

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ КОНФЕРЕНЦИИ
"ПЕРЕРАБОТКА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ В КАЧЕСТВЕ
СЫРЬЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА"

(19 - 21 мая 1964 года, гор.Таллин)

ТАЛЛИН - 1964

Переработка горючих сланцев в
качестве сырья для химического
синтеза, конференция. Таллин.
1964.

X
А-9067

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ КОНФЕРЕНЦИИ

"ПЕРЕРАБОТКА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ В КАЧЕСТВЕ
СЫРЬЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА"

(19 - 21 мая 1964 года, гор.Таллин)

ЭСТОНСКОЕ РЕСПУБЛИКАНСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ВСЕСОЮЗНОГО
ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ТАЛЛИН - 1964

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu

179590

ARHIIVKOGU

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО И
МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА КАРПАТСКИХ МЕНИЛИ-
ТОВЫХ СЛАНЦЕВ

И.В. Гринберг

Отдел химии органических минералов Института
геохимии горючих ископаемых АН СССР

Среди многочисленных форм горючих ископаемых Карпатского региона особое место в плане решения проблемы генезиса, метаморфизма и миграции нефтяных углеводородов занимают значительные массы рассеянных форм органического вещества в виде керогена т.н. менилитовых сланцев, широко простирающихся в пределах Советских и Западных Карпат /Чехословацкой, Румынской и Польской республик /.

Различными методами современного физико-химического и технического анализа, а также специальными методами синтетическо-препаративных исследований выявлены основные физико-химические свойства наиболее перспективных в прикладном отношении месторождений карпатских менилитовых сланцев.

В докладе рассматриваются результаты исследования химической природы органического и минерального вещества свыше 1000 проб сланцев из всех основных месторождений Советских и частично Западных Карпат. Отметим только, что по минеральному составу они характеризуются кремнисто-глинистой породой, химический состав которых по основным месторождениям колеблется в пределах: SiO_2 - 55,0 - 78,0%, Al_2O_3 - 8,0 - 17,0%, Fe_2O_3 - 2 - 7%, CaO - 0,18 - 16,75% и др. Содержание органического вещества сапропелево-гумусового типа со значительным количеством гуминовых и битумных веществ. Последние колеблются в широких пределах и в отдельных месторождениях достигает 2-5% на кероген. Общее содержание органического вещества по месторождениям Синебудско-Выжне, Ско-

ле и др. достигает 25 - 30 %. Опыты использования менилитовых сланцев в направлении получения только продуктов пиролиза органического вещества успехом не увенчались, в виду сравнительно низкого выхода сланцевой смолы /2-5%/ и огромного количества до 70% " полукокса". Всестороннее комплексное исследование химической природы и свойства последнего позволяют наметить новые пути возможного и экономически выгодного использования в плане комплексной и безостаточной переработки минерального и органического вещества менилитовых сланцев.

Свиты менилитовых сланцев представляют собой мощную толщу и широкими полосами тянутся её обнажения вдоль простираения карпатской горной системы, прорезаемые вкрест простираения бесчисленными долинами, по которым проходят железные, шоссейные и грунтовые дороги. Обнажения менилитовых сланцев на поверхности местами представляют целые горы и тянутся непрерывно километрами. Условия для открытых работ, благодаря мягкости породы, огромным обнажениям и широкой транспортной сети предельно благоприятны и позволяют развернуть добычу сланцев в любых масштабах.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТ ПО ОСВОЕНИЮ И ИСПЫТАНИЯМ МЕ-
ТОДА ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СЛАНЦА С ТВЕРДЫМ
ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ НА СЛАНЦЕХИМИЧЕСКОМ КОМБИНАТЕ
"КИВИЫЛИ"

Б.И. Тягунов, В.И. Чикул -ЭНИИ

И.В. Тянав, О.С. Чикул - ком-
бинат "Кивиыли"

М.Я. Губергриц - Институт хи-
мии АН ЭССР

В.В. Шелоумов -Институт слан-
цев СНХ ЭССР

Работы по освоению и испытаниям в промышленном масшта-
бе метода термической переработки мелкозернистого сланца с
твердым теплоносителем были начаты на сланцехимическом ком-
бинате "Кивиыли" в конце 1953 года.

За прошедшие 9 лет работы на опытно-промышленной уста-
новке пропускной способностью 180-200 т сланца в сутки был
освоен новый технологический процесс и новая технологичес-
кая аппаратура - вращающийся реактор, аэрофонтанная топка,
аэрофонтанная сушилка, узел выделения и регулирования коли-
чества теплоносителя и др. Была решена наиболее трудная за-
дача - очистка парогазовой смеси от пыли и получение масла,
отвечающего требованиям или близкого к ним по зольности. На
решение этой задачи было потрачено 6 лет. Успешное решение
задачи очистки от пыли обеспечило возможность дальнейшего
промышленного освоения метода.

В процессе опытов установка проработала 18600 часов, в
том числе 17000 часов с включенной конденсацией. Было пере-
работано 101400 т сланца и получено 15770 т масла и 3,2 млн
м³ высококалорийного газа $/Q^6 \geq 10000$ ккал/м³ /.

На основе положительных результатов испытаний ОПУ был

спроектирован и в 1962г. построен головной опытно-промышленный агрегат пропускной способностью 500 т сланца в сутки. Этот агрегат, при его освоении до проектных показателей, будет вырабатывать на смоляном режиме в год 23200 т масла, около 1000 т газбензина / при его выделении из газа / и 4,5 млн нм^3 высококалорийного / Q^6 10 000 ккал/ нм^3 / технологического газа. Предполагается возможность работы этого агрегата на газовом режиме, с выработкой 15 млн нм^3 высококалорийного газа и примерно 10 000 т маслопродуктов в год.

Начаты работы по освоению агрегата. При этом возникло много трудностей главным образом механического порядка, связанных с качеством изготовления оборудования, в том числе и стандартного /насосы, вентиляторы, элеваторы и т.д./. Основная технологическая аппаратура - аэрофонтанная топка, сушилка, реактор, система выделения теплоносителя, золоудаление и т.д. работают удовлетворительно. Режимы работы аппаратов держатся устойчиво. Однако предстоит преодолеть еще ряд трудностей как механического, так, возможно, и технологического характера.

Параллельно с освоением и испытаниями опытно-промышленной установки производительностью 180-200 т сланца в сутки и с освоением 500 тонного агрегата ведутся работы по созданию и исследованиям наиболее рациональной схемы газового варианта переработки сланца, включающей полукоксование сланца и пиролиз продуктов переработки / термоконтактный - сланцевого масла и окислительный - парогазовой смеси /.

Эксперименты на стендовых установках показали осуществимость и рациональность такой схемы, позволяющей существенно увеличить выход олефинов и ароматических углеводородов по сравнению с обычными возможными методами их получения на базе сланца.

ПРОБЛЕМА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЛАНЦЕВЫХ ФЕНОЛОВ

Х.Т. Раудсепп

Таллинский политехнический институт

Проблема использования сланцевых фенолов не нашла еще разрешения в практике. Использование только низкокипящей части фенолов, выкипающей до 280° , составляющей не более 0,5 % на суммарную сланцевую смолу, не помогает решить проблему экономики сланцевой промышленности.

