

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СЛАНЦА-КУКЕРСИТА НА ДВУХОСНОВНЫЕ НАСЫЩЕННЫЕ КИСЛОТЫ C_4-C_{10}

З. А. ДЕГТЕРЕВА

А. С. ФОМИНА,

кандидат технических наук

Как показали соответствующие исследования, эстонский сланец-кукерсит при окислительной деструкции способен расщепляться на ряд продуктов, основная часть которых представлена широкой смесью двухосновных насыщенных кислот от янтарной до себаценовой включительно [1—4]. Судя по литературным данным, такие смеси двухосновных кислот успешно применяются для получения целого ряда полиэфирных смол, используемых, например, для изготовления стекловолоконистых пластиков, синтетических каучуков типа «2-bulcollon» и т. п. [5—7]

Для внедрения в практику производства двухосновных насыщенных кислот на базе органического вещества сланца-кукерсита необходимо было прежде всего изыскать промышленный окислитель и найти такие условия окисления, которые были бы приемлемы для промышленного производства.

В качестве окислителя, удовлетворяющего этим основным требованиям, была выбрана азотная кислота. Она является сильным окислителем, в больших количествах употребляется рядом промышленных производств, легко регенерируется и поэтому может экономично использоваться в процессе; кроме того, она сравнительно дешева.

Данные о характере действия азотной кислоты на органическую часть сланца-кукерсита уже публиковались [8—10].

В описываемых опытах были опробованы 3 концентрации азотной кислоты:

- 1) высококонцентрированная — 99%-я
- 2) концентрированная — 57—60%-я
- 3) разбавленная — 10—30%-я

Из опробованных концентраций азотной кислоты только 99%-я вступает в обычных условиях (комнатная температура и атмосферное давление) в реакцию с органической частью сланца, образуя «нитрокероген» при малой степени деструкции. Остальные изученные концентрации азотной кислоты в этих условиях не реагируют сколько-нибудь заметно с органической частью керогена. При повышенных же температурах и других определенных условиях азотная кислота всех концентраций за сравнительно короткое время (2—8 часов) полностью расщепляет кероген до растворимых продуктов различной степени сложности, в том числе и до двухосновных насыщенных кислот.

Общее количество образующихся продуктов различной степени деструкции и количественное соотношение их в смеси зависят от количества окислителя, концентрации кислоты, температуры, длительности процесса, давления, участия молекулярного кислорода в реакции и др.

Изменяя перечисленные выше параметры, удалось так осуществить деструкцию керогена, что двухосновные насыщенные кислоты составляли больше половины общего выхода продуктов деструкции керогена (50% и более на кероген).

Характеристика сырья

Концентрат органической части сланца. В качестве исходного сырья для окисления использовались два концентрата: первый был получен из сланца слоя В и второй из сланца III сорта шахты «Кивийили». Концентраты готовились методом центробежного обогащения в тяжелых жидкостях ($d_{20}^{20} = 1,15-1,18$). Характеристика их приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика концентратов керогена сланца-кукерсита, полученных сепарированием в тяжелых жидкостях

Анализируемый концентрат	Техническая характеристика, %			Элементарный состав, %	
	W_a	A^c	CO_2^c мин.	C	H
Из сланца слоя В	2,16	9,2	—	77,5	9,7
Из сланца III сорта	2,06	13,0	1,2	77,4	9,5

Азотная кислота. Для исследований использовалась продажная 58—60%-я кислота, из которой по мере надобности готовилась высококонцентрированная ($d_{20}^{20} = 1,51$) — путем повторной перегонки 58—60%-й с двойным количеством (по объему) концентрированной серной кислоты, или разбавленная 10—30%-я — путем соответствующего разбавления продажной кислоты водой.

Окислительное расщепление керогена кукерсита концентрированной азотной кислотой ($d_{20}^{20} = 1,51$) при атмосферном давлении

Процесс расщепления керогена концентрированной азотной кислотой проходит две визуально наблюдаемых стадии: 1) смачивания и «набухания» и 2) разжижения набухшей массы. Первая стадия сопровождается значительным выделением тепла, которое, в целях предотвращения перегрева, необходимо отводить путем введения большого избытка кислоты по отношению к керогену (10:1), тщательного перемешивания смеси и охлаждения ее водой. Но и при этом развивающегося тепла оказывается достаточно, чтобы реакционная смесь нагрелась до температуры 56—60°. Вторая стадия — разжижение набухшего керогена — протекает при температуре 78—80° с поглощением тепла и поэтому требует подогрева.

Кероген при переходе в раствор азотной кислоты расщепляется до продуктов различной степени сложности, в том числе и до двухосновных насыщенных кислот. Как показали опыты, выход последних зависит от времени пребывания «растворенного» в кислоте керогена при температуре 80° и в определенных условиях достигает 50% по весу и более на кероген. Это иллюстрируется данными, приведенными в табл. 2.

Выход двухосновных кислот колеблется в зависимости от условий окисления от 23 до 55% на органическую часть концентрата. Максимальный выход кислот получен в опыте 4_{I-II}, когда из сферы реакции выводились водорастворимые продукты, образовавшиеся к моменту разжижения набухшего керогена. Оставшиеся при этом нерастворимые продукты окислялись далее в течение полутора часов. Если же

окисление проводилось в одну ступень, то 2,5 часов оказывалось достаточным, чтобы получить около 50% растворимых двухосновных кислот. Ниже приводится схема разделения продуктов реакции (схема 1), которое проводилось либо после отгонки непрореагировавшей кислоты в вакууме, либо после нейтрализации ее содой.

Таблица 2

Условия окисления керогена концентрированной HNO_3 ($d_{20}^{20} = 1,51$) при атмосферном давлении и выход продуктов реакции

Номер опыта	Время пребывания растворенного керогена в кислоте при 80°, мин.	Выход продуктов окисления на органическое вещество, %		
		Растворимых двухосновных кислот	Нерастворимого продукта	Всего
4 ₁ *	0	27,0	—	—
6*	150	47,6	57,2	104,8
2*	180	49,2	54,5	103,7
3*	300	46,5	54,0	100,5
5**	45	34,5	69,5	104
4 _{1-II} *	90	55,1	42,5	97,6
K***	60	23,3	79,7	103
7a****	300 (при 90—95°)	14,6	59,0	73,6

* Из навески керогена весом 22,7 г.

