

Симпозиум ООН  
по разработке и использованию  
горючих сланцев

С е к ц и я Ш

А. С. Фомина

ПОЛУЧЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ДИКАРБОНОВЫХ  
КИСЛОТ И СТИМУЛЯТОРА РОСТА РАСТЕНИЙ  
ОКИСЛЕНИЕМ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА  
АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ И КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

СССР Институт химии АН ЭССР

Таллин 1968



16157

Симпозиум ООН  
по разработке и использованию  
горючих сланцев

С е к ц и я Ш

А. С. Фомина

ПОЛУЧЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ДИКАРБОНОВЫХ  
КИСЛОТ И СТИМУЛЯТОРА РОСТА РАСТЕНИЙ  
ОКИСЛЕНИЕМ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА  
АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ И КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

СССР Институт химии АН ЭССР

Таллин 1968

В проведении экспериментальной части работы и составлении доклада участвовали: Р. Вески, З. Дегтерева, Л. По-буль, Э. Тальдер, А. Мянник, А. Пярн.

Tartu Riikliku Ülikooli

Raamatukogu

223969

Редактор К.Э. Уров

Сдано в печать 4.VII 1968 г.

Бумага 60x84/16. Печ. л. 0,75. Усл. печ. л. 0,7. Тираж 300.

МВ- 08379. Зак. № 326 Ротапринт ТПИ, Таллин, Пикк ялг, 14.

Бесплатно

Несмотря на сравнительно длительный период технологического использования горючих сланцев, например в сравнении с нефтями, практически единственным методом их переработки является термическое разложение, жидкие газообразные продукты которого используются в качестве топлива и для дальнейшей химической переработки.

Термическое разложение макромолекулярного вещества горючих сланцев является сложным процессом перестройки, разложения, ресинтеза и обуглероживания исходного материала. При этом большая или меньшая часть вновь образовавшихся веществ удаляется в виде устойчивых и относительно устойчивых летучих соединений, а часть остается в виде нелетучего, но высококарбонизованного, в сравнении с исходным веществом, полукокса или кокса.

Особенно эта перестройка значительна у так называемых горючих сланцев с керогеновой природой органического вещества.

Органическая химическая промышленность как в настоящее время, так и, в еще большей степени, в будущем связана с развертыванием производства многотоннажной продукции полимерных материалов и необходимых для них пластификаторов,

стабилизаторов и других веществ. Значительная роль в этом принадлежит синтетическим материалам на основе мономеров алифатического ряда.

Для получения их используется сырье растительного происхождения и, главным образом, нефть и природный газ.

Однако в мире имеются значительные залежи горючих сланцев с керогеновой природой органического вещества с высоким содержанием водорода, низким отношением  $C/H \sim 7-8$ , которые имеют в основном алифато-алициклическую структуру и могут уже в настоящее время служить исходным материалом для получения мономерного сырья алифатического ряда. Значение их, как химического сырья, со временем будет возрастать, так как получение подобных мономеров из гуминовых углей связано с большей сложностью, необходимостью гидрогенизации угольного вещества и т. д.

Эстонский горючий сланец относится к керогеновым сланцам и имеет отношение  $C/H$  около 8. По общепринятой классификации он относится к сапропелитовым ископаемым. На основании результатов изучения химической природы керогена кукурсита методом прямого выделения структурных элементов керогена и их идентификации было установлено, что около 70% вещества керогена при окислительной деструкции реагирует с образованием насыщенных, главным образом дикарбоновых, кислот ряда щавелевой. В определенных условиях окисления щавелевая кислота получается только в виде следов, а основными продуктами окисления являются кислоты интервала  $C_4-C_{10}$ , т. е. кислоты от янтарной до себациновой включительно, при этом их образование достигает 55% по весу на исходный кероген. Это указывает на то, что кероген кукурсита без термического разложения может быть использован для непосредственной химической переработки на мономерное сырье, широко применяемое в химической промышленности для синтеза разнообразных полимерных и неполимерных материалов.

Непосредственное окисление товарного горючего сланца, содержащего около 2/3 минеральной части, несомненно мало приемлемо. Целесообразнее использовать для этого концентраты керогена, тем более, что имеются освоённые промышленные методы обогащения сланцев, о которых докладывается на настоящем симпозиуме. Концентраты с содержанием 85-90% керогена для сланцев с основной карбонатной природой минеральной составляющей, к которым относится и кукерсит, это реальное сырьё.