Суммарная сланцевая смола, подлежащая в настоящее время переработке и обесфеноливанню, состоит до 75% из генераторной смолы, поэтому количество низкокипящих фенолов незначительное, а основную массу составляют фенолы, выкипающие выше 280° . Использование фенолов, выкипающих выше 280° , имеет поэтому большое народно-хозяйственное значение, особенно с точки зрения экономики сланцехимической промышленности.

В настоящее время подлежит обесфеноливанню дистиллят, полученный при перегонке суммарной смолы. Поэтому выход товарных фенолов зависит от количества отбираемого дистиллята. Является целесообразным получать дистиллят в возможно большом количестве /до 50-55% на суммарную смолу/, чем увеличивается количество товарных фенолов, дистиллятного шпало-пропиточного масла и одновременно качество сырья для электродного кокса.

Дистилляционная установка фенольного цеха СПК им. В.И. Ленина г. Кохтла-Ярве малопригодна для перегонки сланцевых фенолов. Высокое сопротивление колонны колпачкового типа обуславливает малое снижение температуры кипения фенолов при перегонке. Высокая температура перегонки является причиной разложения фенолов и высокого выхода кубового остатка / до 40 %/. Низкий выход товарных фенолов является причиной высокой себестоимости выпускаемых товарных фенолов.

Разработанный в ТПИ метод раздельного выделения одно- и двухатомных фенолов позволяет более эффективно решить проблему производства и использования сланцевых фенолов, резко снизить себестоимость товарных фенолов и уменьшить потребность дефицитной едкой щелочи. Выделенные двухатомные фенолы используются без перегонки и пригодны для синтеза клеевых смол и дубителей. Разработано несколько марок клеевых смол для водостойкой фанеры и древесно-стружечных плит. Одноатомные фенолы могут быть использованы для производства ядохимикатов для сельского хозяйства. Применение метода раздельного выделения одноатомных и двухатомных фенолов позволяет получить до 4 % двухатомных фенолов и до 6-7% одноатомных фенолов, в пересчете на суммарную сланцевую смолу, и таким образом в 3 - 4 раза увеличить количество получаемых товарных фенолов.

ОПЫТ ПРОИЗВОДСТВА СЛАНЦЕВОГО ДУБИТЕЛЯ ИЗ СУМ-
МАРНЫХ СЛАНЦЕВЫХ ФЕНОЛОВ ПОДСМОЛЬНОЙ ВОДЫ НА
С/Х КОМБИНАТЕ "КИВИЛИ"

В.А. Тиннури

Сланцехимический комбинат "Кивиличи"

Данные о химизме и технологии синтеза синтана были получены от уже налаженного производства того же продукта на газосланцевом заводе "Сланцы" Ленинградской области.

Сущность технологии состоит в конденсации суммарных подсмольных фенолов и в последующем метил-сульфировании продукта конденсации для получения водорастворимости. Все проектные работы, изготовление, монтаж и пуск установки были выполнены только силами комбината "Кивиличи".

Процесс освоения выпуска дубителя можно разделить на 4 этапа.

I. Сбор исходных данных и составление проектного задания.

На данном этапе были произведены лабораторные варки для накопления практического опыта и увязки технологической схемы к уже существующему зданию и оборудованию.

II. Рабочее проектирование и проведение полупромышленных варок для освоения технологического процесса и для ведения необходимых поправок в технологическую схему.

III. Постройка установки и освоение технологии варки на установке. Период был связан со значительными затратами квалифицированной рабочей силы, в том числе многих инженерно-технических работников. Потребовалось введение в процессе монтажа оперативных изменений, необходимо было постоянное участие конструкторов и технологов. Это объяснялось сжатыми сроками постройки и новизной дела.

IV. Этап охватывает период конструктивного усовершенствования установки и определения оптимального технологического процесса на основе выявленных недостатков. Был переделан ряд узлов аппаратуры, исследовались различные варианты технологического режима, влияние качества и способа подачи химикатов и др. факторы.

В результате было достигнуто устойчивое получение качественного продукта, полностью соответствующего утвержденным техническим условиям.

Одновременно Центральным научно-исследовательским институтом кожевенно-обувной промышленности при ВСНХ, по договору с комбинатом, проводились исследования возможности получения дубителя из суммарных сланцевых фенолов подсмольной воды комбинатов им. Ленина и "Кивиыли" и испытание приготовленного дубителя на кожах, в результате чего было установлено, что исследуемый дубитель по своим дубящим свойствам весьма близок к дубителю № 12-л, выпускаемому комбинатом "Сланцы", и может успешно применяться при выработке кожи в смеси с другими дубящими веществами растительного и синтетического происхождения.

УПРОЩЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛФОР-
МАЛЬДЕГИДНОГО КЛЕЯ

Э. Мадиссон

С П К им. В.И. Ленина

1. Получение фенолформальдегидного клея непосредственной конденсацией формалина фенолятом или дизельной фракции сланцевой смолы.

2. К дизельной фракции или феноляту прибавляется формалин и, в качестве катализатора, едкий натр. В качестве сольвента прибавляется этиловый спирт, что способствует отделению фенолформальдегидного клея от углеводородной части фракции.

3. Использование полученного фенолформальдегидного клея для получения древесно-стружечных плит из отходов деревообрабатывающих предприятий.

4. Полученные древесно-стружечные плиты удовлетворяют основные требования ГОСТ^а и по качеству близки плитам, изготовленным в аналогичных условиях из клея Института Сланцев КИС-1.

5. Фенолформальдегидный клей, полученный из более низкокипящей части дизельной фракции, имеет большую жизнеспособность.

6. Из фенолятов бензиновой фракции туннельной смолы получен фенолформальдегидный клей удовлетворительного качества.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ФЕНОЛОВ ИЗ СЛАНЦЕВЫХ СМОЛ ВОДОЙ
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 160-180°И ПОВЫШЕННЫХ ДАВ-
ЛЕНИЯХ

А.И.Шульман,С.А.Апостолов

Центральная технологическая исследовательская
лаборатория комбината "Сланцы"

1. Известно, что смола, получаемая при термической переработке сланцев, содержит значительное количество фенолов / 28 - 32 % /, которые до настоящего времени квалифицированы не используются.

2. Содержание водорастворимых фенолов в сланцевых смолах по данным ряда авторов составляет около 2,4%. Водорастворимые фенолы нашли применение для синтеза дубителей. Поэтому их выделение представляет большой практический интерес.

3. В литературе имеются данные о выделении водорастворимых фенолов из каменноугольных и бурогоугольных масел, однако полученные фенолы содержат значительное количество нейтральных масел. Это значительно снижает их ценность, поскольку производство товарных продуктов связано с дорогостоящими операциями экстракции и вакуумной дистилляции.

4. В настоящем сообщении приводятся данные об извлечении водорастворимых фенолов из сланцевых смол.

При повышении температуры растворимость фенолов в воде увеличивается, что видно из таблицы № I.

Таблица № I

Температура ⁰ С	80	120	150	180
Извлечение фенолов % вес. на смолу ^X	0,82	1,35	1,80	1,84

х/ Извлечение фенолов проводилось из легкосредней газогенераторной смолы, предварительно обработанной фенольной водой в центробежных смолоотделителях.