** Комбинированное сырье (кероген + нерастворимый продукт).

*** Из навески керогена весом 182 г.

**** Использовалась 60%-я HNO_3 .

Азотная кислота 57—60%-й концентрации, в отличие от 99%-й, в обычных условиях заметно не разрушает кероген. При повышенных же температурах протекает в основном реакция окисления, которая отличается тем, что, во-первых, заметно снижается экзотермический эффект первой стадии — кероген может быть введен в азотную кислоту, уже нагретую до 65° и выше. При этом температура смеси без отвода тепла поднимается только на 5—7°. Во-вторых, явление набухания при 80°, наблюдаемое с 99%-й азотной кислотой, вовсе не наблюдается или происходит в слабой степени лишь при температурах 90—95°. Тем не менее разрушение керогена имеет место, и спустя 5—6 часов кероген переходит в раствор. Анализ продуктов реакции показал, что общий выход их составляет 70—80% на исходный кероген, причем двухосновные насыщенные кислоты составляют только 14—17%.

Особенность действия азотной кислоты этой концентрации состоит в том, что она, по-видимому, более энергично проявляет свои окислительные свойства по отношению к легкодоступным открытым структурам, образующимся в процессе разрушения, чем 98—99%-я. В результате наблюдается снижение общего количества продуктов реакции, происходящее в основном за счет двухосновных насыщенных кислот, при относительно меньшем снижении выхода нерастворимых высокомолекулярных продуктов разрушения (табл. 2).

В табл. 3 приводится компонентный состав смесей двухосновных насыщенных кислот, полученных окислением керогена 99 и 60%-й азотной кислотой при атмосферном давлении. Состав кислот, определенный хроматографией на силикагеле, существенно не отличается. Сырые

Схема разделения продуктов реакции керогена с 99%-й азотной кислотой
(два возможных способа)

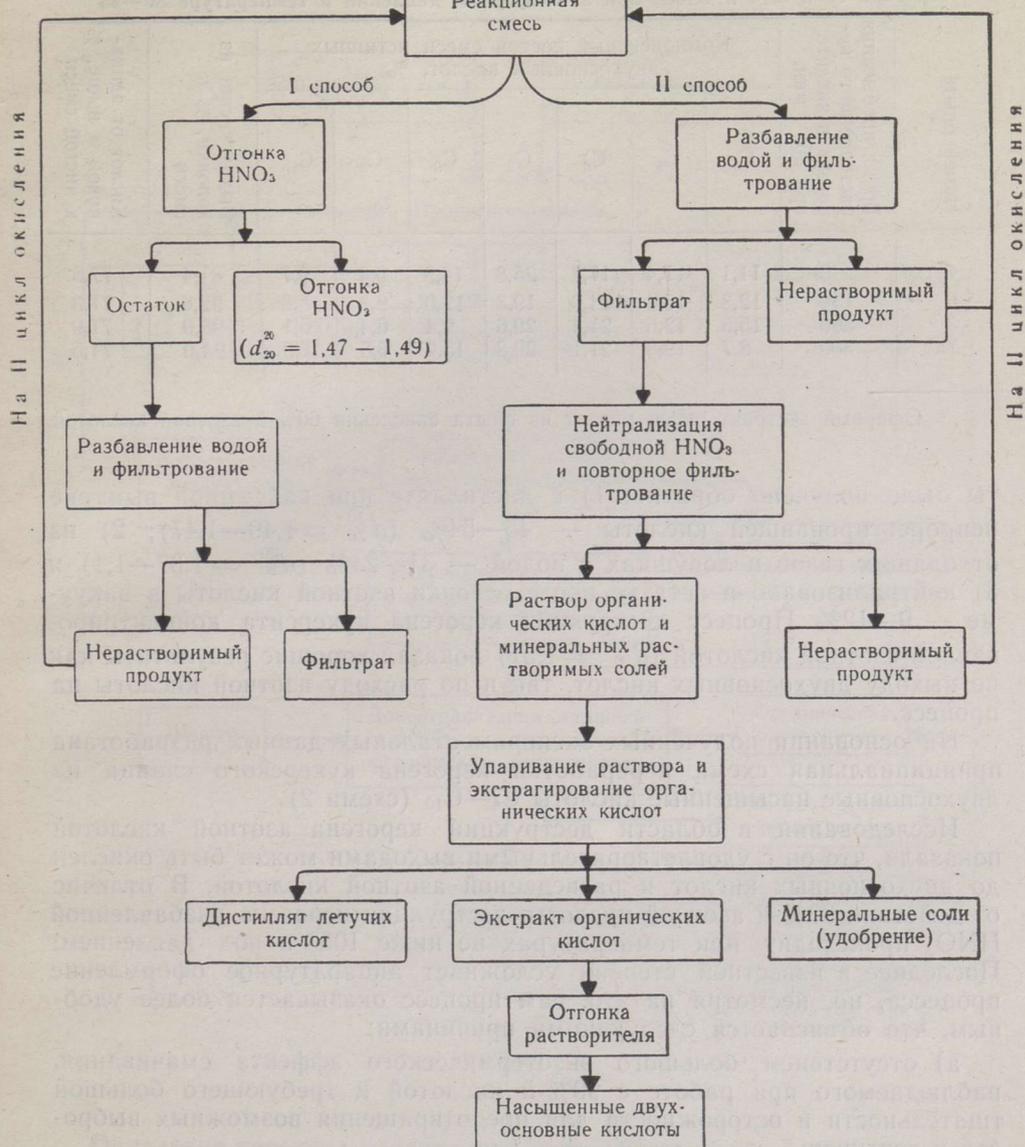


Схема 1.

