденное содержание в керогене гидроароматического водорода, % на водород керогена

ных групп в начальной стадии дегидрогенизации дает дополнительные данные к характеристике их положения в керогене. Из фиг. 2 видно, что если общее содержание гидроксильных групп изменяется немного, то содержание фенольных гидроксильных групп резко возрастает. Такое явление характерно для дегидрогенизации соединений, содержащих гидроксильные группы в гидроароматическом цикле [16], и дает основание предполагать, что около половины гидроксильных групп керогена входит именно в такие структурные единицы.

4. Зависимость количества выделившегося сероводорода от температуры при исчерпывающей дегидрогенизации. Введение поправки на связанную серу

Продолжительность опытов по исчерпывающей дегидрогенизации керогена определялась на основании данных таблицы 2, а для температур, превышающих 260°C , визуальное прекращение выделения сероводорода. При 200°C опыт не повторялся, и анализу подвергли полученный ранее остаток. При 220 , 240 и 260°C были проведены повторные опыты для проверки репродуцируемости результатов. Остаток освобождался от химически не связанной серы экстракцией насыщенным раствором сульфида натрия.

Основным летучим веществом при дегидрогенизации является сероводород. Кроме него выделяется немного углекислого газа и метана. Из жидких продуктов выделяется только немного воды.

Поправка на связанную серу вводилась из расчета 1 молекула «лишнего» сероводорода на один атом связанной серы, причем из общего количества серы в остатке вычиталось первоначально содержавшееся в керогене количество серы, а также количество серы, присоединившееся к керогену без выделения сероводорода ($0,07 \text{ г/г}$).

Результаты представлены в таблице 4 и на фиг. 3.

Из приведенных данных следует, что содержание в керогене гидроароматического водорода, вычисленное по данным проведенных при различных температурах опытов, неодинаково. При этом наблюдаются два скачка: в интервале 200 — 220°C и в интервале 260 — 280°C . Содержание гидроароматического водорода, рассчитанное по результатам опытов в обычных для дегидрогенизации серой пределах 220 — 260°C , практически постоянно и составляет примерно $50,5\%$ на водород керогена. В опытах с недостатком серы полученное содержа-

Таблица 4

Зависимость количества водорода, выделяющегося при ароматизации керогена, от температуры и количества серы

№ опыта	Условия опыта		Навеска концентрата сланца (сухого), г	Водорода в навеске, г	Бесовое соотношение концентрат : сера	Выделилось водорода в виде сероводорода		Освобожденный от несвязанной серы остаток		Связанная керогеном сера, г ¹	Соответствующее связанной сере количество водорода, % на исходный	Выделилось водорода, % на исходный
	°C	час				г	% на исходный	выход, г	содержание серы, %			
1	200	440	2,6111	0,2360	3,09	0,137	58,0	3,483	33,06	0,924	24,6	33,4
5	220	200	3,1825	0,2877	3,02	0,241	83,9	4,653	38,93	1,533	33,5	50,4
6	240	100	2,4450	0,2210	"	0,185	83,8	3,621	38,62	1,185	33,7	50,1
7	260	45	2,6813	0,2424	"	0,204	84,1	4,009	37,77	1,280	33,2	50,9
8	280	45	2,7410	0,2478	"	0,229	92,5	4,101	40,64	1,427	36,2	56,3
9	300	25	2,9245	0,2644	"	0,256	96,8	4,352	42,21	1,581	37,6	59,2
10	360	8	2,7433	0,2480	"	0,245	98,7	4,063	42,79	1,499	38,0	60,7
11	220	200	2,8012	0,2532	1,51	0,168	66,3	3,706	24,64	0,669	16,6	49,7
12	240	100	3,1049	0,2807	"	0,184	65,6	4,089	23,12	0,674	15,1	50,5
13	260	45	2,8788	0,2602	"	0,172	66,1	3,806	24,01	0,662	16,0	50,1

¹ Из всей серы остатка вычтены первоначально содержащаяся в керогене сера (1,74%) и сера, присоединившаяся к керогену без выделения сероводорода (0,07 г на 1 г керогена).

ние гидроароматического водорода почти не отличается от найденного в предыдущих опытах.

Увеличение выхода гидроароматического водорода при 220°C по сравнению с опытом при 200°C объясняется, очевидно, неполнотой дегидрогенизации. Согласно литературным данным при 200°C не дегидрируются пятичленные углеродные циклы и неохотно дегидрируются полностью насыщенные циклы [16, 17].

Для выяснения причин зависимости количества гидроароматического водорода от температуры в интервале 260—300°C были проведены описанные ниже опыты.

5. Дегидрогенизация серой предварительно термически обработанного керогена

Хотя дегидрогенизация серой успешно применялась для исследования таких неустойчивых веществ, как стерин, гормоны, смоляные и желчные кислоты, причем углеродный скелет этих веществ сколько-нибудь значительно не изменялся, известно, что при нагревании керогена кукурбита при температурах до 300°C выделяется ряд несложных соединений, в том числе и водород, вес керогена уменьшается, а ненасыщенность его углеродного скелета повышается [13, 18—21]. Поэтому интересно проследить, каким образом предварительная термическая обработка керогена влияет на результаты его дегидрогенизации серой.

Термическую обработку керогена проводили в той же аппаратуре, что и дегидрогенизацию. Перед опытом из ампулы с навеской керогена удалялся воздух и ампулы, как и вся си-

Таблица 5

Потеря керогеном водорода при низкотемпературном термическом разложении

№ опыта	Условия термической обработки		Потеря в весе при нагревании, %	Содержание в остатке водорода, %	Потеря керогеном водорода, в % на исходный	
	температура, °C	продолжительность, час			в виде сероводорода	всего
21	240	100	3,80	9,02	0,25	4,02
22	260	45	3,76	9,01	0,21	4,08
23	280	45	5,49	8,99	0,38	6,01
24	300	25	8,30	8,85	0,45	10,23

Таблица 6

Дегидрогенизация термически обработанного керогена

	Номер опыта			
	21	22	23	24
1. Условия предварительной термической обработки				
темп., °C	240	260	280	300
время, час	100	45	45	25
2. Содержание водорода в термически обработанном концентрате, %	9,02	9,01	8,99	8,85
3. Условия дегидрогенизации				
темп., °C	220	220	220	220
время, час	200	200	200	200
4. Навеска термически обработанного концентрата сланца, г	2,7560	2,0010	2,1762	2,0880
5. Водорода в навеске, г	0,2486	0,1803	0,1956	0,1848
6. Выделилось водорода в виде сероводорода				
г	0,200	0,145	0,158	0,157
%	80,5	80,2	80,8	84,8
7. Выход освобожденного от не-связанной серы остатка, г	4,175	3,058	3,351	3,374
8. Содержание серы в остатке, %	36,45	36,11	36,87	35,03
9. Связанная керогеном сера ² , г	1,281	0,929	1,045	0,999
10. Соответствующее связанной сере количество водорода, %	32,4	32,4	33,6	34,0
11. Выделилось водорода в результате ароматизации				
% на водород обработанного керогена	48,1	47,8	47,2	50,8
% на водород исходного керогена	46,2	45,8	44,4	45,6
12. Потеря керогеном водорода при термической обработке, %	4,0	4,1	6,0	10,2
13. Всего выделилось водорода при термической обработке и ароматизации, %	50,2	49,9	50,4	55,8

1) Соотношение концентрат : сера составляло во всех опытах 1:3 (по весу).

2) См. примечание к табл.

стема, заполнялись азотом. Количество водорода, улетучивающееся в виде сероводорода, определялось по количеству сульфида кадмия, а вся потеря водорода — по элементарному составу и выходу остатка. Дегидрогенизацию обработанного керогена серой проводили при 220°C в течение 200 часов. Полученные данные приведены в таблицах 5 и 6.

Из приведенных в таблице 6 данных явствует, что содержание гидроароматического водорода, найденное при дегидрогенизации термически обработанного керогена, меньше, чем полученное при обработке серой исходного керогена при 220°C в течение 200 часов. Однако, суммируя выделившийся при дегидрогенизации водород (в пересчете на водород исходного керогена) и водород, выделившийся при термической обработке керогена при 240, 260 и 280°C, получим величины, хорошо совпадающие со значением для гидроароматического водорода, найденным при дегидрогенизации исходного керогена при 220°C. Таким образом, при нагревании керогена при температурах 240—280°C водород выделяется почти исключительно за счет ароматизации гидроароматических циклов. Это дает дополнительные данные для характеристики механизма низкотемпературного разложения сланца и объясняет явление ароматизации сланца и выделения из него водорода при низкотемпературной обработке. Причину получения повышенного содержания в керогене гидроароматического водорода при расчете по данным опыта, проведенного при 280°C (табл. 4), по сравнению с полученным по данным опыта при 260°C следует по-видимому искать в интенсификации реакции алифатических цепей с серой с образованием тиофеновых циклов, а не в образовании новых углеродных циклов. Явная же циклизация алифатических цепей керогена начинается при 300°C, что выражается в превышении суммой содержания гидроароматического водорода, найденного дегидрогенизацией при 220°C предварительного обработанного при 300°C керогена, и водорода, выделившегося при предварительной термической обработке, содержания гидроароматического водорода, рассчитанного по данным дегидрогенизации исходного керогена при 220°C. Поскольку известно, что при 300°C начинает резко возрастать растворимость керогена в органических растворителях [20], то весьма вероятно, что циклизация при 300°C и выше протекает с разрывом длинных алифатических мостиков, а не за счет свободных алифатических заместителей.

6. О содержании в керогене кукерсита ангулярных метильных групп

Дегидрогенизация серой дает возможность установить наличие в структуре вещества ангулярных метильных групп. Для этого необходимо, как было показано в предыдущем сообщении [8], определить количество выделившихся метилмеркаптана и метана.

Для этого проводился специальный опыт, где сероводород поглощался селективно кислым раствором сернокислого кадмия, в котором меркаптаны растворяются, но не осаждаются. На наличие меркаптанов исследовался фильтрат, полученный после отделения осадка сульфида кадмия. Хотя фильтрат и обладал слабым запахом меркаптанов, количество последних было, по-видимому, настолько малым, что качественные реакции на них дали отрицательный результат. Поскольку и в последнем абсорбере, наполненном раствором ацетата кадмия, осадка не было, то меркаптанов при дегидрогенизации керогена очевидно в сколько-нибудь значительном количестве не выделяется.

Количество метана определялось в газе, выделившемся при дегидрогенизации керогена серой при 280°C в течение 45 часов, и в газе, образовавшемся при термической обработке керогена в тех же условиях. В первом случае выделилось примерно 2,6 мл, во втором — 1,1 мл метана на 1 г керогена. Расчет по разности количеств метана показывает, что в ангулярных метильных группах может содержаться около 0,1% углерода керогена, что для характеристики структуры последнего никакого значения не имеет.

Уточнение результатов

Согласно приведенным в таблице 4 данным, содержание в керогене сланца-кукерсита гидроароматического водорода, вычисленное по данным опытов дегидрогенизации при 220—260°C, составляет примерно 50,5% на водород керогена. В пересчете на углерод, исходя из приведенного в таблице 1 элементарного состава керогена и учитывая, что при дегидрогенизации каждый углеродный атом гидроароматического цикла теряет один атом водорода, это составляет 75%. Эти данные явно завышены, так как не учтена побочная реакция длинных алифатических цепей с серой.

В предыдущем сообщении [8] нами было показано, что длинные (более 6 атомов углерода) алифатические цепи реагируют при наличии в них активизирующих группировок с серой с выделением примерно 25% водорода цепи в виде мни-

мого гидроароматического. Фомина [4], исходя из данных опытов по окислению керогена кукурсита и учитывая возможное разрушение кислот в процессе окисления, считает, что 60—65% углерода керогена входит в полиметиленовые структуры. Основываясь на данных об индивидуальном составе кислот, получающихся при окислении керогена [22—26], можно с достаточной степенью вероятности полагать, что в длинные (более шести атомов углерода) алифатические цепи входит 25—35% углерода керогена. Рассчитанное на основе этого предположения содержание в керогене гидроароматического углерода находится в пределах 63—58%, а минимальное содержание гидроароматического водорода — в пределах 42—39% на водород керогена.

Поскольку в примененных условиях полностью не исключается дегидрогенизация пятичленных углеродных циклов, то в приведенные выше пределы содержания в керогене гидроароматического углерода и водорода может входить также часть углерода и водорода пятичленных углеродных циклов, наличие которых однако в керогене не установлено.

Метод дегидрогенизации серой, как и другие современные химические и физические методы, не может дать в случае такого сложного вещества, каким является органическое вещество твердого топлива, весьма точных данных о содержании в нем тех или иных группировок, однако хорошее совпадение результатов настоящей экспериментальной работы с результатом статистического расчета [2] свидетельствует в пользу соответствия установленных структурных параметров керогена, имеющим место в действительности.

Выводы

1. Результаты опытов по дегидрогенизации керогена сланца-кукурсита серой показывают, что 58—63% углерода и не менее 39—42% водорода керогена входят в состав частично или полностью насыщенных циклов, имеющих преимущественно гидроароматический характер.

2. Присоединение серы к керогену до начала дегидрогенизации гидроароматических циклов указывает на наличие в структуре керогена ненасыщенных связей.

3. Повышение содержания фенольной гидроксильной группы в начальный период дегидрогенизации позволяет предпологать, что значительная часть гидроксильных групп керогена связана с гидроароматическими циклами.

4. Дегидрогенизация предварительно термически обработанного керогена свидетельствует о том, что одним из основных путей повышения ненасыщенности углеродного скелета

керогена кукурсита при низкотемпературном разложении является ароматизация гидроароматических группировок. Образование новых циклов посредством разрыва алифатических мостиков начинается, по-видимому, при температурах, превышающих 280°C.

5. Результаты определения в продуктах дегидрогенизации метилмеркаптана и метана указывают на отсутствие в структуре керогена кукурсита аугулярных метильных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. N. Kogerman. Archiv für die Naturkunde Estlands, 10, № 2 (1931).
2. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа. Труды ТПИ, серия А, № 63 (1955).
3. С. С. Семенов, П. В. Шпильгофель, А. М. Аршанский, А. П. Шкляева. Труды ВНИИТ, вып. 10, стр. 180. Ленинград, 1961.
4. А. С. Фомина. Изв. АН ЭССР, серия физ.-мат. и техн. наук, 7, 19 (1958).
5. Н. Г. Титов, М. Ф. Шостаковский, В. И. Касаточкин и др. Изучение химической природы органического вещества сланца Общего Сырта. Научный отчет ИГи АН СССР за 1955 год, фонд ИГи.
6. P. N. Kogerman. Sitzungsberichte der Naturforscher-Gesellschaft bei der Universität Tartu, 34, 166 (1927).
7. P. Kogerman. Keemia Teated, 2, 114 (1935).
8. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. См. наст. сборник, стр. 9.
9. E. Kögös, L. Maros, E. Schulek. Ann. Univ. scient. budapest. Sec. chim., 2, 163 (1960); РЖХ, 16B8 (1961).
10. L. C. Bateman a. o. J. Chem. Soc., 1958, pp. 2838, 2866.
11. L. C. Bateman a. o. J. Applied Polymer Sci., 1, 257 (1959).
12. A. W. Weitkamp. J. Am. Chem. Soc., 81, 3430 (1959).
13. М. Я. Губергриц, Б. Х. Бродская, К. А. Куйв, Л. П. Паальме. Горючие сланцы. Химия и технология. Вып. 4, 1961.
14. К. И. Сысков. Коллоидный журнал, 2, 677 (1936).
15. К. И. Сысков, Т. А. Кухаренко. Зав. лабор., 13, 25 (1947).
16. P. A. Plattner. Dehydrierungen mit Schweser, Selen und Platinmetallen, «Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie». Berlin, 1944.
17. А. С. Броун, Б. В. Иоффе. Научный бюллетень Ленинградского университета, вып. 20, 1948, стр. 11.
18. Т. Е. Алумяэ. Окисление горючего сланца молекулярным кислородом. Диссертация, фонд ТПИ, 1954.
19. А. Я. Аарна. Труды ТПИ, серия А, № 63, 1955.
20. А. Я. Аарна, Ю. Т. Риккен. Труды ТПИ, серия, № 97, 1957.
21. Ю. Т. Риккен. Горючие сланцы. Химия и технология. Вып. 3, 1959.
22. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль. Изв. АН ЭССР, 4, 48 (1955).
23. Л. Я. Побуль, А. С. Фомина. Изв. АН ЭССР, серия физ.-мат. и техн. наук, 6, 190 (1957).
24. А. С. Фомина, А. И. Ильин, Р. Э. Вески. Горючие сланцы. Химия и технология. Вып. 4, 1961.
25. В. А. Проскуряков, З. В. Соловейчик. Труды ВНИИТ, вып. 10, 1961, стр. 64 и 81.
26. А. Фомина, Р. Вески, А. Ильин, М. Пальвадре. Бюлл. научно-техн. инф. «Горючие сланцы», № 6, 1963.

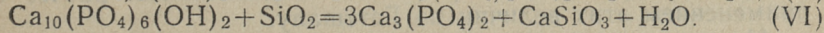
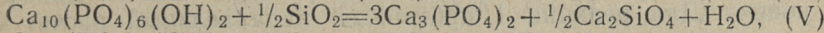
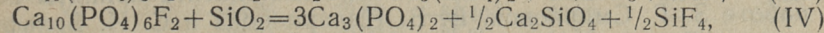
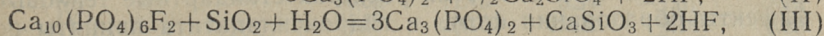
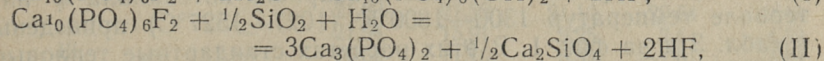
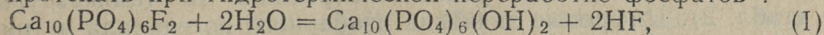
УДК 661.632

М. А. Вейдерма

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ГИДРОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ

До последнего времени в литературе не опубликовано результатов термодинамических расчетов реакций, протекающих при гидротермической переработке природных фосфатов. Долгое время препятствием для проведения таких расчетов служило отсутствие исходных данных — термодинамических свойств индивидуальных соединений, принимающих участие в этих реакциях. За последние 10—15 лет, в результате работ Е. Игена, Ц. Уэкфильда, К. Ильмора, А. Готтшала, З. Г. Смирновой, В. В. Илларионова и С. И. Вольфовича [1—3], большинство из этих свойств было определено, что делает возможной термодинамическую оценку этого процесса. Впервые она дана в монографии С. И. Вольфовича и его сотрудников [4].

В настоящей работе выполнены термодинамические расчеты для следующих реакций, протекающих или могущих протекать при гидротермической переработке фосфатов*:



Равновесие реакции $\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 4\text{HF}$ смещено при высоких температурах (порядка 900°C и выше) в сторону гидролиза фтористого кремния [5] и поэтому образованием последнего в реакционной зоне (реакций I—III) пренебрегаем.

* Для тетракальцийфосфата и силикофосфатов кальция термодинамические свойства не определены, в связи с чем отсутствует возможность проведения точных расчетов для реакций с их участием.

Исходные данные для термодинамических расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Термодинамические свойства соединений, участвующих в процессе обесфторивания фосфатов

* Соединение, модификация, агрегатное состояние	Литерат. источник	Зависимость теплоемкости C_p от температуры	ΔH°_{298} ккал/моль	S°_{298}	ΔZ°_{298} ккал/моль
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2^*$	1—3	$226,04 + 28,88 \cdot 10^{-3}T - 48,82 \cdot 10^{-5}T^{-2}$	-3269 (-3262)	185,5	—
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2^*$	1—3	$228,52 + 39,62 \cdot 10^{-3}T - 50,00 \cdot 10^{-5}T^{-2}$	-3212 (-3231)	186,6	—
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-}\alpha$	6	$48,24 + 39,68 \cdot 10^{-3}T - 5,00 \cdot 10^{-5}T^{-2}$	-986,2	57,6	-929,7
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-}\alpha$	6,7	$27,16 + 19,60 \cdot 10^{-3}T$	-537,0	30,5	—
CaSiO_3 , воллстонит	6	$26,64 + 3,60 \cdot 10^{-3}T - 6,52 \cdot 10^{-5}T^{-2}$	-378,6	19,6	-358,2
SiO_2 , кристаллит	6	$14,40 + 2,04 \cdot 10^{-3}T$	-205,0	10,4	-192,1
H_2O , газ	6	$7,17 + 2,56 \cdot 10^{-3}T + 0,08 \cdot 10^{-5}T^{-2}$	-57,80	45,106	-54,636
HF , газ	6	$6,43 + 0,82 \cdot 10^{-3}T$	-64,2	41,47	-64,7
SiF_4 , газ	6	$22,95 + 2,65 \cdot 10^{-3}T - 4,72 \cdot 10^{-5}T^{-2}$	-370	67,77	-360

* В скобках ΔH°_{298} указана по Готтшалу.

В результате расчетов методом точного интегрирования получены уравнения зависимостей изобарного потенциала и константы равновесия указанных реакций от температуры (табл. 2). Цифровые значения изобарного потенциала в интервале температур 1300—1800°K (1027—1527°C) приведены в табл. 3 и на фиг. 1. В этих расчетах стандартные тепловые эффекты образования фтор- и гидроксилapatита приняты по работе З. Г. Смирновой, В. В. Илларионова и С. И. Вольфовича. Для реакции I произведен параллельный расчет с применением этих величин по Готтшалу.

Из данных табл. 3 и фиг. 1 вытекает, что из всех рассматриваемых реакций наиболее трудноосуществимой является реакция I — обесфторивание фторапатита одним водяным паром. Обесфторивание фторапатита кремнеземом (реакция IV) должно происходить значительно легче. Применением обоих реагентов — кремнезема и водяного пара (реакции II и III) — изобарный потенциал процесса снижается настолько, что приобретает отрицательный знак при температурах 1685—1735°K (1412—1462°C). При этом увеличение добавки

Таблица 2

Уравнения для расчета изобарного потенциала (в ккал/моль) и константы равновесия реакций I—VI.

Реакция	У р а в н е н и я
I	$\Delta Z^\circ_T = 43130 - 2,303T \lg T - 3,63 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,67 \cdot 10^5 T^{-1} + 15,66T$ $\lg K_p = -9426T^{-1} + 0,5031 \lg T + 0,793 \cdot 10^{-3}T - 0,146 \cdot 10^5 T^{-2} - 3,42$
I*	$\Delta Z^\circ_T = 17130 - 2,303T \lg T - 3,63 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,67 \cdot 10^5 T^{-1} + 15,65T$ $\lg K_p = -3744T^{-1} + 0,503 \lg T + 0,793 \cdot 10^{-3}T - 0,146 \cdot 10^5 T^{-2} - 3,42$
II	$\Delta Z^\circ_T = 10140 + 156,4T \lg T - 49,01 \cdot 10^{-3}T^2 - 16,87 \cdot 10^5 T^{-1} - 489,1T$ $\lg K_p = -22160T^{-1} - 34,84 \lg T + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 3,69 \cdot 10^5 T^{-2} + 106,9$
III	$\Delta Z^\circ_T = 90194 + 145,9T \lg T - 45,40 \cdot 10^{-3}T^2 - 13,61 \cdot 10^5 T^{-1} - 447,3T$ $\lg K_p = -19720T^{-1} - 31,90 \lg T + 9,92 \cdot 10^{-3}T + 2,91 \cdot 10^5 T^{-2} + 97,76$
IV	$\Delta Z^\circ_T = 89108 + 162,7T \lg T - 49,62 \cdot 10^{-3}T^2 - 15,73 \cdot 10^5 T^{-1} - 487,4T$ $\lg K_p = -19480T^{-1} - 35,56 \lg T + 10,84 \cdot 10^{-3}T + 3,44 \cdot 10^5 T^{-2} + 106,5$
V	$\Delta Z^\circ_T = 58271 + 161,8T \lg T - 45,37 \cdot 10^{-3}T^2 - 17,54 \cdot 10^5 T^{-1} - 538,1T$ $\lg K_p = -12735T^{-1} - 35,35 \lg T + 9,92 \cdot 10^{-3}T + 3,83 \cdot 10^5 T^{-2} - 117,6$
VI	$\Delta Z^\circ_T = 47065 + 148,2T \lg T - 41,77 \cdot 10^{-3}T^2 - 14,28 \cdot 10^5 T^{-1} - 462,9T$ $\lg K_p = -10290T^{-1} - 32,10 \lg T + 9,13 \cdot 10^{-3}T + 3,12 \cdot 10^5 T^{-2} + 101,2$

* Расчет произведен по данным ΔH°_{298} по Готтшалу.

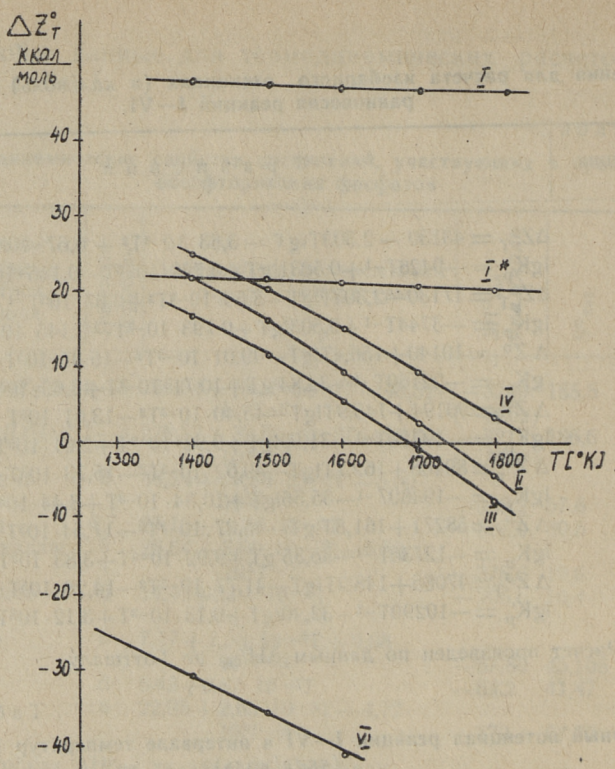
Таблица 3

Изобарный потенциал реакции I—VI в интервале температур 1300—1800°K (ккал/моль)

Реакция	1300	1400	1500	1600	1700	1800
I	—	47,84	47,53	47,14	46,65	46,11
I*	—	21,83	21,52	21,12	20,64	20,14
II	—	21,54	15,91	9,25	2,51	-4,53
III	—	16,62	11,49	5,34	-1,01	-7,83
IV	—	24,82	20,16	15,02	9,18	3,23
V	-64,26	-72,82	-81,40	-90,92	—	—
VI	-26,21	-30,92	-35,85	-41,53	—	—

кремнезема от молекулярного соотношения его к фторапатиту $1/2:1$ (реакция II) до эквимолекулярного соотношения (реакция III)*, а также замена кристаллической двуокиси кремния аморфной благоприятствуют снижению изобарного потенциала. Разложение гидроксилapatита с участием SiO_2 , при отсутствии тормозящих препятствий кинетического или

* Весовое содержание SiO_2 в шихте составляет соответственно 2,89% и 5,64% (вес.).



Фиг. 1. Зависимость изобарного термодинамического потенциала реакций I—VI от температуры

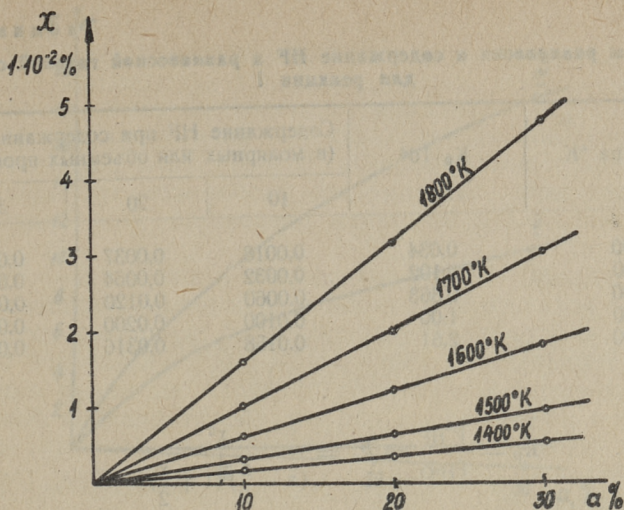
другого порядка, должно протекать при этих температурах самопроизвольно.

Положительные значения изобарного потенциала не означают полной невозможности протекания реакций, т. к. при расчетах парциальное давление газообразных компонентов принято равным 1 ат. При других парциальных давлениях газов

$$\Delta Z_T = \Delta Z_T^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad \text{для реакции I,}$$

$$\Delta Z_T = \Delta Z_T^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{для реакции II и т. д.,}$$

т. е. знак и величина изобарного потенциала зависят также от парциальных давлений газовых компонентов реакций.



Фиг. 2. Зависимость равновесного содержания HF (x) от температуры и начального содержания водяных паров в газовой смеси (a)

Для вычисления равновесного содержания HF в газовой фазе для реакции I в зависимости от начального содержания водяных паров (при общем давлении 1 ат) использовано уравнение

$$k_p = \frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} = k_c = \frac{x^2}{(a-x)^2},$$

где

x — равновесное содержание HF в газовой смеси в молярных долях,

a — начальное содержание водяных паров в смеси в молярных долях (принимается при расчетах 0,1; 0,2 и 0,3).

Результаты вычислений для диапазона температур 1400—1800°K представлены в табл. 4 и на фиг. 2. Из этих данных следует, что протеканию этой реакции благоприятствуют повышение температуры, увеличение концентрации водяных паров в газовой фазе и непрерывное удаление фтористых газов.

Для установления влияния содержания водяных паров в газах на протекание реакций II и III проведены аналогичные расчеты для 1600°K по уравнению

Таблица 4

Константы равновесия и содержание HF в равновесной газовой смеси для реакции I

Температура °K	$K_p \cdot 10^6$	Содержание HF при содержании H_2O (в молярных или объемных процентах)		
		10	20	30
1400	0,034	0,0018	0,0037	0,0055
1500	0,102	0,0032	0,0064	0,0096
1600	0,363	0,0060	0,0120	0,0181
1700	1,00	0,0100	0,0200	0,0300
1800	2,51	0,0158	0,0316	0,0475

$$K_p = \frac{p_{HF}^2}{p_{H_2O}} = K_c = \frac{x^2}{(a - \frac{x}{2})(1 + \frac{x}{2})}$$

Результаты этих расчетов приведены в табл. 5 и сопоставлены с данными для реакции I на фиг. 3.