Соотношение смолы: вода в наших опытах равна 1 : 2
вода - водопроводная.

5. Рост температуры незначительно сказывается на растворимости в воде нейтральных масел, однако общее количество нейтральных масел, переходящее в воду - значительное.

Характеристика прлученных фенолов приведена в таблице № 2.

Таблица № 2

Характеристика фенолов	Температура °С			
	80	120	150	180
Содержание нейтральных масел, % вес	40,0	42,8	42,1	43,3
Молекулярный вес	214,0	226,0	204,0	198,0
Содержание гидроксильных групп, %	9,02	10,2	12,1	13,6

6. Для того, чтобы подавить процесс перехода нейтральных масел в воду, исследовалось извлечение фенолов из сланцевых смол слабыми растворами H_2SO_4 , $NaHCO_3$, $NaOH$, а также фенольной водой.

Самые лучшие результаты были получены при извлечении фенолов из сланцевых смол именно при работе с фенольной водой /концентрация фенолов 6-10 г/л /.

Количество извлекаемых водорастворимых фенолов остается достаточно высоким /при применении двухступенчатой экстракции или большом избытке фенольной воды даже полным/, а содержание нейтральных масел уменьшается до 0,8 - 1 %.

Приводим характеристику фенолов, выделенных из газогенераторной сланцевой смолы комбината "Сланцы" при обработке последней фенольной водой при температуре 170°С и соотношении вода: смола, равном 3 : 1.

Молекулярный вес	140
Содержание гидроксильных групп, % вес.	19,41
Содержание нейтральных масел, % вес .	0,88

7. Из полученных фенолов по существующей методике был синтезирован дубитель.

По своим свойствам этот дубитель целиком аналогичен получаемому в настоящее время дубителю 12-Л.

8. Извлечение водорастворимых фенолов из сланцевых смол позволит расширить сырьевую базу для производства синтетических дубителей и улучшить экономические показатели сланцеперерабатывающей промышленности в целом.

СОСТАВ ФРАКЦИИ 180-280°С ФЕНОЛОВ СМОЛЫ
ПОЛУКОКСОВАНИЯ

С.И. Салусте, И.Р. Клесмент,
О.Г. Эйзен

Институт химии АН ЭССР

Фенолы выделили из легких и средних фракций смолы туннельных печей и ректифицировали на вакуумной колонке с эффективностью в 60 т.т. Для определения индивидуального состава фракций использовали хроматографические и каталитический методы:

1. Прямой газохроматографический анализ фенолов;
2. Дегидроксилирование фенолов в ароматические соединения и газохроматографический анализ последних;
3. Тонкослойная хроматография фенолов.

В результате анализа установлено, что в низкокипящей части исследуемой фракции преобладают фенолы с этильной боковой цепью, в средней части много инданолов, а в высококипящей части присутствуют фенолы, имеющие углеводородный скелет тетралина.

СОСТАВ НЕЙТРАЛЬНОГО МАСЛА СЛАНЦЕВЫХ ФЕНОЛЯТОВ

А.И. Халлик, И.Р. Клесмент,
О.Г. Эйзен.

Институт химии АН ЭССР

Нейтральное масло выделили перегонкой с водяным паром из бензинового фенолята туннельных печей. При этом часть дистиллята растворилась в водяном конденсате, откуда это выделили дополнительной перегонкой. Оба дистиллята ректифицировали на колонке эффективностью в 60 т.т. Для синтеза фракций использовали следующие методы:

1. Адсорбционная хроматография;
2. Газохроматографический анализ;
3. Каталитические методы - гидрирование олефинов и ароматических соединений, дегидрирование нафтендов, гидрирование кислородных и сернистых соединений в углеводороды.

Установлено, что водорастворимая часть имеет такой же состав как имеют кетоны, выделенные из подсмольной воды шведования. В воде нерастворимая часть является концентратом кислородных, сернистых и ароматических углеводородов. Кислородные соединения - кетоны, имеют преимущественно прямую углеводородную цепь, но присутствуют также циклические. Сернистые соединения - тиофены. В углеводородной части много соединений с прямой цепью, как и в исходном бензине.

АНОДНАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ ФЕНОЛОВ

Ю.В. Водзинский

Анодная полярография с использованием графитового электрода позволяет исследовать реакционную способность фенолов.

Найдены электрохимические условия получения поляризационных кривых окисления фенолов.

Величина потенциала полуволны $E_{1/2}$ /поляризационной кривой определяется природой вещества и характеризует его реакционную способность.

Значение $E_{1/2}$ зависит от электронной плотности атома углерода, с которым связана гидроксильная группа. Поэтому заместители I рода облегчают окисление фенола, особенно когда они находятся в орто-и пара-положении.

Заместители II рода затрудняют окисление фенолов.

Получена линейная зависимость $E_{1/2}$ от константы замещения гаммета и показала возможность при помощи метода анодной полярографии количественной оценки влияния различных заместителей на процесс окисления фенолов.

Для одно-двух-трехатомных фенолов и их производных при электроокислении на графитовом электроде наблюдаются приблизительно одинаковые величины предельного диффузионного тока, что может быть объяснено единообразным механизмом электроокисления фенолов. при концентрации от $0,5 \cdot 10^{-8}$ до $0,5 \cdot 10^5$ моля/литр наблюдалась линейная зависимость между током электроокисления и концентрацией фенолов.



ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОДНОАТОМ- НЫХ ФЕНОЛОВ

Л.В. Косюкова, Ю.К. Шапошников,
Ю.В. Водзинский

/ Ц Н И Л Х И /

В настоящее время в практике лабораторий лесохимических предприятий фенолы определяются только суммарно. Даже в исследовательской работе при разработке новой технологии переработки древесных смол не используются методы определения индивидуального состава фенолов. Используемые в настоящее время методы анализа сложной смеси фенолов, связанные с разгонкой и химическим выделением отдельных фенолов, сложны и трудоемки и перерастают в самостоятельные проблемы. Для решения задачи по разработке способа индивидуального состава фенолов авторы выбрали метод газожидкостной хроматографии.

В результате работ 1963 года были найдены условия для удовлетворительного разделения одноатомных фенолов/фенола, крезолов, ксиленолов и триметилфенолов/ на 2-х стационарных фазах.

ПФМС-4 и ланолине. Было показано, что разделение фенолов зависит от способа обработки твердого носителя и количества нанесенной жидкой фазы.

Оптимальными условиями для разделения одноатомных фенолов являются следующие: 35% ПФМС-4 на диатомитовом кирпиче /размер частиц 0,3-0,5 мм/, обработанном концентрированной соляной кислотой, газ - проявитель водород, скорость которого на выходе из колонки 48 мл/мин. Температура колонки и детектора по теплопроводности + 200°C.

Длина колонки 400 см, внутренний диаметр 0,5 см.

Давление на входе 1,5 атм, на выходе атмосферное.

При данных условиях были определены удерживаемые и относительные удерживаемые объемы 23 фенолов. Результаты имеют хорошее совпадение с литературными данными, что позволяет использовать последние для расшифровки хроматограмм при отсутствии некоторых индивидуальных соединений. Показана возможность количественного определения на универсальном хроматографе УХ-1 фенола, крезолов, ксиленолов с относительной ошибкой не более 4%. Количественное определение одноатомных фенолов проводится без введения поправочных коэффициентов, т. е. чувствительность детектора меняется для одноатомных фенолов незначительно.