смеси кислот содержат большой процент истинных кислот — выход их из колонки с силикагелем составляет 80—98%, и они представляют собой 70—77%-й концентрат кислот от адипиновой и выше.

Сравнение данных опытов 4, 6 и 3, отличающихся по времени выдержки растворенного в азотной кислоте керогена при 80°, показывает, что с увеличением времени выдержки повышается и степень чистоты кислот; содержание истинных кислот увеличивается с 81 до 98%.

Расход азотной кислоты на процесс окисления составил немногим больше, чем 2 весовых единицы 100%-го окислителя на весовую единицу керогена. При этом 87—88% от взятой в реакцию азотной кисло-

Таблица 3

Компонентный состав смеси двухосновных кислот, полученных окислением керогена 99 и 60%-й HNO_3 при атмосферном давлении и температуре 80—95°

Номер опыта	Время пребывания растворенного керогена в кислоте при 80°, мин.	Компонентный состав смеси истинных двухосновных кислот, %							Выход кислот из колонки, % к смеси	Кислот от адипиновой и выше, % к чистой смеси
		C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀		
4 ₁	0	11,1	11,4	17,7	25,8	14,9	9,4	9,7	81,4	77,5
6	150	12,3	16,4	24,9	19,3	12,0	9,3	5,8	92,6	71,3
3	300	15,5	12,6	21,4	29,6	9,4	6,4	5,1	98,0	71,9
7a*	300	8,7	19,8	21,1	20,8	15,2	6,5	7,9	94,0	71,5

* Эфирный экстракт смеси кислот из опыта окисления 60%-й азотной кислотой.

ты было получено обратно: 1) в дистилляте при вакуумной выпарке непрореагировавшей кислоты — 45—54% ($d_{20}^{20} = 1,49—1,47$); 2) из отходящих газов в ловушках с водой — 31—24% ($d_{20}^{20} = 1,37—1,1$) и 3) нейтрализовано в остатке после отгонки азотной кислоты в вакууме — 9—12%. Процесс деструкции керогена кукуерсита концентрированной азотной кислотой ($d_{20}^{20} = 1,51$) показал хорошие результаты как по выходу двухосновных кислот, так и по расходу азотной кислоты на процесс.

На основании полученных экспериментальных данных разработана принципиальная схема переработки керогена кукуерского сланца на двухосновные насыщенные кислоты C₄—C₁₀ (схема 2).

Исследования в области деструкции керогена азотной кислотой показали, что он с удовлетворительными выходами может быть окислен до двухосновных кислот и разведенной азотной кислотой. В отличие от действия 99%-й азотной кислоты, деструкция керогена разбавленной HNO_3 происходит при температурах не ниже 105° и под давлением. Последнее в известной степени усложняет аппаратное оформление процесса, но, несмотря на это, сам процесс оказывается более удобным, что объясняется следующими причинами:

а) отсутствием большого экзотермического эффекта смачивания, наблюдаемого при работе с 99%-й кислотой и требующего большой тщательности и осторожности для предотвращения возможных выбросов и вспышек;

б) количество азотной кислоты, необходимой для автоклавного процесса, почти в 10 раз меньше, причем может использоваться 10—30%-й раствор ее;

в) высокий процент использования кислоты в процессе делает излишней операцию по ее отгонке. Процесс разделения продуктов реакции оказывается проще: после фильтрования и донейтрализации небольшого избытка кислоты фильтрат сразу же поступает на концентрацию и экстрагирование органических кислот.

На основании вышеизложенного представлялось целесообразным разработать условия деструкции керогена разбавленной азотной кислотой в автоклавном процессе.

Принципиальная схема промышленной переработки концентрата сланца-кукерсита на адипиновую кислоту и ее гомологи 99%-й азотной кислотой при атмосферном давлении

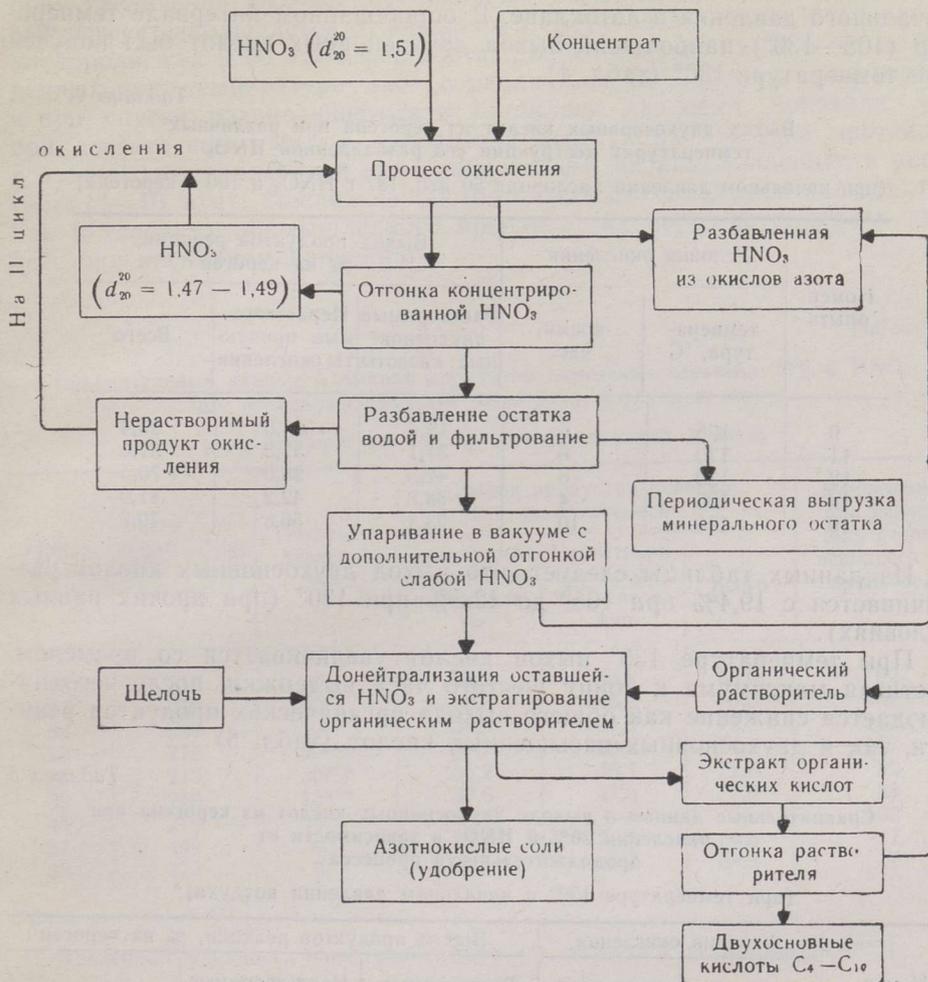


Схема 2.