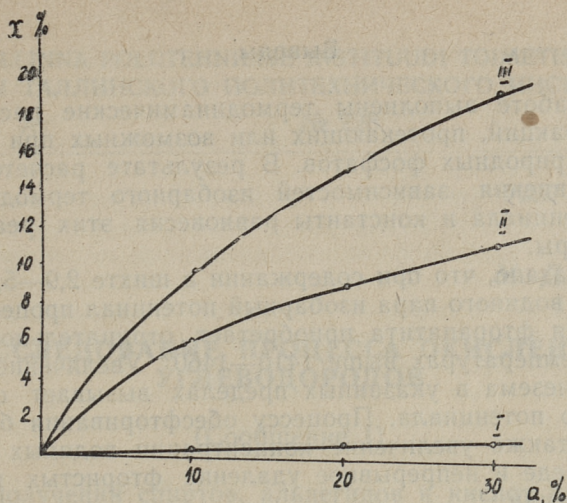
Таблица 5

Константы равновесия и содержание HF в равновесной газовой смеси при 1600° K для реакций II и III

Реакция	K_p	Содержание HF при содержании H_2O (в молярных или объемных процентах)		
		10	20	30
II	0,0546	6,23	9,36	11,79
III	0,1864	9,93	15,64	20,20

Полученные данные показывают, что равновесный выход HF для реакции I возрастает линейно с увеличением содержания водяного пара в газовой фазе. Для реакций с участием кремнезема (реакции II и III) эта зависимость является более сложной — с увеличением содержания водяного пара влияние последнего на выход HF уменьшается.

В приведенных расчетах не принято во внимание образование твердых растворов в реагирующей смеси. Как известно, изобарный термодинамический потенциал твердого раствора всегда ниже этой величины механической смеси такого же со-



Фиг. 3. Зависимость равновесного содержания HF (x) от типа реакции и начального содержания водяных паров в газовой смеси (a) при 1600°K

става [8]*. Это обстоятельство благоприятствует разрушению фторапатита в начале реакции и делает его возможным в условиях, где это на первый взгляд, исходя из обыкновенных термодинамических расчетов, представляется невозможным. Например, при обработке синтетического фторапатита водяным паром при 1400°С без введения кремнезема, т. е. при протекании реакции I, достигнуто в лабораторных условиях его обесфторивание на 80% и более [4], хотя это по данным табл. 3 и 4 является маловероятным.

Все же, результаты термодинамического анализа процесса гидротермической переработки фосфатов позволяют сделать ряд ценных выводов о влиянии температуры, содержания водяных паров и добавки кремнезема на полноту этого процесса, устанавливать условия и объяснять результаты экспериментальных исследований и производственного процесса.

* Для теплосодержания фосфатов по длине вращающейся печи в процессе их обесфторивания это показано В. Б. Земельманом [9]. Ход изменения термодинамического потенциала можно считать примерно аналогичным полученному им распределению величины теплосодержания.

Выводы

1. В работе выполнены термодинамические расчеты основных реакций, протекающих или возможных при обесфторивании природных фосфатов. В результате расчетов получены уравнения зависимостей изобарного термодинамического потенциала и константы равновесия этих реакций от температуры.

2. Показано, что при содержании в шихте 2,9—5,6% SiO_2 и избытке водяного пара изобарный потенциал процесса обесфторивания фторапатита приобретает отрицательное значение при температурах выше 1410—1460°. Увеличение количества кремнезема в указанных пределах вызывает снижение изобарного потенциала. Процессу обесфторивания благоприятствуют также увеличение концентрации водяных паров в газовой среде и непрерывное удаление фтористых газов из сферы реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. P. Egan, Z. T. Wakefield, K. L. Elmore. *Journal Amer. Chem. Soc.*, **72**, № 6, 2418 (1950), **73**, № 12, 5579, 5581 (1951).
2. A. J. Gottschal. *Journal South Afric. Chem. Inst.*, **11**, № 2, 45 (1958).
3. З. Г. Смирнова, В. В. Илларионов, С. И. Вольфкович. *ЖНХ*, **7**, № 8, 1179 (1962).
4. С. И. Вольфкович, В. В. Илларионов, А. А. Ионасс, А. А. Малый, Р. Е. Ремён. Гидротермическая переработка фосфатов на удобрения и кормовые средства. Изд. «Химия», 1964.
5. И. Г. Рысс. Химия фтора и его неорганических соединений. Госхимиздат, 1956.
6. М. Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика. Госхимиздат, 1953.
7. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др. Термические константы неорганических веществ. Изд. АН СССР, 1949.
8. В. Я. Аносов, С. А. Погодин. Основные начала физико-химического анализа. Изд. АН СССР, 1947.
9. В. Б. Земельман. *ЖПХ*, **37**, № 1, 41 (1964).

М. Д. Миккал*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Сообщение I)

При получении спиртов, альдегидов и кислот перспективным сырьем должны являться предельные углеводороды в виде попутных газов при добыче нефти, а также газы крекинга. Известно, что попутные газы добычи нефти в различных районах не находят еще рационального применения и в ряде случаев даже сжигаются. Недостаточно исследованный вопрос неполного окисления углеводородов имеет поэтому большое практическое значение.

Некоторые положительные результаты получены только при некаталитическом окислении низших предельных углеводородов (от C_2 до C_4) под давлением, при гомогенном катализе в присутствии бромистого водорода или окисей азота и при окислении под давлением в растворах в присутствии катализаторов.

В частных случаях в промышленности используется неполное окисление пропана и бутана. Некаталитическое окисление проводится под давлением (10—80 ат) в газовой фазе при температурах 170—450°C [1, 2, 3, 4]. Достигаемая степень окисления равна 8—10% от исходного бутана. Количество полезных продуктов, в основном альдегидов, равно 25—50% от окисленного бутана. Лучшие результаты получены путем окисления бутана и пропана в жидкой фазе в соответствующем растворителе (уксусная кислота) и в присутствии катализатора (ацетатов или стеаратов марганца, кобальта и никеля). Давление в этом случае равно 50—80 ат, температура 150—170°C [1, 4, 5].

В литературе реже встречаются данные о гетерогенном каталитическом окислении низших предельных углеводородов. Выходы полезных продуктов окисления невысоки [6].

* Научный руководитель Х. Т. Раудсепп.

Так, при окислении *n*-бутана над пятиокисью ванадия, при температуре 385°C, при большом избытке кислорода степень окисления составляет только 7%. При этом образуется только 10% из окисленного бутана продуктов неполного окисления.

Окисление углеводородов происходит через многие промежуточные продукты. Скорости окисления углеводородов и продуктов их частичного окисления обычно почти равны [7, 8, 9]. Сказанное является одной из причин, препятствующих получению из углеводородов продуктов неполного окисления.

Присутствие катализаторов может повлечь за собой различное изменение скоростей отдельных реакций. Решение проблемы неполного окисления предельных углеводородов возможно при условии нахождения катализаторов, окисление углеводородов и кислородсодержащих промежуточных продуктов на которых протекает с различными скоростями [10, 11].

Целью настоящей работы было выявление возможностей получения из предельных углеводородов кислот и других продуктов частичного окисления.

Продукты неполного окисления получают преимущественно на окислах металлов, принадлежащих к группе *n*-полупроводников (V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 и др.) [6, 9, 12, 13, 14, 15, 16, 17].

В настоящей работе исследовалось окисление на окислах ванадия бутана. Свойства ванадиевых катализаторов изучены подробно при использовании их для окисления ароматических углеводородов [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26]. Данных об использовании их при окислении предельных углеводородов в литературе не встречается.

Экспериментальная часть Методика опытов

В качестве предельного углеводорода использовался *n*-бутан. Бутан изготовлялся из бромистого *n*-бутила путем реакции Гриньяра.

Для приготовления катализатора пемза с зерновым составом 1—2 мм пропитывалась горячим насыщенным раствором ванадата аммония, высушивалась и разлагалась в струе воздуха при 450—500°C. Для увеличения количества V_2O_5 на пемзе названная операция повторялась несколько раз. Для получения катализаторов, содержащих низшие окислы ванадия, катализатор восстанавливался в токе бутана, разбавленного азотом (1:1), в течение 20 минут при 450°C. В этих условиях суммарное содержание четырехвалентного ванадия соответствует VO_2 .

Реактором служила кварцевая трубка ($d=16$ мм), установленная в вертикальной трубчатой печи. В реактор засыпалось 10 мл (или 5 мл) гранулированного катализатора. Температура опыта измерялась в середине слоя катализатора хромель-копелевой термопарой. Исходная газовая смесь (углеводород-воздух) хранилась в газометре, скорость пропускаемого газа измерялась реометром. Газ перед пропуском в реактор высушивался безводным хлористым кальцием.

Газы, выходящие из реактора, проходили наполненные водой абсорберы (2 колбы с 20 мл воды) и собирались в приемниках емкостью в 1,2 литра. Большие пробы газа собирались в газометре.

Образующиеся при реакции кислоты, улавливаемые в абсорберах, определялись титрованием 0,1 норм. раствором едкого натра. Альдегиды определялись путем осаждения димедоном. Выходящие газы анализировались в аппарате ВТИ. Определялось содержание CO_2 , CO , O_2 , непредельных углеводородов, водорода и предельных углеводородов. Для определения изменений состава катализатора из среднего слоя катализатора отбирались пробы (0,2 г), которые растворялись в 40%-ном растворе серной кислоты. Восстановленный ванадий определялся титрованием 0,05 норм. раствором марганцовокислого калия. Количество восстановленного на катализаторе ванадия (V^{3+} и V^{4+}) выражено в миллиграммах четырехвалентного ванадия на 1 г катализатора. Суммарное содержание ванадия ($\text{V}_{\text{общ}}$) на носителе определялось весовым методом. Степень восстановления катализатора выражена соотношением четырехвалентного и общего ванадия.

Нагревание катализатора до температуры опыта и охлаждение проводились в атмосфере исходного газа. Продолжительность реакции выражена путем условного времени контакта в секундах.

Степень окисления и выходы продуктов окисления даны в пересчете на пропускаемый бутан. При выражении количества кислот предполагалось, что образуется уксусная кислота, хотя могут образовываться и другие кислоты.

Селективность выражает количество продуктов неполного окисления (кислоты и альдегиды) в процентах от окисленного бутана.

Изменение катализатора при окислении бутана на окислах ванадия нанесенных на пемзу

Окисление бутана на пятиокиси ванадия, осажденной на пемзу, исследовалось в интервале температур $250^\circ\text{--}450^\circ\text{C}$.

Количество пятиоксида ванадия на носителе равнялось 36%, или 202 мг ванадия на 1 г катализатора. Через определенные промежутки времени температура реакции, без промежуточного регенерирования катализатора, поднималась. Результаты опыта приведены в таблице 1.

Таблица 1

Окисление бутана над пятиокисью ванадия (на пемзе) при температурах 250—450°C. Исходный газ: 20% бутана, 15% кислорода, 65% азота

№ пробы	Температура опыта, °С	Время контакта, в сек.	Время от начала опыта, в мин	Продукты окисления				Степень окисления, %	Селективность, %
				Кислоты			CO + CO ₂ , %		
				мэкв на 1 моль пропущенного бутана	мэкв на 100 л пропущенной газовой смеси	%			
1	250	1.0	24	Заметного окисления не происходит					
2	300	1.0	36	2	2	0,12	0,4	0,52	23
3	300	6.0	96	3	3	0,14	1,1	1,24	11
4	350	1.0	133	10	9	0,50	1,2	1,7	30
5	375	1.0	157	11	10	0,54	1,7	2,24	24
6	400	1.0	181	11	10	0,58	2,0	2,58	22
7	425	1.0	259	15	14	0,77	3,6	4,37	18
8	450	1.0	295	12	11	0,60	4,3	4,9	12

Из данных опыта выяснилось, что заметное окисление бутана начинается на данном катализаторе при температуре 300°C. С повышением температуры степень окисления увеличивается и при температуре 450°C степень окисления бутана в 10 раз больше, чем при температуре 300°C.

Основными продуктами неполного окисления являются кислоты. Из альдегидов найдены только следы формальдегида (по температуре плавления продукта конденсации альдегида с димедоном). Лучшая селективность наблюдается при температурах 350—375°C. Выход кислот составляет при этом 20—30% от окисленного бутана. При повышении температуры селективность падает и составляет только 12% при 450°C. Некоторое увеличение селективности в интервале температур 300—350°C объясняется восстановлением катализатора во время опыта. Степень восстановления ванадия равнялась в конце опыта 98% ($V^{4+} : V_{\text{общ}} = 0,98$). Суммируя результаты опыта можно сделать вывод, что для получения продуктов неполного окисления углеводородов селективным катализатором являются низшие окислы ванадия V_2O_4 (V_2O_3) при температурах 300°—350°—375°.

Следующие опыты проведены на той же восстановленной окиси ванадия при температурах 275—325°C. Для предотвращения окисления катализатора, содержание кислорода в исходном газе было уменьшено до 10%.

В таблице 2 приведены результаты окисления бутана на восстановленной окиси ванадия при температуре 300°C.

Таблица 2

Окисление бутана на восстановленной окиси ванадия на пемзе при температуре 300°C и $V^{4+} : V_{\text{общ}} = 0,98$; исходный газ: 40% бутана, 10% кислорода, 50% азота

№ пробы	Время контакта, в сек	Время от начала опыта, в мин	Продукты окисления				Степень окисления, %	Селективность, %
			Кислоты			CO + CO ₂ %		
			мэкв на 1 моль пропущенного бутана	мэкв на 100 л пропущенной газовой смеси	%			
1	1,0	13	8	14	0,40	0,7	1,1	36
2	1,0	26	9	16	0,44	0,7	1,14	42
4	6,0	132	12	21	0,59	1,0	1,59	37
7	6,0	509	15	27	0,77	0,9	1,67	46

При сравнении результатов окисления бутана на восстановленной окиси ванадия (таблица 2) с результатами, полученными на пятиокиси ванадия при 300°C (таблица 1, пробы 2 и 3), выясняется, что степень окисления бутана на восстановленной окиси ванадия в 1,5—2 раза больше и селективность почти в 2 раза выше, чем на пятиокиси ванадия. Селективность окисления бутана на восстановленной окиси ванадия достигает 40%. Выход кислот на восстановленном катализаторе в 4—5 раз больше, чем на пятиокиси ванадия.

Из анализа проведенных опытов следует, что более активным и селективным катализатором для окисления бутана является восстановленная окись ванадия, а не пятиокись ванадия.

Влияние количества ванадия на носителе на окисление бутана

На основании полученных результатов следующие опыты проводились на восстановленной окиси ванадия. Для выяснения оптимального количества ванадия на носителе, окисление бутана проводилось на катализаторах с различными количествами окиси ванадия на носителе. Все опыты проводились в

одинаковых условиях при температуре 300°C, времени контакта 6 секунд и при содержании в исходном газе 40% бутана, 10% кислорода и 50% азота.

Предварительные опыты показали, что свойства катализатора во время опыта изменяются. Для выяснения того, как изменяется на катализаторе количество четырехвалентного ванадия — уменьшается ли это количество постепенно или через некоторое время образуется катализатор с постоянным содержанием четырехвалентного ванадия — во время работы отбирались для анализа пробы катализатора.

Предварительные опыты показали, что свойства катализаторов в начале опыта довольно сильно изменяются. После работы в течение 1—1,5 часов образуется катализатор с определенным содержанием четырехвалентного ванадия, который в дальнейшем уменьшается очень медленно. Окисление бутана над образовавшимся катализатором протекает теперь с одинаковой скоростью и селективностью в течение 3—4 часов.

В таблице 3 представлены данные о зависимости выходов кислот и $\text{CO} + \text{CO}_2$ от содержания на катализаторе ванадия.

Для получения сравнительных данных в таблице 3 приведены данные о каждой четвертой пробе опыта.

Таблица 3

Окисление бутана на катализаторе с различными количествами ванадия на носителе. Температура опыта 300°C; время контакта 6 секунд. Исходный газ: 40% бутана; 10% кислорода, 50% азота

№ опыта	Время от начала опыта, в мин	Общее количество ванадия на носителе, мг/г катал.	V^{4+} ; $V_{\text{общ}}$	Продукты окисления				Степень окисления, %	Селективность, %
				кислоты			$\text{CO} + \text{CO}_2$		
				мэкв на 1 моль пропущенного бутана	мэкв на 100 л газовой смеси	%			
3	70	51	0,55	6	13	0,30	0,3	0,6	50
4	109	101	0,90	15	27	0,70	0,8	1,5	47
5	118	126	0,95	20	39	1,00	1,0	2,0	50
6	122	143	0,85	18	37	0,90	0,8	1,7	53
7	122	198	0,87	20	38	0,98	1,2	2,18	45
8	132	230	0,87	19	37	0,93	1,1	2,03	46
9	135	615	0,99	48	105	2,40	4,0	6,4	38

Для сравнения был проведен опыт окисления бутана в тех же условиях на восстановленной окиси ванадия без носителя (опыт 9). Результаты опыта показывают, что с повышением содержания ванадия выход кислот увеличивается. Сте-

пень окисления бутана на катализаторе без носителя в три раза больше, чем максимально достигаемая степень окисления над окисью ванадия, нанесенной на пемзу.

Селективность окисления всех опытов была почти одинаковой, колеблясь от 40—50%. Уменьшение селективности на чистой окиси ванадия незначительно и выход кислот увеличивается примерно в 2,5 раза, доходя до 2,4—2,6% на исходный бутан.

Влияние температуры на выход кислот. Стабильность восстановленного катализатора

Следующие опыты были поставлены для изучения стабильности катализатора при длительной работе, а также влияния на выход кислот температуры и продолжительности контакта. Опыты проводились на катализаторе с максимальным количеством окиси ванадия на носителе (230 мг ванадия на 1 г катализатора). Состав исходного газа равнялся во всех опытах 40% бутана, 10% кислорода и 50% азота.

Для выяснения влияния на выход кислот температуры, проводились опыты при температурах 275—325°C. Результаты этих опытов приведены в таблице 4. В таблице приведены данные каждой четвертой пробы опыта.

Таблица 4

Влияние температуры на окисление бутана на восстановленной окиси ванадия. Время контакта 6 сек.; $V_{\text{общ}}$ 230 мг на 1 г катализатора. Исходный газ: 40% бутана, 10% кислорода, 50% азота

№ опыта	Температура опыта, °C	$V_{\text{H}^+} : V_{\text{общ.}}$	Выход продуктов окисления			Степень окисления, %	Селективность, %
			кислоты		$\text{CO} + \text{CO}_2$, %		
			мэкв на 1 моль пропущенного бутана	%			
10	275	0,87	9	0,45	0,4	0,85	53
8	300	0,82	19	0,93	1,1	2,03	46
11	325	0,73	27	1,33	2,8	4,13	32

При повышении температуры на 50°C (от 275 до 325°C) степень окисления увеличивается примерно в 5 раз. В то же время селективность неполного окисления снижается только на 20%. Выход кислот от окисленного бутана в том же интер-

вале температур повышается в 3 раза (от 0,45% при 275°C до 1,33% при 325°C).

Изучение изменения содержания четырехвалентного ванадия в катализаторах на носителе и свойств катализатора при длительной работе при температурах 275—325°C показало, что при температурах 275 и 300°C в приведенных условиях опыта количество четырехвалентного ванадия постоянно уменьшается, с одновременным уменьшением и выхода кислот. При температуре 275°C (опыт 10) выход кислот в начале опыта равен 0,5% от исходного бутана и после четырехчасовой работы катализатора понижается до 0,3%. При температуре 300°C (опыт 8) выход кислот в начале опыта равен 0,9% и после семичасовой работы уменьшается до 0,4%. Из-за маленького выхода кислот продолжение этих опытов не представляло практического интереса.

При этих условиях опыта только при температуре 325°C (опыт 11) образуется катализатор, работающий длительное время (10 часов) с одинаковой активностью. Результаты опыта при 325°C приведены в таблице 5.

Таблица 5

Окисление бутана над восстановленной окисью ванадия на пемзе при температуре 325°C. Исходный газ: 40% бутана, 10% кислорода, 50% азота. Время контакта 6 сек., $V_{\text{общ}}$ — 230 мг на 1 г катализатора

№ пробы	Время от начала опыта, в мин	$V^{4+} : V_{\text{общ}}$	Продукты окисления		$\text{CO} + \text{CO}_2$, %	Степень окисления, %	Селективность, %
			кислоты				
			мэкв на 1 моль пропущенного бутана	%			
1	36	0.83	16	0.80	2.5	3.3	24
3	120	0.78	23	0.17	2.7	3.87	30
5	207	0.73	27	1.33	2.8	4.13	32
7	296	0.72	26	1.32	2.8	4.12	32
9	391	0.70	29	1.44	2.9	4.34	33
12	541	0.70	28	1.39	2.4	3.79	37
14	643	0.68	26	1.31	2.2	3.51	37

В начале опыта количество четырехвалентного ванадия на катализаторе вскоре уменьшается до 70% от общего количества ванадия. В течение следующих 9 часов состав катализатора почти не изменяется. Уменьшение количества четырехвалентного ванадия за это время составляет только 4—5%.

Выход кислот остается постоянным и составляет 1,3—1,4% от исходного бутана. Результаты опытов показывают, что при подходящих условиях окисление бутана над восстановленной окисью ванадия возможно в течение длительного времени без необходимости регенерирования катализатора.

На основании проведенных опытов подходящим интервалом температур для окисления бутана на восстановленном катализаторе окиси ванадия можно считать 300—325°C. При этом степень окисления равна 2—4% и выход кислот 30—40% от окисленного бутана.

Влияние на выход кислот продолжительности контакта

Влияние продолжительности контакта при окислении бутана исследовалось при температурах 300 и 325°C. Данные о проведенных опытах приведены в таблицах 6 и 7.

При определенной продолжительности контакта опыты проводились в течение 5—7 часов. При этом содержание четырехвалентного ванадия в катализаторе в отдельных опытах несколько изменялось. Различие в концентрациях четырехвалентного ванадия не достигает более 6% от общего количества ванадия и зависит от различия между концентрациями кислорода выходящих газов.

Таблица 6

Окисление бутана при различной продолжительности контакта при температуре 300°C. $V_{\text{общ}}$ 230 мг на 1 г катализатора; исходный газ: 40% бутана, 10% кислорода, 50% азота

№ опыта	Время контакта, в сек	$V^{4+} : V_{\text{общ}}$	Выход продуктов окисления				Степень окисления, %	Селективность, %
			кислоты			$\text{CO} + \text{CO}_2$, %		
			мэкв на 1 моль пропущенного бутана	мэкв на 100 л пропущенной газовой смеси	%			
12	1,0	0,82	7	12	0,35	0,4	0,75	47
13	3,0	0,80	11	20	0,55	0,7	1,25	44
8	6,0	0,78	19	37	0,93	1,1	2,03	46
14	10,0	0,74	18	35	0,90	1,4	2,30	39
15	15,0	0,76	32	57	1,58	2,4	3,98	40
16	18,0	0,76	25	44	1,26	3,7	4,96	25

Таблица 7

Окисление бутана при различной продолжительности контакта при температуре 325°C. $V_{\text{общ}}$ 230 мг на 1 г катализатора. Исходный газ: 40% бутана, 10% кислорода, 50% азота

№ опыта	Время контакта, в сек	$V^{4+} : V_{\text{общ}}$	Выход продуктов окисления				Степень окисления, %	Селективность, %
			кислоты			$\text{CO} + \text{CO}_2, \%$		
			мэв на 1 моль пропущенного бутана	мэв на 100 л пропущенной газовой смеси	%			
17	2,0	0,71	10	18	0,5	0,8	1,3	38
18	4,0	0,70	18	32	0,9	1,5	2,4	38
11	6,0	0,73	27	47	1,33	2,8	4,13	32
19	8,0	0,72	24	43	1,2	3,4	4,6	25
20	10,0	0,74	22	39	1,1	4,5	5,6	20

При обеих температурах увеличение времени контакта вызывает, как правило, и повышение степени окисления, причем количество $\text{CO} + \text{CO}_2$ в продукте реакций растет быстрее, чем выход кислот. Селективность в то же время неуклонно снижается. До определенной продолжительности контакта выход кислот из исходного бутана все же растет. Каждой температуре соответствует своя оптимальная продолжительность контакта, при которой выход кислот из пропускаемого бутана является максимальным. При данных условиях опыта (состав исходного газа) и температуре 300°C оптимальной продолжительностью контакта является 15 секунд. В этих условиях образуется 1,58% кислот, селективность 40%. Оптимальная продолжительность контакта при температуре 325°C — 6 сек. В этих условиях реакций выход кислот из пропускаемого бутана составляет 1,39%, а окисленного бутана 32%.

Предельные углеводороды являются дешевым сырьем и поэтому проведение процесса образования кислот при высокой селективности не является необходимым, особенно тогда, когда степень окисления низка. Например, при температуре 300°C и времени контакта равном 1 секунде выход кислот составляет 0,35% от исходного бутана, хотя селективность в данном случае высока (47%). Целесообразно проводить процесс окисления при большей продолжительности контакта, так как увеличивается выход кислот, хотя селективность в данном случае и ниже. При сравнении результатов опытов,

проведенных при 300° и 325°C выяснено, что процесс окисления бутана целесообразно проводить при более низкой температуре (300°) и длительном контакте (15 сек.), так как выход кислот на пропускаемый бутан и селективность значительно выше, чем при температуре 325°C.

Лучшие результаты в проведенных опытах получены при температуре 300°C и продолжительности контакта равной 15 сек. (таблица 6, опыт 15), где выход кислот на 100 л пропускаемой газовой смеси равнялся 57 миллиэквивалентам кислот и селективность составляла 40%.

Подобный результат значительно лучше результатов гетерогенного каталитического окисления бутана, описанных в литературе [6] и сходных по выходу полезных кислородсодержащих продуктов, полученных при некаталитическом окислении бутана под давлением [3].

Выводы

1. Показано, что двуокись ванадия VO_2 является селективным катализатором при неполном окислении предельных углеводородов.

2. Установлено, что основным продуктом неполного окисления бутана являются кислоты. Выход кислот при окислении бутана над двуокисью ванадия в 4—5 раз выше, чем при окислении над пятиокисью ванадия.

3. При увеличении количества ванадия на пемзе, степень окисления бутана повышается, а селективность почти не изменяется. Максимальная степень окисления обнаружена над двуокисью ванадия без носителя.

4. Оптимальным интервалом температуры при окислении бутана над двуокисью ванадия является 300—325°C при этом степень окисления равна 2—4% и выход кислот 30—40% от окисленного бутана.

5. Каждой температуре окисления соответствует определенное время контакта. Из-за лучшей селективности, окисление бутана целесообразно проводить при низкой температуре и более продолжительном контакте.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. A. S. inger. Einführung in die Petrolchemie. Akademie-Verlag, Berlin, 1959, S. 204—221.
2. F. Broich. Chemie-Ingenieur Technik, **34**, 45 (1962).
3. М. С. Фурман, А. С. Бадриан, Н. А. Гольяева, С. Н. Савчук. Газовая пром., № 10, 36 (1958).
4. R. E. Meyer. Oil and Gas J., **54**, 82 (1956).
5. М. С. Фурман, А. Д. Шестакова, И. Л. Арест-Якубович, Н. А. Любидина. Хим. Пром., 6, (1961).
6. R. H. Bretton, S. W. Wan, B. F. Dodge. Ind. Eng. Chem., **44**, 594 (1952).
7. Т. И. Андрианова, С. З. Рогинский. ЖОХ, **24**, 605 (1954).
8. Л. Я. Марголис, Е. П. Малярова, С. З. Рогинский. Изв. АН СССР ОХН, 958 (1954).
9. Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский. Сб. Проблемы кинетики и катализа, **9**, 107 (1957).
10. И. И. Иоффе. Кин. и кат., **3**, 175 (1962).
11. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. Физматгиз, 1960, 9—12, 71—91.
12. Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, Т. А. Грачева. ЖОХ, **26**, 1368 (1956).
13. L. F. Marek. Ind. Eng. Chem., **43**, 1991 (1951).
14. Л. Я. Марголис. Успехи химии, **28**, 615 (1959).
15. Л. Я. Марголис. Успехи химии, **20**, 176 (1951).
16. Н. И. Попова. Изв. Сиб. отдел. АН СССР, **7**, 77 (1961).
17. USA Pat 2688603, С. А. 3445 (1955).
18. И. И. Иоффе, З. И. Ежкова, А. Г. Любарский. Кин. и кат., **3**, 194 (1962).
19. В. Б. Казанский, З. И. Ежкова, А. Г. Любарский, В. В. Воеводский, И. И. Иоффе. Кин. и кат., **2**, 862 (1962).
20. G. L. Simard, J. F. Steger, R. J. Arnott, L. A. Siegel. Ind. Eng. Chem., **7**, 1424 (1955).
21. Г. П. Корнейчук, В. П. Ушакова, Т. Г. Скорбилина. Кин. и кат., **2**, 931 (1961).
22. В. П. Ушакова, Г. П. Корнейчук, В. А. Ройтер, Я. В. Жигайло. Укр. хим. ж., **23**, 191 (1957).
23. В. А. Ройтер, Н. А. Стукановская, Н. С. Воликовская. Укр. хим. ж., **24**, 37 (1958).
24. В. А. Ройтер. Кин. и кат., **1**, 63 (1960).
25. C. E. Senseman, O. A. Nelson. Ind. Eng. Chem., **15**, 521. (1923).
26. В. А. Ройтер, В. А. Юза. Кин. и кат., **3**, 343 (1962).

Х. Т. Раудсепп, М. Д. Миккал

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ БУТАНА

В предыдущей работе [1] было показано, что при каталитическом окислении бутана на двуокиси ванадия, нанесенной на пемзу, образуются с удовлетворительным выходом продукты неполного окисления — карбоновые кислоты. Выход кислот составляет около 40% от окисленного бутана при 4%-ной степени окисления. Было показано, что степень окисления бутана зависит от количества двуокиси ванадия на носителе и повышается при его увеличении. В настоящей работе изучено влияние температуры и продолжительности контакта на выход кислот и возможности повышения выхода кислот при увеличении концентрации кислорода в исходной смеси.