Исходя из вышеуказанных предпосылок, в Институте химии Академии наук Эстонской ССР была начата разработка схемы промышленного производства смесей насыщенных дикарбоновых кислот методом окислительной деструкции концентрата керогена. Была проведена большая систематическая работа, начиная от лабораторных исследований окисления щелочным перманганатом калия, азотной кислотой, азотной кислотой и воздухом, кислородом в водно-щелочной среде. Кероген кукерсита оказался благодатным материалом, он деструктировался до растворимых соединений всеми перечисленными окислителями, но каждый окислитель осуществлял это по разному — с различной кинетикой и с различным выходом представляющих интерес кислот и их соотношений в смеси. Существенное влияние, несомненно, оказывают и условия окисления. Так, например, при окислении щелочным перманганатом калия, в зависимости от условий, можно было получить свыше 70% углерода в виде органических веществ сложнее щавелевой кислоты или до 50% его в виде щавелевой кислоты, или практически полностью получать углерод в виде  $\text{CO}_2$  [1]. Анализ полученных результатов указывал как на более целесообразный путь — использование в качестве окислителя комбинации азотной кислоты и кислорода воздуха. Поэтому проверка лабораторных результатов окисления на пилотной установке, а затем и в более крупном масштабе на опытной установке производились с вышеуказанным комбинированным окислителем. Результаты лабораторных исследова-

ний были подтверждены на последующих этапах развития работ.

Технико-экономические расчеты подтверждают экономическую целесообразность производства дикарбоновых кислот из концентрата керогена. Испытание кислот в специализированных институтах химической промышленности указывает на пригодность их для получения высококачественных продуктов, например, таких как низкозастывающие пластификаторы, пенопласты и другие продукты.

В процессе производства насыщенных дикарбоновых кислот одновременно может производиться и биологически активное вещество, стимулирующее рост растений, которое в дальнейшем будет именоваться "сланцевое ростовое вещество" (СРВ). Наряду с низкой стоимостью этого препарата, отличительной особенностью его является то, что он стимулирует рост как корневой, так и наземной части растений, что обеспечивается далеко не всеми стимуляторами роста, принятыми в сельскохозяйственной практике.

Ниже (табл. I) приводится схема одного из вариантов получения готовой продукции, при окислении 100,0 тыс. т керогена, или 110 тыс. т концентрата керогена.

Т а б л и ц а I

Наименование готовой продукции	Выход в тыс. т
1 Янтарная кислота, чистая	2,2
2 Кристаллические кислоты $C_5-C_{10}$	6,2
3 Смесь твердых кислот $C_4-C_{10}$	16,6
Всего	25,0
4 Стимулятор роста растений	18,4
Всего	43,5

Янтарная кислота  $C_4H_6O_4$  отвечает требованиям технических показателей ГОСТ 6341-52, различные области ее применения в органическом синтезе известны и не требуют

пояснений. Известно также, что янтарная кислота является эффективным стимулятором роста, например, она хорошо зарекомендовала себя при использовании на плантациях хлопчатника [2].

Кристаллические кислоты  $C_5-C_{10}$  (концентрат кислот  $C_6 - C_8$ ) характеризуются нижеследующими показателями, приведенными в табл. 2

Т а б л и ц а 2

№ пп	Наименование показателя	Ед.изм.	Величина
1.	Влага аналитическая	%	5,0
2.	Выход золы	%	0,02
3.	Содержание железа	%	0,00018
4.	Бромное число	$\frac{гВр}{100 г}$	0,16
5.	Содержание нитрат-иона (по дифениламину)		отсутствует
6.	Содержание минеральных кислот		отсутствует
7.	Цвет расплава по иодной шкале		4 - 7
8.	Кислотное число	$\frac{мгКОН}{г}$	723
9.	Температура плавления	$^{\circ}C$	110-130
10.	Компонентный состав:		
	янтарной кислоты	%	следы
	глутаровой кислоты	%	2,3
	адипиновой кислоты	%	56,4
	пимелиновой кислоты	%	19,7
	пробковой кислоты	%	18,1
	азелаиновой кислоты	%	2,0
	себациновой кислоты	%	1,5

Специализированным институтом химической промышленности на основе вышеуказанных кристаллических кислот получены, например, пластификаторы нижеследующей характеристики.