Был определен качественный и количественный состав одноатомных фенолов крезотной фракции фенолов Ветлужского лесохимического завода, фенолов экстракта сточной воды смоло-разгонного цеха Сявского лесохимического комбината, фенолов пиролизата / фракция 180 - 220⁰С/.

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ НЕКОТОРЫХ СЛАНЦЕ- ВЫХ ФЕНОЛОВ

Ю.Э. Лилле, Х.А. Кундель,
А.Г. Мурд.

Институт сланцев

1. Превращение сланцевых фенолов путем каталитического дегидроксилирования в ароматические углеводороды с последующим газохроматографическим анализом позволяет легко определить в фенолах содержание бензольного и нафталинового ядра, а также связанных с ядром боковых цепей, если последние состоят не более чем из двух атомов углерода.

2. Газохроматографическая модификация метода Церевитинова для определения содержания активного водорода дает дополнительные сведения для идентификации пик фенолов при анализе их методом газовой хроматографии.

3. По индивидуальному составу фенолы, кипящие до 230° , из смол туннельных печей, генераторов, установки с твердым теплоносителем и камерных печей мало отличаются друг от друга, однако выход этих фенолов в последнем случае в 3 раза выше.

4. Фенолы смолы туннельных печей, генераторов и установки с твердым теплоносителем, кипящие в пределах $260-300^{\circ}$, мало отличаются между собой по содержанию бензольных и нафталиновых ядер и по положению и структуре боковых цепей.

5. Фенолы из смолы камерных печей, кипящие в пределах $260-300^{\circ}$, содержат примерно в три раза больше нафтолов, чем соответствующие фенолы из смол других агрегатов термической переработки сланца.

ИЗУЧЕНИЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРИБАЛТИЙСКИХ СЛАНЦЕВ МЕТОДОМ ОКИСЛЕНИЯ

А.Д.Кокурин, К.А. Галуткина.

Кафедра химической технологии топлива ЛТИ
им. Ленсовета

1. При изучении смолы полукоксования сланца методом окисления перманганатом калия в щелочной среде были получены новые данные о свойствах и строении, находящихся в ней соединений.

2. Окислительная деструкция сланцевых фенолов, выделенных из фракции смолы, кипящей выше 325°C , показала, что тяжелые сланцевые фенолы являются оксипроизводными конденсированных ароматических соединений с длинными боковыми цепями, содержащими более 50 % всего углерода фенолов. При окислении тяжелых сланцевых фенолов получено 32% летучих с водяным паром кислот состава $\text{C}_2 = \text{C}_7$. Нелетучие с водяным паром, полученные в количестве 56-60 % на окисляемые фенолы, состоят из двухосновных кислот жирного ряда, до адипиновой включительно, и фталевой кислоты. Это свидетельствует о наличии алифатических цепей преимущественно у колец, имеющих гидроксил.

3. В продуктах окисления нейтральной части тяжелой сланцевой смолы обнаружено сравнительно небольшое количество, 7-8% летучих с водяным паром кислот, состоящих почти на 70% из уксусной кислоты. Нелетучие с водяным паром кислоты состоят в основном из терефталевой и небольшого количества три-меллитовой и гемимеллитовой кислот. Двухосновных кислот жирного ряда, кроме щавелевой кислоты, обнаружено не было.

4. Сравнительное изучение суммарных тяжелых сланцевых смол, полученных в лабораторных и промышленных условиях показало, что они идентичны по своему составу. Полученная в

мягких лабораторных условиях сланцевая смола сохраняет значительное количество метиленовых цепей исходного вещества, сланца, в то время как промышленная генераторная смола является более ароматизированным продуктом.

5. В сланцевой смоле нет высококонденсированных ароматических соединений и полиалкильных бензольных ядер, способных в условиях окисления образовывать четырех и более основные бензолкарбоновые кислоты.

6. Сланцевая смола, обладая большой окислительной активностью, может служить сырьем для получения различных кислот как жирного, так и ароматического родов.

КОКСОВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ОСТАТКОВ СЛАНЦЕВЫХ СМОЛ

Н.С.Везеницин, К.Р. Эйги

Институт сланцев

1. История возникновения вопроса коксования тяжелых остатков сланцевых смол

Комплексная схема переработки сланцевых смол конечными продуктами предусматривала получение дистиллятного мазута М - 80 и дорожного битума.

Получение мазута М-80 возможно при условии отбора широкой фракции с концом кипения 300° , что в свою очередь сокращает использование ресурсов сланцевых фенолов и исключает возможность получения кондиционной дизельной фракции. Сланцевый битум по своему качеству уступает нефтяным. Экономика производства переработки сланцевых смол с выпуском мазута и дорожного битума неблагоприятная.

Наиболее целесообразным и экономически оправданным является коксование тяжелых остатков сланцевых смол с получением электродного кокса, сульфокатионитов и дистиллята - компонента шпалопропиточного масла. В этом случае тяжелая часть сланцевых смол превращается в качественные продукты, в которых заинтересовано народное хозяйство, а экономика производства становится рентабельной.

2. Ресурсы кокса для электродной промышленности СССР

Нефтяная промышленность обладает неисчерпаемыми ресурсами сырья для производства электродного кокса. Но в связи с большим содержанием серы в большинстве нефтей исключают возможность широкого применения нефтей для производства электродного кокса. Баланс электродного кокса остается на-

пряженным. Из смол полукоксования возможно получить 15-16 % кокса на исходную смолу и до 20% на камерную смолу. Коксование соответственно увеличивает удельный вес химических продуктов переработки смол.

В настоящее время проводятся работы по увеличению выхода кокса из смолы.

3. Опытное коксование тяжелых остатков сланцевых смол

Были проведены лабораторно-исследовательские работы по коксованию. На СПК им. В.И. Ленина получено было 100 т кокса на опытном кубе. На Московском Электродном заводе было изготовлено 94 т электродов и другие графитированные изделия были испытаны в заводских условиях при получении спецстали на Московском заводе "Серп и Молот" и др. заводах.

4. Результаты испытаний сланцевого смоляного кокса и графитированных изделий

Сланцевый смоляной кокс оказался приемлемым сырьем для электродной промышленности по низкому содержанию серы в нем, малой зольности, истинному удельному весу, прочности на истираемость и др. показатели. Полученные графитированные изделия обладают хорошей электропроводностью, механической прочностью и пониженным расходом электроэнергии на одну тонну стали, высоким выходом электродов и сто процентов их использования при электроплавке.

5. Что дает коксование в комплексной схеме переработки сланцевых смол и технико-экономическая перспектива

Коксование сланцевых смол позволяет расширить область применения кокса также в алюминиевой промышленности, машиностроении, энергетике и других областях химической промыш-

ленности. Коксованием решен вопрос о рациональном использовании тяжелых остатков сланцевых смол и создается благоприятная технико-экономическая перспектива дальнейшего развития сланцеперерабатывающей промышленности.