Окисление керогена разведенной азотной кислотой под давлением

Окисление керогена под давлением осуществлялось во вращающемся автоклаве, изготовленном из нержавеющей стали. Крышка автоклава была снабжена карманом для термопары, манометром и вентилем, который использовался и для закачивания заданного количества газа, когда процесс окисления велся с использованием начального давления. Обогрев автоклава осуществлялся электричеством.

Порция керогена суспензировалась в разведенной азотной кислоте нужной концентрации и вводилась в автоклав. Закрытый автоклав быстро нагревался до температуры на 10—20° ниже заданной и затем постепенно до заданной температуры, при которой и выдерживался определенное время. По окончании опыта автоклав охлаждался, дав-

ление сбрасывалось и производилась выгрузка и разделение продуктов реакции принципиально по той же схеме 1.

Выход двухосновных насыщенных кислот, как показали опыты, зависит от температуры, времени, количества окислителя и величины начального давления в автоклаве. В опробованном интервале температур (105—130°) наибольший выход двухосновных кислот был получен при температуре 130° (табл. 4).

Таблица 4

Выход двухосновных кислот из керогена при различных температурах деструкции его разбавленной HNO_3

(при начальном давлении кислорода 50 ати, 187 г HNO_3 и 100 г керогена)

Номер опыта	Условия окисления		Выход продуктов реакции, % на кероген		
	температура, °С	время, час.	Растворимые двухосновные кислоты	Нерастворимые продукты окисления	Всего
9	105	6	19,4	66,0	85,4
11	120	6	31,1	51,5	82,6
12	130	6	42,5	28,0	70,5
14	125	4	38,8	42,2	81,0
10	110	10	23,4	56,5	79,9

Из данных таблицы следует, что выход двухосновных кислот увеличивается с 19,4% при 105° до 42,5% при 130° (при прочих равных условиях).

При температуре 130° выход кислот увеличивается со временем, достигая максимума к концу шестого часа выдержки, после чего наблюдается снижение как общего выхода органических продуктов реакции, так и двухосновных насыщенных кислот (табл. 5).

Таблица 5

Сравнительные данные о выходе двухосновных кислот из керогена при окислении 20%-й HNO_3 в зависимости от продолжительности процесса

(при температуре 130° и начальном давлении воздуха)*

Номер опыта	Условия окисления		Выход продуктов реакции, % на кероген		
	время, час.	начальное давление, ати	Растворимые двухосновные кислоты	Нерастворимые продукты окисления	Всего
36	4	50	34,9	37,8	72,7
30	6	50	38,2	33,0	71,2
34	8	50	23,8	28,2	52,0
29	3	0	26,2	—	—
28	4	0	25,2	43,6	68,8
27	6	0	35,3	29,1	64,4
31	8	0	32,8	37,9	70,7

* Во всех опытах использовалось 219 г HNO_3 на 100 г керогена.

Для выяснения степени участия молекулярного кислорода в реакции деструкция керогена проводилась при начальном давлении в автоклаве, которое создавалось азотом, воздухом и кислородом при прочих равных условиях. Полученные данные приводятся в табл. 6.

Данные табл. 6 показывают, что в условиях деструкции керогена разбавленной азотной кислотой ($d_{20}^{20} = 1,11-1,12$) не только давление, но и кислород, вводимый в сферу реакции, направляет процесс в сторону увеличения выхода двухосновных насыщенных кислот. Одинаковый эффект наблюдается от введения в сферу реакции как 15 атмосфер кислорода, так и 50 атмосфер азота; данные опытов № 57 и 58, проведенных при температуре 130° с различным количеством окислителя и при спуске развивающегося в автоклаве давления, показали, что при достаточном избытке окислителя деструкция керогена протекает в нужном направлении и при сравнительно низких давлениях в реакторе (7—10 ати). Последнее обстоятельство весьма существенно, так как в условиях промышленного производства легче осуществить процесс при невысоком давлении.

Таблица 6

Сравнительные данные о выходе продуктов окисления керогена 20%-й HNO_3 при начальном давлении кислорода, воздуха и азота (при температуре 130° и времени реакции 4 часа)

Номер опыта	Взято в реакцию HNO_3 , г/100 г керогена	Начальное давление, ати	Выход продуктов реакции, % на кероген			Максимальное давление, развивающееся в процессе, ати
			Растворимые двухосновные кислоты	Нерастворимые продукты окисления	Всего	
28	219	0	25,2	43,8	69,0	92
37	219	50*	30,3	45,2	75,5	167
36	219	50**	34,9	37,9	72,8	152
13	219	50***	37,7	36,8	74,5	107
38	219	30***	35,2	36,1	71,3	99
39	219	15***	30,6	47,3	77,9	88
45	219	35***	34,5	—	—	102
57	445	0	34,7	29,9	64,6	7
58	223	0	22,6	45,7	68,3	7

Давление создавалось нагнетанием азота (*), воздуха (**), кислорода (***).