1. Окисление бутана на двуокиси ванадия без носителя

Описание аппаратуры и методика опытов приведены в предыдущей работе [1]. Опыты проводились при температурах от 270° до 330°С.

Катализатором служила таблетированная и гранулированная пятиокись ванадия (V_2O_5) с диаметром зерен 1—2 мм. Катализатор восстанавливался в токе бутана, разбавленного азотом (1:1) при температуре 340—350°С в течение 3 часов. В этих условиях получался катализатор, суммарное содержание четырехвалентного ванадия которого соответствует двуокиси ванадия (VO_2).

Окисление бутана на двуокиси ванадия без носителя проводилось при температуре 300°, времени контакта 6 сек и при содержании в исходном газе 40% бутана, 10% кислорода и 50% азота. В начале опыта в течение 5 часов содержание четырехвалентного ванадия постепенно уменьшалось до 90% от общего количества ванадия. В течение следующих 30 часов состав и активность катализатора не изменялись. В этих условиях степень окисления бутана равна 4,5—5% и выход кислот 35—40% от окисленного бутана или 1,8% от пропускаемого бутана. При этом 80—85% кислорода расходуется

для окисления, а концентрация кислорода в выходящих газах 1,5—2%. В тех же условиях проводилось контрольное окисление бутана на двуокиси ванадия, нанесенной на пемзу. Общее количество ванадия на 1 г катализатора 230 мг, и отношение $V^{4+} : V_{\text{общ}}$ 0,8. Степень окисления составляла 1,8—2% на пропускаемый бутан, селективность 40% и выход кислот 0,7—0,8% на исходный бутан.

Результаты этих опытов показывают, что при равной селективности окисления степень окисления бутана на катализаторе, состоящей из чистой окиси ванадия, примерно 2,5 раза выше, чем на окиси ванадия, нанесенной на носитель.

2. Влияние состава катализатора на выход кислот при окислении бутана

Для выяснения влияния состава катализатора на выход кислот при окислении бутана, проводились опыты окисления на катализаторах, содержащих пятиокись ванадия и трехокись ванадия. В качестве катализаторов использовалась чистая пятиокись ванадия, а также катализаторы, содержащие переменные количества пяти-, четырех- и трехвалентной окиси ванадия, полученные восстановлением V_2O_5 бутаном при 350—450°. В последнем случае получался катализатор, содержащий 75% V_2O_3 и 25% VO_2 .

При опытах использовалась газовая смесь, состоящая из 40% бутана, 10% кислорода и 50% азота. Температура опытов 300°. Результаты опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость выхода кислот от состава окисно-ванадиевого катализатора.
Исходный газ: 40% бутана; 10% кислорода; 50% азота.
Температура опыта 300°C

№ опыта	Время контакта, в сек	Состав катализатора, %			Выход продуктов окисления		Степень окисления, %	Селективность, %
		V_2O_5	VO_2	V_2O_3	кислоты % %	$CO + CO_2$ %		
1	15	100	—	—	0,22	1,3	1,52	15
2	5	27	73	—	1,06	3,6	4,66	23
3	5	10	90	—	1,85	2,9	4,75	39
4	5	—	84	16	1,70	4,2	5,9	29
"	5	—	67	33	1,30	4,2	5,5	24
"	5	—	25	75	0,50	4,2	4,7	10

Результаты опытов показывают, что при окислении бутана на пятиокиси ванадия при температурах до 300° окисление происходит медленно и при низкой избирательности. Проведенные дополнительные опыты при более высоких температурах (325°) показали, что катализатор восстанавливается газом до содержания VO_2 до 64%, одновременно степень окисления бутана увеличивается до 7%, а избирательность до 28—30%. При окислении бутана на катализаторе, состоящем из 75% V_2O_3 и 25% VO_2 , наблюдалась также малая селективность образования кислот (10%), при этом катализатор постепенно окислялся. Вследствие этого даже при коротком времени контакта кислород используется почти полностью и выходящий газ содержит только 0,5—1% кислорода. После десятичасовой работы катализатор содержит еще 15—17% V_2O_3 . По мере окисления катализатора выход кислот увеличивается почти в 2 раза за счет повышения селективности.

Результаты опытов показали, что при изменении состава катализатора от 75% V_2O_3 + 25% VO_2 до состава 90% VO_2 + 10% V_2O_5 количество окисленного бутана почти не изменяется (в среднем 5%). Однако выход кислот постепенно увеличивается с увеличением содержания VO_2 в катализаторе и достигает максимума при составе катализатора 90% VO_2 + 10% V_2O_5 . V_2O_5 является при 300° малоактивным и мало-селективным катализатором.

3. Влияние концентрации кислорода на окисление бутана

Для предотвращения окисления катализатора в предыдущих опытах концентрация кислорода в исходном газе была только 10%. Для изучения возможностей повышения выхода кислот в следующих опытах концентрацию кислорода увеличивали от 10 до 24% при постоянной концентрации бутана (40%).

Результаты опытов приведены в таблице 2.

Различное время контакта было выбрано вследствие неодинакового содержания кислорода в исходной смеси. Выбранное время контакта должно было обеспечить 80—85%-ное реагирование исходного кислорода. В таком случае содержание кислорода в выходящих газах не превышает 1,5—2% и катализатор не окисляется.

Опыты показали, что с увеличением концентрации кислорода от 10% до 18—20% при постоянной концентрации бутана выход кислот увеличивался от 1,8% до 3% от пропускаемого бутана. При этом и селективность не падает, а сохраняется в пределах примерно 38—40%. При повышенной кон-

Таблица 2

Окисление бутана на двуокиси ванадия при различных концентрациях кислорода. Температура опыта 300°C

№ опыта	Исходный газ			Время контакта, в сек	Содержание VO_2 в катализаторе, %	Выход продуктов окисления			Степень окисления, %	Селективность, %
	Бутан, %	Кислород, %	Отношение кислород: бутан			кислоты		$\text{CO} + \text{CO}_2$, %		
						мэкв на 100 л пропущенной газовой смеси	%			
5	40	10	0,25	5	91	65	1,85	2,9	4,75	39
6	40	12	0,30	6	92	79	2,2	3,4	5,6	39
7	40	18,5	0,46	8	91	108	3,0	4,6	7,6	39
8	40	24	0,60	20	86	136	3,8	7,1	10,9	35

центрации кислорода в исходной смеси (до 24%), достигался общий выход кислот до 3,7%, но селективность окисления при этом несколько уменьшалась (до 35%). Одновременно повышенное содержание кислорода обуславливало нежелательное окисление катализатора и снижение содержания двуокиси ванадия до 86%.

4. Влияние температуры на выход карбоновых кислот при окислении бутана

Как показали результаты предыдущих опытов окисления бутана, при увеличении концентрации кислорода в исходном газе повышается степень окисления бутана, между тем как селективность процесса снижается незначительно. Можно предположить, что при дальнейшем увеличении соотношения кислорода к бутану происходит дальнейшее увеличение степени окисления бутана. Результаты опытов одновременно показали, что при увеличении концентрации кислорода в исходном газе увеличивается степень окисления двуокиси ванадия и образование неактивной пятиокиси, что приводит к дезактивированию катализатора. Учитывая результаты прежних опытов, можно предположить, что при более низкой температуре снижается окисление катализатора и таким образом предотвращается его дезактивирование. Поэтому следующие серии опытов проводились для выяснения влияния температуры опыта на выход кислот, при температурах 275—325°C с одно-

временным повышением соотношения кислорода и бутана до 1:1. Использовались исходные газы со следующим составом:

1. 40% бутана; 19% кислорода; 41% азота;
2. 20% бутана; 20% кислорода; 60% азота.

Результаты опытов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Влияние температуры на выход карбоновых кислот при окислении бутана

Исходный газ			№ опыта	Температура опыта, °С	Время контакта, в сек	Содержание VO_2 в катализаторе, %	Выход продуктов окисления			Степень окисления, %	Селективность, %
Бутан, %	Кислород, %	Отношение кислород: бутан					кислоты		$\text{CO} + \text{CO}_2$, %		
							мэкв на 100 л пропущенной газовой смеси	%			
40	18,5	0,46	9	275	5	91	64	1,8	3,2	5,0	36
			10	300	„	91	90	2,5	4,4	6,9	36
			11	325	„	91	65	1,8	6,2	8,0	22
20	20	1	12	250	25	92	69	3,9	8,3	12,2	32
			13	275	15	91	101	5,7	9,7	15,4	37
			14	300	15	87	88	4,9	10,9	15,8	31
			15	325	5	89	59	3,0	13,1	16,1	19

Результаты опытов показали, что при повышении температуры степень окисления увеличивается. При опытах с газовой смесью 1 повышением температуры до 300° селективность не уменьшалась (36%), но при 325° селективность падает до 22%. Такое большое понижение селективности обуславливается и уменьшением выхода кислот на пропускаемый бутан.

Опыты с газовой смесью 2 проводились при температурах 275° и 300°C, при времени контакта 15 секунд. В этих условиях уже при 300° селективность падает до 30—32%. В выходящих газах около 5—6% кислорода и двуокись ванадия окисляется.

Для сравнения окисляли смесь 2 при температуре 325° при более коротком времени контакта (5 сек). Несмотря на короткое время контакта, степень окисления остается неизменной (16%), но селективность уменьшается до 18—19%.

Из-за окисления катализатора невозможно улучшить селективность уменьшением времени контакта.

При более низких температурах бутан окисляется очень медленно. При 250° и времени контакта 25 сек степень окисления 12% и селективность 32%.

Из этих результатов видно, что оптимальная температура окисления зависит от концентрации кислорода в смеси. Начиная с определенной температуры, селективность процесса уменьшается. В случае газовой смеси 40% бутана и 19% кислорода, падение селективности начинается при 325°. В газах, содержащих 20% бутана и 20% кислорода, падение селективности заметно уже при 300°.

5. Влияние продолжительности контакта на окисление бутана

Влияние времени контакта на окисление бутана изучали при температуре 275° в смесях 20% и 15% бутана в воздухе. Опыты проведены в интервале продолжительности контакта от 8 до 25 секунд. Результаты этих опытов представлены в таблице 4.

Таблица 4

Окисление бутана на двуокиси ванадия при различной продолжительности контакта при температуре 275°C. Исходный газ: 20% бутана; 16% кислорода; 64% азота

№ опыта	Время контакта, в сек	Содержание VO_2 в катализаторе, %	Выход продуктов окисления			Степень окисления, %	Селективность, %
			кислоты		$\text{CO} + \text{CO}_2$, %		
			мэкв на 100 л пропущенной газовой смеси	%			
16	8	86	52	2,9	5,7	8,6	34
	10	83	71	4,0	7,7	11,7	34
	12	82	76	4,3	7,9	12,2	35
17	15	88	98	5,5	9,6	15,1	36
	20	85	111	6,3	11,3	17,6	36
	25	84	92	5,2	12,5	17,7	29

При удлинении времени контакта от 8 до 20 сек степень окисления повышается, а селективность не изменяется (в среднем 35%).

При временах контакта меньше 15 сек только 70—85% от исходного кислорода реагирует, концентрация кислорода в выходящих газах 2,5—5% и катализатор окисляется. При более длительном времени контакта (25 сек) выход кислот составляет только 29% от окисленного бутана.

При оптимальном времени контакта 20 сек степень окисления 17,6% и выход кислот от окисленного бутана 36%.

В случае исходного газа с 15% бутана в воздухе оптимальным временем контакта является также 20 сек.

6. Окисление бутана при различных концентрациях бутана в воздухе

Для выяснения возможности использования при окислении бутана разбавленных газовых смесей проведены опыты при различных концентрациях бутана в воздухе. Концентрацию бутана в воздухе уменьшали от 40% до 5%. Смесь 5% бутана в воздухе находится в пределах воспламенения. Из этой смеси отделяли часть кислорода и использовали смесь 5% бутана, 15% кислорода и 80% азота. Окисление проводилось при температуре 275° и времени контакта 20 сек. Результаты опытов изложены в таблице 5.

Таблица 5

Окисление бутана на двуокиси ванадия при температуре 275°C в различных смесях бутан-воздух

№ опыта	Исходный газ			Время контакта, в сек	Содержание VO_2 в катализаторе, %	Выход продуктов окисления			Степень окисления, %	Селективность, %
	Бутан, %	Кислород, %	Отношение кислорода: бутан			кислоты		$\text{CO} + \text{CO}_2$, %		
						мкг на 100 л пропущенной газовой смеси	%			
18	40	10	0,25	15	91	64	1,8	3,2	5,0	36
17	20	16	0,8	20	86	111	6,3	11,3	17,6	36
19	15	17	1,13	20	88	61	4,5	15,9	20,4	22
20	10	18	1,8	20	81	27	3,0	14,9	17,9	17
21	5	15	3	20	81	7	1,6	8,2	9,8	16

В связи с уменьшением концентрации бутана в воздухе от 40 до 20% степень окисления бутана повышается от 5 до 17,6% без ухудшения селективности, которая равняется 36%. При обоих опытах практически весь кислород прореагировал и содержание четырехвалентного ванадия не изменилось.

Дальнейшее понижение количества бутана в воздухе обуславливает падение селективности. В смесях 15% бутана в воздухе окисление бутана происходит еще с удовлетворитель-

ными выходами (степень окисления 20% и селективность 22%). При этом концентрация кислорода в отходящих газах мала (1—2%) и катализатор не окисляется.

Нецелесообразно проводить окисление бутана в смесях, содержащих меньше 15% бутана. В этих разбавленных смесях бутан-воздух степень окисления и селективность процесса понижаются. Вследствие относительно высокой концентрации кислорода катализатор постоянно окисляется и выходы продуктов окисления в течение опыта изменяются.

Лучшие результаты в проведенных опытах получены в смеси 20% бутана в воздухе (отношение кислород-бутан 0,8) при температуре 275°C и продолжительности контакта 20 сек, где степень окисления 17,6%, селективность 36% и выход уксусной кислоты на 100 л пропускаемой газовой смеси равнялся 6,6 г.

7. Анализ кислот, образующихся при окислении бутана

Кислоты, получаемые при окислении бутана, определяли методом распределительной хроматографии. В настоящее время метод распределительной хроматографии успешно применяется для анализа низкомолекулярных жирных кислот и для смесей кислот, полученных при окислении различных углеводородов (гептан, нефтяные фракции, дивинил и др.) [2, 3, 4, 5, 6]. В настоящей работе разделение и определение кислот проводились следующим методом. Было показано, что дикарбоновых кислот не образуется. Общую кислотность определяли титрованием 0,1н раствором едкого натра. Прибавили еще 2—3 капли раствора NaOH и полученный раствор солей кислот упаривали досуха на водяной бане. Сухие натриевые соли кислот подкисляли 50%-ным раствором H_2SO_4 и добавляли 0,5 г безводного Na_2SO_4 , после чего свободные кислоты экстрагировали бензолом.

Полученный экстракт пропускали через хроматографическую колонку с силикогелем. Использовали силикогель марки АСК, фракцию 100—150 меш, обработанный предварительно 10%-ным раствором HCl на водяной бане при температуре 70—80°, промывали водой до исчезновения хлорид-иона и высушивали при температуре 70—80° до постоянного веса.

В качестве неподвижной фазы использовали 0,5 н H_2SO_4 . Серную кислоту прибавляли к силикогелю при перемешивании до тех пор, пока сохранялся сухой вид силикогеля (95—98% по весу силикогеля). Диаметр колонки 16 мм, высота 300 мм. В качестве элюэнт-ов использовали следующие растворители, предварительно насыщенные 0,5 н раствором H_2SO_4 : бензол, для выделения масляной кислоты; 5% бутиловый

спирт в хлороформе для выделения пропионовой кислоты; 10% бутиловый спирт в хлороформе для выделения уксусной кислоты.

Фракции брали по 3,5 мл элюата и каждую фракцию титровали 0,01 н раствором NaOH.

Метод проверяли анализом искусственно приготовленных смесей кислот. Получили результаты, которые представлены в таблице 6.

Разделение масляной кислоты от пропионовой по этому методу не очень четкое, но разделение уксусной кислоты от высших кислот резкое.

Таблица 6

Разделение кислот $C_2 - C_4$ методом распределительной хроматографии

Название кислоты	№ анализа	Взято, г	Найдено, г	Определено, %
Масляная кислота	1	0,0171	0,0156	91
	4	0,0195	0,0198	102
Пропионовая кислота	1	0,0193	0,0202	106
	4	0,0190	0,0196	104
Уксусная кислота	1	0,0251	0,0245	98
	4	0,0251	0,0248	99

Колонку можно повторно использовать для анализа, если после работы пропускать через нее 120—150 мл бензола.

Обнаружено, что при окислении бутана на двуокиси ванадия из кислот образуется только уксусная кислота.

Выводы

1. На двуокиси ванадия без носителя при одинаковых условиях и при одинаковой селективности степень окисления в 2,5 раза выше, чем на двуокиси ванадия на носителе.

2. Трехокись ванадия не является подходящим катализатором при окислении бутана из-за низкой селективности.

3. При оптимальных условиях окисления бутана на двуокиси ванадия степень окисления бутана составляет 17,6%, выход уксусной кислоты 36% от окисленного бутана или в весовых процентах 12—13% на исходный бутан.

4. Установлено, что продуктом неполного окисления бутана является уксусная кислота.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Д. Миккал. См. наст. сборник, стр. 49.
2. V. Zbínovsky. Anal. Chemistry 27, 764 (1955).
3. В. Л. Кретович, Г. В. Дроздова. ДАН СССР 80, 409 (1951).
4. А. И. Якубчик, С. К. Зыкова. ЖПХ 29, 1591 (1956).
5. П. Г. Гушанская, Л. Ф. Сычева, И. Е. Добкин, Л. И. Лев. Химия и технол. топлив и масел № 8, 31 (1961).
6. И. И. Иоффе, Н. В. Климова. Кин. и кат. 4, 779 (1963).

А. Я. Аарна, Э. Х. Сиймер

ВЫДЕЛЕНИЕ КЕТОНОВ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

В процессе органического синтеза, а также при термической переработке твердого топлива часто образуется смесь углеводов и кетонов. Так, например, при термической переработке бурого угля образуются кетоны в количестве до одного килограмма на тонну угля. При синтезе углеводов из окиси углерода и водорода образуются спирты и значительное количество кетонов. Смолы полукоксования прибалтийских сланцев богаты по содержанию различных кетонов.

Для выделения кетонов из смесей с углеводородами были предложены различные растворители и химические реагенты (растворы карбоновых кислот, серной кислоты, бисульфита натрия и др.). Были также проведены опыты применения водных растворов метилового спирта [1—3]. Однако водный раствор метилового спирта оказался неселективным, и получаемый концентрат содержал лишь 50% кислородных соединений.

Сланцевая смола и другие смолы термической переработки твердого топлива являются сложными системами, где групповые компоненты связаны межмолекулярными связями. Фенолы и кетоны образуют молекулярные комплексы с кетонами и другими кислородными соединениями [4—7]. Энергия связи таких молекулярных комплексов значительно превышает энергию связи ассоциированных молекул одного типа. Наши опыты калориметрического исследования молекулярных комплексов показали, что в концентрированных растворах молекулярные комплексы между фенолами и кетонами образуются в соотношении 1:1 [8]. Ароматические углеводороды образуют водородные связи с фенолами. Водородные связи образуются также между фенолами и непредельными углеводородами [9].

Исходя из этого естественно, что разделение сложных смесей из фенолов, кетонов и углеводов любыми растворителями не может быть селективным. Некоторые возможности

разделения имеются при использовании молекулярных комплексов с энергией связи, порядка 20 кдж/моль.

Кубичка и Квапил [10] установили, что водным раствором пирокатехина из буроугольной смолы можно выделить концентрат кетонов. Нами были проведены опыты выделения кетонов из фракции сланцевой смолы 150—250°C водными растворами резорцина и его производных [11]. Удалось выделить концентрата с содержанием кетонов 85—90%. В настоящей работе были проведены опыты по выяснению основных закономерностей экстракции кетонов из смесей с углеводородами. В целях получения точных данных опыты проводились с индивидуальными веществами.

Экспериментальная часть

В качестве фенольных компонентов использовали чистый резорцин и фракцию диметилрезорцинов с пределами температур кипения 272—282°C и с содержанием гидроксильной группы 1,77 экв/моль. Из кетонов (метилэтилкетон, циклогексанон, ацетофенон) приготавливали растворы в углеводородах (*n*-додекан, *n*-килол и др.) с концентрацией 1, 2 и 4 мэкв/г.

Опыты экстрагирования проводились в одной ступени в градуированных пробирках с притертыми пробками. В пробирки взвешивали определенное количество компонентов и интенсивно перемешивали в течение 10 минут. В рафинаге определялось содержание карбонильной группы и по необходимости и содержание гидроксильной группы [12].

При использовании алифатического углеводорода в качестве растворителя для кетонов, не наблюдалось перехода фенола в рафинат и содержание воды в рафинате ничтожное. Поэтому здесь несложно определить выход экстракта и рафината по содержанию карбонильной группы.

При использовании в качестве растворителя ароматических углеводородов значительное количество фенола растворяется в рафинате. Поэтому здесь необходимо учесть содержание гидроксильной группы в рафинате. При всех опытах определялось изменение объема фаз и сравнивались полученные данные с расчетными. Совпадение при всех опытах хорошее.

Соотношение водного раствора фенола и раствора кетона в углеводороде характеризуется соотношением гидроксильной и карбонильной групп. Коэффициент распределения определялся следующим образом:

- a — содержание карбонильной группы в рафинате, *мэв/г*,
 b — содержание гидроксильной группы в рафинате, *мэв/г*,
 M_k — молекулярный вес кетона,
 M_ϕ — молекулярный вес фенола,
 G_k — навеска кетона, *г*,
 G_ϕ — навеска водного раствора фенола, *г*,
 g_k — количество кетона в рафинате, *г*,
 g — количество углеводорода в исходном растворе и в рафинате, *г*,
 g_ϕ — количество фенола в рафинате, *г*,
 g_p — количество рафината, *г*,
 g_ε — количество экстракта, *г*,
 K — коэффициент распределения кетона между экстрактом и рафинатом,
 x_p — весовое содержание кетона в рафинате, %,
 x_ε — весовое содержание кетона в экстракте, %.

Если фенол в рафинате не растворяется, тогда:

$$x_p = \frac{a \cdot M_k}{1000} = \frac{a \cdot M_k}{10}, \quad (1)$$

$$x_p = \frac{g_k \cdot 100}{g_y + g_k}, \quad \text{следовательно}$$

$$g_k = \frac{a \cdot g_y}{\frac{1000}{M_k} - a} \quad (2)$$

$$g_\varepsilon = G_\phi + G_k - g_k \text{ и}$$

$$x_\varepsilon = \frac{(G_k - g_k) \cdot 100}{g_\varepsilon}. \quad (3)$$

Коэффициент распределения кетона

$$K = \frac{x_\varepsilon}{x_p} = \frac{(G_k - g_k) \cdot 1000}{g_\varepsilon \cdot a \cdot M_k}. \quad (4)$$

Если фенол растворяется в рафинате, его количество определяется следующим образом:

$$g_p = g_y + g_k + g_\phi \text{ и}$$

$$g_\phi = \frac{b \cdot M_\phi \cdot g_p}{2 \cdot 1000}$$

Предлагаемая методика позволяет определение коэффициента распределения с точностью $\pm 10\%$.

Результаты опытов приводятся в таблице 1.

Таблица 1

Экстракция кетонов из углеводородных растворов с водными растворами двухосновных фенолов

№ опыта	Углеводородный раствор кетона	Содержание — CO в растворе, мэкв/г	Растворитель	$\frac{OH}{CO}$	а, содержание — CO в рафинате, мэкв/г	Содержание — OH в рафинате, мэкв/г	Извлечено кето- нов, %	К, коэффициент распределения
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Метилбутилкетон в н-додекане	2,00	10% раствор резорцина	0,4	1,61	—	23	0,59 *
2		"		0,8	1,38	—	36	0,55 *
3		"		1,6	1,21	0,08	46	0,41 *
4		"		3,2	1,08	0,04	51	0,26 *
5		"		6,4	0,88	—	61	0,20
12	Метилбутилкетон в н-додекане	2,00	50% раствор резорцина	0,23	1,63	—	22	2,9 *
13		"		0,4	1,36	—	37	3,3 *
14		"		0,8	0,97	—	57	4,0 *
15		"		1,6	0,66	—	72	4,4 *
16		"		3,2	0,47	—	80	4,0
17		"		6,4	0,27	—	89	4,2
18		"		40,0	0,06	—	98	3,7
19	Метилбутилкетон в н-додекане	4,00	50% раствор резорцина	0,4	2,58	—	48	2,0 *
20		"		0,8	1,48	—	74	3,1 *
21		"		1,6	0,76	—	88	4,4 *
22		"		3,2	0,53	—	92	3,9 *
23		"		6,4	0,28	—	96	4,3 *
34	Циклогексанон в н-додекане	2,00	50% раствор резорцина	0,4	1,01	—	54	5,6 *
35		"		0,8	0,61	—	73	7,6 *
36		"		1,6	0,30	—	86	11,3
37		"		3,2	0,17	—	91	12,1
38		"		6,4	0,11	—	94	10,6
39		"		40,0	0,01	—	99	20

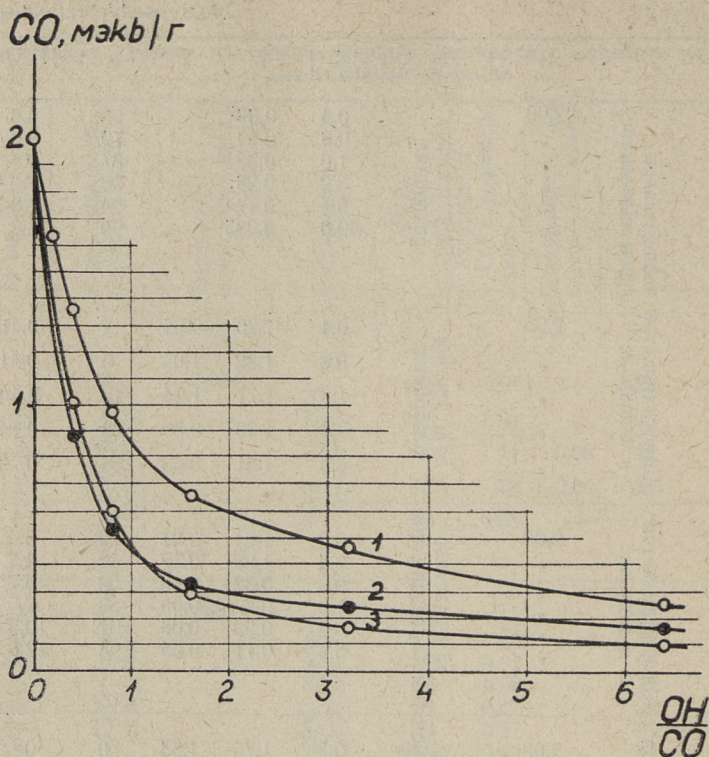
Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
53	Ацетофенон в <i>n</i> -додекане	2,00	50% раствор резорцина	0,4	0,88	—	63	6,0
54		"		0,8	0,54	—	79	8,0
55		"		1,6	0,33	—	87	9,4 *
56		"		3,2	0,25	—	90	7,9 *
57		"		6,4	0,17	—	94	7,0
58		"		40,0	0,035	—	99	6,2
64	Метилбутилкетон в <i>n</i> -ксилоле	2,00	50% раствор резорцина	0,4	1,90	0,65	2	0,41
65		"		0,8	1,82	1,04	5	0,41
66		"		1,6	1,71	1,24	10	0,40
67		"		3,2	1,39	0,89	32	0,64
68		"		6,4	1,01	0,53	54	0,72
89	Метилбутилкетон в <i>n</i> -додекане	2,00	85% раствор диметилрезорцинов	0,2	1,61	0,21	22	3,9
90		"		0,4	1,25	0,17	42	4,5
91		"		0,8	0,82	0,10	63	5,7
92		"		1,6	0,47	0,09	80	7,5
93		"		3,2	0,23	0,06	91	10,2
94		"		6,4	0,11	0,05	95	12,6
96	Метилбутилкетон в <i>n</i> -ксилоле	2,00	85% раствор диметилрезорцинов	0,8	1,75	1,54	0	0
97		"		1,6	1,56	2,70	0	0
98		"		3,3	1,06	1,37	42	1,7
99		"		6,4	0,63	1,41	66	1,9

* Экстракты разделились на 2 слоя, К вычислен через X_2 , найденный для суммарного экстракта.

Из приведенных данных вытекает, что выделение кетонов происходит наиболее успешно при более высокой концентрации водного раствора двухатомных фенолов и при более высоком количестве раствора. Основная масса кетонов выделяется легко. Так, например, при соотношении $\text{ОН}:\text{СО}=0,8$ выделяется 74% метилбутилкетона.

На фиг. 1 показаны результаты экстракции трех кетонов 50% раствором резорцина. Легче всего выделяется циклогексанон, труднее — метилбутилкетон. Дальнейшее увеличение количества растворителя позволяет практически полное выделение кетона из раствора додекана (опыты 18, 39 и 58).



Фиг. 1. Содержание — СО в рафинатах в зависимости от соотношения ОН/СО при использовании 50% водного раствора резорцина и растворов кетонов в *n*-додекане (2 мэкв/г):

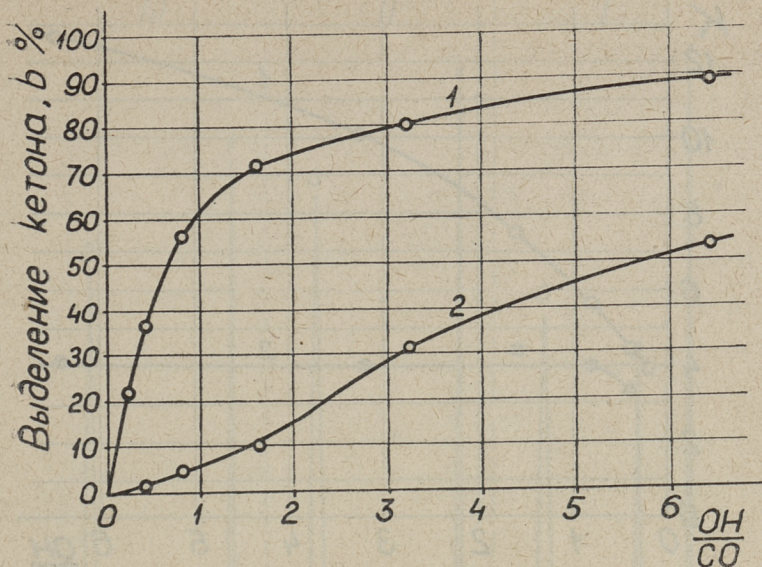
1 — метилбутилкетон, 2 — ацетофенон, 3 — циклогексанон

Выделение кетонов из раствора с ароматическими растворителями происходит труднее. Причиной этому является растворение фенола в ароматических углеводородах.