ЭЛЕКТРОКРЕКИНГ ЖИДКИХ СЛАНЦЕВЫХ ПРОДУКТОВ В МИКРОРАЗРЯДАХ

А.Д. Кокурин, В.Д. Обрезков,
Э.А. Колодин

Ленинградский Технологический институт
им. Ленсовета

1. Опыты, проведенные на лабораторной установке, показали возможность использования в качестве сырья для электрокрекинга жидких продуктов термической переработки сланца. Установлено, что, независимо от вида сырья, содержание ацетилена в газе электрокрекинга составляет не ниже 30% /объемн./.

2. Определены следующие технологические показатели процесса электрокрекинга. Расход углей подвижной насыпки составил около 100 г на кг ацетилена, расход стационарных углей составил около 32 г на кг ацетилена. Расход энергии на кг ацетилена составил 9,2 квт.час, однако это значение не является предельным и расход энергии на кг ацетилена может быть ещё ниже.

3. Выяснено влияние стового состава подвижных углей-электродов и расстояния между токоподводящими электродами на производительность процесса и расход электроэнергии.

4. Исследована возможность выделения сажи из различных сланцевых продуктов. Определены её физико-химические показатели и физико-механические показатели резиновых смесей, приготовленных с её использованием.

5. Определена возможность использования газа электрокрекинга жидких продуктов для получения ацетиленовой сажи. В результате разложения газа электрокрекинга при $t = 900-1200^{\circ}\text{C}$ получается сажа, соответствующая по своей характеристике ацетиленовой.

6. Предложена новая конструкция аппарата, обеспечивающая высокую производительность и стабильность процесса.

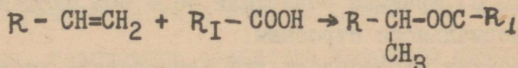
СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НА БАЗЕ ОЛЕФИНОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

С.И.Файнгольд, Э.Э. Киик

Институт химии АН ЭССР

В настоящее время закончено рабочее проектирование и сооружается цех по производству мощных веществ из сланцевой смолы. Для синтеза используются углеводороды C_9-C_{14} , выкипающие в пределах температур $160-250^{\circ}C$. Представляют практический интерес разработка способов использования углеводородов C_5-C_8 , выкипающих от 50 до $160^{\circ}C$.

Одним из перспективных способов использования легкокипящих олефиновых углеводородов является синтез сложных эфиров по схеме:



В зависимости от строения применяемых олефинов и карбоновых кислот, может быть получен ряд сложных эфиров, являющихся ценным сырьем для получения пластических масс, поверхностно-активных веществ, растворителей, смазочных масел и других полупродуктов тяжелого органического синтеза. Восстановлением сложных эфиров могут быть получены первичные и вторичные спирты.

Практическое применение эта реакция не получила, хотя в литературе имеется много ссылок на возможность её осуществления. Причиной, по-видимому, является низкие выходы и дороговизна применяемых катализаторов /фтористый бор и фтористый водород, эфират фтористого бора и др./.

Целью исследований явилось изучение возможностей осуществления этой реакции в присутствии легкодоступных и дешевых катализаторов с получением выходов сложных эфиров, дела-

ющих эту реакцию практически применимой.

Вначале исследования проводились на индивидуальных веществах. Исследована реакция присоединения пентена, гексена, гептена, октена, нонена и доцена к одноосновным кислотам от C_2 до C_{18} .

Найдены условия, при которых выход сложных эфиров достигает 39-58% от теоретического. С увеличением молекулярного веса олефинов и кислоты выход эфиров уменьшается.

Алкены с двойной связью в положениях 2,3,4 дают меньшие выходы эфиров, чем алкены - I.

Во всех случаях присоединения индивидуальных алкенов к индивидуальным кислотам получается смесь изомеров с расположением сложноэфирной группы у второго, третьего и четвертого атомов углерода.

Исходным сырьем для изучения возможностей получения сложных эфиров из уксусной кислоты и углеводородов сланцевой смолы явились фракции смолы, выкипающие до $50^{\circ}C$, $50-80^{\circ}C$ и $80-110^{\circ}C$. Фракции содержали 56 - 60% олефинов, преимущественно нормального строения.

Реакция проводилась при температуре кипения реакционной смеси. Продолжительность нагрева от 10 до 20 часов.

Выход эфиров составляет 350-400 г на I кг фракции смолы, а при повторном использовании остатка увеличивается до 500-550 г на I кг фракции смолы. Содержание полимеров составляет 14-18% на исходную фракцию.

Эфиры были также получены из фракций $180-240^{\circ}C$ крекинга твердых парафинов и фракций C_7-C_9 технических жирных кислот. Выход эфиров 21% от теоретического.

Эфиры восстанавливались металлическим натрием. Из кислотной части эфира образуются первичные спирты, а из олефиновой - вторичные. При восстановлении изомеризации не происходит.

ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КСИЛОЛЬНО-ХВОСТОВОЙ ФРАКЦИИ

Р.Э. Иоонас

С П К им. В.И. Ленина

При производстве бензола и его производных, отходом является остаток пиролизата сланцевого камерного газового бензина с началом кипения 120°C .

Ксилольно-хвостовая фракция состоит из ароматических углеводов, основными представителями которых являются ксилолы, этилбензол, пропилбензол, стирол, инден и др.

Разработана технология получения из ксилольно-хвостовой фракции, путем ректификации и очистки серной кислотой или кислым гудроном, сланцевого сольвента хорошего качества для лакокрасочного производства.

С целью более полного использования составной части ксилольно-хвостовой фракции, разработана технология получения, кроме сольвента, еще полимерной смолы типа инденкумароновой.

Технология получения полимерной смолы заключается в полимеризации ненасыщенных ароматических углеводов безводным хлористым алюминием.

Полученные образцы по качественным показателям соответствуют среднему качеству смол этого типа.

ОБ УЛУЧШЕНИИ КАЧЕСТВА ГЕНЕРАТОРНЫХ СМОЛ
В КОНДЕНСАЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

Э.Э. Пийк

Институт сланцев

1. Количество и техническая характеристика смол, улавливаемых в отдельных аппаратах генераторных систем, зависит от интенсивности выделения смоляного тумана из паро-газовой смеси. Применением соответствующих аппаратов удается улучшить четкость разделения отдельных фракций смол.

2. Из генераторных цехов уносится в паровой фазе смоляных продуктов 20 - 25% от цеховой выработки и 70 - 80% из этой смолы составляют фракции, выкипающие до 200°C.

3. При полном улавливании смоляных продуктов из генераторного газа, выходящего из конденсационных систем, характеристика смолы получается близкой к туннельной /до 200°C выкипает 20 %, удельный вес - 0,95 /. Выход смолы составляет при этом 90 % от выхода в алюминиевой реторте.

4. Неулавливаемые в настоящее время фракции генераторной смолы являются возможным сырьем для синтеза моющих средств.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ВО ФРАКЦИЯХ 200-300⁰ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ И ИНДЕНТИФИКАЦИЯ ИХ МЕТОДОМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

О.Г. Эйзен

Институт химии АН ЭССР

1. Для разработки методики газохроматографического анализа ароматических углеводородов исследовалась возможность разделения алкибензолов, кипящих в интервале 200-300⁰, производных дифенила и нафталина и объемы удерживания на следующих жидких фазах: апиезон Л, полигликольфталат, полигликольадипинат, полигликоль 4000 и реоплекс. Изучалось влияние свойств колонок / характер твердого носителя и величина зерен, температура колонки и количество жидкой фазы / на разделение ароматических углеводородов.