Исследования показали, что в процессе деструкции керогена до растворимых двухосновных кислот образуются также нерастворимые продукты (остатки) окисления, которые представляют собой побочный продукт реакции. Установлено, однако, что из них при дальнейшем окислении* образуются двухосновные насыщенные кислоты того же компонентного состава, что и кислоты из керогена. По данным П. А. Мошкина [1], при получении жирных кислот из парафина возвращение в процесс окисления промежуточных продуктов способствует улучшению процесса в нужном направлении.

В связи с этим представлялось целесообразным исследовать нерастворимый продукт окисления керогена как возврат для совместного окисления с керогеном.

* А. С. Фомина, З. А. Дегтерева, Действие азотной кислоты на кероген сланца-кукерсита, Отчет Института химии АН ЭССР (рукопись), Таллин, 1957.

Действие азотной кислоты на комбинированное сырье *

Использование нерастворимых продуктов в процессе окисления совместно с керогеном показало, что оно экономически целесообразно: снижаются как расход окислителя на единицу продуктивных кислот, так и средняя продолжительность процесса, кроме того, увеличивается выход продуктивных кислот.

Процесс в этой серии опытов проводился по приведенной ниже схеме 3:

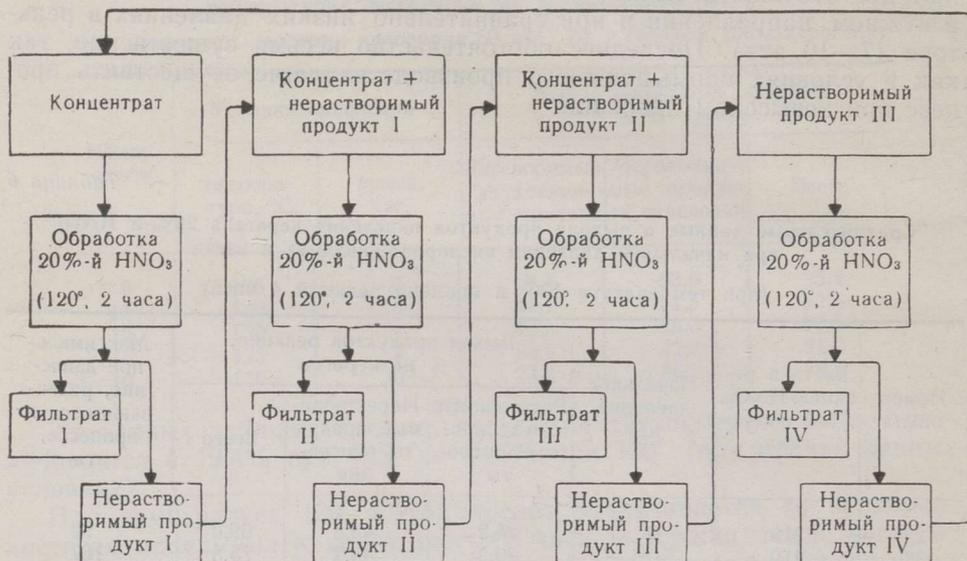


Схема 3.

Фильтраты либо объединялись вместе (опыт № 18), либо исследовались отдельно (опыты № 21 и 25). Разделение продуктов реакции проводилось так же, как и ранее. Данные этой серии опытов приведены в табл. 7. Для сравнения в этой же таблице приведены результаты опытов № 11, 12 и 16, полученные при окислении только керогена.

Как показывают данные табл. 7 (ср. опыты № 25 и 12), использование комбинированного сырья не ухудшает общего выхода продуктивных кислот, но значительно снижает расход окислителя и среднюю продолжительность процесса получения единицы продуктивных кислот.

Сырые смеси двухосновных кислот, выделенные из продуктов окисления керогена в различных условиях, подвергались хроматографическому анализу методом распределительной хроматографии на силикагеле [12]. Результаты этих анализов приведены в табл. 8.

Из данных табл. 8 следует, что смеси кислот состоят в среднем на 60% из кислот от адипиновой и выше. Выходы таких смесей достигали в автоклавном процессе 40—43%, или в среднем 41,5%, при среднем расходе окислителя на единицу продуктивных кислот не более 3,5—4,5 60%-й азотной кислоты.

На основании полученных данных разработана принципиальная схема автоклавного процесса переработки концентрата керогена на двухосновные насыщенные кислоты [13] (схема 4).

* Смесь керогена с нерастворимыми продуктами его деструкции.

Таблица 7

Условия окисления и выход продуктов реакции
в процессе переработки керогена совместно с нерастворимым продуктом
(при 120° и начальном давлении кислорода 50 ати)

Номер опыта	Условия опытов			Выход продуктов реакции				Среднее время деструкции 100 г керогена, час.	Расход HNO ₃ (в пересчете на 100%-ю), г	
	Взято в реакцию, г		Время выдержи, час.	Растворимых	Нерастворимых	Растворимых	Нерастворимых		на грамм керогена	на грамм получаемых кислот
	HNO ₃ (в пересчете на 100%-ю)	керогена								
18 ₁	150	109	2	—	—	—	—	—	—	—
2	175	109+остаток I	2	—	—	—	—	—	—	—
3	175	109+остаток II	2	—	—	—	—	—	—	—
4	150	Остаток III	2	—	—	—	—	—	—	—
	650	327	8	110,4	105,3	33,8	32,3	2,45	1,13	3,37
21 ₁	150	109	2	18,6	—	—	—	—	0,91	5,32
2	150	109+остаток I	2	30,1	—	—	—	—	0,90	3,24
3	150	109+остаток II	2	30,7	—	—	—	—	0,92	3,31
4	150	Остаток III	6	53,0	—	—	—	—	—	1,26
	600	327	12	132,4	87,9	40,5	26,9	3,78	1,11	2,74
25 ₁	150	109	2	25,8	—	—	—	—	0,81	3,34
2	150	109+остаток I	2	28,0	—	—	—	—	—	—
3	150	109+остаток II	2	25,6	—	—	—	—	—	0,21
4	75	Остаток III	4	30,9	—	—	—	—	—	0,08
5	75	Остаток IV	4	30,3	—	—	—	—	—	0,08
	600	327	14	140,6	44,2	43,0	13,5	4,28	0,84	1,94
16*	150	109	4	32,1	46,1	29,4	42,4	4,0	1,18	4,0
11*	203	109	6	—	—	31,1	51,5	6,0	0,97	3,13
12*	203	109	6	—	—	42,5	28,0	6,0	1,1	2,61

* Сырье — кероген.