На фиг. 2 показано влияние растворителя при экстракции метилбутилкетона.

Опыты показывают, что водные растворы алкилированных резорцинов имеют более высокую эффективность для экстракции кетонов. Хорошая растворимость в воде алкилированных резорцинов позволяет приготовление их высококонцентрированных водных растворов (до 90%).

При применении соотношений ОН:СО=3,2 возможно выделение до 90% метилбутилкетона из раствора в додекане.



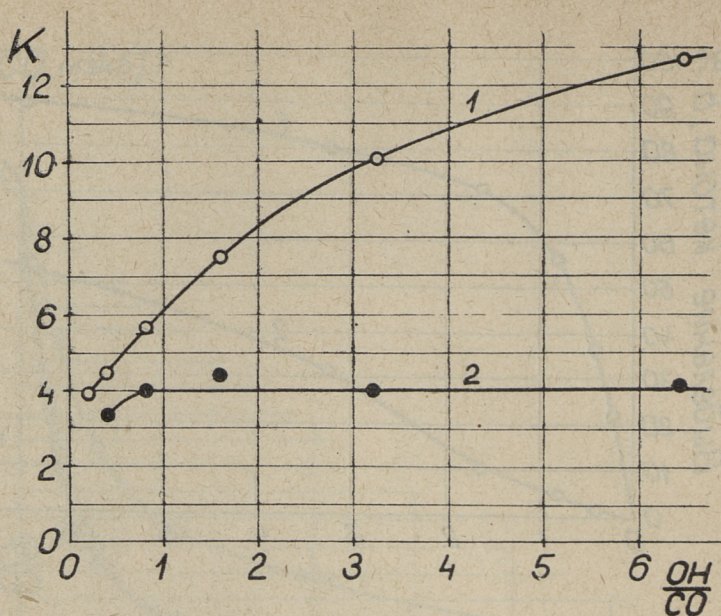
Фиг. 2. Влияние углеводородного растворителя на выделение метилбутилкетона (нач. концентрация 2 мэкв/г) при помощи 50% раствора резорцина:
1 — *n*-додекан, 2 — *n*-ксилол

С другой стороны, алкилированные резорцины имеют более высокую растворимость в ароматических углеводородах, что отрицательно влияет на экстрагирование кетонов из этих растворов.

На фиг. 3 приводятся результаты определения коэффициента распределения в зависимости от соотношения $ОН:СО$. Эти опыты хорошо показывают зависимость коэффициента распределения от соотношения $ОН:СО$ при использовании алкилированных резорцинов.

Ряд опытов проводился с применением различных углеводородных растворителей (*n*-гексан, циклогексан, додецен-*I* и кумол). Эти опыты подтверждают, что эффект экстракции кетонов из растворов непредельных углеводородов занимает промежуточное положение между ароматическими и предельными углеводородами.

Некоторые опыты были проведены с применением углеводородных растворов простых эфиров. Известно, что водородные связи между фенолами и простыми эфирами более слабые по сравнению с водородной связью между фенолами и кетонами.



Фиг. 3. Зависимость между коэффициентом распределения метилбутил-кетона и соотношением ОН/СО:

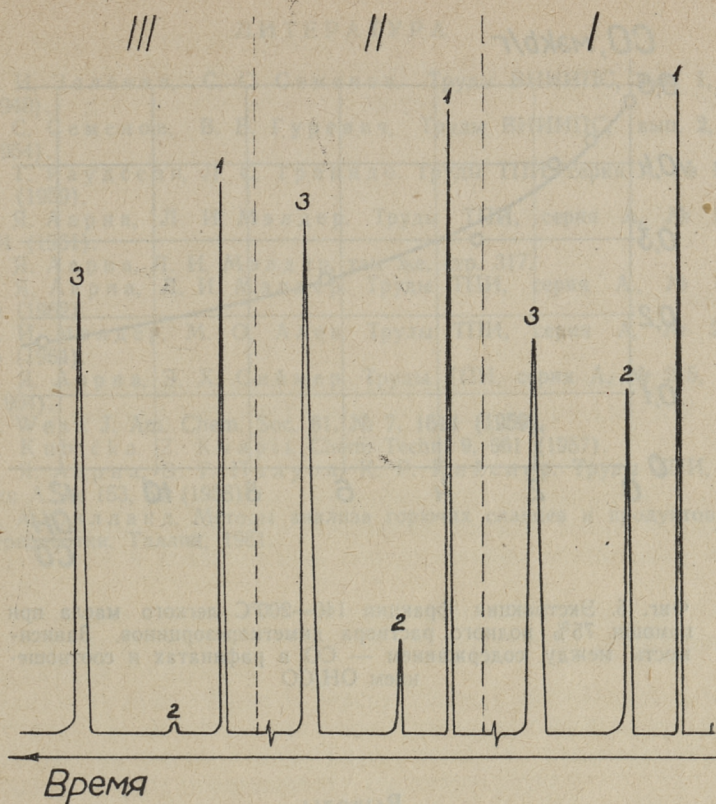
1 — 85% водный раствор диметилрезорцинов., 2 — 50% водный раствор резорцина

Опыты с анизолом, дигептиловым и диизоамиловым эфирами показывают, что при соотношении фенола и простого эфира ОН : О = 9 выделяется лишь 5% от исходного количества эфира.

Результаты разделения более сложной системы охарактеризованы на фиг. 4. Приводится хроматограмма для системы ацетофенон-анизол-*n*-додекан при экстракции 50% водным раствором резорцина. Как видно, при соотношении фенола к кетону и простому эфиру ОН : О = 5,0 удалось выделить анизола 40% и ацетофенона 96% от исходного количества.

На фиг. 5 приводятся результаты экстракции кислородных соединений из фракции сланцевой смолы (140—200°C, содержание карбонильной группы 0,48 мэкв/г) с применением водного раствора двухатомных фенолов подсмольной воды (75% раствор). Выделение карбонильных соединений хорошее.

Такие же результаты были получены и при экстракции генераторной смолы с пределами кипения 200—300°C и с содержанием карбонильной группы 0,7 мэкв/г. В более высококипящих фракциях имеется высокое содержание ароматических соединений и поэтому эффективность экстракции кисло-



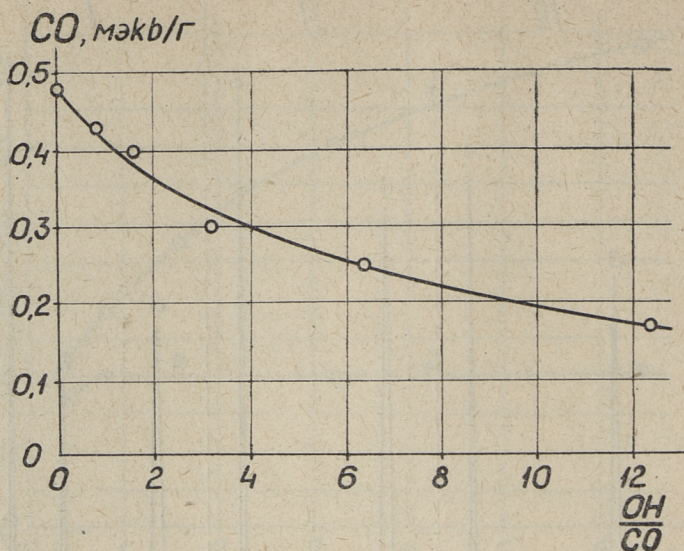
Фиг. 4. Экстракция ацетофенона и анизола из *n*-додекана при помощи 50% водного раствора резорцина. Газовые хроматограммы рафинатов. Разделение проведено при 150°C на апиэзоне:

1 — анизол, 2 — ацетофенон, 3 — *n*-додекан; I — начальный раствор, II — $OH/O=1.6$
 III — $OH/O=5.0$.

родных соединений небольшая из-за больших потерь фенола.

Совершенно самостоятельной проблемой является выделение кетонов из экстракта. При низкокипящих кетонах можно пользоваться методом дистилляции, однако выделение более высококипящих кетонов, температуры кипения которых совпадают с температурой кипения фенола, этот метод непригоден.

Для разделения кетонов из более низкокипящих фракций предлагаемый метод имеет явное преимущество перед другими возможностями.



Фиг. 5. Экстракция фракции 140—200°C легкого масла при помощи 75% водного раствора диметилрезорцинов. Зависимость между содержанием — СО в рафинатах и соотношением ОН/СО

Выводы

1. Водные растворы двухатомных фенолов пригодны для экстракции кетонов различного строения из растворов с углеводородами.
2. Выделение кетонов из растворов с алифатическими углеводородами происходит хорошо, экстракция же кетонов из растворов с ароматическими углеводородами мало эффективна.
3. Показано, что выделение простых эфиров происходит хуже по сравнению с кетонами.
4. Метод экстракции кетонов с водными растворами двухатомных фенолов пригоден для разделения низкокипящих фракций сланцевой смолы на групповые компоненты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Зеленин, С. С. Семенов. Труды ВНИИПС, вып. 1, 94 (1948).
2. С. С. Семенов, В. Е. Гуревич. Труды ВНИИПС, вып. 2, 49 (1954).
3. Х. Т. Раудсепп, Л. С. Трапидо. Труды ТПИ, серия А, № 165, 83 (1959).
4. А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер. Труды ТПИ, серия А, № 185, 304 (1961).
5. А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер, там же, стр. 317.
6. А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер. Труды ТПИ, серия А, № 195, 15 (1962).
7. Л. И. Мэлдер, М. О. Алев. Труды ТПИ, серия А, № 210, 75 (1964).
8. А. Я. Аарна, Э. Х. Сиймер. Труды ТПИ, серия А, № 215, 217 (1964).
9. R. West. J. Am. Chem. Soc. 81, № 7, 1614 (1959).
10. R. Kubička, Z. Kvařil. Chem. Techn. 9, 661 (1957).
11. А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя, К. Р. Кийслер. Труды ТПИ, серия А, № 153, 54 (1958).
12. Х. А. Силланд. Методы анализа горючих сланцев и продуктов их переработки. Таллин, 1961.

УДК 662.67:661.185.23

К. Р. Суурмаа

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ БИТУМНОГО СУЛЬФОКАТИОНИТА ИЗ ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Тяжелые остатки смолы термической переработки сланца, богатые кислородными соединениями, имеют большое удельное значение в комплексном использовании сланцевых продуктов.

Исследовательские работы последних лет с фенолами сланцевой смолы [1] дали возможность расширить ассортимент выпускаемой продукции.

Одним из простейших и перспективных путей использования тяжелого остатка является производство электродного кокса, однако высокое содержание золы в некоторых видах сланцевой смолы ограничивает сырьевую базу.

Труды А. В. Кожевникова [2] и Н. О. Вильбока [3] по синтезу сульфокатионита из тяжелых фракций сланцевой смолы направили внимание на большие возможности в этой области.

Пептизация многих надежных ионных материалов в щелочной среде и разложение под действием кислот ограничивает употребление последних. Поэтому основной целью исследовательских работ с ионообменниками последних 50 лет являлось изыскание ионитов, имеющих подходящие физико-химические свойства и стабильную структуру.

Как бурые угли, так и каменные угли дают при непосредственном сульфировании сульфоуголь с удовлетворительной химической и механической стойкостью. Непосредственное сульфирование менее конденсированного сланца затруднено из-за возникающих напряжений внутри зерна вследствие экзотермического процесса, что ведет к нарушению структуры и появлению большого количества мелкой фракции.

При сульфировании тяжелой смолы приходится тратить сравнительно большие объемы олеума для достаточной конденсации исходного материала.

В выше упомянутых работах по синтезу сульфокатионита на базе сланцевых продуктов не исчерпаны все возможные пути синтеза катионитов. Автоокисление сланцевых продуктов может быть успешно использовано при создании полимеризационной смолы нового типа для сульфокатионитов.

Таблица 1

продолжит. продувки, ч	Темп. размягчения		Мол. вес	Сод. асфальтенов	Мол. вес асфальтенов	Мех. проч- ность катио- нита, %
	По „Коль- цо-шар“, °С	По Кремер- Сарнову, °С				
—	—	—	430	23,7	670	—
8	36,0	22,2	500	48,3	800	8,25
16	52,3	39,3	680	50,4	950	5,6
24	70,0	67,3	850	58,6	1 200	5,0

Температура битуменизации, °C	150
Время „ „	16
Точка размяг. (кольцо и шар), °C	52,3
Мол. вес битума	680
Сод. золы в битуме, %	0,44
Темп. сульфирования °C	140

Экспериментальная часть

В процессе сульфирования употребляемый сульфуратор не отличался принципиально от обыкновенного реактора (кроме относительно большой высоты из-за набухания реакционной смеси). Мешалку выбирали якорно-образную, чтобы обеспечить лучшее перемешивание. В ходе роста вязкости реакционной смеси последнюю перемещали в одновальцевый аппарат, нагретый инфракрасной лампой.

При определении статической (СОЕ) и динамической (ДОЕ) ионообменной емкости и других показателей применялись методы приведенные в [5].

Обсуждение результатов

1. Судя по ДОЕ и механической стойкости при сульфировании тяжелой смолы туннельных печей самым оптимальным соотношением тяжелой смолы и олеума (таблица 2) является 1:3.

2. Было выяснено, что при сульфировании тяжелой смолы генераторов оптимальное соотношение олеума и смолы тоже 1:3.

Таблица 2

Сульфирование битума из тяжелой смолы туннельных печей

№ опыта	Соотн. бит. и олеума	Технический анализ сульфокатионита			
		СОЕ в H^+ форме по Na^+ , мэкв/г	ДОЕ в H^+ форме по Na^+ , мэкв/л	ДОЕ в Na^+ форме по Ca^{++} , мэкв/л	РОЕ H^+ форме по Na^+ , мэкв/л
1	1:1	—	—	—	—
2	1:1,5	7,014	280	300	600
3	1:2,0	4,844	380	400	820
4	1:3,0	4,846	384	420	820
5	1:4,0	4,851	385	420	822
6	1:5,0	4,893	388	420	825
7	1:6,0	4,905	390	420	820

Высокое содержание золы в битуме обуславливается характером генераторной смолы.

3. Десятичасовая битуменизация тяжелой смолы перегонного агрегата с твердым теплоносителем оказалась вполне достаточной. Соотношение тяжелой смолы и олеума опять 1:3.

4. В опытах со смесью тяжелой смолы и кохтла-ярвских фенолов получается высокая ионообменная емкость и механическая прочность полученного сульфокатионита.

Очень важным является тот факт, что высокое содержание золы генераторной смолы несколько не понижает ионообменных свойств полученного сульфокатионита.

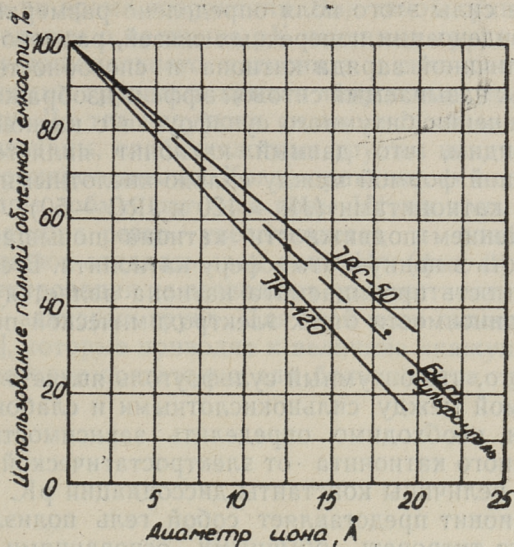
Сульфокатионенты с лучшими свойствами получены из тяжелых фракций туннельных печей (таблица 3).

При определении ионной способности битумного сульфогля в нейтральной и щелочной средах выяснилось, что данный полифункциональный катионит фильтрует различные катионы неодинаково. Это явление объясняется различным энергетическим состоянием. Последнее определяется напряжением электростатических сил поля, окружающего раствор катионов.

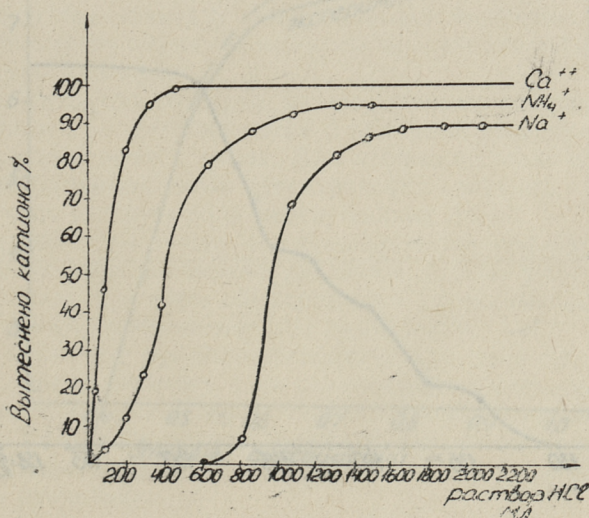
Таблица 3

Физико-химические свойства сульфокатионита из тяжелой смолы туннельных печей (опыт № 4)

№№ пп	Наименование показателей	Результаты анализа
1	Статическая ионообменная емкость в H^+ в форме по Na^+ , мэкв/г	4,846
2	Динамическая ионообменная емкость в форме по Na^+ , мэкв/л	384
3	Насыпной вес, т/м ³	0,396
4	Растворимость, %	0,02
5	Влажность, %	20,1
6	Внешний вид	черные гранулы
7	Дисперсность, % (фракция — 2—0,3 мм)	96,8
8	Механическая прочность, %	5,0
9	Удельный объем, м ³ /т	4,0



Фиг. 1. — Зависимость полной обменной емкости карбоксильной и сульфокислотной катионообменной смол от диаметра иона



Фиг. 2. — Регенерируемость битумного сульфокатионита при различных катионах

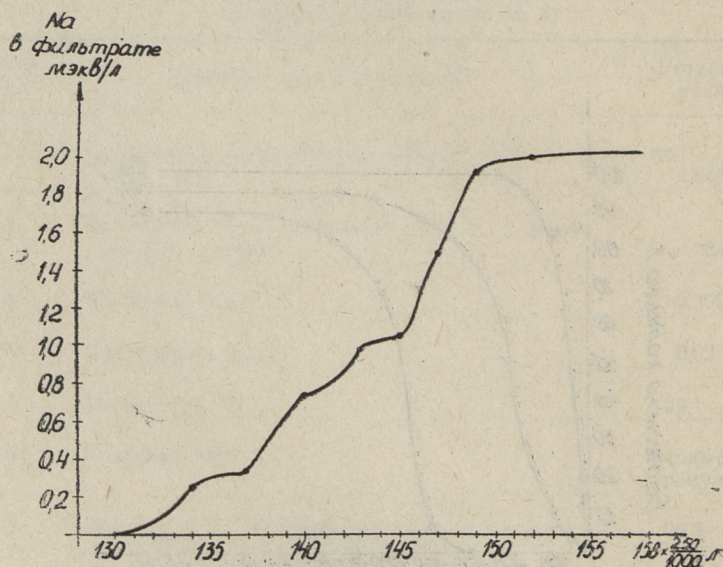
Значение силы этого поля определено размерами катиона, степенью конденсации поперечных связей, размером зерна катионита, величиной заряда катиона и способностью гидратации. Этот так называемый ситовой эффект изображен на фиг. 1.

При сравнении битумного сульфогеля с катионитами других марок видим, что данный катионит является будто бы промежуточной формой между сильно-кислотными и слабо-кислотными катионитами (JR — 120 и JRC — 50).

С повышением подвижности катиона повышается и его проницаемость в ионную атмосферу катионита. В связи с этим регенерируемость проницаемого катиона является в противоположной зависимости от их электрохимической подвижности (фиг. 2).

Ввиду того, что битумный сульфогель является промежуточной формой между сильнокислотными и слабокислотными катионитами, необходимо определить зависимость обменной емкости данного катионита от электростатической диссоциации, т. е. от величины константы диссоциации pK .

Так как ионит представляет собой гель полиэлектролита, то можно его титровать обычными основаниями или кислотами. Ход нейтрализации можно проследить, измеряя значения

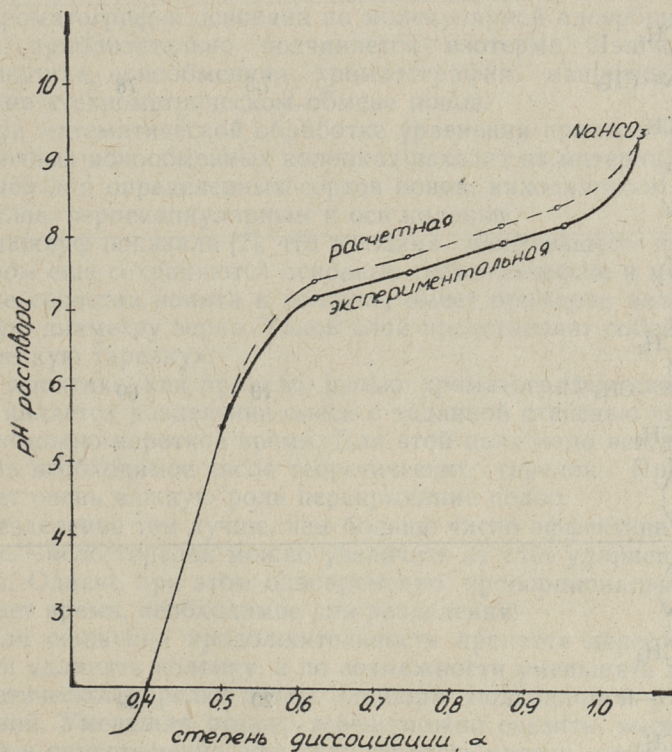


Фиг. 3. — Определение обменной емкости битумного сульфокатионита с раствором NaHCO_3 (2,0 мэкв/л)

pH раствора во время титрования. Вид такой кривой титрования дает сведения о величине рК активных групп.

У полифункционального катионита с сильнокислотными и слабокислотными группами кривая титрования имеет ступенчатую форму. До тех пор, пока сильнокислотные группы еще не нейтрализованы, слабокислотные группы ионита еще остаются недиссоциированными. Когда практически все сильнокислотные группы обменяют все ионы H^+ на ионы Na^+ , величина pH раствора резко увеличивается и слабокислотные группы начинают отдавать свои ионы H^+ (фиг. 3).

Кривые титрования не позволяют количественно определить значения рК активных групп. Для этой цели вводят некоторые поправки [6], которые приводят к величине «кажущегося» значения рК, которое достаточно для большинства практических



Фиг. 4. — Теоретическая и экспериментальная кривые титрования

Таблица 4

Размеры гидратизированных катионов

Наименование	Диаметр катиона А	Использ. полной обменной емкости, %	
Na ⁺	16	бит. сульфуголь 34	
K ⁺	11	59	
Ca ⁺⁺	19	24	
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	5	JRC — 50 85	JR — 120 80
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	7,5	78	70
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	10	69	59
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N} - \text{R} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	20	29	9

целей. Расчеты в этой форме применимы только к слабокислотным катионитам.

Из фиг. 4 видно, что кривые, построенные на основе расчетных и экспериментальных данных, очень близки.

Такое хорошее совпадение является явным доказательством частной, но ярко выраженной слабокислотной функции битумного сульфокатионита.

На основе установленных вышеприведенных свойств было решено проверить хроматографические свойства битумного сульфокатионита, так как известно, что слабокислотные катиониты несовместимы во многих селекционных процессах производства.

Несмотря на большое сходство в проведении разделения между хроматографией в узком смысле этого слова (то есть на обычных адсорбентах) и ионообменной хроматографией имеется существенное различие, а именно, обычная молекулярная хроматография основана на молекулярной адсорбции, которая приблизительно подчиняется изотерме Лэнгмюра и Фрейндлиха, ионообменная хроматография, напротив, основана на стехиометрическом обмене ионов.

При математической обработке уравнения процесса в противоточных ионообменных колонках исходят из материального баланса для определенных сортов ионов, находящихся в тонком слое, перпендикулярным к оси колонки.

Глюкауф показала [7], что толщина наименьшего слоя, в котором еще сохраняются основные геометрические и механические свойства ионита в колонке, имеет примерно величину, равную диаметру зерна. Такой слой представляет собой «теоретическую тарелку».

В практике, как правило, целью хроматографического метода является разделение смеси с заданной степенью чистоты за возможно короткое время. Для этой цели надо всегда рассчитывать необходимое число теоретических тарелок. При этом играет очень важную роль перекрывание полос.

Разделение тем лучше, чем больше число эффективных тарелок. Число тарелок можно увеличить за счет удлинения колонки. Однако при этом одновременно пропорционально возрастает время, необходимое для разделения.

Для снижения продолжительности процесса целесообразнее не удлинять колонку, а по возможности уменьшать высоту теоретической тарелки путем подбора подходящих рабочих условий. Уменьшая размер зерен, можно снизить высоту тарелки и одновременно повысить скорость потока и тем самым ускорить разделение.

В большинстве случаев лучшие рабочие условия находятся вблизи так называемой тройной точки диаграммы, где все

виды процесса и локальное равновесие участвуют в равной степени в установлении высоты тарелки.

Применяя методы расчета Глюкауфа [7, 8], определяли оптимальные рабочие условия для битумного сульфогля при разделении малых количеств ионов Na^+ и K^+ .

Колонка имела поперечное сечение $1,1 \text{ см}^2$. Битумный сульфокатионит обладал следующими свойствами:

Размер зерна	0,025 см
Объемная емкость	0,8 мэкв/см ³
Объемы раствора на единицу объема, занимаемого ионитом	0,4
Коэффициенты диффузии ионов Na^+ и K^+ в ионите	$2 \times 10^6 \text{ см}^2/\text{сек}$
Коэффициенты разделения:	
Na^+	1,4
K^+	2,8
Требуемая чистота разделения	99,9%
Коэффициенты диффузии ионов Na^+ и K^+ в растворе	$2 \times 10^5 \text{ см}^2/\text{сек}$

Высота эффективной тарелки в «тройной» точке по выше приведенным данным 0,25 см; значение величины коэффициента распределения 5,3 (среднее значение для обоих ионов). Такой коэффициент будет достигнут лишь при концентрации соляной кислоты 0,32 н.

Так как ионы Na^+ и K^+ находятся лишь в малых количествах, то эта величина является одновременно общей концентрацией раствора в колонке при разделении.

Исходя из этой величины, получаем значения коэффициентов распределения ионов Na^+ и K^+ соответственно 7,0 и 3,5.

Наиболее благоприятная скорость потока 0,0114 см/сек, что при поперечном сечении в $1,1 \text{ см}^2$ соответствует пропускной способности 0,85 мл/мин.

Отношение объемов элюирования 1,9; необходимое число эффективных тарелок 77; требуемая высота колонки составляет округленно 19 см, а ее объем 21 мл. Максимум полосы ионов Na^+ появляется при объеме 82 мл, а максимум полосы ионов K^+ при 155,4 мл. Фракции могут отсекаются примерно при 133 мл.

Полоса ионов K^+ практически полностью элюируется примерно при 300 мл. При пропускной скорости 0,85 мл/мин время, необходимое для разделения, составляет округленно 6,0 часов.

Выводы

1. Данной работой показано, что битуменизация тяжелой части сланцевой смолы является перспективным для производства сульфокатионита.
2. Показано, что битуменизация исходного сырья уменьшает расход олеума в процессе сульфирования.
3. Выработан оптимальный режим приготовления сульфоугля из битума.
4. Показано, что битумный сульфоуголь является промежуточной формой между сильнокислотным и слабокислотным катионитами.
5. Показана полуфункциональность битумного сульфоугля.
6. Определена степень диссоциации активных групп и хроматографические свойства последних.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Аарна, Е. Ф. Петухов. Об окислении сланцевых фенолов в щелочной среде. Труды ТПИ, № 63, 1955, стр. 116.
2. А. В. Кожевников. Изыскание путей использования продуктов коксования тяжелых остатков сланцевой смолы. Москва, 1957.
3. Х. О. Вильбок. Исследование возможностей использования фенолов и тяжелых фракций сланцевой смолы для синтеза ионообменного вещества — катионита. Труды ТПИ, № 57, 1954, стр. 69.
4. К. А. Каск, Х. Тамвелиус. Исследование процесса старения сланцевого битума. Труды ТПИ, № 165, 1959, стр. 200.
5. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов. Ионообменные высокомолекулярные соединения. Москва, 1960, стр. 84.
6. F. Helfferich. Ionenaustauscher. Verlag Chemie. 1959.
7. E. J. Glueckauf, J. I. Coates. Chem. Soc. London, 1947.
8. Р. С. Гутер, Б. В. Овчинский. Элементы численного анализа и математической обработки результатов опыта. ГИЗ физико-математической литературы. Москва, 1962.

1. Введение. 2. Описание местности. 3. Описание населения. 4. Описание хозяйства. 5. Описание культуры. 6. Описание промышленности. 7. Описание транспорта. 8. Описание связи. 9. Заключение. 10. Приложение.

1. Введение. 2. Описание местности. 3. Описание населения. 4. Описание хозяйства. 5. Описание культуры. 6. Описание промышленности. 7. Описание транспорта. 8. Описание связи. 9. Заключение. 10. Приложение.

1. Введение. 2. Описание местности. 3. Описание населения. 4. Описание хозяйства. 5. Описание культуры. 6. Описание промышленности. 7. Описание транспорта. 8. Описание связи. 9. Заключение. 10. Приложение.