2. Так как идентификация ароматических углеводородов во фракциях 200-300⁰ сланцевой смолы и нефти, производящаяся лишь на основе данных об объемах удерживания, является часто ненадежной, был разработан полупрепаративный газохроматографический метод. Последний дал возможность вводить в колонку 50 - 100 л исследуемой фракции. Выделенные ароматические углеводороды конденсировались в этанол или гексан, охлажденные твердой углекислотой.

Ультрафиолетовые спектры полученных растворов определялись на двухлучевом спектрофотометре.

3. С помощью приведенной методики удалось количественно определить во фракции 200-300⁰ сланцевой смолы камерных печей 60 производных мидана, идена, тетралина, бифенила, нафталина и т.п.

СЛАНЦЕВЫЙ ГАЗ КАК ИСТОЧНИК СЫРЬЯ ДЛЯ СИНТЕ- ЗА АММИАКА

В. В. Шелюмов

Институт сланцев

1. Строительство аммиачно-карбамидного комплекса в гор. Кохтла-Ярве, Эстонской ССР позволит положительно решить вопрос не только в направлении значительного увеличения урожайности в сельском хозяйстве Эстонской, Латвийской и др. смежных экономических районах, но и усилить кормовую базу в животноводстве, а также обеспечить химическую промышленность сырьем /карбамидом/.

2. Сланцевый газ может являться сырьем для производства аммиака как в техническом, так и в экономическом отношении.

3. Сланцевый газ путем глубокой абсорбции и последующей каталитической очистки может быть очищен от органических соединений серы, газового бензина и диеновых углеводородов, но при этом себестоимость аммиака получается на 18 % выше, чем из природного газа при методе паро-кислородно-воздушной каталитической низкотемпературной конверсии.

4. Применение метода высокотемпературной воздушной, паро-воздушной или паровой конверсии позволит конвертировать сланцевый газ без предварительной дополнительной очистки и тем самым получать газ для синтеза аммиака. Себестоимость аммиака при этом будет на уровне производства его из природного газа.

5. Использование метода высокотемпературной конверсии позволяет исключить строительство кислородного производства, не организовывать специального технологического режима на камерных печах и очистка газа может осуществляться в действующих установках абсорбции и сероочистки.

6. Положительное решение вопроса о применении сланцевого газа как сырья для синтеза аммиака в конечном итоге может иметь большое народнохозяйственное значение.

ВРЕДНЫЕ ПРИМЕСИ СЛАНЦЕВОГО ГАЗА

И.И. Степанов

Институт химии АН ЭССР

Под примесями понимают химические соединения или их группы, присутствующие в сланцевом газе. Примеси по своим физико-химическим свойствам заметно отличаются от свойств основных компонентов, составляющих газовую смесь.

К ним относятся:

1. Углеводородные примеси $C_5 - C_7$ предельного, непредельного, ароматического и циклического характера, известные под общим названием "газовый бензин";
2. Сероводород и органические соединения серы;
3. Кислород;
4. Окись азота и др. соединения.

В нашем последнем сообщении за 1962г. сообщалось о органических соединениях серы, присутствующих в сланцевом газе. Проведенными после этого работами было показано, что методом абсорбции различными маслами количество примесей может быть снижено на 70 - 80 %.

Это происходит благодаря поглощению углеводородных и других компонентов газового бензина соляровым маслом. Совместно с ними абсорбируются тиофен, сероуглерод и др. сернистые соединения.

Проведенными работами было показано, что методом абсорбции количество серы содержащих компонентов можно снизить на 70-80%.

Очищенный таким путем сланцевый газ содержит 70-100 мг/м³ серы, представленной преимущественно сероокисью углерода.

В 1963 г. на СПК им. В.И. Ленина проводились опыты по высокотемпературной конверсии сланцевого газа паровоздушной смесью.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что этот метод может быть применен для получения синтеза газа достаточной чистоты.

Содержание серы составляло 30-50 мг/м³ при конверсии без применения катализатора и 10-20 мг/м³ с применением насадки пропитанной солями никеля.

Содержание в газе сажи колебалось в довольно широких пределах. Тем не менее в опытах с применением никеля в качестве катализатора содержание сажи не превышало 10 мг/м³.

Особое место в примесях имеет кислород.

В настоящее время присутствие кислорода вызывает затруднения при компремировании сланцевого газа и при транспорте его по магистральному газопроводу. Состав полимерных отложений характерен высоким содержанием кислорода и серы.

Как показывают результаты наблюдений за составом газового бензина в начале и в конце газопровода, в нем заметны существенные изменения, особенно в части олефиновых углеводородов.

Особые трудности может вызвать присутствие кислорода при переработке углеводородов установки с твердым теплоносителем, где концентрация олефиновых углеводородов значительно выше, чем в парогазовой смеси камерных печей.

КОМПЛЕКСНЫЕ СХЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ГАЗА ПОЛУКОКСОВАНИЯ СЛАНЦА ИЗ УСТАНОВОК С
ТВЕРДЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

М.Я. Губергриц, Ю.В. Аранович,
И.И. Степанов, Б.И. Тягунов,
А.А. Эленурм, А.А. Мильк

Институт химии АН ЭССР

Основной особенностью термической переработки сланцев на установках с твердым теплоносителем при смоляном варианте является получение, наряду с высоким выходом смолы, значительного количества газа полукоксования теплотворностью от 10 до 12 тыс. ккал/м³ с объемным содержанием олефиновых углеводородов /этилена, пропилена, бутиленов, дивинила /до 33 - 35 %.

Коллективом сотрудников Института химии АН ЭССР, Энергетического института им. Г.М. Кржижановского и Института сланцев СНХ ЭССР при участии комбината "Кивийли" проведены балансовые испытания процесса полукоксования сланца в головном опытно-промышленном агрегате с твердым теплоносителем при так называемом первом режиме / температура в реакторе 480-490° / смоляного варианта, для которого определены выходы основных целевых продуктов: смолы - 17,2%, газ-бензина - 1,8 % от стандартного сухого сланца, газа полукоксования - около 45 м³. / тонну сланца. Получены также данные, характеризующие состав и свойства смолы и газа.

На этой основе произведены подсчеты потенциальных ресурсов этилена, пропилена, бутиленов и дивинила в случае замены туннельных печей комбината "Кивийли" установками с твердым теплоносителем, в сочетании с использованием ресурсов этилена и пропилена из газа пиролиза камерного газбензина. Второй вариант расчета относится к случаю более широкого внедрения установок с твердым теплоносителем на

предприятиях сланцехимической промышленности.

Авторами доклада разработаны принципиальные комплексные схемы химического использования указанных ресурсов технологических сланцевых газов для синтеза полимерных материалов и химикатов с учетом специфики состава и распределения компонентов в газе.

Обращает на себя внимание первое звено - безостаточное использование углеводородов фракции C_4 для синтеза дивинила и дивинилстирольного латекса по упрощенной, по сравнению с нефтехимией, технологической схеме. Значительное содержание в этой фракции бутилена / до 85%/ и дивинила позволяет отказаться от наиболее сложных технологических узлов и обеспечить высокую рентабельность производства латекса.