Как уже указывалось (табл. 8), получаемая из керогена сырая смесь двухосновных кислот содержит кислоты от янтарной до себациновой включительно. Среди указанных компонентов высшие гомологи адипиновой кислоты содержатся в количестве 30—40%, столько же низших ее гомологов; адипиновая кислота составляет в среднем более 20%.

Из литературных данных известно, что подобные смеси двухосновных кислот с успехом применяются вместо индивидуальных кислот для многотоннажного производства ряда важных химических продуктов (полиэфирные каучуки, стекловидные пластмассы, смолы для армированных пластиков и т. д.)^[14—16].

На основании вышеизложенного представляется возможным сравнить затраты на сырье и вспомогательные материалы при производстве смеси двухосновных кислот на основе концентрата сланца и индивидуальных кислот (адипиновой и себациновой). Ориентировочные расчеты по затратам приведены в табл. 9.

Компонентный состав различных сырых смесей
двухосновных насыщенных кислот, полученных из керогена

Номер опыта	Температура, °C	Сырье	Компонентный состав истинной смеси кислот, %							Кислот от ади- пиновой и вы- ше, %	Выход кислот из колонки, % к смеси
			C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀		
9	105	Кероген	15,1	17,2	24,1	15,4	8,3	8,3	11,6	67,7	67,6
12	130	"	19,9	19,3	23,7	15,1	8,5	5,9	7,6	60,8	70,9
13	"	"	22,4	19,4	24,4	13,1	8,4	5,7	6,6	58,2	66,9
18	120	Комбинированное	15,4	13,8	28,2	16,7	8,6	7,4	9,9	70,8	88,5
19	"	"	18,0	18,5	18,1	25,5	6,7	5,4	7,8	63,5	83,3
25 _I	"	Кероген	21,4	19,2	22,2	14,1	5,6	6,7	10,8	59,6	86,7
25 _{II}	"	Комбинированное	19,7	24,6	22,2	17,2	8,4	3,0	4,9	55,7	83,4
25 _{III}	"	"	22,7	17,7	14,9	27,3	6,3	4,8	6,3	59,6	81,7
25 _{IV}	"	Нерастворимый продукт окисления I—III	22,8	17,2	22,6	21,4	6,5	5,4	4,1	60,0	89,0
25 _V	"	То же IV	18,7	20,4	19,3	30,6	6,8	3,0	1,2	60,9	88,2
25 _{I-V}	"	Средний рассчитан- ный состав	21,1	19,8	20,2	22,1	6,7	4,6	5,5	59,1	85,8
31	130	Кероген	23,6	20,1	22,8	8,8	7,3	8,6	8,8	56,3	82,0
37	"	"	21,6	19,1	22,8	11,2	8,8	5,6	10,9	59,3	82,2
39	"	"	22,3	18,8	22,6	13,9	6,1	6,2	10,1	58,9	86,7

Таблица 9

Сравнительные данные затрат по сырью и вспомогательным материалам
в производстве адипиновой кислоты, себаценовой кислоты и
смеси кислот C₄—C₁₀ из концентрата сланца

Продукт производства	Сырье				Вспомогательные материалы				Общие затраты по сырью и вспомога- тельным материа- лам, руб.
	Наименова- ние	Количество, т/т кислот	Цена, руб./т	Стоимость, руб.	Наименование	Количество, т/т кислот	Цена, руб./т	Стоимость, руб.	
Адипиновая ки- слота из цик- логексанола	Циклогекса- нол	0,92	5223	4805	Азотная кисло- та 98%-я	2,085	523	1070	5941
					Каустическая сода	0,094	700	66	
Себаценовая кислота из касторового масла	Касторовое масло	3,1	7400	22940	Каустическая сода	2,3	1413	3249	26849
					Серная кисло- та 100%-я	3,0	220	660	
Смесь кислот C ₄ —C ₁₀ из концентрата сланца (авто- клавный про- цесс)	Концентрат сланца	3,6	150	540	Азотная кисло- та 60%-я	4,7	192	903	1644
					Каустическая сода	0,094	700	66	
Смесь кислот C ₄ —C ₁₀ из концентрата сланца (про- цесс при ат- мосферном давлении)	Концентрат сланца	3,0	150	450	Нормальный бутиловый спирт	0,05	2700	135	3005
					Азотная кисло- та 99%-я	4,5	523	2354	
					Каустическая сода	0,094	700	66	
					Нормальный бутиловый спирт	0,05	2700	135	

Схема автоклавного процесса получения двухосновных насыщенных кислот (C_4-C_{10}) окислением концентрата керогена кукерсита азотной кислотой