УДК 532.5

Р. Р. Мунтер, Э. К. Сийрде

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ В МАССООБМЕННОМ АППАРАТЕ ТИПА «ФОНАРЬ»

В основе многих производств химической и некоторых других отраслей промышленности лежат процессы переработки газо-жидкостных систем. Так как явление массообмена между двумя соприкасающимися фазами характеризуется диффузионной кинетикой, то интенсификация этих процессов достигается не только за счет подбора наиболее рациональных физико-химических условий, но в значительно большей мере за счет создания благоприятных гидродинамических условий.

Как известно, интенсивность массопередачи в системе газ—жидкость может быть повышена путем турбулизации этой системы в аппаратах разных конструкций как за счет механической энергии, так и за счет кинетической энергии потоков газа и жидкости.

Группой исследователей — М. Е. Позиным, И. П. Мухлевым и др. разработан высоконтенсивный пенный способ взаимодействия жидкостей с газами [1, 2]. Авторы создали пенный режим на ситчатых тарелках колонного аппарата пропусканьем потока газа через слой жидкости на тарелке. При определенных геометрических параметрах решетки (тарелки) пенный режим возникает при значительной скорости газа и при достаточном количестве жидкости на тарелке. Такие условия будут удовлетворены при объемном соотношении газа и жидкости $G/L > 50$. Большая интенсивность, высокий коэффициент полезного действия, малые габариты, малый расход энергии и другие преимущества пенных аппаратов обеспечивают экономичность их использования.

Вопрос интенсификации процессов обработки газов и жидкостей очень актуальный и в водоочистительной практике при озонировании воды. Так как в этом случае соотношение между озонированным воздухом и обрабатываемой водой значительно меньше пятидесяти, то использование пенного аппарата невозможно.

По литературным данным [3—11] в современной технике озонирования воды используются, в основном, смесительные аппараты трех различных типов:

1. колонные аппараты,
2. инжекторные аппараты,
3. смесители разных типов.

В колонных аппаратах [3—8] озono-воздушная смесь направляется в нижнюю часть колонны или резервуара через пористые пластины или трубки. Так как скорость газа небольшая, то создание интенсивного турбулентного смешения фаз невозможно.

В инжекторных смесителях [9] обеспечивается высокая турбулентность фаз (газовой и жидкой), что ведет к сокращению «возраста» межфазной поверхности и приводит к значительной интенсификации процесса растворения озона в воде. Недостатком такого типа смесителя является небольшая производительность наряду с большим расходом энергии.

В настоящее время продолжается разработка новых эффективных методов и аппаратов для смешения воды с озоном. Среди них хорошие результаты в очистке воды получались распылением озона быстровращающимся распределителем газа (ротором) в протекающую через аппарат воду [7, 10], а также растворением озона в воде под давлением [8, 12].

Представляют интерес предложенный Л. Кульским распылительный смеситель, в котором вода разбрызгивается в озонированный воздух [11], и некоторые другие методы и аппараты.

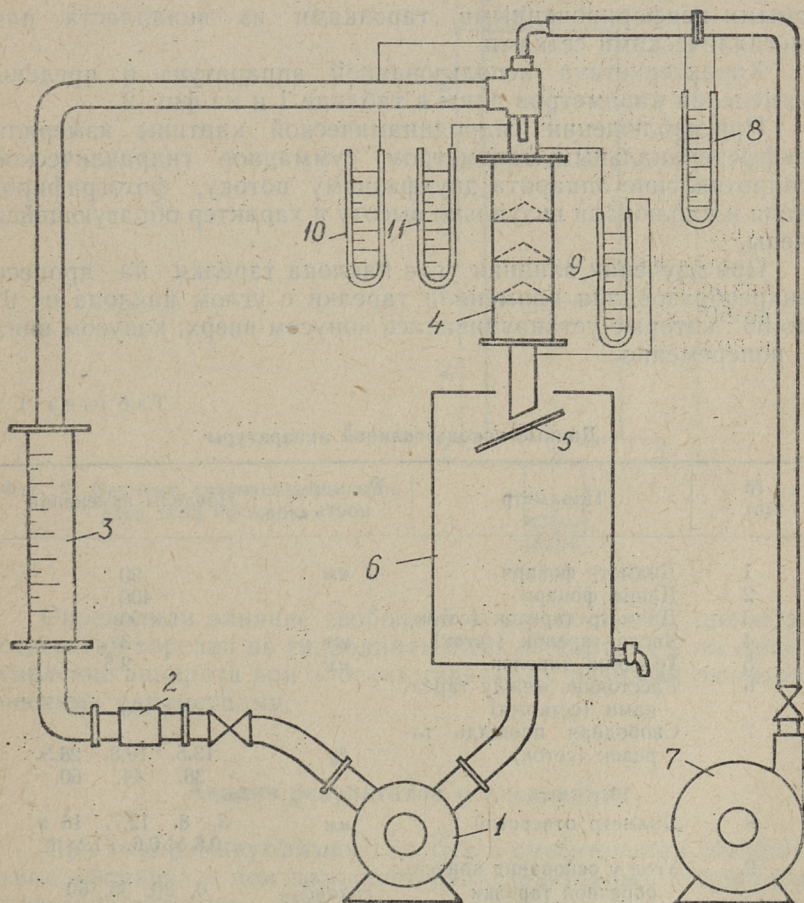
На кафедре технологии неорганических веществ Таллинского политехнического института изучалась возможность турбулизации потоков жидкости и газа в прямоточном аппарате цилиндрической формы, снабженном перфорированными тарелками. Созданный смесительный аппарат, так называемый фонарь, успешно исследовался и в полупромышленных условиях при озонировании воды озера Юлемисте. [13, 14].

Так как гидродинамика данного аппарата ранее не изучалась, то задачей настоящей работы являлось определение характерных режимов и гидродинамических картин течения двухфазного потока с целью выяснения наиболее целесообразной конструкции аппарата типа «фонарь».

Аппаратура и методика эксперимента

Эксперименты проводились на опытной установке, принципиальная схема которой изображена на фиг. 1.

Изучение гидродинамики смесительного аппарата проводилось на системе вода—воздух. Вода поступала из насоса в верхнюю входную часть смесительного аппарата и стекала вниз через перфорированные тарелки. Воздух из воздушодувки вводился при помощи тонкой трубки прямо в центр водопро-



Фиг. 1. Схема опытной установки:

1 — насос, 2 — водомер, 3 — ротаметр, 4 — фонарь, 5 — сепарационная пластинка, 6 — сборный бак, 7 — воздушодувка, 8 и 9 — дифференциальный манометр, 10 и 11 — манометр

вода. Турбулизованная на тарелках двухфазная смесь вытекала из аппарата в сборный бак. Воздух выделялся из воды в верхней части резервуара при помощи сепарационной пластины.

При испытаниях регистрировали объемные скорости воды и воздуха, их давление непосредственно перед смешением, сопротивление аппарата; фотографировали и наблюдали визуально вихреобразование на тарелках. Смесительный аппарат был изготовлен из органического стекла и снабжен сменяемыми перфорированными тарелками из винипласта или металлическими сетками.

Характеристика использованной аппаратуры и пределы изменения параметров даны в таблице 1 и на фиг. 2.

При наблюдении гидродинамической картины измеряли дифференциальным манометром суммарное гидравлическое сопротивление аппарата двухфазному потоку, фотографировали и наблюдали визуально высоту и характер образующейся пены.

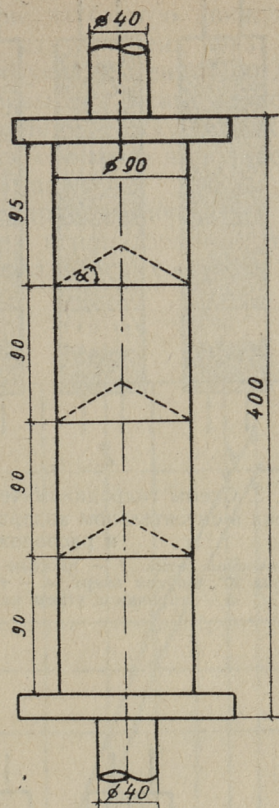
При изучении влияния угла наклона тарелки на процесс вихреобразования применяли тарелки с углом наклона от 0° до 60° , которые устанавливались конусом вверх, конусом вниз и попеременно.

Таблица 1

Данные использованной аппаратуры

№ п/п	Параметр	Размерность	Пределы изменения
1	Диаметр фонаря	мм	90
2	Длина фонаря	"	400
3	Диаметр тарелок (сеток)	"	90
4	Число тарелок (сеток)	шт	3
5	Толщина тарелок	мм	2,5
6	Расстояние между тарелками (сетками)	"	90
7	Свободная площадь тарелок (сеток)	%	13,5, 19,8, 28,5 38, 44, 60,
8	Диаметр отверстий	мм	3, 8, 12,7, 18 и $0,6 \times 0,6$, 1×1
9	Угол у основания конусообразной тарелки	градус	0, 20, 35, 60
10	Объемная скорость воды	м ³ /час	2—16
11	Объемная скорость воздуха	"	0,4—3,2
12	Скорость воды в сечении аппарата	м/сек	0,1—0,7

Примечание: Распределение отверстий на тарелке равномерное.

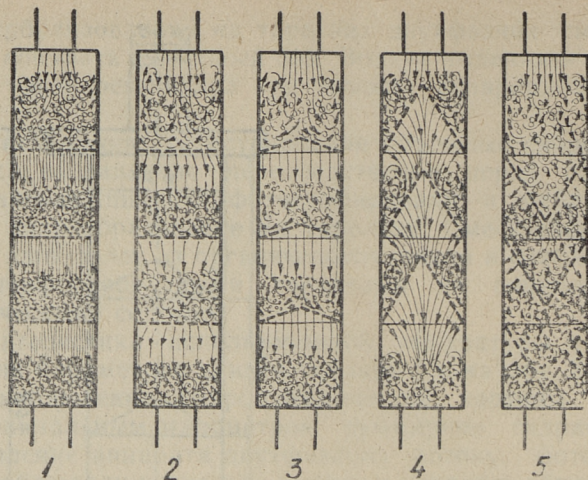


Фиг. 2. Вариант смесительного аппарата типа «фонарь»

Определили влияние свободной поверхности и диаметра отверстий тарелки на гидродинамическую картину и на сопротивление аппарата при плоских тарелках с разными геометрическими параметрами.

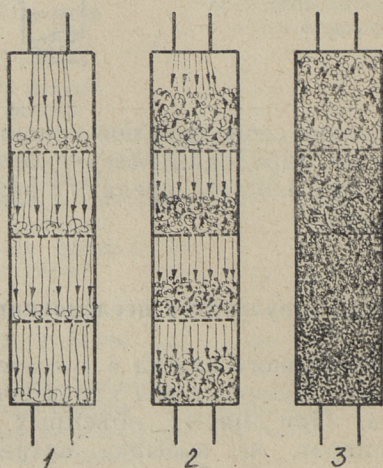
Анализ результатов исследования

При течении двухфазного потока в смесительном аппарате типа «фонарь» в нем возникает ряд характерных гидродинамических режимов. При малых объемных скоростях поток проходит через аппарат, не вызывая вихреобразования на перфорированных тарелках. С увеличением скорости потока турбулизация и распыление прямооточных потоков жидкости и газа через отверстия в тарелках становятся все интенсивнее и заметнее. На тарелках появляются турбулизированные слои



Фиг. 3. Схемы гидродинамических картин течения двухфазного потока в смесительном аппарате в зависимости от угла наклона и расположения тарелок:

1 — металлические сетки, 2 — плоские перфорированные тарелки, 3 — тарелки с углом наклона 20° конусом вверх, 4 — тарелки с углом наклона 60° конусом вверх, 5 — тарелки с углом наклона 60° конусом вниз

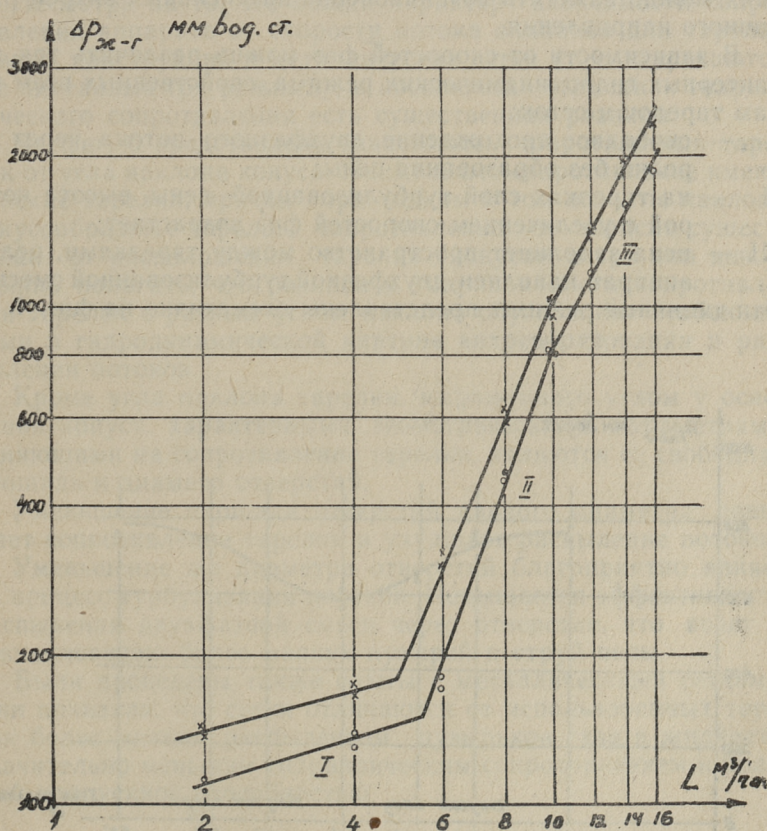


Фиг. 4. Схемы характерных режимов в фонтане:

1 — малоинтенсивное безвихревое течение потока, 2 — турбулизация и распыление потока при наличии пенных слоев на тарелках, 3 — турбулизация и распыление потока в наполненном пеной аппарате

смеси жидкости и газа, состоящие из быстро движущихся и тесно перемешанных пузырей и струй обеих фаз. Внешне такая система напоминает пульсирующую пену. При дальнейшем увеличении скорости потока высота пены резко возрастает и становится равной расстояниям между тарелками, наступает заполнение аппарата. Весь «фонарь» наполняется турбулизированной смесью жидкости и газа.

Вышеизложенную общую гидродинамическую картину можно было наблюдать при всех использованных тарелках различной конструкции и при металлических сетках.



Фиг. 5. Изменение сопротивления аппарата с тремя тарелками в зависимости от скорости течения воды и воздуха при их объемном соотношении

$$\frac{L}{G} = 5$$

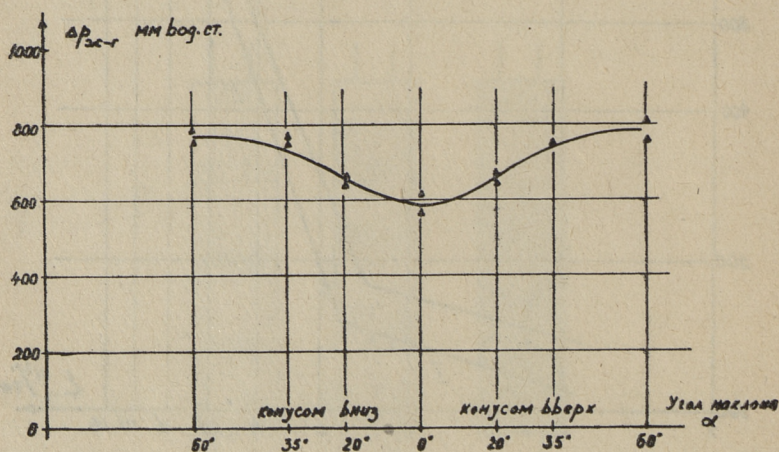
и при следующих параметрах тарелки:

о — угол наклона тарелки $\alpha=0^\circ$, свободная площадь $S=28,5\%$, диаметр отверстий $d=8$ мм. х — угол наклона тарелки $\alpha=60^\circ$, свободная площадь $S=28,5\%$, диаметр отверстий $d=8$ мм.

В зависимости от угла наклона и расположения тарелок в аппарате можно отметить некоторое различие в прохождении и распылении потоков жидкости и газа через отверстия тарелки. По представленным на фиг. 3 схемам видно, что наиболее равномерное распределение потока на поперечную площадь аппарата достигается использованием металлических сеток, плоских тарелок и конусообразных тарелок умеренного наклона. При более острых конусах (в зависимости от расположения конусов вверх или вниз) достигается или значительное сосредоточение струй между тарелками, или, наоборот, сильное разбрасывание их на стенки аппарата. В обоих случаях можно заметить возникновение интенсивных вихрей различного направления.

В зависимости от скоростей фаз можно различить три характерных гидродинамических режима, свойственных всем типам тарелок и сеток:

- I — свободное прохождение двухфазного потока через тарелки без образования пены;
 - II — на тарелках слой турбулизованной пены, высота которой с увеличением скоростей фаз возрастает;
 - III — пена заполняет пространство между тарелками, celý аппарат наполнен двухфазной турбулизованной смесью.
- Эти типичные режимы представлены схематично на фиг. 4.



Фиг. 6. Зависимость сопротивления тарелок от их угла наклона при свободной площади $S = 28,5\%$ и при диаметре отверстий $d = 8$ мм. Объемные скорости воды и воздуха соответственно $L = 10$ м³/час и $G = 2$ м³/час

В гидродинамическом сопротивлении аппарата тоже можно выделить три основных области зависимости гидравлического сопротивления от скорости течения потока. На фиг. 5 представлены данные некоторых опытов, характеризующих изменение сопротивления аппарата в зависимости от скорости течения жидкости и газа.

Первый отрезок на фиг. 5 соответствует безвихренному движению потока через аппарат, второй отрезок отражает быстрый рост турбулизированных слоев на тарелках и третий отрезок соответствует сопротивлению заполненного пеной аппарата.

Несмотря на то, что общий характер зависимости сопротивления аппарата от скорости потока одинаков для тарелок разных конструкций и металлических сеток (т. е. встречаются все описанные три режима), в абсолютных величинах гидравлического сопротивления есть существенная разница.

На фиг. 6 представлена зависимость сопротивления тарелок от угла наклона конуса. Наименьшее сопротивление имеют плоские тарелки, причем при одном и том же угле наклона конусообразных тарелок сопротивление не зависит существенно от расположения тарелки (конусом вверх или вниз). Можно полагать, что разница в гидравлическом сопротивлении тарелок с разным углом наклона обусловлена особенностями в гидродинамической картине вихреобразования и распыления потоков.

Кроме угла наклона тарелки, выраженного углом у основания конуса, характерными геометрическими параметрами, влияющими на сопротивление тарелки, являются ее свободная площадь и диаметр отверстий.

Уменьшение площади отверстий данного диаметра повышает сопротивление тарелок и ухудшает распыление потоков.

Уменьшение же диаметра отверстий благоприятно влияет на процесс турбулизации потоков. Повышается эффективность распыления двухфазной смеси через отверстия, что ведет к возникновению более мелких пузырей и струй пены.

Были проведены также опыты с металлическими сетками. Они показали, что сетки отличаются от использованных тарелок более мелким распылением пузырьков газа в жидкость, значительно меньшим гидравлическим сопротивлением и большей пропускной способностью.

Заключение

В настоящей работе исследована общая гидродинамическая картина массообменного аппарата типа «фонарь» с перфорированными тарелками и металлическими сетками.

Фотографирование, визуальные наблюдения и измерение гидравлического сопротивления свидетельствуют о существовании трех режимов работы аппарата:

- I Безвихренное движение потока в аппарате.
- II Турбулизация и распыление потока при наличии пенных слоев на тарелках.
- III Турбулизация и распыление потока в наполненном пеной аппарате.

Наименьшее гидравлическое сопротивление оказывают плоские перфорированные тарелки и металлические сетки, причем последние дают лучшее распыление воздуха в воде и обеспечивают относительно большую производительность аппарата.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Позин, И. П. Мухленов и др. Пенный способ обработки газов и жидкостей. Ленинград, 1955.
2. М. Е. Позин. Массопередача в системе газ—жидкость при пенном режиме. Вопросы массопередачи. Госхимиздат, 1957.
3. Е. Шалашева. Применение озона для очистки воды. Жилищно-коммунальное хозяйство, 1960, № 5, 27.
4. А. Дмитриева, Г. П. Кудряшов, Ю. Б. Багоцкий. Опыт озонирования воды на Северной станции. Городское хозяйство Москвы, 1962, № 8, 23.
5. P. Guinvarch. L'eau, 44, 91 (1957), Nr. 5.
6. E. J. Taylor, E. L. Bean. Engineering News-Record, 143, July 28, 32 (1949).
7. H. Gubelmann, H. Scheller. Schweiz. Verein von Gas- und Wasserfachmännern Monatsbulletin 33, 53, 99 (1953).
8. Швейц. пат. 311 985 (1956), РЖХ, 1958, 36, 724.
9. П. И. Смирнов. Водоструйные смесители для установок по обезвреживанию и обеззараживанию воды озоном на водопроводах малой производительности. Водоснабжение и санитарная техника, 1961, № 6, 13.
10. H. Scheller. Schweiz. Verein von Gas- und Wasserfachmännern Monatsbulletin, 36, № 4, 74 (1956).
11. Л. А. Кульский, М. А. Шевченко. Технологические схемы озонирования питьевой воды. В сб. Охрана водоемов и методы очистки воды. Киев, АН УССР, 1962, 23.
12. G. E. Kurzmann. Molkerei- und Käserei-Zeitung, 10, № 3, 58 (1959).
13. Э. К. Сийрде, М. М. Раукас, Л. А. Тепакс, Х. А. Лооритс. Труды ТПИ, серия А, № 212, 1964. Сообщение 1, стр. 3—16.
14. Э. К. Сийрде, М. М. Раукас, Л. А. Тепакс, Х. А. Лооритс. Труды ТПИ, серия А, № 212. 1964. Сообщение II, стр. 17—25.

Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде

МАССОПЕРЕДАЧА В ТРУБЕ ВЕНТУРИ ПРИ СОДИСТИЛЛЯЦИИ

(Сообщение I)

Массоотдача в газовой фазе

Некоторые специфические свойства — кратковременное пребывание обрабатываемых веществ в зоне высоких температур, высокая производительность по газовой фазе при небольших размерах позволяют считать распылитель типа Вентури перспективным аппаратом при обработке термочувствительных веществ методом содистилляции с водяным паром или инертным газом.

Массообменные характеристики аппарата типа трубы Вентури исследованы главным образом при процессах абсорбции и хемосорбции газов водой или водяными растворами [1—6]. Однако в этих работах отражен недостаточно ряд сторон процесса массообмена. Особенно это относится к влиянию физических свойств обрабатываемых фаз и к систематизации процесса по гидродинамическим характеристикам. Отсутствуют работы по дистилляции с газом или паром в данном аппарате.

Массообменный аппарат типа трубы Вентури представляет из себя пневматическую форсунку, где жидкость распыляется за счет кинетической энергии водяного пара или инертного газа. Массообмен между фазами происходит при вводе и распылении жидкости, а также в объеме двухфазного потока.

Количество вещества, перешедшего из одной фазы в другую в трубе Вентури, можно рассчитать по основному уравнению массопередачи

$$G_r = K_{oy} F \tau \Delta y_{cp},$$

где общий коэффициент массоотдачи K_{oy} учитывает сопротивление как газовой, так и жидкой фазы:

$$\frac{1}{K_{oy}} = \frac{1}{k_r} + \frac{H}{k_{ж}}.$$

В настоящей работе рассматривается массоотдача в газовой фазе, характеризующаяся частным коэффициентом массоотдачи k_r .

Так как в аппарате нет фиксированной межфазной поверхности, некоторые авторы [1 и др.] обобщают экспериментальный материал при помощи объемных коэффициентов массоотдачи $k_r a$:

$$G_r = k_r a V \tau \nabla y_{cp}$$

При этом предполагают, что истинная межфазная поверхность F в трубе Вентури является пропорциональной ее объему V , а для геометрически подобных труб — ее характерному размеру — диаметру горловины d_0 в 3-ей степени:

$$F = aV = nd_0^3.$$

Наши опыты, а также исследования других авторов [1, 4, 5] показывают, что массообмен происходит интенсивнее в зоне образования двухфазного потока, где большая линейная скорость газа и максимальная разница скоростей жидкости и газа создают условия для интенсивной турбулизации межфазной поверхности. Значение других частей аппарата в массообмене сравнительно невелико. Опыты Джонстона с сотр. [1] показывают, что увеличение количества переданного вещества отстает от увеличения объема аппарата. Поэтому является более целесообразным выбрать в качестве величины, характеризующей межфазную поверхность в аппарате, не его объем или d_0^3 , а d_0^2 , и рассчитывать коэффициенты массопередачи на поверхность сечения горловины трубы F_0 .

$$G_r = k_r F \tau \Delta y_{cp} = k_{rf} F_0 \tau \Delta y_{cp},$$

где k_{rf} — коэффициент массоотдачи, отнесенный к 1 m^2 площади сечения горловины трубы, в $\frac{кг}{m^2 \cdot сек} \frac{кг}{m^3}$;

F_0 — поверхность сечения горловины трубы, в m^2 .

Коэффициенты массопередачи, отнесенные к 1 m^2 площади сечения горловины, применяют также Семенов с сотр. [4, 5].

На основе наблюдений и анализа процесса образования двухфазного потока в трубе Вентури с форсункой, а также на основе имеющихся в литературе работ по процессам распыления жидкости и массообмена на поверхности капель, можно записать систему независимых переменных, определяющих массоотдачу в газовой фазе:

$$k_{rf} = f(w_r; \rho_r; \rho_{ж}; \mu_r; \mu_{ж}; g; \sigma; D_r; d_0; d_1; l; L/G) \quad (1)$$

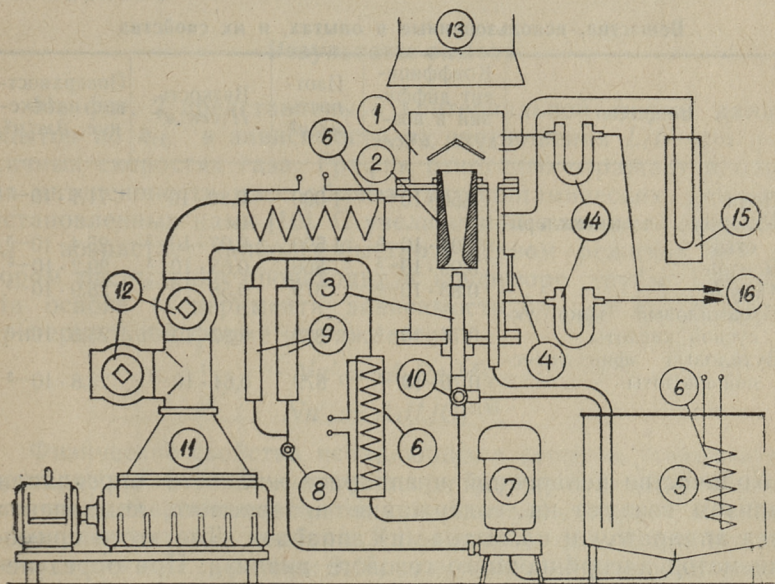
Преобразованием данной функциональной зависимости в безразмерный вид при помощи метода анализа размерностей и дальнейшим преобразованием полученных комплексов в наиболее распространенную форму, получается критериальная зависимость для процесса массоотдачи в газовой фазе

$$Nu'_r = f(Re_r; Pr'_r; We; Ga; L/G; \mu_{\text{ж}}/\mu_r; \rho_{\text{ж}}/\rho_r; d_1/d_0; l/d_0). \quad (2)$$

Для определения вида этой функции был поставлен эксперимент по нижеследующей методике.

Методика эксперимента

Массоотдача в газовой фазе при содистилляции была изучена по кинетике испарения жидкости в поток газа. Для осуществления экспериментов была построена установка, схема которой приводится на фиг. 1. Массообменный аппарат, состоящий из корпуса, трубы Вентури, жидкостной форсунки и брызгоуловителя, был изготовлен с возможностью смены



Фиг. 1. Схема установки:

- 1 — корпус аппарата, 2 — труба Вентури, 3 — форсунка, 4 — окно, 5 — сборник,
6 — электронагреватель, 7 — насос, 8 — регулировочный вентиль, 9 — ротаметр, 10 —
трехходный кран, 11 — воздуходувка, 12 — регулировочные краны, 13 — вытяжка,
14 — труба с поглотителем, 15 — манометр, 16 — аспиратор

труб Вентури разного диаметра. При опытах применялись трубы Вентури с диаметрами горловины 10, 15, 20 и 25 мм, с сохранением геометрического подобия.

Опыты проводились в условиях, обеспечивающих изотермичность процесса. Для этого температуру жидкой фазы в аппарате поддерживали постоянной, температура газовой фазы на выходе из аппарата была на 1—2 градуса выше температуры жидкости. При незначительной разнице температур между жидкостью и газом на входе в аппарат процесс можно считать практически изотермическим и равновесное давление пара можно определять по температуре жидкости [9]. Для поддержания температур на линиях жидкости и воздуха были установлены электронагреватели с точным регулированием силы тока при помощи автотрансформаторов. Температуру воздуха и жидкости непосредственно перед входом в канал трубы Вентури измеряли термopарами, в остальных местах ртутными термометрами.

Данные о веществах, примененных в исследовании кинетики массоотдачи в газовой фазе, приводятся в таблице 1.

Таблица 1

Вещества, использованные в опытах, и их свойства

№	Вещество	Коэффициент диффузии в воздухе, $\text{м}^2/\text{сек}$	Плотность $\text{кг}/\text{м}^3$	Вязкость, $\text{Н}\cdot\text{сек}/\text{м}^2$	Поверхностное натяжение, $\text{дин}/\text{м}^2$
1.	Вода	$2,56 \cdot 10^{-5}$	1 000	$0,80 \cdot 10^{-3}$	$71,1 \cdot 10^{-3}$
2.	Углерод четыреххлористый	$1,04 \cdot 10^{-5}$	1 590	$0,97 \cdot 10^{-3}$	$25,4 \cdot 10^{-3}$
3.	Бензол	$0,99 \cdot 10^{-5}$	866	$0,65 \cdot 10^{-3}$	$29,2 \cdot 10^{-3}$
4.	Толуол	$0,83 \cdot 10^{-5}$	879	$0,58 \cdot 10^{-3}$	$28,9 \cdot 10^{-3}$
5.	Изоамиловый эфир уксусной кислоты	$0,76 \cdot 10^{-5}$	882	$0,87 \cdot 10^{-3}$	$23,3 \cdot 10^{-3}$
6.	Бутиловый эфир уксусной кислоты	$0,75 \cdot 10^{-5}$	879	$0,64 \cdot 10^{-3}$	$23,8 \cdot 10^{-3}$

Количество испаренной в аппарате жидкости определяли анализом воздуха на содержание испаряемого компонента перед аппаратом и на выходе из аппарата. Для этого применяли метод адсорбционного газового анализа. При определении воды адсорбентом служил безводный хлористый кальций, при органических жидкостях — активированный уголь.