Наиболее целесообразным путем химического использования этилена при указанном масштабе его получения представляется синтез стирола с частичным использованием его для производства латекса и полистирола. Ресурсы пропилена в первом варианте могут быть использованы для синтеза фенола и ацетона /кумольным методом/, либо в качестве жидкого газа для коммунальных целей. Во всех случаях, несмотря на сравнительно небольшой объем производства, химическая переработка около 20 тыс. т в год низших олефинов должна быть экономически оправданной даже в сравнении с показателями нефтехимической промышленности.

ОЧИСТКА ГАЗА ОТ СЕРОВОДОРОДА АРСЕНИТ-АРСЕНАТНЫМИ МЕТОДАМИ

А.Е. Дрaбкин, Н.Н. Жукова

Технологический институт им.Ленсовета,
Всесоюзный Научно-исследовательский институт по переработке и использованию топлива

1. Метод очистки промышленных газов от сероводорода и углекислоты арсенит-арсенатными растворами позволяет организовать селективное или одновременное извлечение из газовых смесей обеих кислых компонентов.

2. Сорбентом для сероводорода является водный раствор арсенитов и арсенатов щелочных металлов при соотношении арсенита к арсенату = 3 : 1. Общая концентрация мышьяка в растворе составляет от 30 г/л до 80 г/л /в расчете на мышьяковистый ангидрид/.

3. Сорбент обладает высокой поглощательной способностью по отношению к сероводороду, которая примерно в 15 раз выше поглощательной способности мышьяково-содового раствора. В очищенном газе остается сероводорода около 0,0013 г/м³.

4. Процесс отличается небольшим расходом щелочи вследствие незначительного образования продуктов побочных реакций - гипосульфата и роданидов.

5. Изучен химизм процесса. Показано, что он протекает в следующие четыре стадии:

а/ абсорбция сероводорода арсенитом щелочного металла;

б/ взаимодействие полученного тиоарсенита с арсенатом, которое приводит к образованию монотиоарсената;

в/ разложение монотиоарсената при снижении рН раствора на арсенит и серу;

г/ окисление израсходованного трехвалентного мышьяка

до пятивалентного.

6. В стадии абсорбции в случае применения первичной соли NaH_2AsO_3 выпадает не исчезающий осадок As_2S_3 . Со второй солью осадка не образуется и в оптимальных условиях получается соединение эмпирической формулы $\text{Na}_2\text{H}_2\text{As}_2\text{S}_5$. Реакция протекает с значительной скоростью.

7. Взаимодействие тиаарсенита с арсенатом и разложение монотиаарсената являются наиболее медленными реакциями процесса. Суммарно они заканчиваются в течение 60 - 90 мин.

8. Определены основные условия протекания указанных реакций в зависимости от температуры, давления, состава и концентрации арсенатов и арсенитов в растворе и pH среды.

9. Реакция превращения кислородных солей трехвалентного мышьяка в соли пятивалентного при окислении кислородом воздуха или чистым кислородом протекает крайне медленно, однако тиопроизводные в определенных условиях в присутствии гидрохинона в качестве катализатора присоединяют вначале кислород с переходом As^{III} в As^{V} и затем происходит замещение серы кислородом в тиаарсенате.

СЛАНЦЕВЫЕ НАСЫЩЕННЫЕ ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ -
СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С.В. Кивиряхк, А.С. Фомина

Институт химии АН ЭССР

Сланцевые насыщенные дикарбоновые кислоты представляют собой сырье, пока еще потенциальное, для полимерных материалов. Полученная окислением азотной кислотой и воздухом смесь дикарбоновых кислот от янтарной до себациновой включительно может быть разделена на индивидуальные компоненты и затем индивидуальные кислоты могут быть использованы для получения, например, волокон типа нейлона. Но, так как разделение кислот на индивидуальные соединения еще не имеет промышленно приемлемой технологии, то пока более целесообразным является применение смесей кислот в целом или с разделением их на фракции / C_4 , C_5 / и / $C_6 - C_{10}$ / . Это можно осуществить сравнительно легко. Перспективными для применения смесей кислот являются следующие пути:

1. Получение диэфиров смесей насыщенных кислот и высших спиртов с целью получения пластификаторов для ПВХ. Проведенные во Всесоюзном научно-исследовательском институте пластмасс предварительные опыты показали хорошие результаты. Пластикаты, изготовленные в соотношении 1 : 1 имели морозостойкость до $40-50^{\circ}$ ниже нуля.

2. Получение полиэфиров на основе смеси кислот и диолов с целью изготовления полиэфирных пластификаторов.

3. Получения полиэфиров с последующим сшиванием их диизоцианатами, с целью изготовления разных полиэфируретанов. Так как области применения полиэфируретанов весьма широкие, то этот путь использования смесей кислот представляет в данный момент наибольший интерес. Пока получены из смесей кис-

лот твердые пенопласты - в ВНИИСС, и полиэфируретановый лак - совместно с ВНИИПИК и нашим институтом. Полученные из смеси дикарбоновых кислот пенополиуретаны имели хорошие показатели по термической устойчивости. Образец лака для искусственной кожи по некоторым показателям обладал также высокими показателями. Однако окончательная отработка предварительно опробованных направлений сможет быть осуществлена при освоении опытной установки, когда будут прлучаться достаточные количества сырья.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ
НАСЫЩЕННЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ КЕРОГЕНА КУ-
КЕРСИТА ОКИСЛЕНИЕМ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ И ВОЗДУХОМ
НА ОПЫТНОЙ УСТАНОВКЕ АН ЭССР

Р.Э.Вески, А.А. Онтон,
А.С.Фомина, Л.Я. Побуль,
Э.А. Дегтерева.

Институт химии АН ЭССР

В лабораторных условиях процесс разрабатывался в непроточном вращающемся автоклаве. Проверка лабораторных результатов совместно с комбинатом "Кивиули" также осуществлялась в реакторе периодического действия с проточной системой только по газу.

Непрерывный процесс синтеза адипиновой кислоты доокислением азотной кислотой циклогексанола и иксмасла ГИАП"ом Госхимкомитета СССР оформлен в двухступенчатых объемных реакторах. В ЛТИ им. Ленсовета доцентом Соколовым для окисления концентрата керогена воздухом в щелочной среде разработан барботажный тип реактора. Поскольку не имеется промышленного аналога по окислительной деструкции керогенов горючих сланцев, то в опытном масштабе целесообразно было проверить оба типа реакторов и для промышленного оформления выбрать наиболее подходящий для данного процесса. Процесс извлечения дикарбонových кислот из растворимых продуктов окисления может протекать в двух вариантах и поэтому также требует выбора в опытном масштабе. Получение из сырых технически чистых кислот пока оформлено в одном варианте - вакуумной дистилляции с перекристаллизацией дистиллятных кислот из органического растворителя. Подобным образом очищенные лабораторные образцы прошли предварительную положительную проверку в головных институтах Госхимкомитета СССР о чем сообщается в докладе т. Кивиряхк.

Работы на опытной установке АН ЭССР представляют сложный комплекс исследований по выбору наиболее целесообразных конструкций промышленного типа аппаратуры сначала в периодическом и затем в непрерывном оформлении.

Параллельно с опытными работами будут продолжены лабораторные исследования по совершенствованию процесса очистки сырых кислот от органических и минеральных примесей.