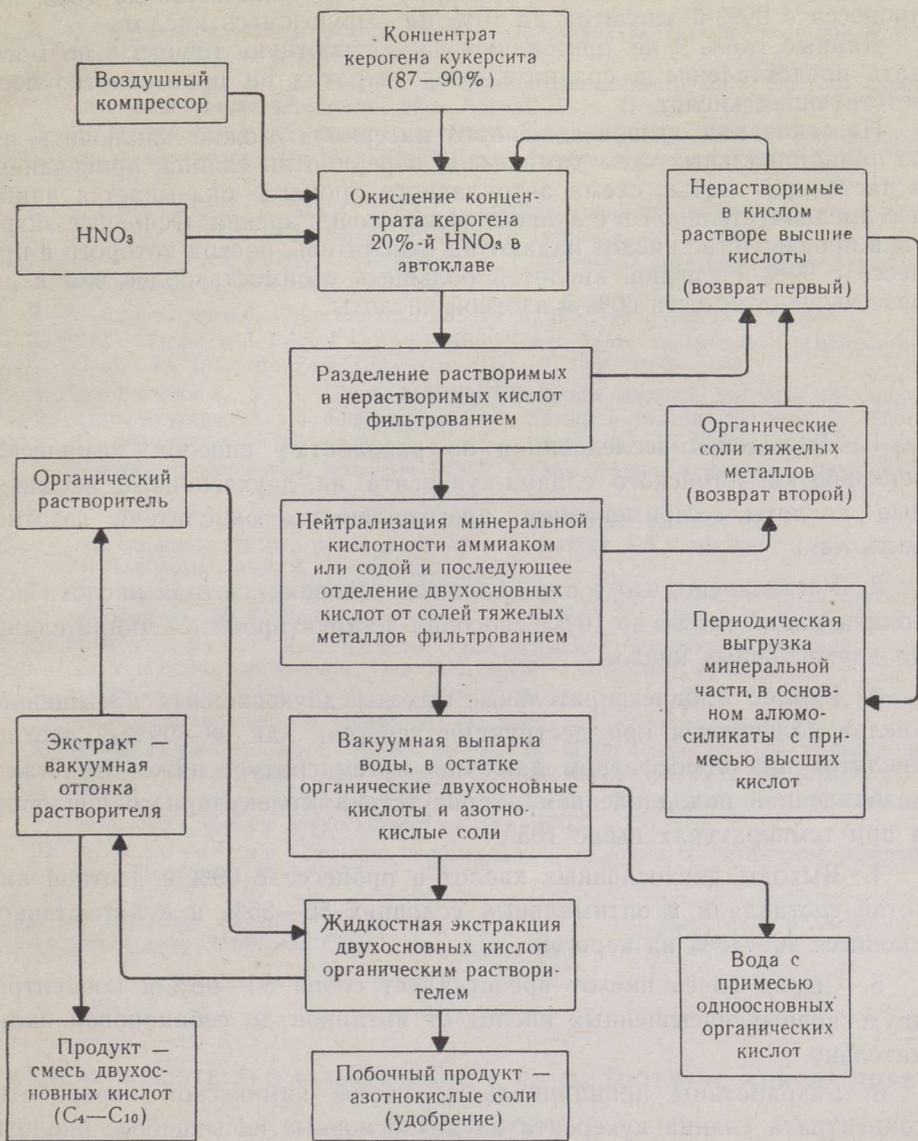


Схема 4.

При расчете затрат на производство смеси кислот из концентрата исходили из следующих данных: 1) стоимость концентрата сланца центробежного обогащения с содержанием влаги 10% и органического вещества 85% на сухое вещество (по данным НИИ Углеобогащения Госплана РСФСР) принята равной 150 рублям за тонну при цене исходного сланца III сорта открытой добычи (разрез № 1) 20 рублей тонна; 2) выход сырой смеси двухосновных кислот принят для автоклавного процесса равным 41,5%, для процесса с 99%-й азотной кислотой — 50% на кероген; 3) расход концентрата сланца и азотной кислоты в табл. 9 принят из расчета на производство одной тонны тех-

нически чистой смеси кислот, без побочных продуктов, содержание которых принято для автоклавного процесса в количестве до 15%, для процесса с 99%-й кислотой до 10% на сырую смесь кислот.

Данные табл. 9 не претендуют на абсолютную точность, но могут дать представление о сравнительных затратах на производство соответствующих кислот.

На основании вышеизложенного материала можно заключить, что из принципиальных схем химической переработки сланца, приведенных в настоящей статье, схема автоклавного процесса оказывается наиболее предпочтительной и с экономической точки зрения. Основные затраты в производстве кислот падают на окислитель, расход которого в процессе с 99%-й азотной кислотой больше и стоимость более чем в два раза выше стоимости 60%-й азотной кислоты.

Выводы

1. Проведены исследования по разработке способа химической переработки эстонского сланца-кукерсита на двухосновные насыщенные кислоты с применением промышленного окислителя (азотной кислоты).

2. Установлено, что в определенных условиях азотная кислота всех концентраций (от 98 до 10%) способна деструктировать кероген сланца до двухосновных кислот.

3. Вполне удовлетворительные выходы двухосновных насыщенных кислот получаются при деструкции керогена как 98—99%-й азотной кислотой при атмосферном давлении и температуре ниже 100°, так и разбавленной под давлением в присутствии молекулярного кислорода и при температурах выше 105°.

4. Выходы двухосновных кислот в процессе с 99%-й азотной кислотой составляли в оптимальных условиях 50—55% и в автоклавном процессе 40—43% на кероген.

5. Сырая смесь кислот представляет собой 80—98%-й концентрат двухосновных насыщенных кислот от янтарной до себациновой включительно.

6. Разработаны принципиальные схемы химической переработки концентрата сланца кукерсита на двухосновные насыщенные кислоты, позволяющие проводить процесс как при атмосферном, так и при повышенных давлениях.

7. Сделан ориентировочный подсчет затрат по сырью и вспомогательным материалам на производство кислот из концентрата сланца, в результате которого выяснилось, что такое производство является перспективным.