При опытах изменялись гидродинамические показатели процесса и безразмерные комплексы в пределах, указанных в таблице 2.

Пределы изменения гидродинамических величин и критериев подобия

Наименование величины	Пределы изменения при опытах
w_{Γ} (м/сек)	20 — 100
L (м ³ /сек)	$0,16 \cdot 10^{-5}$ — $8,4 \cdot 10^{-5}$
L/G	0,16 — 10,0
Re_{Γ}	21 000 — 76 400
Pr'_{Γ}	0,75 — 2,28
We	$16 \cdot 10^{-3}$ — $71,1 \cdot 10^{-3}$
Ga	$2,56 \cdot 10^4$ — $14,7 \cdot 10^4$
$\nu_{ж}/\nu_{\Gamma}$	21 — 54
$\rho_{ж}/\rho_{\Gamma}$	770 — 1 190
d_1/d_0	0,2 — 1,0
l/d_0	0,1 — 2,0

Вид критериальной функции (2) был установлен для первого гидродинамического режима распыления [10], как наиболее эффективного при процессе содистилляции.

Результаты опытов

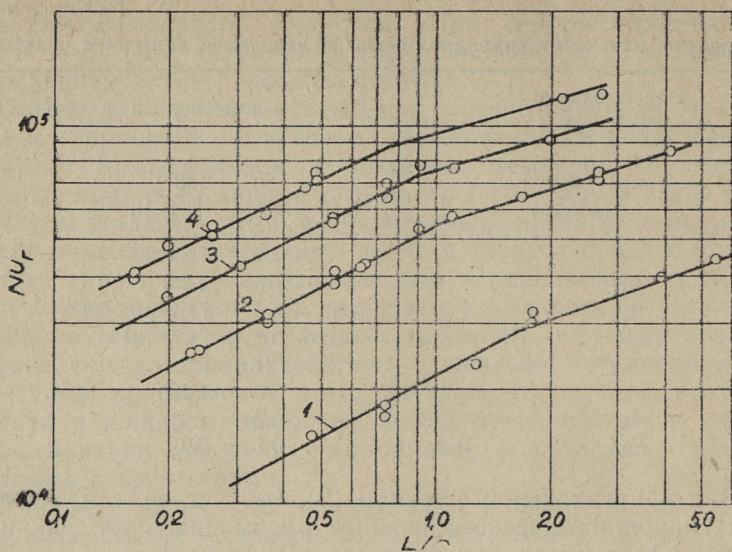
На фиг. 2 представлены в критериальной форме данные опытов по $k_{\Gamma\Gamma}$ в зависимости от соотношения L/G при различных скоростях газа. График отчетливо отражает влияние на интенсивность массообмена гидродинамических режимов, установленных нами [10]. С увеличением плотности орошения $k_{\Gamma\Gamma}$ возрастает наиболее быстро в первом режиме, при котором распыление происходит в конфузоре трубы Вентури. На основе эксперимента зависимость $k_{\Gamma\Gamma}$ от w_{Γ} и L/G в критериальной форме выражается:

$$Nu'_{\Gamma} = A_1 Re_{\Gamma}^{1,35},$$

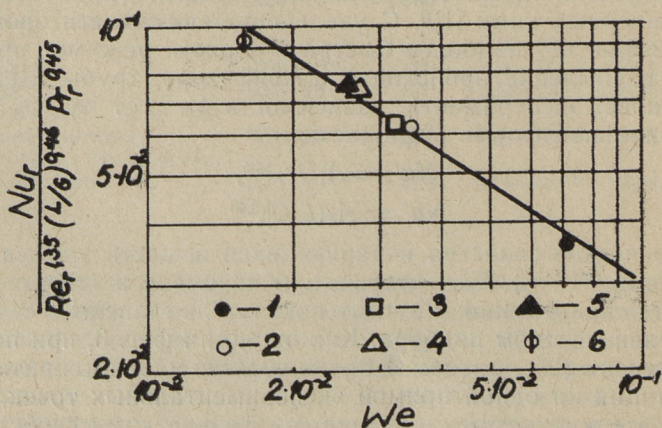
$$Nu'_{\Gamma} = A_2 (L/G)^{0,45}.$$

Физические свойства испаряющихся веществ учитываются критериями Pr'_{Γ} и We , которые при перемене жидкости изменяются одновременно. Поэтому показатель степени у Pr'_{Γ} был определен методом подбора. Как видно на фиг. 3, при показателе степени Pr'_{Γ} , равном 0,45, получается удовлетворительная корреляция на одной прямой экспериментальных точек, относящихся к жидкостям с различными физическими свойствами. Следовательно,

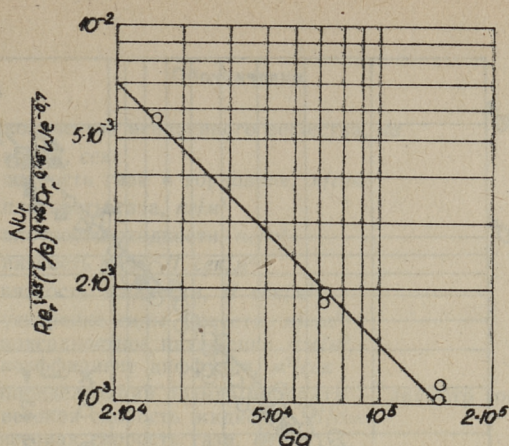
$$Nu'_{\Gamma} = A_3 (Pr'_{\Gamma})^{0,45}.$$



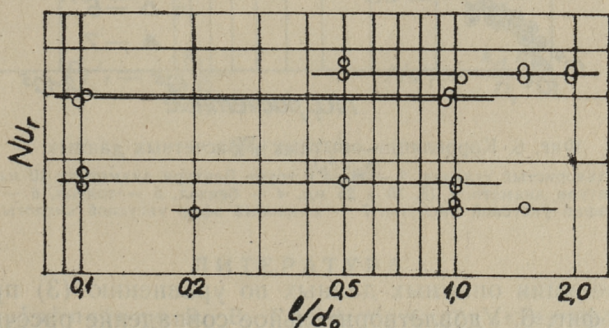
Фиг. 2. Зависимость критерия Nu_r' от L/δ ;
 1 — $Re_r = 21\,000$, 2 — $Re_r = 42\,000$, 3 — $Re_r = 51\,000$, 4 — $Re_r = 60\,000$



Фиг. 3. Зависимость диффузионного критерия Nu_r' от критерия We :
 1 — вода, 2 — толуол, 3 — бензол, 4 — бутиловый эфир уксусной кислоты, 5 — изоамиловый эфир уксусной кислоты, 6 — углерод четыреххлористый



Фиг. 4. Зависимость диффузионного критерия Nu'_r от критерия Ga



Фиг. 5. Зависимость диффузионного критерия Nu'_r от симплекса l/d_0

По фиг. 3

$$Nu'_r = A_4 We^{-0.7}.$$

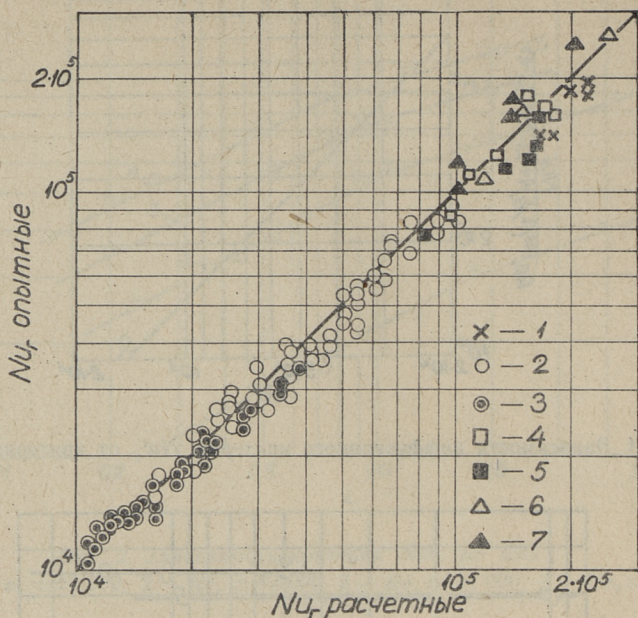
Зависимость от критерия Ga показана на фиг. 4

$$Nu'_r = A_5 Ga^{-1.0}$$

Как показали эксперименты (фиг. 5), симплекс l/d_0 в исследованных пределах заметного влияния на k_{ff} не имеет.

После определения численного коэффициента критериальное уравнение принимает вид

$$Nu'_r = 143 Re_f^{1.35} (L/G)^{0.46} (Pr'_r)^{0.45} We^{-0.7} Ga^{-1.0}. \quad (3)$$



Фиг. 6. Корреляция опытных и расчетных данных:

1 — четыреххлористый углерод, 2 — вода в трубе Вентури диаметром 10 мм, 3 — вода в трубе Вентури диаметром 15, 20 и 25 мм, 4 — бензол, 5 — толуол, 6 — бутиловый эфир уксусной кислоты, 7 — амиловый эфир уксусной кислоты

Корреляция опытных данных по уравнению (3) представлена на фиг. 6. Удовлетворительное совпадение рассчитанных данных с измеренными показывает, что симплексы вязкости и плотности, вытекающие из анализа размерностей (2), в окончательное критериальное уравнение не входят.

Выводы

Произведен анализ процессов массообмена между жидкостью и газом (паром), протекающих при распылении жидкости в трубе Вентури. Определены безразмерные комплексы из переменных, влияющих на коэффициент массоотдачи в газовой фазе. На основе экспериментального материала определены параметры критериального уравнения (3).

Обозначения

G_r	— количество испаренного вещества, кг
τ	— время, сек
w_r	— скорость газа в горловине, м/сек
ρ_r	— плотность газа, кг/м ³
$\rho_{ж}$	— плотность жидкости, кг/м ³
μ_r	— вязкость газа, Н.сек/м ²
$\mu_{ж}$	— вязкость жидкости, Н.сек/м ²
g	— ускорение силы тяжести, м/сек ²
σ	— поверхностное натяжение, дж/м ²
D_r	— коэффициент диффузии, м ² /сек
d_0	— определяющий размер аппарата — диаметр горловины, м
L	— весовая скорость жидкости, Н/сек
G	— весовая скорость газа, Н/сек
d_1	— диаметр жидкостной форсунки, м
l	— расстояние от сечения горловины до форсунки

$$Re_r = \frac{w_r d_0 \rho_r}{\mu_r}$$

$$Ga = \frac{d_0^3 \rho_r^2 g}{\mu_r^2}$$

$$Pr'_r = \frac{\mu_r}{\rho_r D_r}$$

$$Nu'_r = \frac{k_{rf} d_0}{D_r}$$

$$We \equiv \frac{\sigma}{d_0^2 \rho_{ж} g}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. H. F. Johnstone, R. B. Field, M. C. Tassler. Ind. Engng. Chem., 46, 1954, № 8.
2. Mušek, Hanzalek. Chem. prumysl, 10, 1960, № 7.
3. М. Л. Варламов, О. М. Дробышева. ЖПХ 1960, № 9.
4. В. И. Матрозов, П. А. Семенов, Ю. В. Туманов. Хим машиностр. 1960, № 3.
5. П. А. Семенов, В. И. Матрозов, Ю. В. Туманов. Хим. машиностр. 1960, № 5.
6. W. G. Bauer. Ind. Engng. Chem. Process, 2, 1963, № 3.
7. М. М. Зайцев, Ф. И. Мурашкевич. Хим. пром. 1958, № 3.
8. Ф. И. Мурашкевич. Инж. физ. ж. 2, 1959, № 11.
9. S. R. M. Ellis, L. M. Rose. Canad. J. Chem. Engng. 1963, 41, № 4.
10. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 210.

Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде

МАССОПЕРЕДАЧА В ТРУБЕ ВЕНТУРИ ПРИ СОДИСТИЛЛЯЦИИ

(Сообщение II)

Массоотдача в жидкой фазе

При дистилляции с паром или инертным газом органических продуктов, в механизме массопередачи наряду с сопротивлением в газовой фазе существует сопротивление жидкой фазы, часто имеющее определяющее значение.

Процессы в жидкой фазе, протекающие в массообменном аппарате типа трубы Вентури, изучены на примере абсорбции труднорастворимых газов водой [3, 4, 5]. Для этого аппарата нет данных о кинетике массоотдачи в жидкой фазе при процессах отгонки паром или газом летучих примесей.

При анализе массоотдачи в газовой фазе в трубе Вентури нами были использованы коэффициенты массоотдачи $k_{жг}$ отнесенные к площади сечения горловины трубы, характеризующей в определенных гидродинамических условиях величину межфазной поверхности. Аналогично и в качестве коэффициента массоотдачи в жидкой фазе был выбран $k_{гж}$, отнесенный к площади сечения горловины трубы. Коэффициент массопередачи $K_{оуг}$ определяется частными коэффициентами массоотдачи:

$$K_{оуг} = \frac{1}{\frac{1}{k_{гг}} + \frac{H}{k_{жг}}} \quad (1)$$

Массоперенос в жидкости осуществляется молекулярной и турбулентной диффузией. Скорость его зависит от степени диспергирования жидкости и от интенсивности гидродинамического взаимодействия фаз, а также от физико-химических свойств обеих фаз. Анализом этих факторов получается система независимых переменных, определяющих величину $k_{жг}$:

$$k_{жф} = f(w_r; \rho_r; \rho_{ж}; \mu_r; \mu_{ж}; g; \sigma; D_{ж}; d_0; d_1; l; L/G) \quad (1)$$

Преобразованием данной функциональной зависимости в безразмерный вид методом анализа размерностей и дальнейшим преобразованием полученных комплексов в наиболее распространенную форму получается критериальная зависимость:

$$Nu'_{ж} = f(Re_r; Pr_{ж}'; We; Ga; L/G; \mu_{ж}/\mu_r; \rho_{ж}/\rho_r; d_1/d_0; l/d_0) \quad (2)$$

Исходя из предположения об аддитивности сопротивления фаз, можно $k_{жф}$ определить из общего коэффициента массопередачи $K_{оф}$, измеренного в эксперименте, и $k_{гф}$, рассчитываемого по формуле (3) [8], следующим образом:

$$k_{жф} = \frac{H}{\frac{1}{K_{оф}} - \frac{1}{k_{гф}}}.$$

При размерности коэффициентов массопередачи и массопередачи, равной

$$\left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \text{ сек кг/м}^3} \right],$$

константа H равняется

$$H = 0,0161 \frac{M_{ср}}{\rho_{ср}} \frac{k}{T},$$

где k — тангенс угла наклона равновесной линии упругости пара летучего компонента в системе координат мм рт. ст. — кг моль летучего
кг моль смеси

Методика эксперимента

Экспериментальный материал для определения $k_{жф}$ в дистилляционном аппарате типа трубы Вентури был получен при испарении летучего компонента из практически нелетучей или менее летучей жидкости. Системы жидкостей были выбраны с учетом того, чтобы получить наиболее широкие диапазоны изменения их физических свойств и тем самым расширить область применения полученных результатов. В таблице 1 приводятся использованные системы, а также их физические свойства в пределах концентраций, примененных при опытах.

Основные положения экспериментов и схема установки были описаны нами ранее [8]. В отличие от опытов с однокомпонентными жидкостями теперь анализу подвергались как

поступающий и отходящий воздух, так и жидкость перед аппаратом и после прохождения аппарата. Содержание летучего компонента в жидкости измеряли интерферометром ИТР-2. Обработанная жидкость собиралась в сборник, отдельно от исходной смеси.

Численные параметры уравнения (2) были получены при изменении его членов в пределах, указанных в таблице 2 вместе с основными гидродинамическими параметрами процесса.

Таблица 1
Системы, использованные в опытах, и их свойства

Параметр Система	Вода — ацетон	Глицерин — вода (сред- ние концент- рации)	Глицерин вода (малые концентра- ции)	Вазелиновое масло — бензол
Начальная концен- трация летучего, в мол. долях . . .	0,009	0,84—0,58	0,42—0,22	0,07
Коэффициент диф- фузии, $\text{м}^2/\text{сек}$. .	$1,27 \cdot 10^{-9}$	$0,42 \cdot 10^{-9}$ — $—0,135 \cdot 10^{-9}$	$0,85 \cdot 10^{-10}$ — $—0,36 \cdot 10^{-10}$	$0,625 \cdot 10^{-10}$
Вязкость, $\text{Н. сек}/\text{м}^2$	$0,85 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$ — $—14,7 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$ — $—8,0 \cdot 10^{-2}$	$19,0 \cdot 10^{-3}$
Поверхностное на- тяжение, $\text{дин}/\text{м}^2$.	$65,5 \cdot 10^{-3}$	$42,0 \cdot 10^{-3}$ — $—40,0 \cdot 10^{-3}$	$39,5 \cdot 10^{-3}$	$28,8 \cdot 10^{-3}$
Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$.	1000	1120—1200	1220—1250	855

Таблица 2
Пределы критериев и характеристик процесса

Наименование величины	Пределы измерения при опытах
w_r ($\text{м}/\text{сек}$)	35 — 100
L ($\text{м}^3/\text{сек}$)	$0,67 \cdot 10^{-6}$ — $1,15 \cdot 10^{-4}$
L/G	0,1 — 7,0
Re_r	16 500 — 67 000
$Pr'_ж$	$6,6 \cdot 10^2$ — $1,8 \cdot 10^5$
Ga	$0,24 \cdot 10^4$ — $8,8 \cdot 10^5$
We	$3,3 \cdot 10^{-2}$ — $6,55 \cdot 10^{-2}$
$\rho_ж/\rho_r$	780 — 1100
$\rho_ж/\mu_r$	41 — 380
d/d_0	0,2 — 1,0
l/d_0	0,1 — 2,0

Результаты экспериментов

В первую очередь была выяснена зависимость коэффициента массоотдачи $k_{жг}$ от содержания жидкости в двухфазном потоке при постоянной скорости газа. Данные эксперимента в критериальной форме представлены на фиг. 1. Результаты отчетливо показывают, что в пределах первого гидродинамического режима [9] увеличение содержания жидкости в потоке приводит к возрастанию $k_{жг}$. С наступлением переходного гидродинамического режима $k_{жг}$ начинает уменьшаться. Такая закономерность объясняется гидродинамической картиной образования двухфазного потока в трубе Вентури [9].

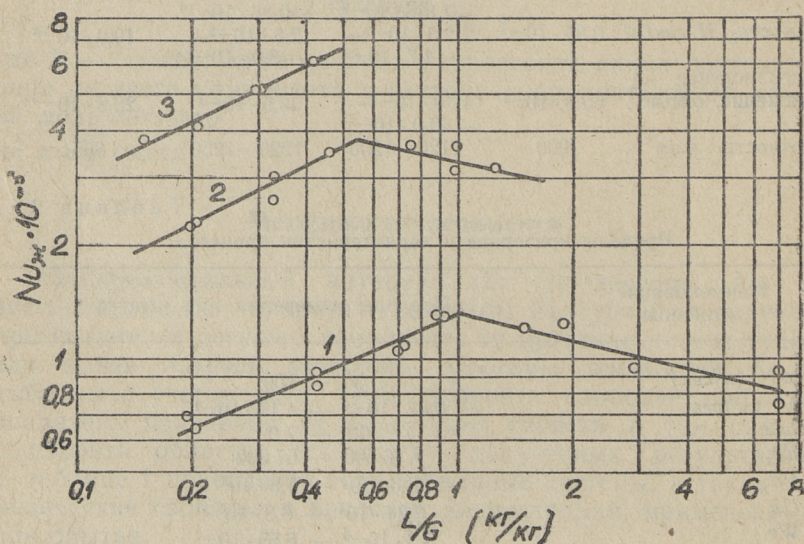
На основе фиг. 1 для первого режима

$$Nu'_{жг} = A_1 (L/G)^{0.6}$$

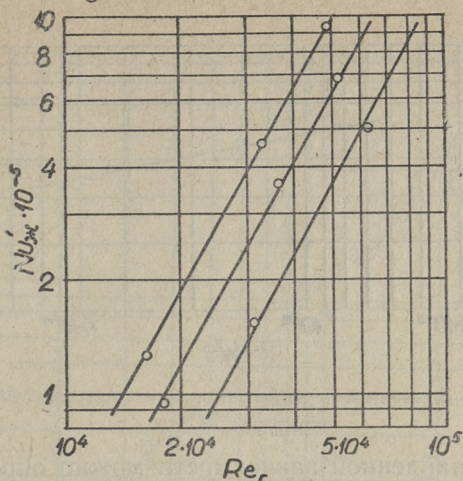
На фиг. 2 представлены данные, характеризующие зависимость $k_{жг}$ от скорости газа в горловине:

$$Nu'_{жг} = A_2 Re_r^{1.8}.$$

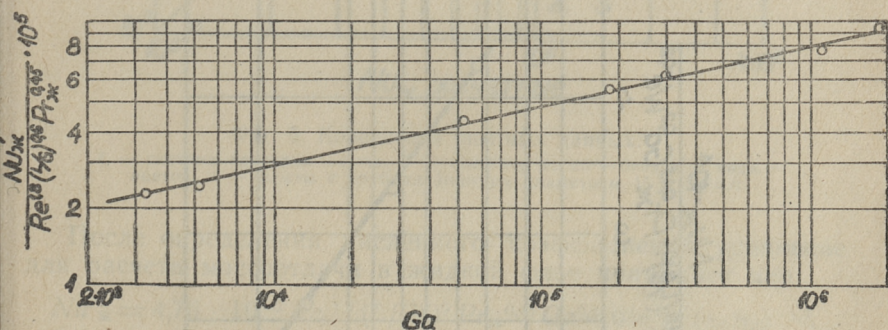
Так как изменение физических свойств жидкости вызывает одновременное изменение двух или нескольких критериев



Фиг. 1. Зависимость диффузионного критерия $Nu'_{жг}$ от L/G :
 1 — $Re_r = 16\,500$, 2 — $Re_r = 33\,000$, 3 — $Re_r = 47\,000$



Фиг. 2. Зависимость диффузионного критерия $Nu'_{ж}$ от критерия Re_r .

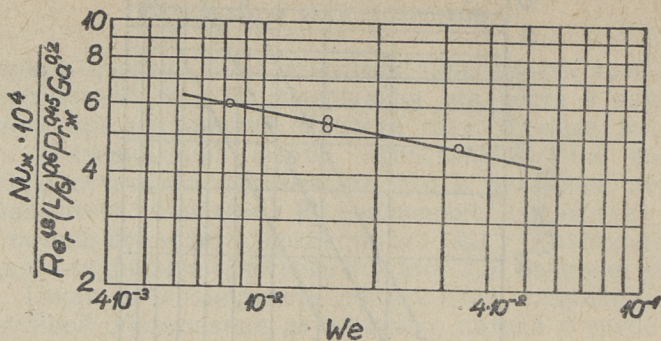


Фиг. 3. Зависимость диффузионного критерия $Nu'_{ж}$ от критерия Ga .

системы (2), при графическом определении показателей степени для критериев $Pr_{ж}$, Ga , We , $\rho_{ж}/\rho_{г}$ и $\mu_{ж}/\mu_{г}$ одним из них задаются, а правильность его определения проверяется по корреляции опытных данных.

При показателе степени у критерия $Pr'_{ж}$ равным 0,45 из опытного материала можно определить остальные параметры критериального уравнения. По фиг. 3

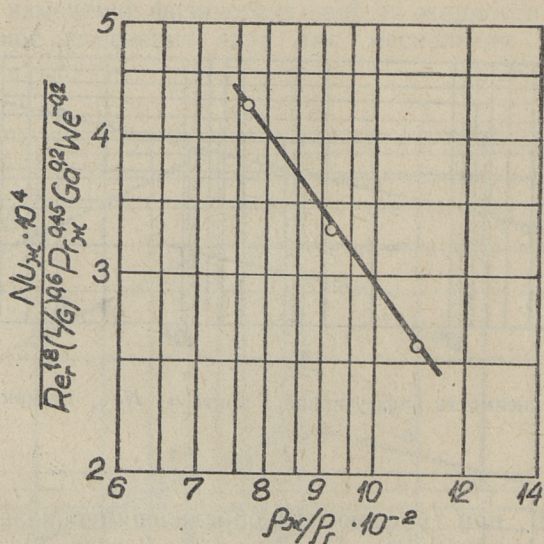
$$Nu'_{ж} = A_3 Ga^{0.2}.$$



Фиг. 4. Зависимость диффузионного критерия $Nu'_{ж}$ от критерия We

С учетом найденной зависимости можно определить показатель степени критерия We . По фиг. 4

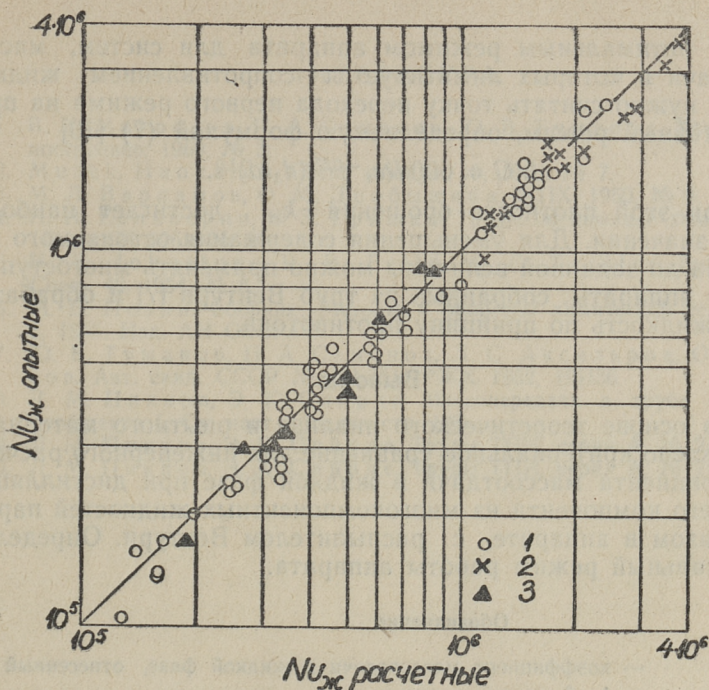
$$Nu'_{ж} = A_4 We^{-0.2}.$$



Фиг. 5. Зависимость диффузионного критерия $Nu'_{ж}$ от $\rho_{ж} / \rho_r$

Зависимость $Nu_{ж}$ от симплекса плотностей определяется при сравнении массоотдачи в различных системах. На фиг. 5 дана зависимость от симплекса плотностей:

$$Nu'_{ж} = A_5 (\rho_{ж} / \rho_r)^{-1.4}$$



Фиг. 6. Корреляция опытных данных:

1 — система глицерин — вода, 2 — системы масло — бензол и вода — ацетон, 3 — опыты с трубами Вентури диаметром 15 и 20 мм.

После определения численного коэффициента уравнение для расчета массоотдачи в жидкой фазе принимает вид:

$$Nu'_{ж} = 4,76 \cdot 10^{-2} Re_{г}^{1,8} (L/G)^{0,6} Pr_{ж}^{0,45} Ga^{0,2} We^{-0,2} (\rho_{ж}/\rho_{г})^{-1,4}.$$

Корреляция экспериментальных данных по уравнению (3) представляется на фиг. 6. Как видно из корреляции, уравнение (3) описывает массоотдачу в жидкой фазе с отклонением не более 20-ти процентов.

Как показывают опыты, симплексы $\mu_{ж}/\mu_{г}$, d_1/d и l/d в рассматриваемых пределах на массоотдачу не влияют.

Критериальная формула (3) и фиг. 1 показывают, что в пределах первого режима возрастание $k_{жф}$ отстает от возрастания плотности орошения (показатель степени при L/G меньше единицы). Это значит, что при отгонке летучего компонента из смеси можно достичь наименьшего содержания летучего на выходе, если работать на низких величинах L/G . Но с этим уменьшается производительность аппарата. По-

этому оптимальным режимом аппарата для систем, массо-передача в которых лимитируется сопротивлением жидкой фазы, нужно считать точку перехода первого режима на промежуточный режим, определяемую формулой (7) [10]

$$L/G = 600 Re_r^{-0,55} (d_1/d)^{1,0}.$$

При этой плотности орошения $k_{жф}$ достигает наибольшего значения. Для уменьшения содержания отгоняемого вещества до заданной величины можно применять многоступенчатые аппараты, собранные из труб Вентури [7] и обрабатывать жидкость по принципу противотока.

Выводы

На основе теоретического анализа и опытного материала составлено критериальное уравнение для инженерного расчета коэффициента массоотдачи в жидкой фазе при дистилляции летучего компонента из многокомпонентных жидкостей паром или газом в аппарате с распылителем Вентури. Определен оптимальный режим работы аппарата.