Показатели	Пластификатор № 1	Пластификатор № 2
Цвет по иодометрической шкале	0,5	1,0
Плотность при 20°C, г/см <sup>3</sup>	0,9212	0,9355
Температура застывания, °C	-57,5	-56,5
Содержание летучих, %	0,09	0,09
Удельное объемное элект. сопротивление	$8,6 \cdot 10^{12}$	$5,6 \cdot 10^{12}$

Подобные кристаллические кислоты могут быть широко использованы и для других промышленных целей.

Смесь твердых кислот C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> с меньшей степенью очистки, содержащая около 4% примесей, имеет следующий средний состав (вес. %):

янтарной кислоты	- 11,2
глутаровой "	- 30,2
адипиновой "	- 25,9
пимелиновой "	- 14,5
пробковой "	- 7,7
азелаиновой "	- 3,6
себациновой "	- 3,0
Всего	- 96,1

Смесь твердых кислот C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> с успешными результатами испытана для синтеза жестких пенных материалов. Ниже (табл. 4) приводятся некоторые показатели физико-химических испытаний жестких пен на основе смесей твердых кислот C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>.

Т а б л и ц а 4

Наименование показателей	Образец №1		Образец №4	
	18Т	18НТ	20Т	20НТ
I	2	3	4	5
Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	0,073	0,056	0,057	0,052
Предел прочности при сжатии Кг/см <sup>2</sup>	5,84	3,93	4,14	3,02

I	2	3	4	5
Температурная усадка, линейная, %	0,25 (при 161 <sup>0</sup> C)	0,40 (при 143 <sup>0</sup> C)	0,20 (при 130 <sup>0</sup> C)	0,30 (при 130 <sup>0</sup> C)
Водопоглощение за 24 ча- са, кг/м <sup>2</sup>	0,015	0,012	0,095	0,082
Температура размягчения, <sup>0</sup> C	171	153	151	133

Сланцевое ростовое вещество (СРВ) испытывается уже с 1964 г. Первые биологические испытания, в порядке научно-го содружества, проведены на кафедре земледелия Эстонской сельскохозяйственной академии под руководством доцента Х. Райг методом колеоптильных отрезков, методом замачивания семян и др. [3,4]. В последующие годы испытания были расширены, СРВ заинтересовались многие специалисты сельского хозяйства различных почвенно-климатических зон СССР, садоводы-опытники и др. СРВ применяется в виде водных растворов концентраций от 0,0001 до 0,1%, преимущественно от 0,01 до 0,1%. Некоторые результаты действия СРВ при замачивании семян, по полевым деляночным опытам и одного опытно-производственного опыта приводятся ниже (табл.5).

По данным испытаний, расход СРВ, в зависимости от семян, составляет от 0,2 до 1,0 кг/га. Вегетационные опыты, проведенные под руководством доктора сельскохозяйственных наук, профессора Л.А. Христовой показали, что СРВ стимулирует рост как корневой, так и наземной части растений. Весьма интересные результаты в 1967 г. получены садоводом-опытником Быдловским В.С. на виноградных лозах и мелкоплодных абрикосовых деревьях. Виноградные лозы (3-х лет) с оборванными корнями были им посажены и политы 0,04 - 0,05% водным раствором СРВ. Лозы очень хорошо развивались в течение вегетационного периода. Испытание влияния СРВ в период цветения винограда Быдловский осуществил путем

Т а б л и ц а 5

№ п/п	Наименование сельско- хозяйственных культур	Размер деля- нок, м <sup>2</sup>	Пов- тор- ность	Общая площадь посева м <sup>2</sup>	Урожай, кон- троль	Урожай, ц/га		Прибавка уро- жай		Автор ис- пытаний Ж
						опыт	ц/га	ц/га	к конт- ролю, %	
1	Пшеница	50	2	200	37	40	3	108	Агроном -	
2	Ячмень	25	2	100	38	42	4	111	преподава- тель Алек- сеев П.С.	
3	Картофель	250	4	2000	254	280	26	111	(Жуйбышев- ская обл.).	
4	Кормовая бртва	50	3	300	640	703	63	109	"	
5	Тыква	212	4	1700	510	558	48	109	"	
6	Томаты	60	3	300	440	495	55	112	"	
7	Огурцы "Спутник"	25	2	100	480	546	66	114	"	
8	Огурцы № 2	25	2	100	440	489	49	111	"	
9.	Пшеница	-	-	3 (гек- тара)	-	-	-	116,4	Гл. агроном Нечитайлов Л.Е. (АМУР- ская обл.).	