Следует отметить большие трудности, которые имели место с изготовлением нестандартного оборудования и поставкой стандартного оборудования и в особенности трубопроводной арматуры, что затянуло начало наладочно-пусковых работ еще на год.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ КЕРОГЕНА ГДОВСКОГО СЛАНЦА В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СУСПЕНЗИИ

В.А.Проскураков, З.В.Соловейчик,
Н.А. Емельянова

1. Ранее была доказана возможность получения двухосновных кислот жирного ряда при окислении керогена Гдовских сланцев кислородом воздуха в водно-щелочной среде. Исследованиями были установлены основные технологические параметры процесса и выходы продуктов окисления.

2. При окислении керогена сланца в водно-щелочной среде наряду с двухосновными кислотами образуется значительное количество кислот, нерастворимых в кислой среде - так называемые "высокомолекулярные" кислоты. Последние представляют собой сложные полифункциональные кислородсодержащие соединения и при окислении их образуются двухосновные кислоты.

3. Специальными опытами окисления керогена сланца с возвращением в цикл высокомолекулярных кислот выход сырых двухосновных кислот увеличен до 43 %.

4. Из продуктов окисления были выделены и идентифицированы насыщенные двухосновные кислоты нормального строения с числом углеродных атомов от четырех до десяти.

5. Исследованы и охарактеризованы другие продукты окисления керогена сланца:

- а/ летучие с водяным паром кислоты,
- б/ высокомолекулярные кислоты,
- в/ кислоты растворимые в воде, но неизвлекаемые эфиром / растворимые в ацетоне/.

6. Изучена сорбционная способность двухосновных кислот жирного ряда на активированном угле в статических и динамических условиях и показана принципиальная возможность разделения их этим методом.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНОПЛАСТОВ И КЛЕЕВ НА ОСНОВЕ ДИ-
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОКИСЛЕ-
НИИ КЕРОГЕНА СЛАНЦА

А.Ф. Николаев, Л.П.Панова

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Данная работа посвящена использованию дикарбонových кислот, образующихся при окислении керогена сланца для изготовления полиуретановых пенопластов и клеев.

Полученные кислоты содержали в своей цепи от 4-х до 6-и углеродных атомов и представляли собой по внешнему виду вязкие с примесью кристаллов жидкости темнокоричневого или светложелтого цвета в зависимости от степени очистки.

Замена обычно используемых для синтеза пенопластов и клеев чистых индивидуальных кислот сланцевыми значительно расширит сырьевую базу и откроет возможность для их широкого внедрения во многие отрасли народного хозяйства.

На основе таких кислот нами были синтезированы полиэфирные смолы. В качестве полиспиртов использовались диэтилентриглицерин, глицерин, пентаэритрит и метриол. Смолы отличались по степени разветвленности и молекулярному весу. По внешнему виду они представляют собой вязкие жидкости темно- или светлокори́чного цвета и имеют к.ч.=20-30 мг КОН и содержание OH-групп - 7 - 15 %.

Время поликонденсации при 160°C снижается с 23 час до 9 час при использовании в качестве катализатора сульфата алюминия в количестве 0,1 - 0,5 %.

Приготовление пенопластов осуществлялось по рецептуре /в.ч./: полиэфирная смола - 100; толуилендиизоцианат-50 -100; вода - 0,5 - 2; эмульгатор - 1-2; катализатор- 1-2.

В зависимости от рецептуры можно изготовить пенопласты

различного объемного веса / $0,05 - 0,12 \text{ г/см}^3$ / с пределом прочности при сжатии $2 - 20 \text{ кг/см}^2$.

Разработаны рецептуры полиэфиризоцианатных клеев для соединения металлов и пластмасс. Например, при склеивании пластин из стали - 3 предел прочности при сдвиге достигает $180 - 300 \text{ кг/см}^2$ / в зависимости от обработки поверхности образцов и условий отверждения /.

К ВОПРОСУ О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ АЗОТА КЕРОГЕНА ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА

Л.А.Наппа, А.С. Фомина

Институт химии Академии наук ЭССР

Уже в настоящее время при открытой добыче фосфоритов на химическом комбинате "Маарду" диктионемовый сланец вынимается из кровли и идет в отвал. Отвалы диктионемы достигают миллиона тонн в год и с расширением разработок будут увеличиваться. Вместе с тем диктионемовый сланец содержит много полезных компонентов, в том числе и органическое вещество. Для рационального использования в народном хозяйстве отвалов диктионемового сланца необходимо изучение его состава, в частности и керогена. В серии исследований, предусмотренных в Институте химии АН ЭССР, по изучению химической природы и состава керогена диктионемового сланца первой явилась работа по изучению природы гидролизуемых форм азота.

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что:

1. Минеральные кислоты / 33%-ная серная кислота и 6н соляная кислота / при температуре около 100° гидролизуют до 30% азота керогена;

2. Азот в гидролизате находится в аммиачной, моноамино- и диаминокислотных формах;

3. Методом бумажной хроматографии из гидролизатов идентифицировано II аминокислот ациклического, гетероциклического и ароматического / одна / рядов;

4. Фотоколориметрическим методом установлен количественный компонентный состав смеси аминокислот. Оказалось, что в смеси преобладает над другими аминокислотами аланин / α-аминопропионовая кислота /. Затем в уменьшающемся порядке следует

валин / α - аминоиэовалерьяновая кислота/, пролин /пирролидин - 2 - карбоновая к-та/ и др.;

5. По данным количественного анализа рассчитан коэффициент вещества аминокислот по азоту. На основании содержания азота в керогене диктионемового сланца и полученного коэффициента подсчитано примерная доля азотсодержащих структурных элементов в керогене диктионемового сланца/10-20%/;

6. В результате применения ступенчатого гидролиза керогена 5%-ной соляной кислотой получены гидролизаты, содержащие кроме аминокислот неразложившиеся сахара;

7. Методом бумажной хроматографии из гидролизатов /5%-ной соляной кислотой/ идентифицированы глюкозамин, глюкоза, рамноза и арабиноза.

Проведенная работа позволила получить экспериментальные данные, указывающие на то, что азотсодержащие структурные элементы керогена диктионемового сланца представлены не только хитином и продуктом его гидролиза глюкозамином, но и соединениями протеинового происхождения, свойственных белкам, широко распространенным как в животном, так и растительном мире.

Установление в гидролизатах / 5%-ной соляной кислотой/ глюкозы, рамнозы и арабинозы позволяет считать, что, по-видимому, как вышеуказанные сахара, так и аминокислоты/ также и азотсодержащий глюкозамин/ обусловлены частичным гидролизом веществ меланоидиновой природы сложного состава, возникших по реакции Майяра из конгломерата соединений неполного разложения составляющих животного и растительного мира водного бассейна района отложений диктионемового сланца.

Корректор В.Ремма

Подписано к печати 24.IV.1964 года. МВ-03530. Формат бумаги 60 x 90, 1/16. Учетно-издательских листов 2,3. Печатных листов 3,0. Заказ № 29. Тираж 200 экз.

Отпечатано на ротапринтере Госкомитета Совета Министров Эстонской ССР по КНИР, гор. Таллин, ул. Фильтри теэ, 5.

X



A-9067