Обозначения

$k_{жф}$	— коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, отнесенный на 1 м ² сечения горловины
w_r	— скорость газа в горловине, м/сек
ρ_r	— плотность газа, кг/м ³
$\rho_{ж}$	— плотность жидкости, кг/м ³
μ_r	— вязкость газа, Н·сек/м ²
$\mu_{ж}$	— вязкость жидкости, Н·сек/м ²
g	— ускорение силы тяжести, м/сек ²
σ	— поверхностное натяжение, Дж/м ²
$D_{ж}$	— коэффициент диффузии в жидкости, м ² /сек
d_0	— определяющий размер аппарата — диаметр горловины, м
L	— весовая скорость жидкости, Н/сек
G	— весовая скорость газа, Н/сек
d_1	— диаметр жидкостной форсунки, м
l	— расстояние от сечения горловины до форсунки, м
$M_{ср}$	— средний молекулярный вес жидкости
$\rho_{ср}$	— средняя плотность жидкости, кг/м ³
T	— абсолютная температура, °К

$$Re_r = \frac{w_r d_0 \rho_r}{\mu_r}$$

$$Pr'_{ж} = \frac{\mu_{ж}}{\rho_{ж} D_{ж}}$$

$$Nu'_{ж} = \frac{k_{жф} \cdot d_0}{D_{ж}}$$

$$We = \frac{\sigma}{d_0^2 \rho_{ж} g}$$

$$Ga = \frac{d_0^3 \rho_{ж}^2 g}{\mu_{ж}^2}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Матрозов, П. А. Семенов, Ю. В. Туманов. Хим. машиностроение, 1960, № 3.
2. Mušek, Napizalek. Chem. prumysl 10, 1960, № 7.
3. М. Л. Варламов, О. М. Дробышева. ЖПХ, 1960, № 9.
4. Н. И. Гельперин, В. З. Гришко. Труды по химии и хим. технол. (Горький) 1961, № 4.
5. Н. F. Johnstone, R. B. Feild, M. C. Tassler. Ind. Engng Chem. 46, 1954, № 8.
6. М. Е. Позин. Сборник: Методы и процессы химической технологии 1, 1955. Изд. АН СССР.
7. Ю. В. Туманов, П. А. Семенов, Л. С. Аксельрод, О. С. Чехов. Авт. свид. СССР № 141 851, РЖХ 1962, 19136.
8. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. Массопередача в трубе Вентури. Сообщение 1. См. наст. сборник стр. 105.
9. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 210.
10. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 215.

Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде

МАССОПЕРЕДАЧА В ТРУБЕ ВЕНТУРИ ПРИ СОДИСТИЛЛЯЦИИ

(Сообщение III)

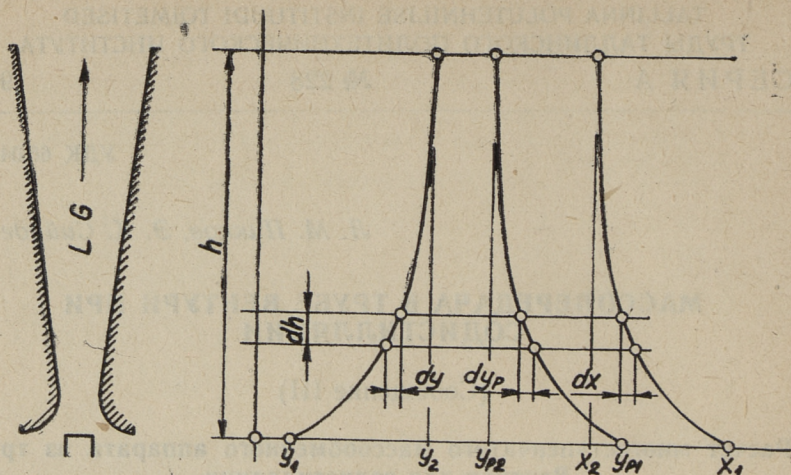
Расчет многоступенчатого массообменного аппарата из труб Вентури для содистилляции

В предыдущих работах [1, 2] были рассмотрены массообменные свойства труб Вентури в процессе содистилляции. Однако часто требуется очистка веществ от примесей до таких остаточных концентраций, каких не достигают однократным контактированием. В таком случае можно построить многоступенчатые аппараты из труб Вентури. Такие аппараты уже нашли применение в процессах абсорбции, ректификации и экстракции [3, 4, 5]. Аппараты, по принципу сходные с вышеуказанными, можно применять и в процессе содистилляции. Движение фаз в пределах одной ступени такого аппарата прямоточное, а в многоступенчатом аппарате — противоточное.

В настоящей статье рассматриваются вопросы расчета многоступенчатого колонного аппарата из труб Вентури с форсуночным подводом жидкости.

Основы расчета

Для расчета многоступенчатых аппаратов имеется несколько методов. Необходимое число ступеней аппарата можно определить аналитическими или графическими методами. Наиболее подходящим для рассматриваемого аппарата можно считать графический метод, предложенный А. Г. Касаткиным и А. Н. Плановским, основывающийся на общих положениях массопередачи [6]. Анализ процесса массопередачи в прямоточном аппарате на основе вышеуказанного метода проведен для процесса экстракции [7]. Ниже приводится приспособление этого метода к аппарату с трубами Вентури.



Фиг. 1. К выводу уравнения (11)

Рассмотрим канал трубы Вентури высотой h , через который в единицу времени проходит G молей инертного газа и L молей жидкости (фиг. 1). В результате взаимодействия фаз в канале образуется межфазная поверхность F , через которую осуществляется массообмен. Концентрация отгоняемого компонента в газе изменяется при прохождении аппарата от y_1 до y_2 и в жидкости от x_1 до x_2 , а равновесное содержание в газе соответственно от y_{p1} до y_{p2} . Количество отгоняемого вещества, переходящего из одной фазы в другую, в пределах дифференциала высоты определяется равенством

$$dS = G dy. \quad (1)$$

Это же количество распределяемого между фазами вещества определяется из основного уравнения массопередачи

$$dS = x_y n dh (y_p - y), \quad (2)$$

где

x_y — коэффициент массопередачи в рассматриваемом участке, $\text{кг моль}/\text{м}^2 \text{сек}$,

n — величина межфазной поверхности в единице высоты канала в рассматриваемом участке, $\text{м}^2/\text{м}$.

Уравнения (1) и (2) дают

$$G dy = x_y n dh (y_p - y). \quad (3)$$

Преобразовав уравнение (3), интегрируем его по высоте аппарата.

$$G \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y_p - y} = \int_0^h x_y n dh.$$

В аппарате x_y и n не постоянные, а изменяются вдоль высоты h . В соответствии с теоремой о среднем значении можем написать

$$G \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y_p - y} = K_{oy} N \int_0^h dh = K_{oy} N h = K_{oy} F,$$

где K_{oy} — коэффициент массообмена для канала трубы, $\text{кг мол/м}^2 \text{ сек}$,

N — величина межфазной поверхности в единице высоты канала, $\text{м}^2/\text{м}$,

$$\int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y_p - y} = \frac{K_{oy} F}{G}. \quad (4)$$

Допуская, что в пределах концентраций жидкости, встречающихся в аппарате, равновесная линия прямая, выражаемая уравнением

$$y_p = kx + b \quad (5)$$

соответственно

$$y_p - y = kx + b - y$$

и

$$d(y_p - y) = k dx - dy, \quad (6)$$

а материальный баланс для участка аппарата

$$G dy = -L dx, \quad (7)$$

тогда с учетом (6) и (7)

$$dy = -\frac{d(y_p - y)}{1 + L/Gk}$$

и равенство (4) можно переписать:

$$\frac{K_{oy} F}{G} = -\frac{1}{1 + G/Lk} \int_{y_1}^{y_2} \frac{d(y_p - y)}{y_p - y} = \frac{1}{1 + G/Lk} \ln \frac{y_{p1} - y_1}{y_{p2} - y_2} \quad (8)$$

Количество вещества, принимаемого газовой фазой во всем аппарате, выражается

$$G(y_2 - y_1) = K_{oy} F \Delta y_{cp}. \quad (9)$$

Сопоставлением (8) и (8), получаем

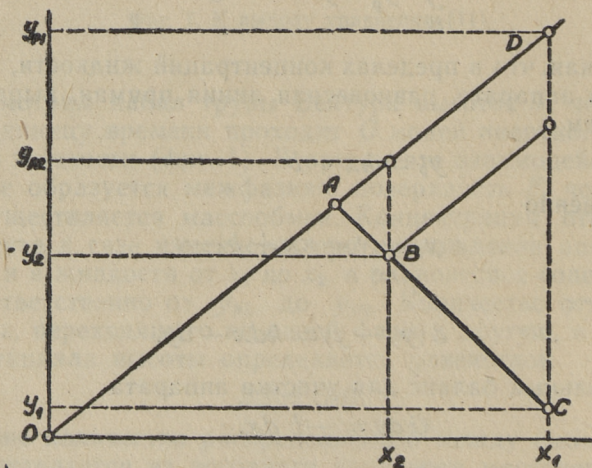
$$\ln \frac{y_{p1} - y_1}{y_{p2} - y_2} = \frac{K_{oy} F}{G} \left(1 + \frac{G}{L} k \right),$$

преобразование которого дает

$$\frac{(y_{p1} - y_1) - (y_{p2} - y_2)}{(y_{p1} - y_1)} = 1 - e^{-\frac{K_{oy} F}{G} (1 + G/L k)} \quad (10)$$

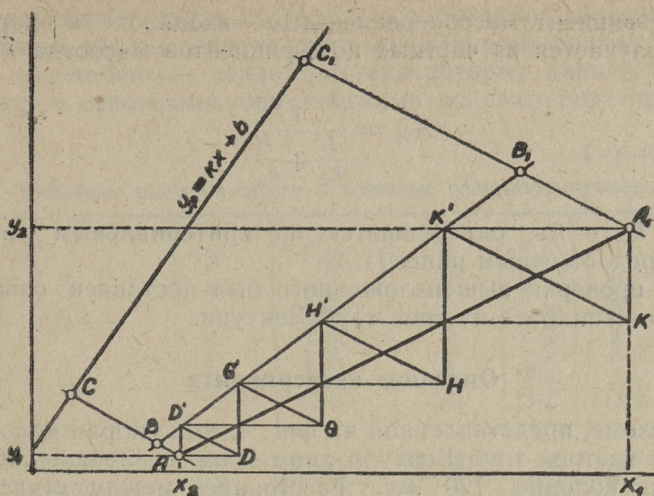
Полученное выражение по смыслу соответствует коэффициенту полезного действия аппарата E [7]

$$E = 1 - e^{-\frac{K_{oy} F}{G} (1 + G/L k)} \quad (11)$$



Фиг. 2. Процесс содистилляции в одной трубе Вентури

На фиг. 2 графически изображен рабочий процесс содистилляции в трубе Вентури. Отрезком OD обозначена линия равновесных концентраций, отрезком CB линия рабочих концентраций. Как видно по схеме, коэффициенту E соответствует соотношение $\frac{CB}{CA}$. В случае достижения равновесия $CB = CA$.



Фиг. 3. Процесс содистилляции в многоступенчатом аппарате

Для графического определения числа ступеней, необходимых для отгонки из жидкости примеси от концентрации x_1 до x_2 (фиг. 3), по заданным y_1 и L/G устанавливается рабочая линия колонны AA_1 . Через точки A и A_1 проводятся линии AC и A_1C_1 , параллельно направлению рабочих линий ступеней, наклон которых также определяется величиной L/G . Вычислив E по уравнению (11), устанавливают точки B и B_1 , используя формулу

$$\overline{AB} = \overline{AC} \frac{E}{2 - E} \quad (12)$$

Полученную линию BB_1 можно назвать кинетической линией процесса. Вычерчиванием ступенчатой линии между рабочей и кинетической линиями определяется число действительных ступеней аппарата. При этом линии DD' , GG' и HH' являются рабочими линиями отдельных ступеней.

Описанный графический метод позволяет учитывать изменение E по высоте колонны, вызываемое изменением физических свойств жидкости. Для этого определяется значение E и соответственно длина отрезка $\overline{AB}$ в нескольких точках рабочей линии AA_1 , корректируя таким образом ход кинетической линии. Данный метод также позволяет учитывать кривизну равновесной линии.

Коэффициент массопередачи K_{oy} , входящий в формулу (11), получается из частных коэффициентов массоотдачи k_r и $k_{ж}$:

$$K_{oy} = \frac{1}{\frac{1}{k_r} + \frac{H}{k_{ж}}}, \quad (13)$$

причем k_r и $k_{ж}$ определяются по критериальным уравнениям, предложенным ранее [1, 2].

Для проверки вышеизложенного был поставлен опыт на колонном аппарате из трех труб Вентури.

Описание эксперимента

По схеме, представленной на фиг. 4, был собран колонный аппарат из трех труб Вентури диаметром горловины 10 мм. Диаметр колонны 120 мм, расстояние между ступенями 500 мм. У колонны была предусмотрена возможность отбора проб воздуха и жидкости после каждой ступени. Температуру жидкости по высоте колонны поддерживали постоянной. Для компенсации потерь тепла между ступенями были установлены нагреватели с регулируемым нагревом.



Фиг. 4. Принципиальная схема установки

Экспериментальная проверка выработанной методики расчета была произведена на системах глицерин-вода и вазелиновое масло-бензол, характеристика которых дана в таблице 1 вместе с основными кинетическими показателями процесса.

Таблица 1

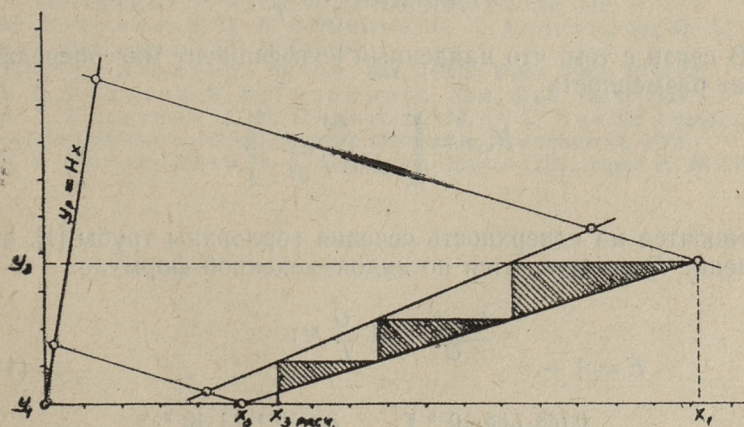
Основные свойства систем и основные параметры процесса

№	Система	Плотность кг/м^3	Поверхностн. натяжение дж/м^2	Вязкость $\text{Н} \cdot \text{сек/м}^2$	Скорость газа в горловине м/сек.	Соотношение L/G кг/кг	Температура процесса $^{\circ}\text{C}$
1	Глицерин-вода	1250	$39,5 \cdot 10^{-3}$	$65 \cdot 10^{-3}$	42	0,25—0,48	50
2	Масло-бензол	855	$28,8 \cdot 10^{-3}$	$17 \cdot 10^{-3}$	42—53	0,2—0,4	60

Ниже приводится пример расчета одного из опытов и графическое изображение его на фиг. 5.

Из вазелинового масла в трехступенчатом аппарате при помощи воздуха отгоняли бензол, начальная концентрация которого в масле $17,3 \text{ кг/м}^3$. Аппарат работал в режиме, данные о котором приводятся в таблице 2.

Содержание бензола в продукте, полученном в условиях описываемого режима, по данным анализа равнялось $5,20 \text{ кг/м}^3$.



Фиг. 5. К примеру расчета

Характеристика аппарата, режимы работы и свойств системы

Наименование величины	Размерность	Величина
Диаметр горловины	м	0,01
Поверхность сечения горловины	м ²	$7,8 \cdot 10^{-5}$
Весовая скорость воздуха	кг/сек	$4,1 \cdot 10^{-3}$
Весовая скорость жидкости	кг/сек	$9,3 \cdot 10^{-4}$
Соотношение L/G		0,225
Скорость воздуха в горловине	м/сек	42
Температура процесса	°C	60
Плотность воздуха	кг/м ³	1,2
Плотность жидкости	кг/м ³	855
Вязкость воздуха	Н. сек/м ²	$2,08 \cdot 10^{-5}$
Вязкость жидкости	"	$17 \cdot 10^{-3}$
Межфазное натяжение	дж/м ²	$28,8 \cdot 10^{-3}$
Коэффициент диффузии в газе	м ² /сек	$9,5 \cdot 10^{-6}$
Коэффициент диффузии в жидкости	м ² /сек	$6,25 \cdot 10^{-11}$
Молекулярный вес бензола		78
Молекулярный вес масла		270

Вычисление частных коэффициентов массоотдачи производится по критериальным уравнениям [1, 2].

На основе формулы (13) общий коэффициент массопередачи

$$K_{oyf} = 0,738.$$

При этом константа H вычисляется по формуле [2]

$$H = 0,0161 \frac{M_{cp}}{\rho_{cp}} \frac{k}{T}.$$

В связи с тем, что найденный коэффициент массопередачи имеет размерность

$$K_{oyf} = \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \text{сек} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}} \right]$$

и относится на поверхность сечения горловины трубы [1], вычисление E производится по видоизмененной формуле:

$$E = 1 - e^{-\frac{K_{oyf} F_0}{G} \left(1 + \frac{G}{L} H\right)}; \quad (14)$$

$$E = 1 - e^{-\frac{0,738 \cdot 7,85 \cdot 10^{-5}}{3,4 \cdot 10^{-3}} \left[1 + \frac{3,4 \cdot 10^{-3} \cdot 6,1 \cdot 10^{-3}}{1,06 \cdot 10^{-6}}\right]} = 0,295.$$

По формуле (12) устанавливают кинетическую линию процесса. Так как при данном случае физические свойства системы в процессе содистилляции изменяются мало, можно считать E постоянной для всей колонны. Построив между кинетической и рабочей линиями три ступени, начиная с начальной концентрации x_1 , находим концентрацию продукта после третьей ступени $x_{зрасч}$, предполагаемую расчетом. Как видно на фиг. 5, расхождение между вычисленной и измеренной концентрациями составляет 8,0 процентов.

Из 30-ти опытов, произведенных на установке, расхождение между измеренными конечными концентрациями и концентрациями, ожидаемыми после третьей ступени на основе расчета, не превышало ± 15 процентов, что соответствует точности вычисления коэффициентов массоотдачи [1, 2].

Выводы

Изложены принципы расчета многоступенчатого аппарата из труб Вентури для процесса содистилляции. Выведен графический метод определения необходимого числа ступеней, основывающийся на общих положениях массопередачи, и проверена его применимость на трехступенчатой экспериментальной установке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. См. наст. сб. стр. 105.
2. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. См. наст. сб. стр. 115.
3. Ю. В. Туманов, П. А. Семенов, Л. С. Аксельрод, О. С. Чехов. Авт. свид. СССР № 141 851.
4. Тохата Хеййтира. Японск. пат. 16345, РЖХ 1962, 15 И 94.
5. В. В. Кахаров, В. Б. Тихомиров. Хим. пром. № 4, 1959.
6. А. Г. Касаткин, А. Н. Плановский, О. С. Чехов. Расчет ректификационных и абсорбционных аппаратов. Стандартгиз, 1961.
7. Э. Т. Лухакоодер, Э. К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 210.

Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде

МАССОПЕРЕДАЧА В ТРУБЕ ВЕНТУРИ ПРИ СОДИСТИЛЛЯЦИИ

(Сообщение IV)

Оптимальный режим работы аппарата

В предыдущих работах [1, 2, 3, 4] нами были представлены основные результаты теоретического и экспериментального исследования гидродинамических и массообменных процессов в аппарате типа трубы Вентури при содистилляции.

На основе этих работ можно сделать ряд выводов, служащих основой для конструирования аппаратуры и выбора режима ее работы.

Сопоставлением коэффициентов массоотдачи и гидродинамического сопротивления можно оценить эксплуатационные качества аппарата при различных режимах.

Эксплуатационные качества аппарата можно охарактеризовать удельным расходом энергии, т. е. количеством энергии, израсходованной для получения одного килограмма дистиллята.

Количество энергии A , израсходованное газом или паром при распылении жидкости за единицу времени, можно выразить

$$A = V_{\text{сек}} \Delta p_n = w_r F \Delta p_n \text{ [дж]},$$

где $V_{\text{сек}}$ — объем газа, проходящего горловину аппарата за единицу времени, $\text{м}^3/\text{сек}$

Δp_n — сопротивление аппарата, $\text{н}/\text{м}^2$

w_r — линейная скорость газа в горловине, $\text{м}/\text{сек}$

F — поверхность сечения горловины аппарата, м^2

Количество вещества, перешедшего из жидкой фазы в газовую за единицу времени, S (количество дистиллята), выражается:

$$S = K_{\text{оф}} F \Delta y \text{ [кг]},$$

где $K_{оу\Gamma}$ — коэффициент массопередачи, отнесенный на поверхность сечения горловины трубы,

$$\frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{ед. движ. с}}$$

Δy — движущая сила процесса содистилляции.

Выражение для удельного расхода энергии U получается:

$$U = \frac{A}{S} = \frac{w_r \Delta p_n}{K_{оу\Gamma} \Delta y} [\text{дж/кг}].$$

При постоянной скорости газа и при одинаковой движущей силе удельный расход энергии является пропорциональным соотношению

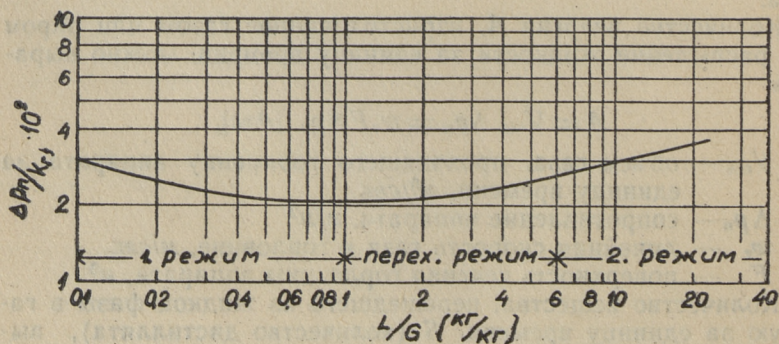
$$\frac{\Delta p_n}{K_{оу\Gamma}}$$

Зависимость данного соотношения от режима распыления характеризуется графиками.

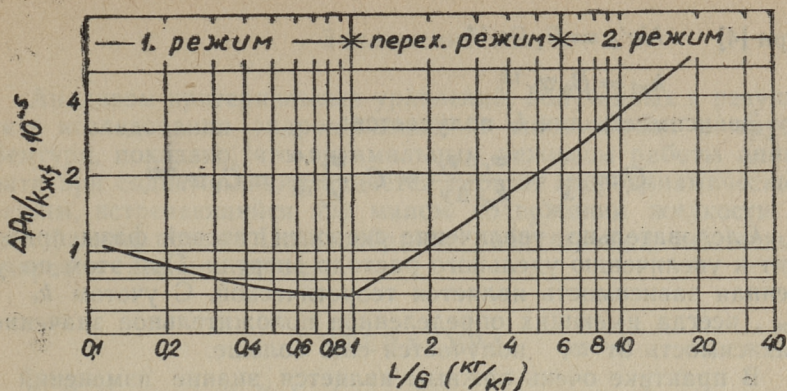
На фигурах 1 и 2 приводятся кривые, пропорциональные удельному расходу энергии в случаях, когда массопередача лимитируется процессом в газовой фазе (фигура 1) и в жидкой фазе (фигура 2).

Как видно по графикам, при проведении процессов, лимитируемых сопротивлением в газовой фазе, выгодно работать в первом или в переходном режиме. Во втором режиме удельный расход энергии увеличивается.

Процессы, лимитируемые сопротивлением в жидкой фазе, целесообразно проводить при соотношениях фаз, соответствующих первому гидродинамическому режиму. Начиная с переходного режима, удельный расход энергии резко увели-



Фиг. 1. Сравнение удельного расхода энергии в зависимости от режима работы аппарата. Массообмен лимитируется сопротивлением газовой фазы.



Фиг. 2. Сравнение удельного расхода энергии в зависимости от режима работы аппарата. Массообмен лимитируется сопротивлением жидкой фазы.

чивается. Оптимальным соотношением фаз является верхняя граница первого режима, определяемая уравнением [2]

$$L/G = 600 Re_r^{-0.55} (d_1/d)^{1.0}.$$

Первым режим при содистилляции многокомпонентных жидкостей предпочтителен еще тем, что в этом режиме достигается наибольшее изменение концентрации в одной ступени аппарата.

Как видно по критериальным уравнениям для $k_{гф}$ и $k_{ж}$ [3, 4].

$$Nu'_r = \frac{k_{гф} d}{D_r} = 143 Re_r^{1.35} (L/G)^{0.46} Pr_r^{0.45} We^{-0.7} Ga^{-1.0}$$

$$Nu'_ж = \frac{k_{жф} d}{D_ж} = 4.76 \cdot 10^{-2} Re_r^{1.8} (L/G)^{0.6} Pr_ж^{0.45} Ga^{0.2} We^{-0.2} (\rho_ж/\rho_r)^{-1.4}$$

увеличение скорости газовой фазы приводит к улучшению массоотдачи, особенно в жидкой фазе.

Выразим зависимость удельного расхода энергии от скорости газовой фазы при допущении, что общее гидродинамическое сопротивление аппарата определяется сопротивлением газовой фазы ($\Delta p_n \approx \Delta p_r$); содержание жидкости в двухфазном потоке мало) и массоотдача лимитируется сопротивлением жидкой фазы ($K_{оуф} \approx k_{жф}$):

$$\text{С учетом [2]} \quad \zeta_r = A_1 Re_r^{-0.58}$$

$$\Delta p_r = \zeta_r \frac{w_r^2 \rho_r}{2} = A_2 w_r^{1.42}$$

$$\text{при [4]} \quad Nu'_{\text{ж}} = B_1 Re_r^{1,3}$$

$$k_{\text{жф}} = B_2 w_r^{1,3}$$

Зависимость для U получается:

$$U = \frac{A}{S} = \frac{w_r \Delta p_r}{k_{\text{жф}} \Delta y} = C_1 \frac{w_r^{2,42}}{w_r^{1,8}} = C_1 w_r^{0,62}$$

Следовательно, увеличение скорости газовой фазы приводит к увеличению удельного расхода энергии. При этом полученная зависимость является теоретической. С учетом k_r и $\zeta_{\text{ж}}$, всегда имеющих определенное положительное значение, зависимость от w_r получается еще больше.

В практике очень важным является знание изменений в параметрах процесса, протекающих при увеличении масштаба аппаратуры. На основе критериальных уравнений для массоотдачи [3, 4] можно оценить влияние величины диаметра горловины на массообмен. При прочих равных условиях

$$k_{\text{rf}}(\text{II}) = k_{\text{rf}}(\text{I}) \left[\frac{d(\text{II})}{d(\text{I})} \right]^{-1,25}$$

$$k_{\text{жф}}(\text{II}) = k_{\text{жф}}(\text{I}) \left[\frac{d(\text{II})}{d(\text{I})} \right]^{1,8}$$

На основе вышеприведенного анализа можно сделать заключение, что при проведении процесса содистилляции, связанного с массоотдачей в жидкой фазе, оптимальным режимом работы аппарата является первый гидродинамический режим, обеспечивающий наименьшие затраты энергии на единицу продукции. Наиболее эффективными являются аппараты с большим диаметром трубы Вентури, работающие при умеренной скорости газовой фазы. Такие аппараты обеспечивают интенсивный массообмен при небольшом гидродинамическом сопротивлении. При оборудовании многоступенчатых аппаратов, режим работы с низким гидродинамическим сопротивлением позволяет уменьшить расстояние между тарелками и общий объем аппаратуры.

Представленные результаты анализа процесса содистилляции в трубе Вентури согласуются с работами других авторов, работающих над исследованием эксплуатационных свойств скруббера Вентури [5] и пришедших к выводу, что многократное контактирование на низких скоростях имеет техно-экономические преимущества перед одноступенчатым аппаратом, работающим с максимальной интенсивностью массообмена.

Заключение

Анализом критериальных уравнений, полученных в результате исследования гидродинамики и массообмена в трубе Вентури, показано, что оптимальным режимом работы аппарата при содистилляции является первый гидродинамический режим, встречающийся при малом содержании жидкости в двухфазном потоке. Целесообразно работать при невысокой скорости газового потока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. Гидродинамика двухфазного потока в трубе Вентури. Труды ТПИ, серия А, № 210.
2. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. Гидродинамическое сопротивление трубы Вентури при двухфазном потоке. Труды ТПИ, серия А, № 215.
3. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. Массопередача в трубе Вентури при содистилляции. Сообщение I. См. наст. сборник, стр. 105.
4. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. Массопередача в трубе Вентури при содистилляции. Сообщение II. См. наст. сборник, стр. 115.
5. Л. А. Норкина, Б. П. Волгин, Л. Д. Березина. Известия ВУЗ СССР «Химия и химическая технология» № 4, 1964.

Х. Х. Хедрейарв

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНОМ СУЛЬФИДЕ СВИНЦА ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

1. Введение

Накопление или рассеяние элементов в тех или иных минералах в значительной степени обусловлено геохимическими условиями образования месторождений. Для большинства месторождений свинца в качестве рассеянных элементов характерны серебро, сурьма, таллий, висмут, цинк, кадмий, медь и др. Поведение их в рудообразующем процессе, помимо химического сходства и близости ионных радиусов, определено геохимическими особенностями формирования самих месторождений. Рассеянные формы нахождения элементов в природе изучены еще недостаточно. Отчасти это связано с малой чувствительностью существующих методов анализа. Широко используется и очень ценен для решения подобных задач спектральный анализ. В последние годы значительно возросли требования к чувствительности и точности спектральных определений. Во многих случаях для повышения чувствительности используются методы предварительного химического обогащения. При правильно подобранных условиях работы Эрлих [1] считает химические методы обогащения способными давать любые показатели концентрирования, если взяты достаточно большие исходные навески материала. Надо однако отметить, что пределы чувствительности обнаружения, достигаемые химическими методами обогащения, ограничены. Причины лежат в загрязнениях, которые вносятся с химическими реактивами, посудой и из атмосферы. Химические методы применяются, если только содержание вносимых загрязнений может быть контролировано и не превышает предела чувствительности обнаружений.

Целью данной работы являлась выработка спектральных методов определения некоторых примесей в эстонских гале-

иитах. Так как содержание многих сопутствующих элементов в данном объекте находится на границе чувствительности спектрального определения, автор исследовал возможность предварительного концентрирования примесей ионообменно-хроматографическим методом.

Ионообменная хроматография в последнее время стала широко используемым методом разделения элементов при химическом анализе. Однако, в спектрально-аналитических работах этот метод используется еще сравнительно мало.

Приведенные в литературе ионообменные методы обогащения могут быть систематизированы по способам получения концентрата.

Во-первых, примеси адсорбируются на ионите и элюируются после основного компонента. Концентрат получается выпариванием элюента [2, 3]. Способ можно успешно использовать, если имеется эффективный элюент для полного вымывания элементов. При этом следует избегать больших объемов растворов. Длительность испарения является одной из опасных стадий метода, так как обстановка и окружающий воздух могут оказаться серьезным источником загрязнения.