\* Данные 1967 г.

опрыскивания в указанных выше концентрациях. Обычно с целью привлечения пчел для успешного опыления автор производил опрыскивание водными растворами меда. В данном же опыте оказалось, что эту роль сыграл раствор СРВ тем, что вызвал усиление нектаровыделения самими цветами винограда. Опрысканные СРВ лозы, как указывает Быдловский, посещались пчелами с раннего утра до позднего вечера в течение всего периода цветения. Кроме того, он наблюдал, что опрысканные цветы имели более интенсивную окраску, чем контрольные, и их аромат распространялся на большее расстояние. Опрыскивание мелкоплодного абрикосового дерева во время цветения раствором СРВ дало в результате (в сравнении с контрольным деревом, которое в предыдущий год дало плоды более высокого качества) равномерный рост плодов (на контрольном различной величины). Позднее на контрольном дереве имело место значительное осыпание плодов, а на опытном дереве плоды прочно держались на дереве. Зрелые плоды стали крупнее и имели, как сообщает Быдловский, превосходные вкусовые качества.

В 1968 г. испытания СРВ как в сельском хозяйстве, так и в садоводстве продолжают. Испытания янтарной кислоты в качестве ростового вещества, очевидно, не требуют особых затрат времени, т.к. чистая янтарная кислота независимо от того, из чего она синтезировалась, остается янтарной кислотой. В данном случае играет роль только экономика.

Из приведенных экспериментальных данных и результатов испытаний полученных продуктов следует, что кероген эстонского сланца кукерсита, а следовательно и керогены многих других, подобных ему по химической природе горючих сланцев, представляют интерес не только в качестве потенциальных запасов жидкого и газообразного топлива, но и в качестве весьма ценного химического сырья. Непосредственная химическая переработка керогенов этого типа позволяет получать, в противоположность термической переработке, соеди-

нения одного гомологического ряда, которые могут использоваться как в виде смесей, так и получаться в виде производных в качестве индивидуальных соединений.

Технико-экономические расчеты, по данным опытной установки, показывают экономическую целесообразность производства даже смесей кислот и СРВ, так как известно, что по ряду причин как экономического характера, так и качества продуктов химическая промышленность при получении определенных видов многотоннажной химической продукции использует не индивидуальные кислоты, а их смеси. При этом приходится использовать индивидуальные кислоты, производящиеся из синтетического сырья путем многостадийных процессов, что в итоге дает, даже исходя из нефти или природного газа, дорогостоящую продукцию. Еще более эффективным ожидается производство индивидуальных соединений, так как квалификация их применения значительно повышается.

Очевидно, также целесообразно производство и использование СРВ. При незначительных затратах на покупку и процедуру использования, применение его экономически оправдывается увеличением урожая с единицы обрабатываемой земли.

#### Л и т е р а т у р а

1. А.С.Фомина, Л.Я.Побуль, З.А.Дегтерева. Природа керогена прибалтийского горючего сланца - кукурсита и его химические сырьевые качества, г.Таллин, 1965.

2. Т.А.Бабаев, "Природа", № 8, 69, 1967.

3. А.С.Фомина, Х.А.Райг, З.А.Дегтерева и Р.Э.Вески. Стимулятор роста растений. Авт.свид. СССР № 184063, кл.45, 2I/2, заявлено 25.II.65, опубликовано 09.07.66.

4. А.Фомина, Х.Райг, З.Дегтерева, Р.Вески, Т.Тийд. Сланцевая и химическая промышленность, серия техн.информации I, № I, I4-I7, 1966 г.



СОПРАТНО

XI

1 A-167

2239