8. Показано, что концентрат сланца-кукерсита с успехом может использоваться в качестве дешевого непищевого сырья для промышленного получения двухосновных насыщенных кислот — сырья для многотоннажного производства весьма необходимых в народном хозяйстве полиэфирных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, Окислительная деструкция керогена кукерсита (Сообщение первое), Изв. АН ЭССР, т. II, № 1, 1953.
2. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, Окислительная деструкция керогена кукерсита (Сообщение четвертое), Изв. АН ЭССР, т. II, № 4, 1953.
3. Л. Я. Побуль, А. С. Фомина, Новый источник сырья для получения двухосновных кислот, Изв. АН ЭССР. Серия технич. и физ.-мат. наук, т. VI, № 2, 1957.
4. A. S. Fomina, Z. A. Degterjeva, Oksüdatsioon kui tahkete põlevmaavarade keemilise töötlemise menetlus. Tehnika ja Tootmine, nr. 5, 1958.
5. К. Фишер, Г. Уитби и др. (Под ред. Г. Уитби), Синтетический каучук, Госхимиздат, Л., 1957, стр. 896—900.
6. R. W. Scherwood, Chim. et Ind., 78, No. 5, 1957, 483—486.
7. C. N. Zellner and Fred Lister, Difunctional Acids by Petroleum Hydrocarbon Oxidation, Ind. and Eng. Chemistry, No. 10, 1956, 1938—1948.
8. А. С. Фомина, З. А. Дегтерева, Действие азотной кислоты на кероген сланца-кукерсита, Сб. Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 2, 1956.
9. А. С. Фомина и З. А. Дегтерева, Действие азотной кислоты на кероген сланца-кукерсита, Изв. АН ЭССР. Серия технич. и физ.-мат. наук, т. V, № 4, 1956.
10. З. А. Дегтерева и А. С. Фомина, Действие азотной кислоты на кероген сланца-кукерсита при комнатной температуре, Сб. Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 3 (в печати).
11. П. А. Мошкин, Н. И. Ладожникова, Синтетические жирные кислоты, «Природа», № 7, 1957.
12. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, Окислительная деструкция керогена кукерсита (Сообщение второе), Изв. АН ЭССР, т. IV, № 1, 1955.
13. З. А. Дегтерева, А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, А. Т. Кыллъ, Авторское свидетельство № 115343, 16 IV 1958.
14. М. Ф. Шостаковский, А. М. Шур, Б. Ф. Филлимонов, Синтез некоторых диаллиловых эфиров двухосновных кислот, ЖПХ, т. 30, вып. 6, 1957.
15. М. Ф. Шостаковский, А. М. Шур, Б. Ф. Филлимонов, Синтез дивиниловых эфиров двухосновных кислот, ЖПХ, т. 30, вып. 5, 1957.
16. Ш. А. Карапетян, Реакции теломеризации и новые синтетические материалы, «Природа», № 8, 1957.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9 II 1959

KAHEALUSELISTE ALIFAATSETE HAPETE C₄—C₁₀ TOOTMINE KUKERSIIDIST

Z. Degterjova

A. Fomina,

tehniliste teaduste kandidaat

Resümee

Artiklis käsitletakse kukersiidi kerogeeni oksüdeerimist kahealuselisteks alifaatseteks hapeteks mitmesugustes kontsentratsioonides kasutatud lämmastikhappe mõjul erinevais temperatuuri, aja, rõhu ja oksüdeerija hulga tingimustes. 99%-line lämmastikhape lagundab kerogeeni vajalikus suunas 80°С temperatuuril ja tavalise rõhu all. Lahjendatud lämmastikhape (10—30%-line) oksüdeerib kerogeeni kahealuselisteks hapeteks temperatuuril üle 100°С ja kõrgendatud rõhu all.

Kahealuseliste alifaatsete hapete toorsegu sisaldab 85—90% happeid merevaikhappest kuni sebatsiinhappeni (incl.). Tehniliselt puhas hapete segu sisaldab 30—40% adipiinhappest kõrgemal olevaid, 40% adipiinhappest madalamal olevaid happeid ja 20% ümber adipiinhapet.

Uurimistulemuste alusel on autorid välja töötanud kukersiidi 85—87%-lise kontsentraadi tööstusliku töötlemise 2 põhimõttelist skeemi. Optimaalseis tingimustes on kahealuseliste hapete saagis järgmine:

skeemi 1 järgi — 99%-lise lämmastikhappe kasutamisel saadi kerogeenist 50—55% kahealuselisi happeid (tab. 2), kusjuures 1 tonni tehniliselt puhta hapete segu saamiseks kulub kuni 4,5 tonni oksüdeerijat;

skeemi 2 järgi — lahjendatud lämmastikhappe kasutamisel (autoklaavimisprotsess) saadakse vastavalt 40—43% (tab. 7), kusjuures oksüdeerijat kulub 3,5—4,5 tonni, kui selleks võtta 60%-list lämmastikhapet.

Toor- ja abimaterjali kulude esialgse kalkulatsiooni võrdlemine puhaste adipiin- ja sebatsiinhapete tootmiseks tehtavate kulutustega näitab, et kukersiidist adipiinhapete ja tema homoloogide segu tootmisel on väljavaateid.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut*

Saabus toimetusse
9. II 1959

PRODUCTION OF DIBASIC ACIDS C_4-C_{10} FROM OIL SHALE KUKERSITE

Z. Degtereва, A. Fomina

Summary

The authors present data on the oxidation of kukersite kerogen into dibasic saturated acids using nitric acid of various concentrations, at different temperatures, intervals of time, pressures, and quantities of oxidizer. Nitric acid of a 99%-concentration decomposes kerogen at a temperature of 80° C and at a normal pressure. Dilute nitric acid (10—30%) oxidizes kerogen into dibasic acids at a temperature above 100° C and at an elevated pressure.

The raw mixture of dibasic acids contains 85—90% of dibasic saturated acids, ranging from succinic acid to sebacic acid incl. The mixture of dibasic acids contains 30—40% of acids above adipic acid, 40% of acids below adipic acid, and 20% of adipic acid.

Proceeding from the experimental data, the authors have elaborated schemes of the industrial treatment of kukersite shale kerogen containing 85—87% of organic matter.

The yield of dibasic acids, in the optimal conditions, is the following:

1. 50—55% based on the kerogen (Table 2) using 99%-nitric acid, at an expenditure of 4.5 t of oxidizer per 1 t of a technically pure mixture of dibasic acids.

2. 40—43% based on the kerogen (Table 7) using dilute acid (autoclave procedure), at an expenditure of 3.5 to 4.5 t of oxidizer — 60% nitric acid.

The production of dibasic acids from oil shale kukersite is advantageous, as it has been shown by an approximate calculation of expenses on raw and auxiliary materials.

*Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Chemistry*

Received
Febr. 2nd, 1959