Во вторую группу входят способы, в которых примеси адсорбируются на ионите и концентрат получается озолением его органической массы [4, 5, 6]. Озоление смолы может быть проведено сухим способом — сжиганием при повышенных температурах, или мокрым — окислением с реактивами. Сухое озоление более удобно, если только определяемые элементы заметно не улетучиваются до температуры 600°C, которая необходима для сжигания смолы. Мокрое озоление требует больше времени и внимания, что невыгодно при серийных анализах. Кроме того, озоляющие реагенты почти всегда вносят загрязнения.

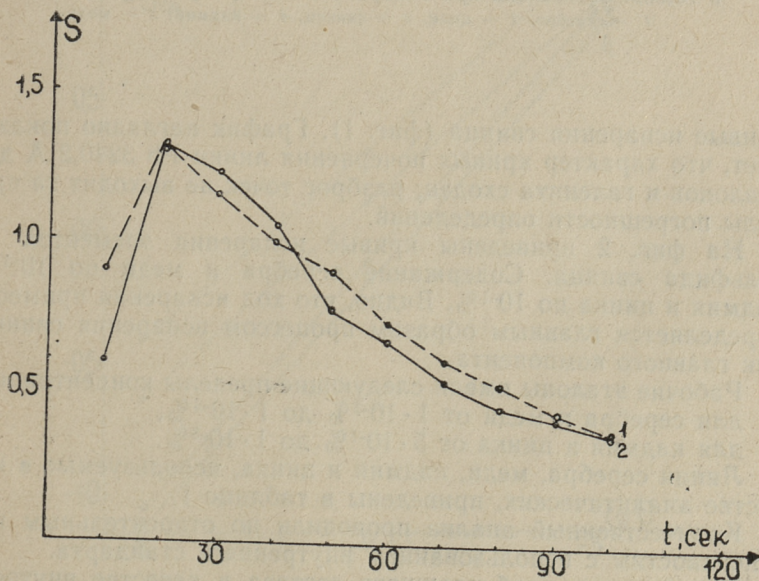
Третью группу составляют способы, в которых на ионите адсорбируется основной компонент, а примеси остаются в растворе. Концентрат получается выпариванием растворителя. Такой прием работы используется сравнительно редко, так как требует больших количеств ионита и объема используемых растворов.

2. Спектральный анализ природного сульфида свинца

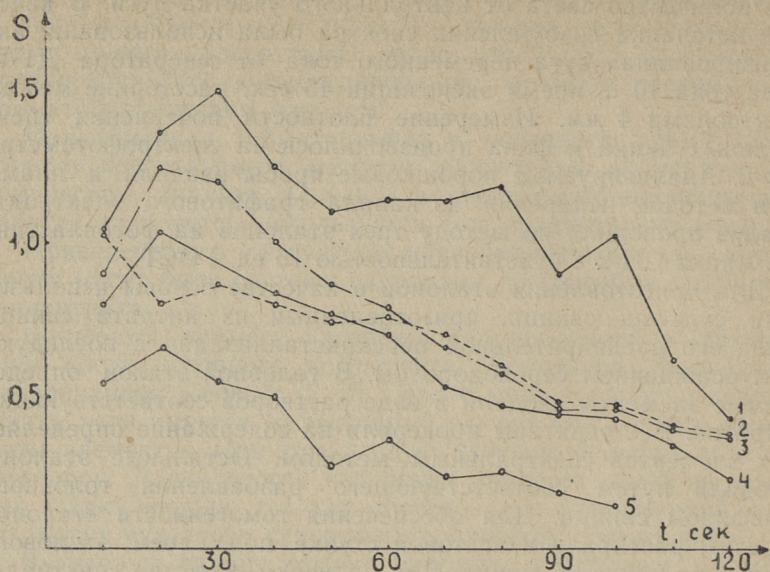
Разработка методики проводилась на кварцевом спектрографе средней дисперсии ИСП-28. Щель спектрографа освещалась с помощью стандартной трехлинзовой системы. Высота отверстия диафрагмы у второй конденсорной линзы выбрана 5 мм, чтобы направлять в щель спектрографа наиболь-

шее количество света от центрального участка дуги. В качестве источника возбуждения спектра была использована активизированная дуга переменного тока от генератора ДГ-2. Сила тока 10 а, время экспозиции 45 сек, расстояние между электродами 4 мм. Измерение плотности почернения спектральных линий и фона производилось на спектрофотометре МФ-2. Анализируемые порошковые пробы вводили в пламя дуги методом испарения из канала графитового электрода. Анализ проводили по методу трех эталонов на фотопластинках марки СП-2 с чувствительностью 16 ед. ГОСТ.

Для приготовления эталонов в качестве основы использовали сульфид свинца, приготовленный из нитрата свинца после его предварительной перекристаллизации с последующим осаждением сероводородом. В головной эталон определяемые элементы вводили в виде растворов соответствующих нитратов. Все реактивы проверяли на содержание определяемых элементов спектральным методом. Остальные эталоны готовили путем соответствующего разбавления головного сульфидом свинца. Для обеспечения гомогенности эталонов образцы растирали в агатовой ступке под слоем этилового спирта не менее 45 минут. Для проверки сходства спектральных свойств эталонов и галенитовых проб нами были сняты



Фиг. 1. Кривые испарения свинца из эталонов и образцов галенита:
1 — галенит, 2 — эталон



Фиг. 2. Изменение почернения линий серебра, кадмия, цинка, свинца и меди в течение экспозиции при выпаривании из сульфида и свинца:

1 — серебро, 2 — цинк, 3 — свинец, 4 — кадмий, 5 — медь

кривые испарения свинца (фиг. 1). График наглядно показывает, что характер кривых почернения линии Pb 3240,2 Å для эталонов и галенита сходен; разброс точек не выходит за пределы погрешности определений.

На фиг. 2 приведены кривые испарения элементов из сульфида свинца. Содержание серебра и меди по $10^{-3}\%$, кадмия и цинка по $10^{-1}\%$. Видно, что ход испарения примесей определяется главным образом процессом испарения свинца, как главного компонента.

Рабочие эталоны имели следующие пределы концентраций: для серебра и меди от $1 \cdot 10^{-3}\%$ до $1 \cdot 10^{-5}\%$, для кадмия и цинка от $5 \cdot 10^{-1}\%$ до $1 \cdot 10^{-3}\%$.

Линии серебра, меди, кадмия и цинка, используемые в качестве аналитических, приведены в таблице 1.

Количественный анализ проводили по относительным интенсивностям с использованием внутреннего стандарта.

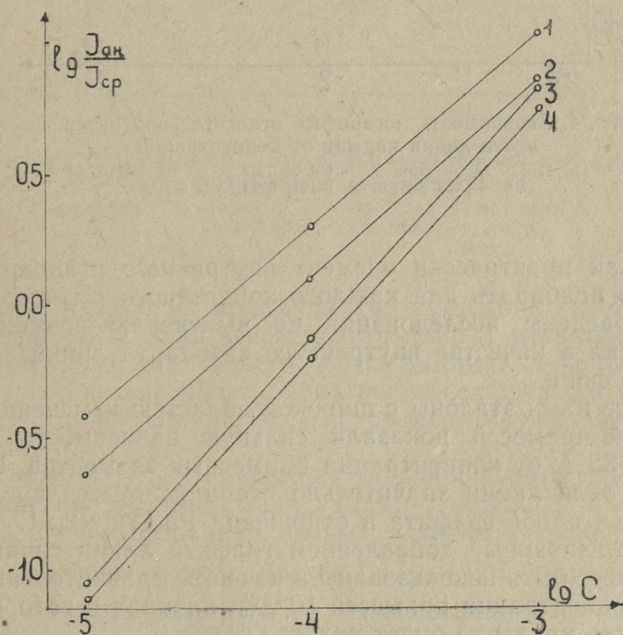
При анализе проб сложного состава в качестве внутреннего стандарта обычно применяют вещества, близкие к анализируемому элементу по своим физико-химическим свойствам, и, как положено, отсутствующие в образцах. Боль-

шинство из указанных в литературе подходящих элементов сравнения присутствуют в сульфидных рудах, в том числе и в галенитах. Сюда относятся такие легколетучие элементы как сурьма [7, 8], серебро [9], висмут [10].

Поэтому некоторые исследователи обращались к таким элементам как, например, никель [11], который не является идеальным в качестве внутреннего стандарта для определения серебра, меди, кадмия и цинка.

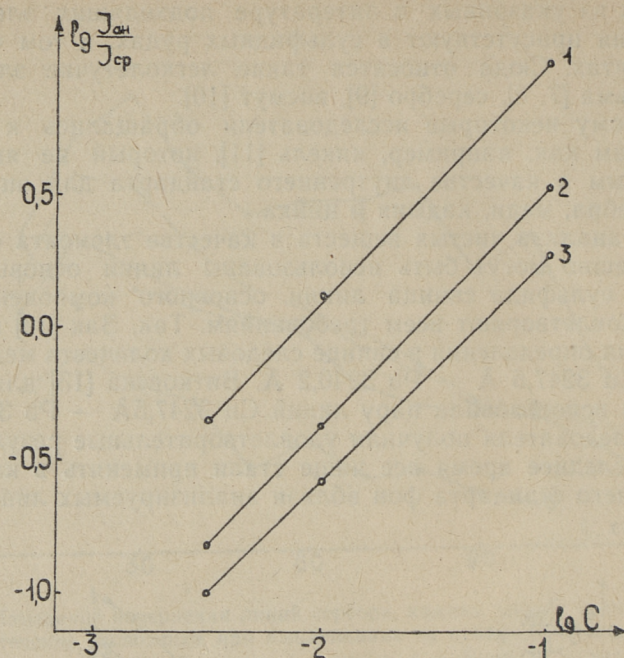
Для анализа чистых веществ в качестве элемента сравнения успешно могут быть использованы линии основы. При анализе сульфида свинца линии основного компонента хорошо удовлетворяют всем требованиям. Так, Зак [12] использовал для определения в свинце следовых количеств меди пару линий $\text{Cu } 3247,5 \text{ \AA} - \text{Pb } 3240,2 \text{ \AA}$. Витковска [13] для такой же цели использовала пару линий $\text{Cu } 3247,5 \text{ \AA} - \text{Pb } 3118,9 \text{ \AA}$. Оба исследователя получили удовлетворительные результаты.

В последнее время все чаще стали применять в качестве внутреннего стандарта фон вблизи анализируемых линий [14].



Фиг. 3. Зависимость логарифма относительной интенсивности линий серебра и меди от концентрации элементов:

1 — $\text{Ag } 3280,68 \text{ \AA}$ — фон, 2 — $\text{Ag } 3280,68 \text{ \AA} - \text{Pb } 3262,35 \text{ \AA}$, 3 — $\text{Cu } 3273,96 \text{ \AA}$ — фон, 4 — $\text{Cu } 3273,96 \text{ \AA} - \text{Pb } 3262,35 \text{ \AA}$



Фиг. 4. Зависимость логарифма относительной интенсивности линий кадмия от концентрации:

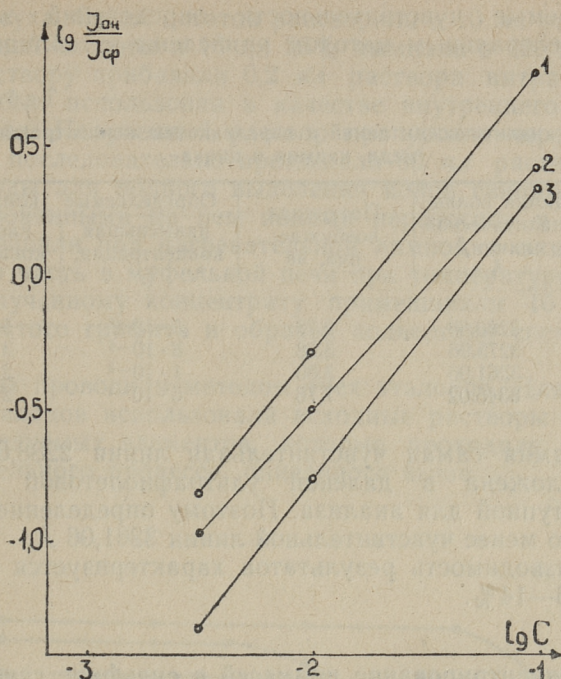
1 — Cd 3261,07 Å — фон, 2 — Cd 3261,07 Å — Pb 3262,35 Å, 3 — Cd 3261,07 Å — Ni 3271,12 Å

Так как практически элемент внутреннего стандарта необходимо подбирать для каждого конкретного случая, нами были проведены исследования по выяснению возможности применения в качестве внутреннего стандарта линий свинца, никеля и фона.

Снятые нами эталоны с широкой областью изменения концентраций примесей показали сильную зависимость линии Pb 3262, 35 Å от концентрации примесных элементов. Интенсивность этой линии значительно стабилизируется после добавления к пробе графита в отношении PbS : C = 2 : 1.

Стабилизированные добавлением графита линии свинца успешно могут быть использованы в качестве сравнительных линий до концентрации примесей $10^{-2}\%$, начиная с которой интенсивность медленно будет падать.

Несколько более удобно использование в качестве внутреннего стандарта фона. Так как свинец принадлежит к группе элементов, дающих сильный фон, то такой фон может быть принят в качестве внутреннего стандарта. Использо-



Фиг. 5. Зависимость логарифма относительной интенсивности линий цинка от концентрации:

1 — Zn 3345,02 Å — фон, 2 — Zn 3345,02 Å — Ni 3286,95 Å, 3 — Zn 3345,02 Å — Pb 3262,35 Å

ние фона имеет ряд преимуществ: измерение интенсивности производится в очень узком спектральном интервале, чем исключается разница свойств фотопластинки для различных длин волн; интенсивность фона легко исключается из интенсивности линий; сокращается по времени процесс фотометрирования.

На фиг. 3, 4 и 5 приведены градуировочные графики для определения серебра, меди, кадмия и цинка в сульфиде свинца с использованием разных элементов сравнения. Графики строились в координатах $\lg \frac{I_{an}}{I_{cp}} - \lg C$, поэтому можно было учитывать роль разного рода наложений на аналитические и сравнительные линии.

Сюда относятся наложения от загрязнения основы медью и наложения на линии фона. Без учета наложений градуировочные графики загибались, чем уменьшалась точность анализа.

Достигаемые чувствительности определений элементов прямым спектральным методом приведены в таблице 1.

Таблица 1

Длина волн аналитических линий и определяемые концентрации серебра, меди, кадмия и цинка

Элемент	Длина волны аналитической линии, Å	Потенциал возбуждения, эв	Определяемые концентрации	
			наименьшая концентрация, %	наибольшая концентрация, %
Ag	3280,68	3,78	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Cu	3273,96	3,78	$8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Cd	3261,06	3,80	$1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$
Zn	3345,02	7,78	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-1}$

Для кадмия самая чувствительная линия 2288,015 Å, но она расположена в далекой ультрафиолетовой области, трудно доступной для анализа. Поэтому определение кадмия проводят по менее чувствительной линии 3261,06 Å.

Воспроизводимость результатов характеризуется ошибкой примерно 6—14%.

3. Концентрирование примесей в сульфиде свинца и спектральный анализ концентрата

Выработанная нами ранее [15] методика позволяет произвести ионообменное обогащение некоторых примесей сульфида свинца. Ионообменное разделение серебра, меди, кадмия и цинка от свинца основывается на различном поведении этих элементов на катионите КУ-2 в аммонийно-виннокислой среде. Серебро, медь, кадмий и цинк образуют с ионами аммония устойчивые комплексные катионы типа $[Me^{z+}(NH_3)_x]_{+z}$ и адсорбируются на катионе. Свинец образует отрицательно заряженный комплексный ион винной кислоты $[Pb(OH)_2(C_4H_4O_6)]^{2-}$ и проходит через ионит. Ионообменное обогащение проводили в полиэтиленовых колонках диаметром 5 мм и высотой 270 мм. В качестве сорбента использовали катионит КУ-2 (NH_4^+). Скорость пропускания раствора через колонку 2 мл/мин.

Навеску галенита (1 г) растворяли в 10 мл 5 н раствора бромистоводородной кислоты; раствор упаривали под нагревательной лампой и сухой остаток растворяли в 10 мл концентрированной азотной кислоты. Раствор упаривали для разрушения бромидов и выделения свободного брома. Полученный остаток нитратов растворяли в воде и упаривали

почти досуха. Сухой остаток растворяли в 10 мл раствора АВ (3 г винной кислоты и 10 мл 25% аммиака в 100 мл воды).

К раствору прибавили 0,2 мл раствора нитрата никеля. Никель был использован в качестве внутреннего стандарта и носителя. Полученный раствор пропустили через колонку. Колонку последовательно промывали 30 мл раствора АВ и 20 мл воды для полного выделения ионов свинца. Ионит с адсорбированными на нем ионами переносили в кварцевую чашку, сушили под нагревательной лампой и сжигали органическую часть в муфельной печи при температуре 600°C.

К полученному концентрату примешивали 10 мг спектральночистого графита и образец подвергали спектральному анализу.

Анализ проводили методом трех эталонов. Для приготовления эталонов использовали исходные растворы из нитратов исследуемых элементов, которые проходили все этапы обогатительного процесса, описанного выше.

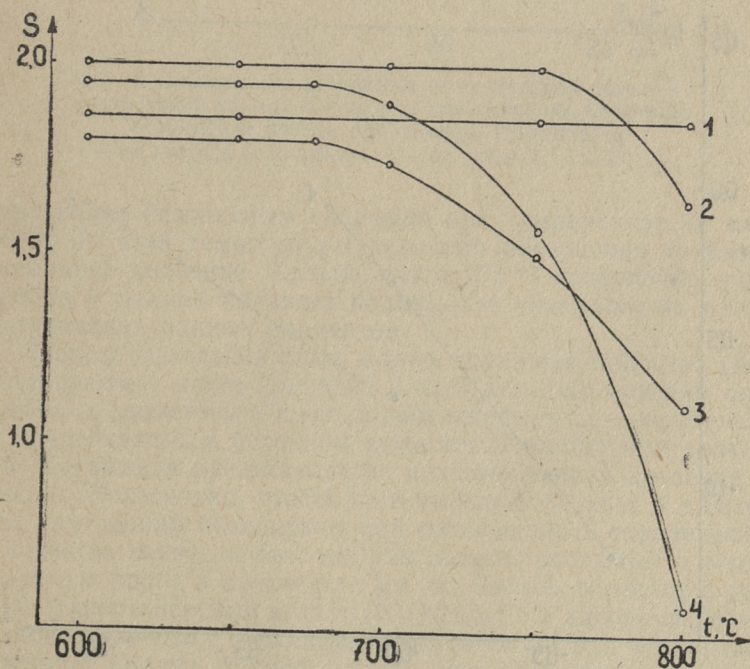


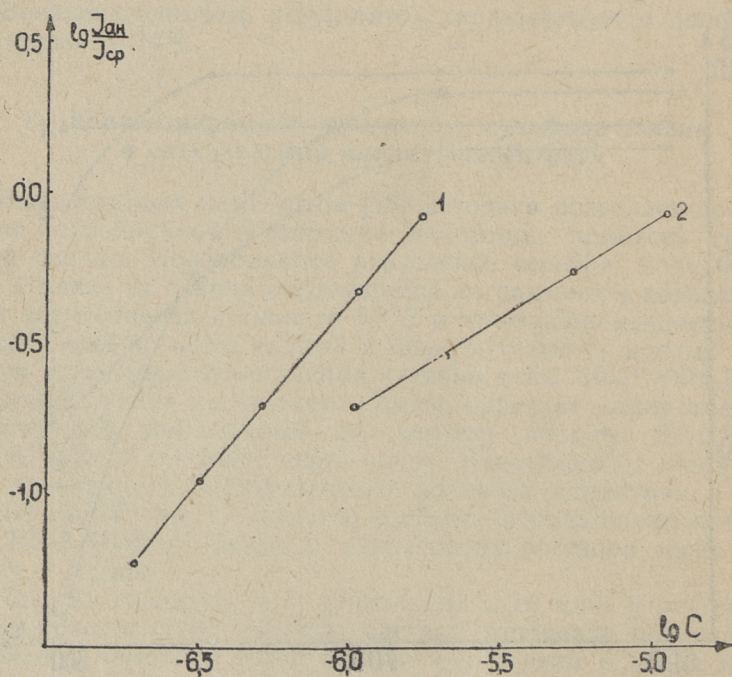
Рис. 6. Зависимость улетучивания элементов от температуры сжигания смолы:

1 — медь, 2 — никель, 3 — серебро, 4 — кадмий

Таким образом учитывались возможные систематические ошибки во всей процедуре. Имеются в виду загрязнения, которые вносятся используемыми реактивами и посудой, а также потери в процессе выпаривания растворов и сжигания смолы.

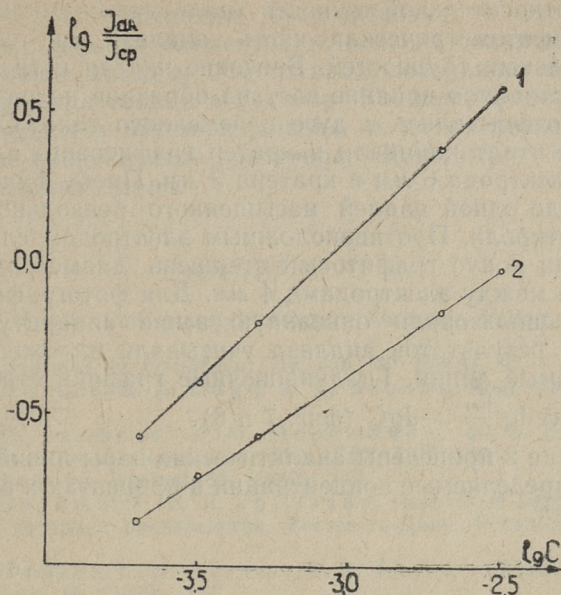
Загрязнения от реактивов и посуды были сведены до минимума использованием специально очищенных реактивов и правильным выбором материала посуды. Все операции с кислотными или нейтральными растворами были проведены в кварцевой, а со щелочными растворами (раствор АВ) — в полиэтиленовой посуде. Для контроля за вносимыми загрязнениями наряду с эталонами снимались спектры «пустых» проб.

Была проверена возможность потерь элементов за счет улетучивания при сжигании смолы. Для этого снимались спектры проб сожженных в муфельной печи при разных температурах в течение одного часа (фиг. 6). Согласно полученным кривым почернений соответствующих линий, можно счи-



Фиг. 7. Зависимость логарифма относительной интенсивности линий серебра и меди от концентрации элементов в сульфиде свинца при анализе концентрата:

1 — Ag 3280,68 Å — Ni 3286,95 Å, 2 — Cu 3273,96 Å — Ni 3271,12 Å



Фиг. 8. Зависимость логарифма относительной интенсивности линий кадмия и цинка от концентрации элементов в сульфиде свинца при анализе концентрата:

1 — Zn 3345,02 Å — Ni 3286,95 Å, 2 — Cd 3261,07 Å — Ni 3271,12

тать вполне безопасным сжигание при температуре не выше 650°C. До этой температуры величина почернения сохраняет постоянное значение. Только выше 675°C почернение линий серебра и кадмия начинает падать, что указывает на начало улетучивания данных элементов.

Процесс выделения столь малых количеств вещества (доли миллиграмма) часто приводит к значительным потерям определяемых элементов и к серьезным ошибкам при определении их концентрации в исходном веществе. Поэтому при проведении обогащения представляется целесообразным введение носителя. Желательно, чтобы этот носитель служил в дальнейшем внутренним стандартом при спектральных определениях. В качестве носителя был выбран никель, вводимый в анализируемую пробу в количестве 2,4 мг. Никель образует в растворе АВ комплексный катион $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и адсорбируется на катионите вместе с отделяемыми примесями. Это чрезвычайно упрощает анализ. Можно считать, что относительные потери примесных элементов в процессе обогащения пробы будут равны относительной потере никеля, введенного в пробу в качестве носителя. Следовательно, потери определяемых эле-

ментов могут снизить чувствительность анализа, но не скажутся на относительной точности аналитических определений.

Спектрофотометрическая часть анализа не содержала принципиальных трудностей. Введение никеля и графитового порошка устранило влияние состава образцов на результаты. Спектры возбуждались в дуге переменного тока. Сила тока 10 а. Концентрат набивали в кратер графитового электрода. Диаметр электрода 6 мм и кратера 3 мм. Пробу фиксировали на электроде одной каплей насыщенного бензолного раствора полистирола. Противоположным электродом служил отточенный на конус графитовый стержень диаметром 6 мм. Расстояние между электродами 4 мм. Для фотографирования спектров использовали описанную выше аппаратуру. При разработке результатов анализа учитывали наложение фона на измеряемые линии. Градуировочные графики строились в координатах $\lg \frac{I_{\text{ан}}}{I_{\text{сп}}} - \lg C$ (фиг. 7 и 8).

В таблице 2 приведены аналитические пары линий и минимальные определяемые концентрации в процентах к весу сульфида свинца.

Таблица 2

Аналитические пары линий и наименьшие определяемые концентрации в процентах к весу сульфида свинца

Элемент	Аналитическая пара линий, Å	Наименьшая концентрация, в %, к весу сульфида свинца
Ag	Ag 3280,68 — Ni 3286,95	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Cu	Cu 3273,96 — Ni 3271,12	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Cd	Cd 3261,06 — Ni 3271,12	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Zn	Zn 3345,02 — Ni 3286,95	$7,9 \cdot 10^{-5}$

Воспроизводимость результатов характеризуется ошибкой примерно 7—14%. Чувствительность анализа можно повысить путем увеличения первоначальной навески вещества. Поскольку вместе с этим увеличивается объем используемых реактивов, таким приемом надо пользоваться с осторожностью.

Выводы

Предложен химико-спектральный метод определения примесей в природном сульфиде свинца, основанный на сочетании химического концентрирования примесей и последующего спектрального анализа.

Выработана методика прямого спектрального определения серебра, меди, кадмия и цинка в сульфиде свинца.

Достигнуто повышение чувствительности спектрального определения данных элементов концентрированием примесей ионообменным методом. Метод предусматривает переведение пробы сульфида свинца в раствор. Концентрирование примесей производится путем отделения их на катионите КУ-2 из аммонийно-виннокислого раствора. Концентрат получается после сжигания смолы.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Ehrlich. Emissionsspektroskopie. Akademie Verlag, Berlin 1964, 21.
2. Г. А. Катаев, З. И. Отмахова. Зав. лаб., 3С (1964), 40.
3. H. A. Ahrens, R. A. Edge, R. R. Brooks. Anal. Chim. Acta, 28, (1963), 551.
4. В. К. Прокофьев, Г. М. Морошкина, И. В. Богданова. Сборник работ по радиохимии. Изд. ЛГУ, 1955, 196.
5. R. R. Brooks. Analyst, 85, (1960), 745.
6. Л. С. Надежина, Е. Л. Гринзайд. Передовые методы хим. техн. и контроля производства. Ростов-на-Дону, Ростовск. ун-т, 1964, 285.
7. R. R. Brooks, L. H. Ahrens, S. R. Taylor. Geochim. et Cosmochim. Acta, 15, (1959), 337.
8. А. К. Русанов, В. Н. Алексеева. Зав. лаб., 11, (1945), 181.
9. J. M. Hustler, E. M. Hamptner. Anal. Chem., 21, (1949), 919.
10. М. С. Быковская, М. Д. Бабина. Гигиена и санитария, 21, (1958), 26.
11. F. Hegemann, C. Leybold. Z. Erzbergbau u. Metallhüttenwesen, 6, (1953), 175.
12. Е. А. Зак. Извест. АН СССР, сер. физ., 14, (1950), 655.
13. S. Witkowska. Chem. Analit., 7, (1962), 211.
14. Б. А. Балакишнев, И. Р. Селимханов. Докл. АН Азерб. ССР, 18, (1962), 41.
15. Х-Х. Хедреярв. Труды ТПИ, серия А, № 215, (1964), 121.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Г. В. Озеров. Запасы и геологическая обстановка образования горючих сланцев	3
2. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. Изучение структуры керогена горючих сланцев методом дегидрогенизации серой. (Сообщение 1). Возможности метода дегидрогенизации серой в познании структуры твердых горючих ископаемых	9
3. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. Изучение структуры керогена горючих сланцев методом дегидрогенизации серой. (Сообщение 2). Дегидрогенизация керогена сланца-кукерсита	27
4. М. А. Вейдерма. Термодинамика процесса гидротермической переработки природных фосфатов	41
5. М. Д. Миккал. Исследование процесса окисления углеводородов (Сообщение I)	49
6. Х. Т. Раудсепп, М. Д. Миккал. Каталитическое окисление бутана	61
7. А. Я. Аарна, Э. Х. Сиймер. Выделение кетонов водными растворами двухатомных фенолов	71
8. К. Р. Суурмаа. О возможности получения битумного сульфокатионита из тяжелых фракций сланцевой смолы	83
9. Р. Р. Мунтер, Э. К. Сийрде. Гидродинамические режимы в массообменном аппарате типа «фонарь»	95
10. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. Массопередача в трубе Вентури при содистилляции (Сообщение 1). Массоотдача в газовой фазе	105
11. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. Массопередача в трубе Вентури при содистилляции (Сообщение 2). Массоотдача в жидкой фазе	115
12. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. Массопередача в трубе Вентури при содистилляции (Сообщение 3). Расчет многоступенчатого массообменного аппарата из труб Вентури для содистилляции	125
13. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. Массопередача в трубе Вентури при содистилляции (Сообщение 4). Оптимальный режим работы аппарата	135
14. Х. Х. Хедрейрв. О возможности определения некоторых элементов в природном сульфиде свинца химико-спектральным методом	114



СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ
И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XII

Таллинский политехнический институт

Редактор А. Аарна

Технический редактор Я. Мыттус

Сдано в набор 6 V 1965. Подписано к печати 14 II 1966. Бумага 60×90¹/₁₆. Печатных листов 9,75. Учетно-издательских листов 8,0. Тираж 500. МВ 02180. Заказ № 1504.

Типография «Юхисэлу», Таллин,
ул. Пикк 40/42.

Цена 54 коп.

Цена 54 коп.